IV - Influence du pH sur la complexation.

Exemple: Complexe FeF^{2+} en milieu acide:

$$FeF^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + F^- \qquad K_{D_1} = 10^{-5.2}$$

$$H^+ + F^- \rightleftarrows HF \qquad K_{D_2} = 10^{-3.2}$$

$$FeF^{2+} + H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + HF \qquad K = \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} = 10^{-2}$$

La réaction n'est pas spontanée (K<1) dans le sens gauche →droite. En milieu HF aqueux, les ions Fe^{3+} seront naturellement complexés en FeF^{2+}.

- Soit $c_0=[FeF^{2+}]$ la concentration de départ.

$$c_0 = [FeF^{2+}] + [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] + [FeF^{2+}] \quad \text{soit} \quad [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] = [F^-]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) \quad \{1\}$$

$$\text{si le complexe est stable } (pK_D \text{ élevé}) : [FeF^{2+}] \approx c_0 \quad \text{d'où } K_D = \frac{[Fe^{3+}]\cdot[F^-]}{[FeF^{2+}]} \approx \frac{[Fe^{3+}]\cdot[F^-]}{c_0}$$

$$\text{soit } [F^-] \approx \frac{K_D \cdot c_0}{[Fe^{3+}]} \quad \text{on reporte dans } \{1\} : [Fe^{3+}] = \left\{K_D \cdot c_0 \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)\right\}^{1/2} = f(pH)$$

◊ $pH<pK_a$ Le milieu est acide ($[H^+]/K_a>>1$),

alors $[Fe^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0 . \frac{[H^+]}{K_a}}$ soit $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(pK_a - pK_D + \log c_0 - pH)$

◊ $pH>pK_a$ Si le pH est assez élevé ($1 >> [H^+]/K_a>>$),

$[Fe^{3+}] \approx \sqrt{K_D \cdot c_0}.$ soit $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log c_0 - pK_D) =$ Cste

◊ $pH=pK_a$ $[H^+]/K_a=1$ et $[Fe^{3+}] \approx \sqrt{2K_D \cdot c_0}.$ soit $\log[Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log c_0 - pK_D + 0.301) =$ Cste décalée de 0.301 de la valeur précédente.

- <u>L'influence de l'acidité se traduit par le biais d'une constante conditionnelle</u> K'_D.

Soit c_F, la concentration en fluor sous ses formes non complexées (excepté FeF^{2+}) :

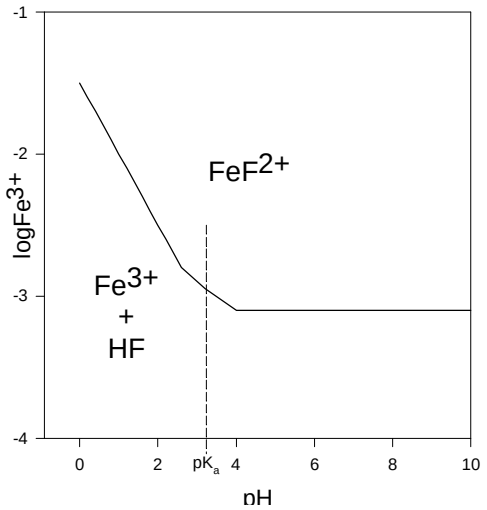
$$c_F = [F^-] + [HF] = [F^-]\cdot\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

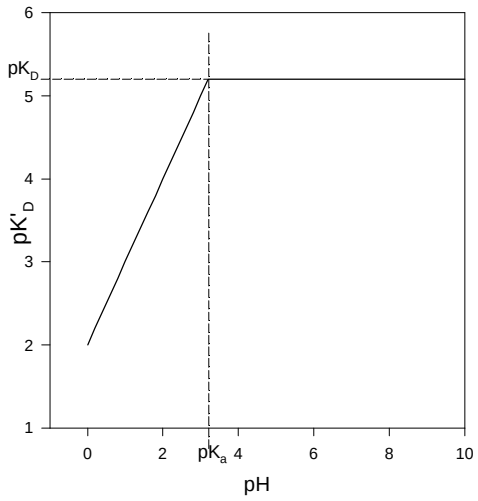
$$K'_D = \frac{[Fe^{3+}]\cdot c_F}{[FeF^{2+}]} = K_D \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right) = K_D \cdot f(pH)$$

