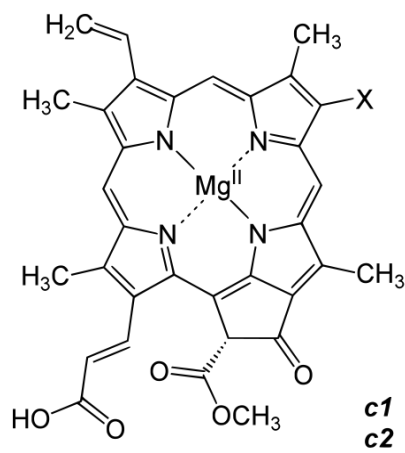


Chélation

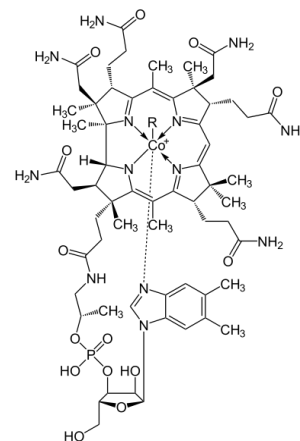
Introduction

La chélation (prononcer *kélassion*, du grec *χηλή* « objet en forme de pince ») est un processus au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand dit chélatant et un cation métallique. Un chélate se distingue d'un simple complexe par le fait que le cation métallique est fixé au chélatant par au moins deux liaisons de coordination définissant un cycle ou une pince autour du métal. Grâce à un effet entropique, les chélates sont des complexes plus stables que les complexes de ligands monodentates ayant les mêmes fonctions chimiques et le même nombre de liaisons de coordination avec le cation. La stabilisation obtenue par chélation est maximale quand existent des cycles impliquant 5 ou 6 atomes dont le cation métallique.

La chélation est un phénomène biologique fondamental car elle permet de former des complexes d'une grande stabilité : cas de la vitamine B12, de la chlorophylle, de l'hémoglobine (complexe du fer).

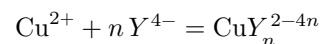


Chlorophylle c1 et c2



Vitamine B12

L'objectif de ce sujet est d'étudier un chélate (complexe) formé entre l'ion Cu^{2+} et le ligand EDTA noté Y^{4-} dont la réaction de formation peut s'écrire :



Cette réaction a une constante d'équilibre de formation globale β_n dont l'expression avec les activités des espèces chimiques à l'équilibre est la suivante :

$$\beta_n = \frac{[\text{CuY}_n^{2-4n}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]^n}$$

Seul ce complexe CuY_n^{2-4n} sera supposé se former.

Après une détermination de la concentration du ligand EDTA dans la solution aqueuse fournie, ce sujet propose deux étapes permettant de déterminer expérimentalement deux caractéristiques du complexe formé entre l'ion Cu^{2+} et le ligand EDTA :

- sa formule chimique,
- sa constante d'équilibre de formation globale.

Expériences

Produits chimiques

- Solution aqueuse de soude à environ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (la concentration exacte est indiquée sur le flacon)
- Solution aqueuse de ligand EDTA ($2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-}$) à environ $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution tampon $\text{pH} = 4,7$ (mélange d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium) de concentration totale environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Matériel

- Spectrophotomètre visible
- pH-mètre
- 2 burettes graduées
- Voltmètre
- Pont salin
- Plaques ou fils de cuivre
- Fils et connexion électrique
- Tubes à essais et porte tube

Première partie : Détermination de la concentration molaire du ligand EDTA dans la solution aqueuse fournie

Envisager une méthode de détermination de la concentration molaire en ligand EDTA dans la solution fournie en utilisant uniquement les réactifs et le matériel disponible. Prévoir l'allure de la courbe permettant d'accéder à cette concentration molaire.

— Appeler l'examineur —

Présenter à l'examineur le protocole permettant de déterminer la concentration molaire en EDTA dans la solution fournie ainsi que l'allure de la courbe attendue.

Mettre en œuvre le protocole défini avec l'examineur.

Q1. Les résultats obtenus correspondent-ils à l'allure prévue ?

Q2. Déterminer la concentration exacte de l'EDTA dans la solution fournie.

