

### III. Réactions de complexation

#### III.1. pL des solutions des donneurs et leurs mélanges

Le pL des solutions des donneurs peut être calculé par trois méthodes

- la méthode globale
- Diagramme logarithmique de concentration
- la méthode de la réaction prépondérante R.P.

##### La méthode globale

##### Principe :

On fait l'inventaire des espèces présentes dans le système à l'équilibre.

On considère une solution aqueuse d'un donneur (ou d'un accepteur) pour laquelle on veut calculer sa valeur de pL. Il est nécessaire de faire l'inventaire d'une part, des inconnues et d'autre part des relations indépendantes qui les lient. On fait des approximations, qui dans tout les cas devront être justifiées, afin de réduire le degré du polynôme à résoudre, notre but n'étant pas la résolution d'un problème de calcul numérique mais l'obtention de résultats en accord avec des vérifications expérimentales possibles.

Les solutions sont diluées, alors on peut confondre l'activité relative d'un ion ou d'une espèce dans la solution et le nombre exprimant la concentration en mol/L.

Aussi dans les calculs de pL nous nous limiterons à la première décimale, et on admet une erreur sur le pL,  $\Delta pL \leq 0.1$ .

Enfin, et à fin d'accéder à la valeur calculée de pL on doit établir les relations suivantes :

- 1- relations traduisant les équilibres en solution.
- 2- relations traduisant la conservation de la matière.
- 3- relations traduisant l'échange des ligands

##### III.1.1. Solution d'un donneur (solution d'un complexe)

Considérons une solution d'un donneur  $ML_n$  à la concentration  $C_0$  mol/L. La dissociation de ce complexe est selon l'équilibre



Nous devons déterminer les concentrations des espèces  $ML_n$ ,  $M^{n+}$  et  $L^-$  pour cela nous devons écrire les trois équations :

Relation de la constante de dissociation

$$K_c = \frac{[M^{n+}][L^-]^n}{[ML_n]}$$

Relation de la conservation de la matière

$$[M^{n+}] + [ML_n] = C_0$$

Relation d'échange de ligand

$$[L^-] = n[M^{n+}]$$

A partir de la relation de la constante de dissociation et celle de la conservation de la matière, on obtient :

$$[M^{n+}] = \frac{K_c C_0}{K_c + [L^-]^n}$$

Portant  $[M^{n+}]$  dans la relation d'échange de ligand, on obtient,

$$[L^-] = \frac{nK_c C_0}{[L^-]^n + K_c}$$

Soit

$$[L^-]^{n+1} + K_c [L^-] - nK_c C_0 = 0$$

La résolution de cette équation donne la valeur de pL. On peut la simplifiée lorsque une concentration peut être négligée.

- Pour  $[MIn] \gg [M^{n+}]$

Le donneur MIn dans ce cas est faiblement ionisé, on peut négliger  $K_c$  devant  $[L^-]^n$ , la relation de  $[L^-]$  devient

$$[L^-] = \frac{nK_c C_0}{[L^-]^n}$$

D'où

$$pL = \frac{1}{n+1} (pK_c - \log C_0 - \log n)$$

Cas particulier, lorsque  $n = 1$

$$pL = \frac{1}{2} (pK_c - \log C_0)$$

Cette relation est analogue à celle d'un acide faible.

- Pour  $[MIn] \gg [M^{n+}]$

L'ionisation de Mln dans ce cas est quasi-totale, on peut négliger  $[L^-]^n$  devant  $K_c$ , la relation III.14 devient

$$[L^-] = nC_0 \quad \text{D'où}$$

$$pL = -\log C_0 - \log n$$

Cas particulier, lorsque  $n = 1$

$$pL = -\log C_0$$

Cette relation est analogue à celle d'un acide fort.

