

Rappels

I Espèce prépondérante

A. Selon la constante d'équilibre

Soit une réaction et sa constante d'équilibre :



$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

On appelle **concentration analytique**, notée C^*_i , la quantité qu'on a mis au départ dans la solution. Ainsi on a :

$$C^*_{AH} = [AH] + [A^-]$$

On appelle **fraction dissociée**, notée α , la concentration en espèce dissociée par rapport à la concentration totale de départ. On a :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C^*_{AH}} = \frac{[A^-]}{[AH] + [A^-]}$$

De même on définit la **fraction non dissociée** de l'acide α_0 :

$$\alpha_0 = 1 - \alpha = \frac{[AH]}{C^*_{AH}}$$

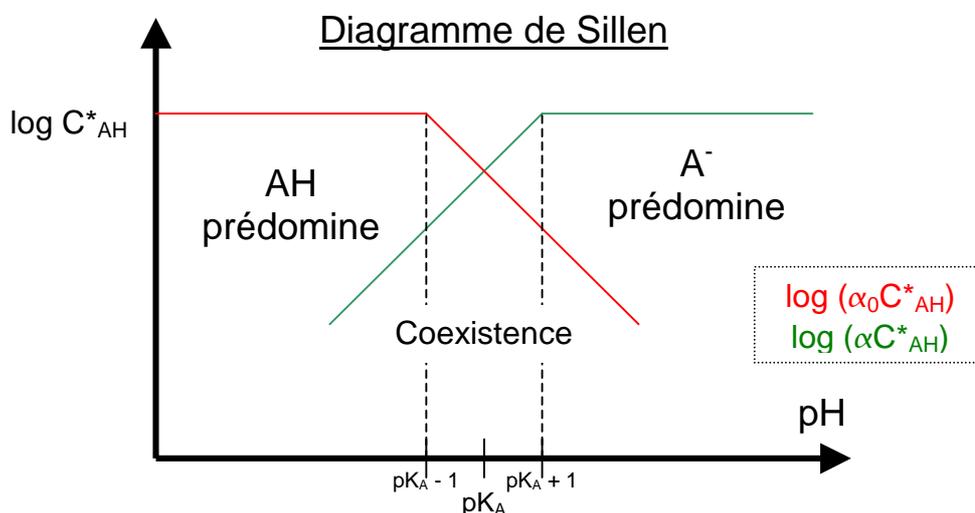
En remplaçant l'expression de K_A dans l'équation :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{\frac{[A^-][H^+]}{K_A} + [A^-]} = \frac{[A^-]}{[A^-] \left(\frac{[H^+]}{K_A} + 1 \right)} = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_A} + 1}$$

Ainsi on en déduit :

→ Lorsque $pH > pK_A$ ($[H^+] < K_A$), $\alpha \simeq 1$ l'acide est sous forme dissociée

→ Lorsque $pH < pK_A$ ($[H^+] > K_A$), $\alpha \simeq K_A/[H^+]$



II_ Échange de ligands et protons couplés

Un **ligand** est une molécule qui possède des doublets d'électrons libres capables de complexer une molécule déficitaire (un ion métallique par exemple). Presque à chaque fois, le ligand possède des propriétés acide/base. La complexation dépendra donc du pH.

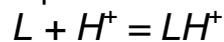
A. Constante de dissociation

Soit la réaction de dissociation du complexe :

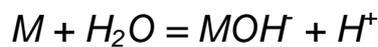


$$K_{DC1} = \frac{[L][M]}{[LM]} = \frac{1}{\beta_1}$$

Les molécules présentent des équilibres acide/base :



$$K_A(LH^+/L) = \frac{[L][H^+]}{[LH^+]}$$



$$K_A(M/MOH^-) = \frac{[H^+][MOH^-]}{[M]}$$

On doit donc écrire la **constante de dissociation apparente**, qui prend en compte toutes les espèces en solution.

$$K_{DC1}^{app} = \frac{[L]_T[M]_T}{[LM]} = \frac{([L] + [LH^+]) \times ([M] + [MOH^-])}{[LM]}$$

Ainsi l'influence du pH sur le ligand α pourra être exprimée :

$$[L]_T = [L] + [LH^+] = [L] + \frac{[L][H^+]}{K_A(LH^+/L)} = [L] \times \left(1 + \frac{[H^+]}{K_A(LH^+/L)} \right) = [L] \times \alpha$$

