V - Les facteurs influant sur le potentiel d'oxydo- réduction (suite)

3. La complexation

La formation de complexes agit sur les propriétés oxydo-réductrices. En général, il y a diminution du pouvoir oxydant en relation avec la stabilisation du complexe.

On traduit l'évolution du potentiel par un diagramme $E_0^{'} = f(pX)$.

- Complexation de Fe^{3+} par les ions F^- : en milieu fluorure F^- : $Fe^{3+} + F^- \leftrightarrow FeF^{2+}$ avec $pK_D = 5.2$. On a donc les équilibres redox :

Comme $FeF^{2+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+} + F^-$

Si $c_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}]$

$$c_{Fe^{3+}total} = [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] = [Fe^{3+}] \cdot (1 + \frac{[F^-]}{K_D}) \quad \text{car} \quad [FeF^{2+}] = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [F^-]}{K_D}$$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{avec} \quad [Fe^{3+}] = \frac{c_{Fe^{3+}total}}{1 + \frac{[F^-]}{K_D}}$$

soit $$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{c_{Fe^{3+}total}}{(1 + \frac{[F^-]}{K_D}) \cdot c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = \underbrace{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{1}{1 + \frac{[F^-]}{K_D}}}_{E^{'0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0.059 \cdot \log \frac{c_{Fe^{3+}total}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = E^{'0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{c_{Fe^{3+}total}}{c_{Fe^{2+}}}$$

donc $$E^{'0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \log \frac{1}{1 + \frac{[F^-]}{K_D}}$$

⊕ pour $pF^- > 5.2$ $\quad 1 >> \frac{[F^-]}{K_D}$

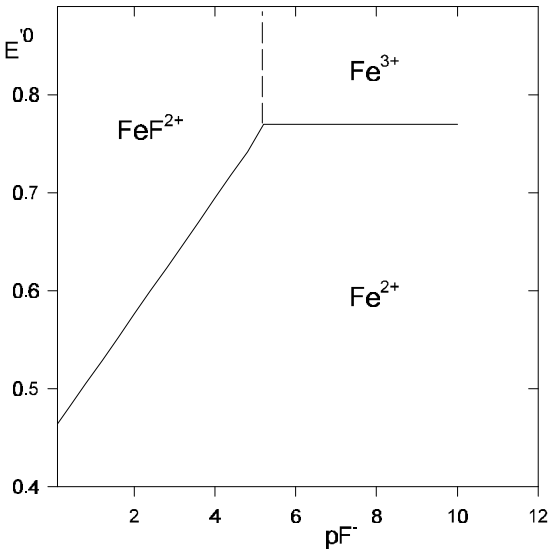
$E^{'0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77$ Volt

⊕ pour $pF^- < 5.2$ $\quad 1 << \frac{[F^-]}{K_D}$

$E^{'0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.77 + 0.059pF^- - 0.059pK_D$

et $E^{'0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}} = 0.463 + 0.059pF^-$

$E^{'0}_{FeF^{2+}/Fe^{2+}}$ est le potentiel normal apparent pour pF^-<5.2.



- Cas du Cobalt +III

Le potentiel standard du couple $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83$ Volt est très élevé; en conséquence, les ions Co^{3+} ne sont pas stables dans l'eau : ils oxydent l'eau avec dégagement d'oxygène : $2Co^{3+} + H_2O \leftrightarrow 2Co^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$. Cependant, dans l'exemple qui suit on pourra vérifier que la complexation des ions Co^{3+} provoquant une diminution du potentiel ; celui-ci n'est plus oxydant vis à vis de l'eau et les complexes du Co^{3+} deviennent très stables dans l'eau.