### Domaine de la validité de l'approximation $[Mln] \gg [M^{n+}]$

Nous devons déterminer l'erreur commise sur le pL due à l'approximation  $[Mln] \gg [M^{n+}]$

En multipliant la relation III.14 par  $[L^-]^n$  on obtient

$$[L^-]^{n+1} = \frac{nK_c C_0}{1 + \frac{K_c}{[L^-]^n}}$$

Soit

$$pL = \frac{1}{n+1} (pK_c - \log C_0 - \log n) + \frac{1}{n+1} \log \left( 1 + \frac{K_c}{[L^-]^n} \right)$$

En assimilant pL à  $\frac{1}{n+1} (pK_c - \log C_0 - \log n)$  on commet une erreur

$$\Delta pL = \frac{1}{n+1} \log \left( 1 + \frac{K_c}{[L^-]^n} \right) \quad \text{III.14}$$

$\Delta pL$  est positive alors la valeur de pL réel est supérieure au pL calculé à l'aide de la formule approchée. On suppose que l'erreur sur le pL calculé est  $|dpL| < 0.1$ , soit

$$\frac{1}{n+1} \log \left( 1 + \frac{K_c}{[L^-]^n} \right) < 0.1 \quad \text{III.14}$$

Il vient

$$\frac{1}{n+1} \log \left( 1 + \frac{K_c}{[L^-]^n} \right) \approx \frac{1}{2.3(n+1)} \frac{K_c}{[L^-]^n} < 0.1 \quad \text{III.14}$$

Soit

$$\frac{1}{(n+1)} \frac{K_c}{(nK_c C_0)^{\frac{n}{2}}} < 0.23$$

D'où

$$(2 - n)pK_c + n\text{Log}C_0 + \text{Log}n^n(n + 1)^2 > 1.27$$

**Domaine de la validité de l'approximation**  $[\text{Mln}] \ll [\text{M}^{n+}]$

En divisant la relation III.14 par  $K_c$  on obtient

$$[L^-] = \frac{nC_0}{1 + \frac{[L^-]^n}{K_c}} \quad \text{III.14}$$

Soit

$$pL = -\text{Log}C_0 - \text{Log}n + \text{Log}\left(1 + \frac{[L^-]^n}{K_c}\right) < 0.1 \quad \text{III.14}$$

En assimilant  $pL$  à  $\frac{1}{n+1}(pK_c - \text{Log}C_0 - \text{Log}n)$  on commet une erreur

$$\Delta pL = \text{Log}\left(1 + \frac{[L^-]^n}{K_c}\right) \quad \text{III.14}$$

$\Delta pL$  est positive alors la valeur de  $pL$  réel est supérieure au  $pL$  calculé à l'aide de la formule approchée. On suppose toujours que l'erreur sur le  $pL$  calculé est  $|dpL| < 0.1$ , soit

$$\text{Log}\left(1 + \frac{[L^-]^n}{K_c}\right) < 0.1$$

Il vient

$$\frac{[L^-]^n}{K_c} = \frac{(nC_0)^n}{K_c} < 0.23$$

Soit

$$pK_c + n\text{Log}C_0 + n\text{Log}n < -0.64$$

On peut toujours simplifier le domaine de la validité des approximations comme suit :

- Si  $pK_c > 5$  et  $C_0$  pas trop faible, dans ce cas on peut considérer que le complexe  $\text{Mln}$  est faiblement dissocié, et on peut négliger  $[\text{M}^{n+}]$  devant  $[\text{Mln}]$ , le  $pL$  est calculé à partir de la relation  $pL = \frac{1}{n+1}(pK_c - \text{Log}C_0 - \text{Log}n)$  III.14 .
- Si  $pK_c < 2$  et  $C_0$  pas trop faible, dans ce cas on peut considérer que la dissociation du complexe  $\text{MLn}$  est quasi-totale, et on peut négliger  $[\text{M}^{n+}]$  devant  $[\text{Mln}]$ , le  $pL$  est calculé à partir de la relation  $pL = \frac{1}{n+1}(pK_c - \text{Log}C_0 - \text{Log}n)$  III.14 .

- Si  $2 < pK_c < 5$  et  $C_0$  pas trop faible, dans ce cas On ne peut pas négliger l'un des formes devant l'autre, dans ce cas  $[ML_n]$  et  $[M^{n+}]$  sont du même ordre de grandeur. On doit résoudre l'équation III.15.

### III.1.2. Solution d'un mélange de deux donneurs de même nombre de ligand

Considérons un mélange constitué d'une solution contenant deux donneurs  $M_1L_n$  et  $M_2L_n$  à la concentration  $C_{01}$  et  $C_{02}$  mol.l<sup>-1</sup> et de constante de dissociation  $K_{c1}$  et  $K_{c2}$  respectivement.