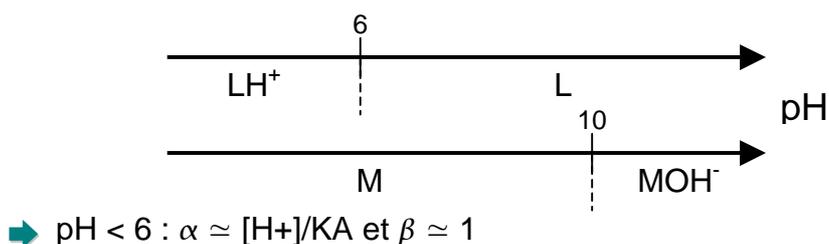
De la même manière l'influence du pH sur le métal β pourra être exprimée :

$$[M]_T = [M] + [MOH^-] = [M] + \frac{[M]K_A(M/MOH^-)}{[H^+]} = [M] \times \left(1 + \frac{K_A(M/MOH^-)}{[H^+]} \right) = [M] \times \beta$$

La constante de dissociation apparente s'écrit :

$$K_{DC1}^{app} = \alpha\beta \times \frac{[L][M]}{[LM]} = \alpha\beta \times K_{DC1}$$

Afin de tracer le diagramme de constante de dissociation apparente en fonction du pH, on trace d'abord les espèces en fonction du pH, puis on exprime la constante apparente dans les domaines de pH correspondants.



$$pK_{DC1}^{app} = -\log\left(\frac{[H^+]}{K_A(LH^+/L)}\right) - \log(1) - \log(K_{DC1})$$

$$= pH - pK_A(LH^+/L) + pK_{DC1}$$

→ $6 < pH < 10$: $\alpha \simeq 1$ et $\beta \simeq 1$

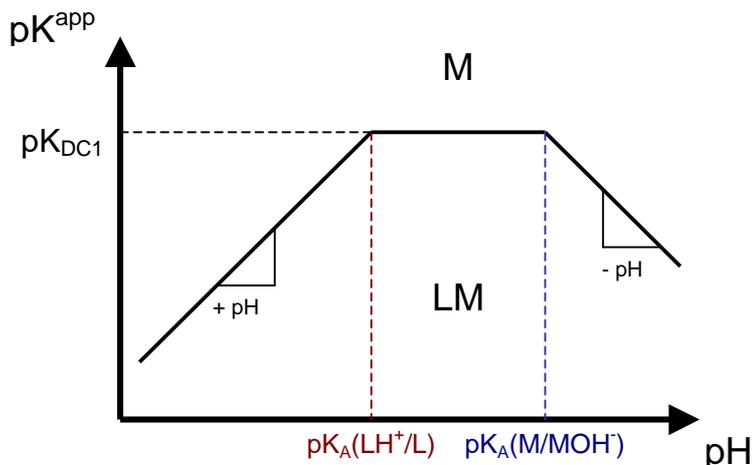
$$pK_{DC1}^{app} = -\log(1) - \log(1) - \log(K_{DC1})$$

$$= pK_{DC1}$$

→ $pH > 10$: $\alpha \simeq 1$ et $\beta \simeq K_A / [H^+]$

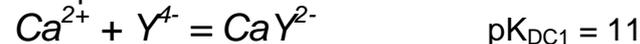
$$pK_{DC1}^{app} = -\log(1) - \log\left(\frac{K_A(M/MOH^-)}{[H^+]}\right) - \log(K_{DC1})$$

$$= pK_A(M/MOH^-) - pH + pK_{DC1}$$



B. Traitement d'un cas réel

Soit la complexation de l'EDTA avec Ca^{2+} :



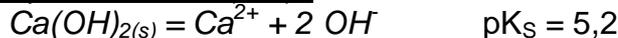
→ Caractère acido-basique de l'EDTA :

$$pK_{A1} = 1,6 ; pK_{A2} = 2,7 ; pK_{A3} = 5,7 ; pK_{A4} = 9,7$$

→ Caractère acido-basique de Ca^{2+} :



→ Précipitation de $Ca(OH)_2$:



On écrit donc la constante de dissociation apparente :

$$K_{DC1}^{app} = \frac{[Ca^{2+}]_T [Y^{4-}]_T}{[CaY^{2-}]}$$

Pour Y^{4-} , on exprime chaque espèce en fonction de la constante d'acidité.