On trace alors $pK'_D=f(pH)$:

◊ $pH>pK_a$ $1 >> \frac{[H^+]}{K_a}$ alors $pK'_D \approx pK_D$

◊ $pH<pK_a$ $1 << \frac{[H^+]}{K_a}$ alors $pK'_D = pH + pK_D - pK_a$ et $pK'_D = pH + 2$



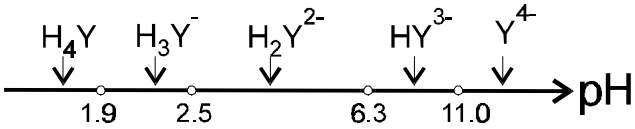


- Constante conditionnelle de l'EDTA (Y^{4-}).

En fonction du pH les différents équilibres d'acidité de l'EDTA vont participer :

$$Y^{4-} + H^+ \rightleftarrows HY^{3-} \qquad pK_4 = 11$$
$$HY^{3-} + H^+ \rightleftarrows H_2Y^{2-} \qquad pK_3 = 2.3$$
$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_3Y^- \qquad pK_2 = 1.5$$
$$H_3Y^- + H^+ \rightleftarrows H_4Y \qquad pK_1 = 1.5$$

Les différents domaines de prédominance sont représentés. L'espèce complexante Y^{4-} n'existe que pour pH>11.



$$Y^{4-} + H^+ \rightleftarrows HY^{3-} \qquad pK_4 = 11$$
$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_3Y^- \qquad pK_2 = 1.5$$
$$H_4Y \qquad []$$
$$c_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$
$$c_Y = [Y^{4-}] \cdot \underbrace{\left\{1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}\right\}}_{G_Y(pH)}$$
$$c_Y = [Y^{4-}] \cdot G_Y(pH)$$

∗ On considère le cas de Fe^{3+} (pK_D=25.1) , on définit la constante conditionnelle $K'_D = \frac{c_Y \cdot [Fe^{3+}]}{[FeY^-]} = K_D \cdot f(pH)$, pour tracer pK'_D=f(pH), on opère par approximations successives :

◊ pH>11 <u>Y^{4-} prédomine</u> : $1 >> \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$ alors $G_Y(pH) \approx 1$ et $pK'_D = pK_D$

◊ 6.5<pH<11 : <u>HY^{3-} prédomine</u>, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]}{K_4}$ et $K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]}{K_4}$ d'où $pK'_D = pK_D + pH - pK_4 = 14.1 + pH$

◊ 2.5<pH<6.3 : H_2Y^{2-} <u>prédomine</u>, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^2}{K_4.K_3}$ et

$$K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} \quad \text{d'où} \quad pK'_D = pK_D + 2pH - pK_4 - pK_3 = 7.8 + 2pH$$

◊ 1.9<pH<2.5 : H_3Y^- <u>prédomine</u> et $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^3}{K_4.K_3.K_2}$ et

$$K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} \quad \text{d'où} \quad pK'_D = pK_D + 3pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 = 5.3 + 3pH$$

◊ pH<1.9 : H_4Y <u>prédomine</u>, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^4}{K_4.K_3.K_2.K_1}$ et

$$K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1} \quad \text{d'où} \quad pK'_D = pK_D + 4pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 - pK_1 = 3.1 + 4pH$$

On peut ainsi comparer l'évolution des constantes de dissociation avec le pH.