Les équilibres qui peuvent s'établir dans la solution sont ceux de la dissociation de deux complexes



Les espèces en solution sont  $[M_1L_n]$ ,  $[M_2L_n]$ ,  $[M_1^{n+}]$ ,  $[M_2^{n+}]$  et  $[L^-]$ . On peut écrire entre ces inconnus les cinq relations suivantes :

- Constantes de dissociation

$$K_{c1} = \frac{[M_1^{n+}][L^-]^n}{[M_1L_n]} \quad \text{III.24}$$

$$K_{c2} = \frac{[M_2^{n+}][L^-]^n}{[M_2L_n]} \quad \text{III.25}$$

- Conservation de la matière

$$[M_1^{n+}] + [M_1L_n] = C_{01} \quad \text{III.26}$$

$$[M_2^{n+}] + [M_2L_n] = C_{02} \quad \text{III.27}$$

- Relation d'échange de ligand

$$[L^-] = n[M_1^{n+}] + n[M_2^{n+}] \quad \text{III.28}$$

Replaçant  $[M_1^{n+}]$  de II.24 et  $[M_2^{n+}]$  de II.25 dans II.28 on obtient

$$[L^-] = \frac{nK_{c1}C_{01}}{K_{c1} + [L^-]^n} + \frac{nK_{c2}C_{02}}{K_{c2} + [L^-]^n} \quad \text{III.29}$$

Le pL du mélange est obtenu de la résolution de l'équation II.29 Cette résolution peut être simplifiée lorsqu'une des concentrations peut être négligée.

1° - Si  $[M_1L_n] \approx [M_1^{n+}]$  et  $[M_2L_n] \approx [M_2^{n+}]$ , il vient

$$[L^-] = \frac{nKc_1C_{01}}{Kc_1 + [L^-]^n} + \frac{nKc_2C_{02}}{Kc_2 + [L^-]^n} \quad \text{III.29}$$

Soit à résoudre l'équation III.29

Si  $[M_1Ln] \gg [M_1^{n+}]$  et  $[M_2Ln] \gg [M_2^{n+}]$ , il vient

2° - Si  $[M_1Ln] \gg [M_1^{n+}]$  et  $[M_2Ln] \gg [M_2^{n+}]$ , les deux complexes sont très stables, il vient

$$[L^-] = \frac{nKc_1C_{01}}{[L^-]^n} + \frac{nKc_2C_{02}}{[L^-]^n} \quad \text{III.30}$$

Soit

$$pL = -\frac{1}{n+1} \log n(Kc_1C_{01} + Kc_2C_{02}) \quad \text{III.31}$$

Cas particulier, lorsque  $n = 1$

$$pL = -\frac{1}{2} \log(Kc_1C_{01} + Kc_2C_{02}) \quad \text{III.32}$$

Cette relation est analogue à celle d'un mélange de deux acides faibles.

3° - Si  $[M_1Ln] \ll [M_1^{n+}]$  et  $[M_2Ln] \ll [M_2^{n+}]$ , les deux complexes sont peu stables, il vient

$$[L^-] = nC_{01} + nC_{02} \quad \text{III.33}$$

Soit

$$pL = -\log(C_{01} + C_{02}) - \log n \quad \text{III.34}$$

Cas particulier, lorsque  $n = 1$

$$pL = -\log(C_{01} + C_{02}) \quad \text{III.35}$$

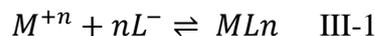
Relation identique à celle d'un mélange de deux acides forts.

4° - Si le nombre de ligands libéré par l'un des complexes est très supérieur à celui libéré par l'autre, on peut négliger l'action due au deuxième complexe ; le pL dans ce cas est imposé par le premier complexe.

## III.2. pL des solutions des accepteurs et leurs mélanges

### III.2.1. Solution d'un accepteur

Considérons une solution d'un accepteur  $M^{+n}$  à la concentration  $C_0$  mol/L. La formation de donneur conjugué est selon l'équilibre



Le pL est le même à celui d'un donneur.

### III.3. pL des mélanges des solutions d'accepteurs et de donneurs

#### III.3.1. Solution d'un mélange d'un donneur et d'un accepteur

Considérons le mélange obtenu d'une solution contenant un donneur à la concentration  $C_{01} \text{ mol.l}^{-1}$  et de constante de dissociation  $K_{c1}$  et d'un accepteur à la concentration  $C_{02} \text{ mol.l}^{-1}$  et de constante de dissociation  $K_{c2}$ .