$$[YH^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{K_{A4}} \quad [YH_2^{2-}] = \frac{[YH^{3-}][H^+]}{K_{A3}} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^2}{K_{A4} \times K_{A3}}$$

$$[YH_3^-] = \frac{[YH_2^{2-}][H^+]}{K_{A2}} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_{A4} \times K_{A3} \times K_{A2}} \quad [YH_4] = \frac{[YH_3^-][H^+]}{K_{A1}} = \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_{A4} \times K_{A3} \times K_{A2} \times K_{A1}}$$

$$\rightarrow [Y^{4-}]_T = [Y^{4-}] + [YH^{3-}] + [YH_2^{2-}] + [YH_3^-] + [YH_4]$$

$$= [Y^{4-}] \times \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{A4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{A4} \times K_{A3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{A4} \times K_{A3} \times K_{A2}} + \frac{[H^+]^4}{K_{A4} \times K_{A3} \times K_{A2} \times K_{A1}} \right)$$

Pour Ca^{2+} , on traite d'abord la précipitation. On fixe $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times K_e^2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\rightarrow \text{p}K_S = -\log[\text{Ca}^{2+}] - 2\log(K_e) + 2\log[\text{H}^+] = 3 + 2 \text{p}K_e - 2 \text{pH}_{\text{précipitation}}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH}_{\text{précipitation}} = \frac{3 + 2 \text{p}K_e - \text{p}K_S}{2} \approx 13$$

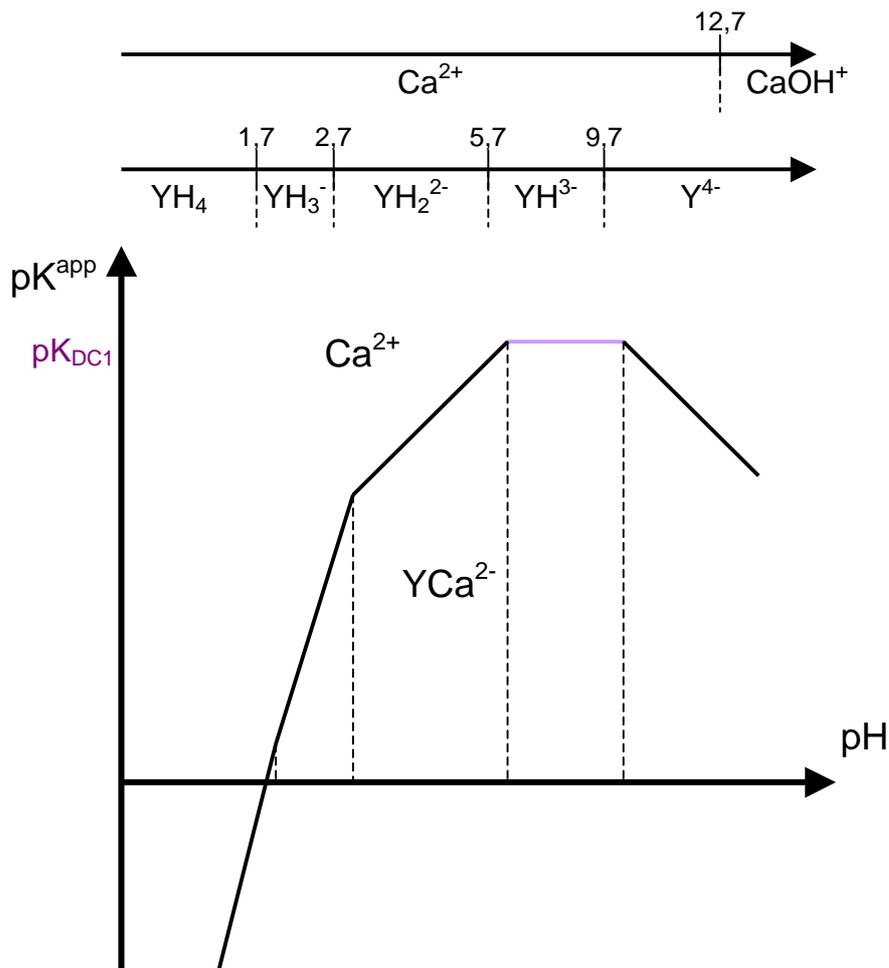
On trouve un pH de précipitation très élevé. On ne précipitera donc jamais Ca^{2+} en le complexant. On ignore cet effet.