Pour Ca^{2+} à pH=2.5 pK'_D=-1.6 (CaY^{2-}, pK_D=10.7)

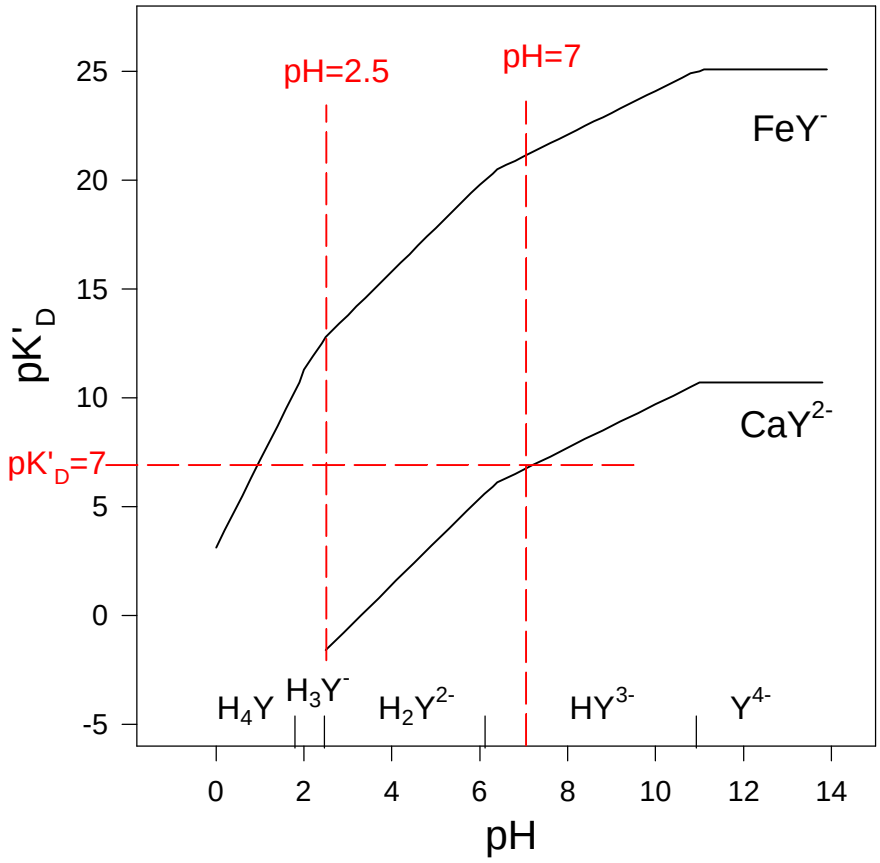
Pour Fe^{3+} à pH=2.5 pK'_D=12.8

A pH=2.5, le fer est donc encore très complexé alors que le calcium ne l'est plus du tout . On peut donc doser le mélange Fer/Calcium à pH=2, seul Fe^{3+} est dosé.

Pour avoir un dosage quantitatif, il faut avoir pK'_D>7.

$$K_{s(Fe(OH)_3)} = 10^{-37},\ \text{si } c = 0.1M \quad \downarrow \text{ à } pH = 2$$

$$K_{s(Ca(OH)_2)} = 10^{-5},\ \text{si } c = 0.1M \quad \downarrow \text{ à } pH = 12$$



* Lorsque d'autre réactions concurrentielles existent, on peut en tenir compte dans la constante conditionnelle.Par exemple les ions Fe^{3+} réagissent avec l'eau :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad pK_1 = 2.3$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+ \qquad pK_2 = 3.4$$

$$\text{donc } c_{Fe} = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] = [Fe^{3+}] \cdot \underbrace{\left\{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right\}}_{f'_{Fe}(pH)}$$

$$\text{soit } c_{Fe} = [Fe^{3+}] \cdot f'(pH) \quad \text{donc } K'_D = K_D \cdot f'_{Fe}(pH) \cdot G_Y(pH)$$