##### III.3.1.1. Le donneur et l'accepteur appartiennent au même couple

Soit un mélange obtenu en dissolvant un donneur  $ML_n$  à la concentration  $C_{01} \text{ mol.l}^{-1}$  de constante de dissociation d'acidité  $K_c$  et son accepteur  $M^{n+}$  à la concentration  $C_{02} \text{ mol.l}^{-1}$ .

On peut écrire les équilibres suivants :



Les espèces prédominantes en solution sont  $[ML_n]$ ,  $[M^{n+}]$  et  $[L^-]$ . On peut écrire les relations suivantes :

$$K_c = \frac{[M^{n+}][L^-]^n}{[ML_n]} \quad \text{III.1}$$

$$[ML_n] + [M^{n+}] = C_{01} + C_{02} \quad \text{III.36}$$

$$[ML_n] = C_{01} - [L^-] \quad \text{III.37}$$

Replaçant  $[ML_n]$  de II.37 dans II.36, on obtient

$$[M^{n+}] = C_{02} + [L^-] \quad \text{III.38}$$

Portant  $[ML_n]$  et  $[M^{n+}]$  dans II.1

$$K_c = \frac{(C_{02} + [L^-])[L^-]^n}{C_{01} - [L^-]} \quad \text{III.39}$$

Si le complexe est très stable, on peut négliger  $[L^-]$  devant  $C_{01}$  et  $C_{02}$  dans la relation III.39

$$K_c = \frac{(C_{02})[L^-]^n}{C_{01}} \quad \text{III.40}$$

Soit

$$pL = \frac{1}{n} (pKc + \log \frac{C_{02}}{C_{01}}) \quad \text{III.41}$$

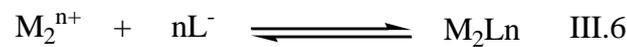
Cas particulier, lorsque  $n = 1$

$$pL = pKc + \log \frac{C_{02}}{C_{01}} \quad \text{III.42}$$

Relation identique à celle d'un mélange d'un acide et d'une base appartenant au même couple acido-basique.

### III.3.1.2. Le donneur et l'accepteur appartiennent à deux couples différents

On peut écrire les équilibres suivants :



Les espèces prédominantes en solution sont  $[M_1Ln]$ ,  $[M_2Ln]$ ,  $[M_1^{n+}]$ ,  $[M_2^{n+}]$  et  $[L^-]$ . On peut écrire entre ces espèces cinq relations suivantes :

$$Kc_1 = \frac{[M_1^{n+}][L^-]^n}{[M_1Ln]} \quad \text{III.24} \quad Kc_2 = \frac{[M_2^{n+}][L^-]^n}{[M_2Ln]} \quad \text{III.25}$$

$$[M_1^{n+}] + [M_1Ln] = C_{01} \quad \text{III.26} \quad [M_2^{n+}] + [M_2Ln] = C_{02} \quad \text{III.27}$$

$$[L^-] = n[M_1^{n+}] - n[M_2Ln] \quad \text{III.43}$$

En portant les relations II.24, II.25, II.26 et II.27 dans II.43 on obtient

$$[L^-] = \frac{nKc_1C_{01}}{Kc_1 + [L^-]^n} - \frac{n[L^-]^n C_{02}}{Kc_2 + [L^-]^n} \quad \text{III.44}$$

Si les deux complexes sont très stables, la relation II.44 devient

$$[L^-] = \frac{nKc_1C_{01}}{[L^-]^n} - \frac{n[L^-]^n C_{02}}{Kc_2} \quad \text{III.45}$$

Et la totalité des ligands libérés par le donneur  $M_1Ln$  seront captés par l'accepteur  $M^{n+}$ .

La concentration des ligands  $[L^-]$  dans la solution tend vers zéro. On peut écrire

$$\frac{Kc_1C_{01}}{[L^-]^n} = \frac{[L^-]^n C_{02}}{Kc_2} \quad \text{III.46}$$

D'où

$$pL = \frac{1}{2n} (pK_{c1} + pK_{c2} + \log \frac{C_{01}}{C_{02}}) \quad \text{III.47}$$

- Cas particulier pour  $C_{01} = C_{02}$  et  $n = 1$

$$pL = \frac{1}{2} (pK_{c1} + pK_{c2}) \quad \text{III.48}$$

Relation identique à celle d'un mélange d'un acide et d'une base appartenant à deux couples acido-basique différents.