On traite ensuite ses propriétés acido-basiques.

$$[\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] = [\text{Ca}^{2+}] + \frac{K_A (\text{Ca}^{2+} / \text{CaOH}^+) [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

$$= [\text{Ca}^{2+}] \times \left(1 + \frac{K_A (\text{Ca}^{2+} / \text{CaOH}^+)}{[\text{H}^+]} \right)$$

Enfin, les diagrammes de pH :



On déduit de ce type de diagramme le domaine de pH où l'EDTA complexe le mieux Ca^{2+} . Ainsi le meilleur domaine de pH pour doser Ca^{2+} par l'EDTA est entre 9,7 et 12,7.

C. Réalité et problèmes de complexation

En réalité, ce cas est encore plus compliqué. Il est possible pour de l'EDTA protonné de complexer Ca^{2+} (YCaH^-), l'EDTA peut parfois complexer deux fois un cation (YCa_2) ou il peut parfois complexer l'hydroxyde (YCaOH^{3-}) ...

Il faut donc considérer les différents complexes possibles de se former :

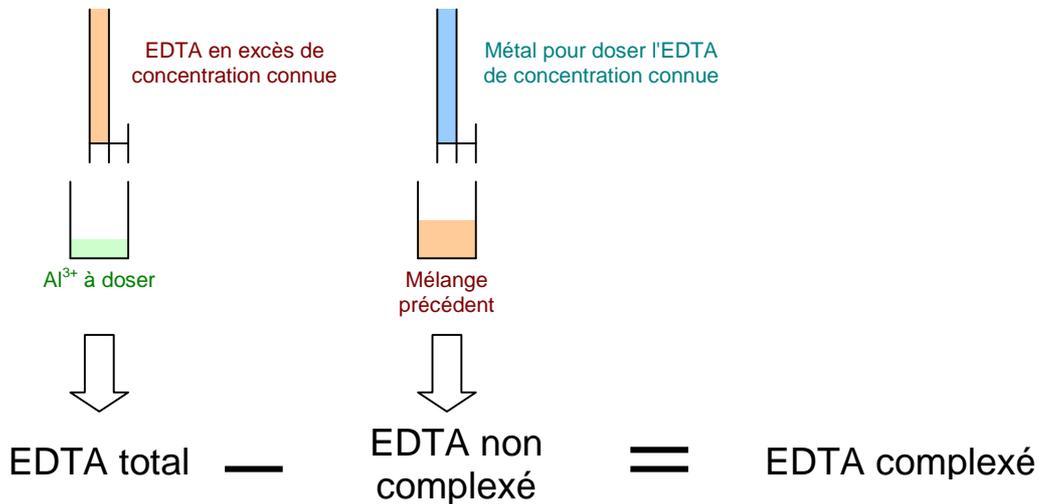
$$K_{\text{DC1}}^{\text{app}} = \frac{\alpha\beta}{\gamma} \times K_{\text{DC1}} \quad \text{où } \gamma = \frac{[\text{LM}]}{[\text{LM}]_{\text{T}}}$$

Les calculs deviennent alors très longs. Et encore plus pète-couilles On utilise directement des tables de complexation, en fonction des espèces. On obtient ainsi les pH optimaux pour doser un mélange avec un seul complexant.

Ex : Fe^{3+} est plus complexant à pH 5 et Ni^{2+} à pH 9, en fonction du pH on dosera l'une ou l'autre des espèces

► Titrage par déplacement / substitution

Al^{2+} pose souvent problème en solution (cinétique de complexation, précipitation, etc ...), on doit utiliser une méthode de **dosage en retour**.



Le métal utilisé pour doser l'EDTA doit avoir une bonne affinité avec celui-ci dans le domaine de pH, mais sans dépasser celle de l'Aluminium.

► Masquage

On veut doser Ca^{2+} avec de l'EDTA, mais Zn^{2+} est aussi en solution, et possède plus d'affinité avec l'EDTA que le Calcium. On ajoute alors un complexant NH_3 qui possède une meilleure affinité avec Zn^{2+} .