On considère le cas de Co^{3+} complexé par l'EDTA et on se place à pH ≥ 11 dans le domaine de prédominance de Y^{4-} (voir « Les Complexes - IV - Influence du pH sur la complexation »). Dans ces conditions, les espèces présentes participant aux équilibres sont :

$$Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+} \qquad E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83\,\text{Volt} \qquad \{1\}$$

$$Co^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrow CoY^{2-} \qquad pK_{D_1} = 16.3 \qquad \{2\}$$

$$Co^{3+} + Y^{4-} \leftrightarrow CoY^{-} \qquad pK_{D_2} = 36 \qquad \{3\}$$

$$CoY^- + e^- \leftrightarrow CoY^{2-} \qquad \{4\} \quad \text{Equilibre redox en milieu EDTA}$$

de $\{4\}$ on écrit: $E = E^0_{CoY^-/CoY^{2-}} + 0.059 \cdot \log\frac{[CoY^-]}{[CoY^{2-}]} \equiv E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$

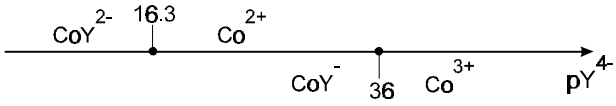
si $c_{Co^{3+}\ total} = [Co^{3+}] + [CoY^-] = [Co^{3+}] \cdot (1 + \frac{[CoY^-]}{[Co^{3+}]}) = [Co^{3+}] \cdot (1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}})$

$$c_{Co^{2+}\ total} = [Co^{2+}] + [CoY^{2-}] = [Co^{2+}] \cdot (1 + \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}]}) = [Co^{2+}] \cdot (1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}})$$

alors $$E = \underbrace{E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log\frac{1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}}{1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}}}_{E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total}} + 0.059 \cdot \log\frac{c_{Co^{3+}\ total}}{c_{Co^{2+}\ total}}$$

$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059 \cdot \log(1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}) - 0.059 \cdot \log(1 + \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}})$$

Le domaine de prédominance des complexes permet de déterminer les valeurs du potentiel normal apparent du couple Co^{3+}/Co^{2+} en milieu EDTA à pH>11 :



⊕ $pY^{4-} >> pK_{D_1}$ alors $1 >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}} >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$

$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1.83\,\text{Volt}$$

⊕ $pK_{D_2} << pY^{4-} << pK_{D_1}$

alors $1 >> \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}$ mais $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$

$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} - 0.059pK_{D2} + 0.059pY^{4-}$$

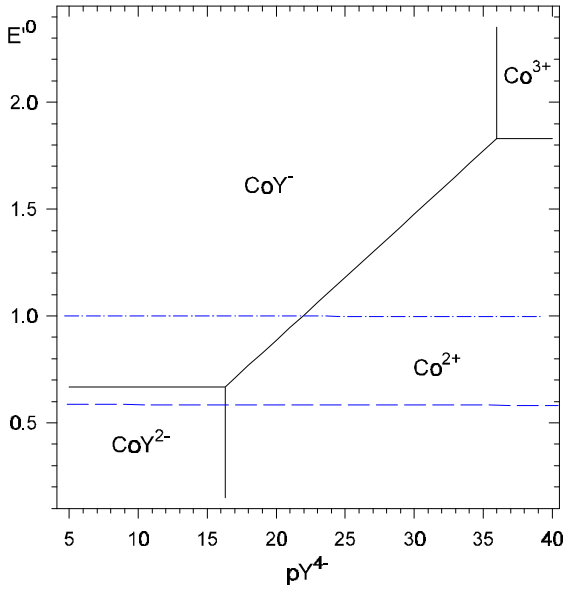
$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = -0.294 + 0.059pY^{4-}$$

⊕ $pY^{4-} << pK_{D_2}$

alors $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_2}}$ et $1 << \frac{[Y^{4-}]}{K_{D_1}}$

$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0.059(pK_{D_1} - pK_{D_2})$$

$$E'^0_{Co^{3+}total/Co^{2+}total} = 0.668\,\text{Volt}$$



On peut constater qu'une faible quantité d'EDTA ($10^{-16.3}$ mol.l^{-1}) est suffisante pour faire descendre le potentiel du couple dans la zone de stabilité de l'eau (à pH≥11 : -0.9 Volt ≤ zone de stabilité de l'eau ≤ 1.0 Volt).