Deuxième partie : Détermination de la formule du complexe CuY_n^{2-4n}

À l'aide de burettes graduées et d'une pipette de 10 mL, préparer, en tube à essais, différents mélanges de solutions dont les volumes sont donnés en millilitres dans le tableau suivant.

Volume x de solution aqueuse de ligand EDTA	0	2	4	6	8	10
Volume $(10 - x)$ de solution de sulfate de cuivre	10	8	6	4	2	0
Volume de solution tampon $\text{pH} = 4,7$	10	10	10	10	10	10

La réaction de complexation étudiée sera supposée totale. Seul le complexe formé est supposé absorber à la longueur d'onde d'étude de 320 nm.

Avant de faire les mesures d'absorbance, prévoir :

1. lorsque le ligand EDTA est limitant, l'allure de la courbe de l'absorbance en fonction du volume x de solution aqueuse de ligand ;
2. lorsque le cation Cu^{2+} est limitant, l'allure de la courbe de l'absorbance en fonction du volume x de solution aqueuse de ligand.

En déduire comment déterminer le nombre n de ligands présents dans le complexe CuY_n^{2-4n} formé.

Appeler l'examineur

Présenter à l'examineur votre hypothèse sur l'allure de la courbe de l'absorbance en fonction du volume x de solution de ligand EDTA versé quand le ligand est limitant et quand le cation métallique est limitant. Lui expliquer comment accéder au nombre n de ligand dans le complexe.

Après échange avec l'examineur lors de l'appel, mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions à 320 nm.

Q3. Exploiter les mesures pour déterminer le nombre n de ligands EDTA présents dans le complexe formé.

Q4. Les hypothèses utilisées pour la prévision de l'allure de l'absorbance (seul le complexe absorbe à 320 nm, la réaction de complexation est quantitative) sont-elles vérifiées ? Justifier votre réponse.

Troisième partie : Détermination de la constante d'équilibre de formation globale du complexe CuY_n^{2-4n}

Réaliser la pile schématisée ci-dessous en suivant les indications données ci-après :



Chaque compartiment devra être tamponné à l'aide de la solution tampon de $\text{pH} = 4,7$ fournie. Les solutions des compartiments seront obtenues en mélangeant 10 mL de la solution de sulfate de cuivre fournie, 5 mL de solution tampon et 35 mL d'eau distillée.

Ajouter progressivement la solution d'EDTA fournie dans le compartiment de droite. Mesurer l'évolution de la tension à vide (force électromotrice) aux bornes de cette pile au cours de ce titrage, en arrêtant l'agitation pour effectuer les mesures.

Q5. Citer deux sources d'erreur pouvant intervenir lors de ces mesures et essayer de les quantifier. Aucun calcul n'est attendu.

Q6. Interpréter l'allure de la courbe représentant l'évolution de la tension à vide de la pile en fonction du volume de solution d'EDTA versé.

Q7. L'hypothèse consistant à considérer qu'un seul complexe se forme est-elle vérifiée ? La réaction de formation du complexe CuY_n^{2-4n} peut-elle être considérée comme totale ? Justifier vos réponses.

Q8. En vous appuyant sur la valeur de la tension à vide de la pile au volume double du volume équivalent, déterminer la valeur de la constante de formation globale du complexe.

Q9. Pourquoi une solution tampon a-t-elle été rajoutée dans les deux compartiments ?

Rapport

Une conclusion faisant la synthèse du travail accompli, des résultats et des interprétations est demandée.

Données

Les données sont fournies à 298 K.

L'acide éthylènediaminetétraacétique $(\text{HOOC} - \text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2 - \text{COOH})_2$ EDTA est un tétraacide noté H_4Y dont les pK_a sont les suivants :

$$pK_{a1}(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0$$




$$pK_{a2}(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7$$

$$pK_{a3}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6,2$$

$$pK_{a4}(\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10,3$$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$: $pK_a = 14$

Sécurité

Solution aqueuse de sulfate de cuivre	Récupérer les effluents	
Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Manipuler avec gants et lunettes	
Solution tampon acide éthanoïque / éthanoate de sodium		
Solution aqueuse d'EDTA ($2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-}$)	Irritation sévère des yeux en cas d'aspersion	