Ainsi les expressions deviennent :

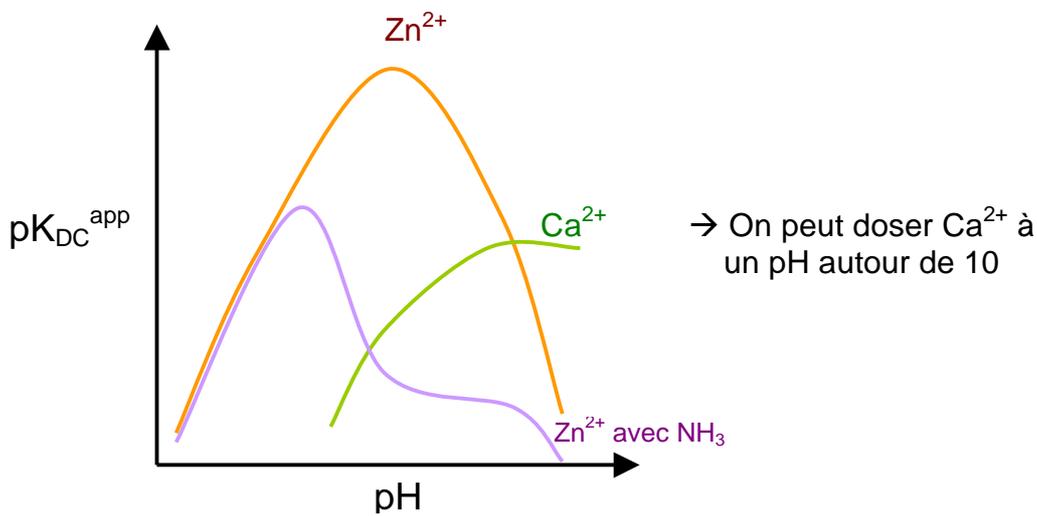
$$[\text{Zn}]_{\text{T}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$$

$$= [\text{Zn}^{2+}] \times \beta' \leftarrow \text{Influencé par le complexant}$$

$$[\text{Ca}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{OH})^+] = [\text{Ca}^{2+}] \times \beta$$

$$\Rightarrow K_{\text{DC}}^{\text{app}}(\text{Ca}) = \alpha\beta \times K_{\text{DC}}(\text{Ca})$$

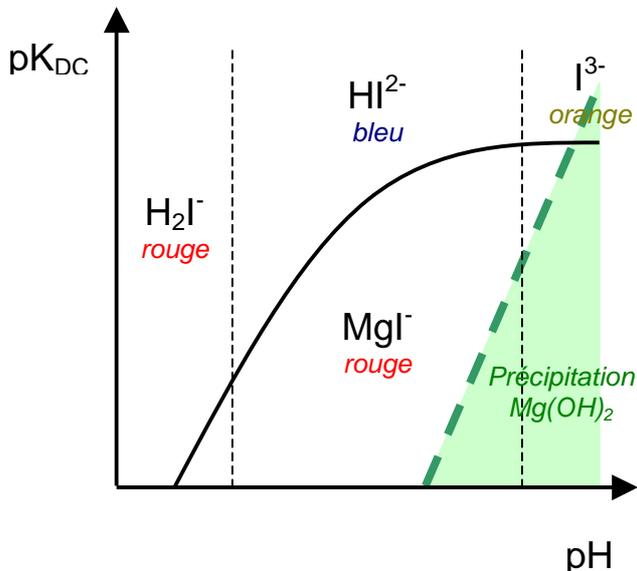
$$\Rightarrow K_{\text{DC}}^{\text{app}}(\text{Zn}) = \alpha\beta' \times K_{\text{DC}}(\text{Zn}) < K_{\text{DC}}^{\text{app}}(\text{Ca})$$



► Indicateurs colorés

Ce sont des complexants qui ont une couleur différente quand ils sont libres ou complexés.

Le dosage peut être fait avec un autre complexant. L'indicateur doit être en très faible quantité pour ne pas gêner le dosage, et doit avoir moins d'affinité que l'autre complexant : $pK_{DC}(\text{indicateur}) < pK_{DC}(\text{dosage})$.



→ le dosage doit être fait :

- _ où l'affinité est forte (mais moins que l'autre complexant)
 - _ où la précipitation est faible
 - _ où les complexes ont deux couleurs différentes
- Ici, autour de pH 10, mais avec une concentration en Mg^{2+} pas trop importante pour éviter la précipitation.

III Constantes de partage

La notion de **partage** désigne l'extraction, ou la distribution d'une molécule. Un **système** est formé de deux phases, contrairement à un **mélange** qui n'en contient qu'une.

A. Définitions

Pour noter qu'une espèce est présente en phase organique, on la note avec une **barre au dessus**.

La **constante de partage** K_x d'une espèce x, ou le **coefficient de transfert** Γ_x , est la quantité de cette espèce en phase organique et en phase aqueuse.

Lorsque pK_x est *négatif*, l'espèce est majoritairement en phase organique, lorsqu'il est *positif* elle est majoritairement en phase aqueuse. Quand pK_x est *nul*, l'espèce est autant présente dans chaque phase.

$$K_x = \frac{[\bar{x}]}{[x]}$$

On appelle **coefficient de partage** la quantité totale d'une espèce dans chaque phase, quelle que soit sa forme.

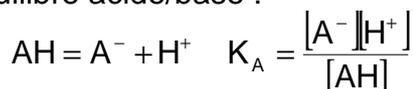
$$D_x = \frac{C_x^*}{C_x}$$

B. Influence du pH

Soit un acide faible :

$$K_{\text{acide}} = \frac{[\bar{AH}]}{[AH]} \quad D_{\text{acide}} = \frac{C_{\text{acide}}^*}{C_{\text{acide}}} = \frac{[\bar{AH}]}{[AH] + [A^-]}$$

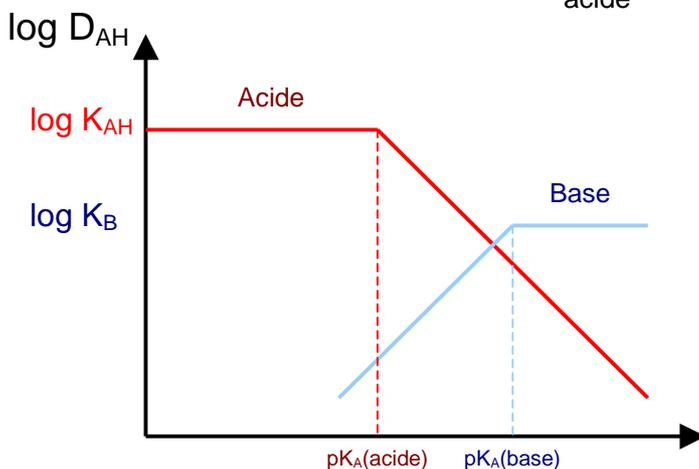
→ Équilibre acide/base :



$$C_{\text{acide}}^* = [AH] + [A^-] = [AH] \times \left(1 + \frac{K_A}{[H^+]} \right) = [AH] \times \alpha(H)$$

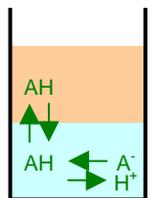
$\alpha(H)$ représente l'influence du pH sur le coefficient de partage. On a donc :

$$D_{\text{acide}} = K_{\text{acide}} \times \frac{1}{\alpha(H)}$$



→ Lorsque $pH < pK_A$ ($[H^+] > K_A$), $\alpha \simeq 1$

→ Lorsque $pH > pK_A$ ($[H^+] < K_A$), $\alpha \simeq K_A / [H^+]$



On peut aussi expliquer ce comportement d'un point de vue moléculaire ; en phase aqueuse, l'acide ou la base est en équilibre avec sa forme ionique, qui ne peut pas passer en phase organique. Ainsi il y a plus d'espèces en phase aqueuse.

On définit alors une **constante d'acidité apparente**, qui prend en compte la partie en phase organique.

$$K_A^{\text{app}} = \frac{[A^-][H^+]}{[\bar{AH}] + [AH]} = \frac{K_A}{1 + K_{\text{acide}}}$$

$$\rightarrow pK_A^{\text{app}} = pK_A + \log(1 + K_{\text{acide}})$$

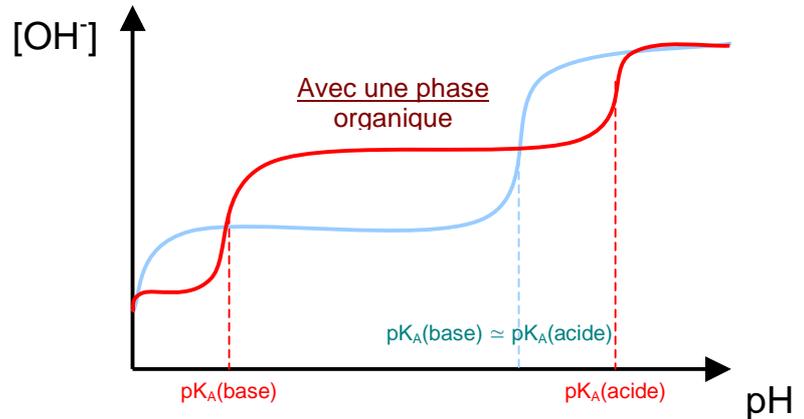
→ Lorsque $K_{acide} \gg 1$ (majorité en phase organique), $pK^{app} = pK_A + pK_{acide} > pK_A$, soit une diminution de l'acidité.

→ Lorsque $K_{acide} \ll 1$ (majorité en phase aqueuse), $pK^{app} = pK_A$, l'acidité est dans l'ensemble inchangée.

Il est ainsi possible de modifier l'acidité en ajoutant une phase organique. On peut alors doser un acide et une base faible qui posséderaient des pK_A proches.

Ex : $pK_A(acide) = 4,7 \rightarrow$ augmentation de pK_A avec une phase organique

$pK_A(base) = 5 \rightarrow$ diminution de pK_A avec une phase organique



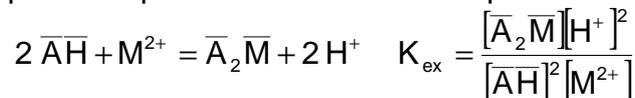
D'autres facteurs peuvent aussi influencer la constante de partage : l'état d'oxydation en fonction du solvant, la formations de dimères avec le solvant et la complexation avec des espèces en solution.

C. Extraction réactive de métaux

Remarque : on verra un cas très simplifié

Soit un complexe AH hydrophobe en phase organique, et un dihalogénure de métal MX_2 en solution dans la phase aqueuse.

Ce complexe peut complexer le métal selon l'équation :



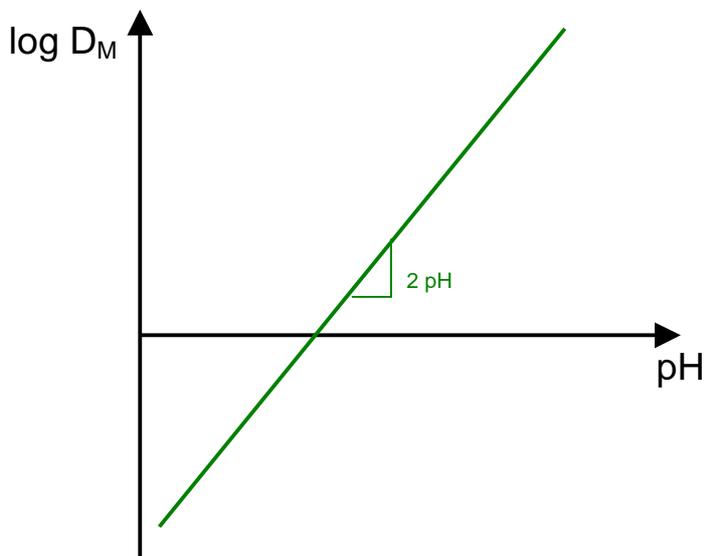
Le coefficient de partage du métal s'écrit alors :

$$D_M = \frac{\overline{C}_M^*}{C_M^*} = \frac{[\overline{A_2M}]}{[M^{2+}]}$$

$$\Rightarrow K_{ex} = D_M \times \frac{[H^+]^2}{[\overline{AH}]^2} \approx D_M \times \frac{[H^+]^2}{[\overline{C}_{AH}^*]^2} \quad \text{car } \overline{C}_{AH}^* = [\overline{AH}] + [\overline{A_2M}] \approx [\overline{AH}] \quad (\text{en large excès})$$

Ce qui donne :

$$\log(D_M) = \log(K_{ex}) + 2 \log[\overline{C}_{AH}^*] + 2pH$$



→ L'extraction du métal de la phase aqueuse à la phase organique sera meilleure à pH élevé