

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le grade de

MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : *CATALYSE ET ENVIRONNEMENT*

par

BENALI OMAR

THEME

**ETUDE DE LA COMPLEXATION DES IONS
Bi(III), Sb(III) et Sn(II) PAR POLAROGRAPHIE**

Soutenu le 2000 devant le jury d'examen :

<i>Président</i>	M ^r H. BENAÏSSA	M. C. à l'Université de Tlemcen.
<i>Examineur</i>	M ^r S. GHALEM	M. C. à l'Université de Tlemcen.
<i>Examineur</i>	M ^r A. MANSRI	M. C. à l'Université de Tlemcen.
<i>Examineur</i>	M ^r M. HADJEL	M. C. à l'Université d'Oran (USTO)
<i>Promoteur</i>	M ^r L. LARABI	C. C. à l'Université de Tlemcen.
<i>Membre invité</i>	M ^r Y. HAREK	C. C. à l'Université de Tlemcen.

BIBLIOTHEQUE SCIENCES



BFST1312

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciements

Sommaire

listes des abréviations et les symboles utilisés

Introduction Générale.....	1
Chapitre I. Revue Bibliographique sur la polarographie des complexes métalliques.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Méthodes polarographiques pour la détermination des constantes de stabilité.....	4
I. 2. 1. méthodes polarographiques basées sur les mesures de déplacements du potentiel de demi-vague.....	4
I. 2. 1. Cas des systèmes réversibles (rapides).....	4
a. Méthode de Lingane.....	4
b. Méthode de Deford-Hume.....	8
I. 2. 2 Cas des systèmes irréversibles (lents).....	11
I. 3. méthodes polarographiques basées sur les mesures des changements du courant limite de diffusion.....	12
a. Méthode de Crow.....	13
b. Méthode de Schwarzenbach.....	15
I. 4. Systèmes d'un mélange de ligands.....	18
I. 5. Difficultés dans la détermination des constantes de stabilité par polarographie.....	19
a. Influence phénomène d'adsorption.....	19
b. Influence des maxima polarographiques.....	19
I. 6. Précision dans la détermination polarographiques des constantes de stabilité.....	20
I. 7. Importance d'excès de ligand.....	21
I. 8. Dismutation et antidismutation par effet de complexation.....	22
I.9. Influences des conditions opératoires sur le comportement électrochimique des complexes.....	25
❖ Effet de la température.....	25
❖ Effet d'électrolyte support.....	25
❖ Effet du solvant.....	26
❖ Effet du pH.....	27

I. 10. Méthodes polarographiques appliqués à l'étude de complexation des métaux par des ligands macromoléculaires.....	28
I. 10. 1. Introduction.....	28
I. 10. 2. Complexation en absence de l'adsorption à l'électrode.....	30
I. 10. 3. Etude de la complexation en présence d'adsorption.....	32
I. 11 Conclusion.....	35
Références bibliographiques.....	37
Chapitre II. Vérification du régime et de la réversibilité des systèmes.....	40
II. 1. Introduction.....	40
II. 2. Etude polarographique de la réduction de l'hématoxyline.....	41
II. 3. Conditions expérimentales.....	42
II. 3 Préparations des solutions.....	42
II. 4 Résultats.....	46
II. 4 1 Vérification de la nature du régime.....	46
II. 4. 2. Etudes de la réversibilité des processus.....	48
❖ Complexes Bi (III) – hématoxyline.....	48
❖ Complexes Sb (III) – hématoxyline.....	51
❖ Complexes Sn (II) – hématoxyline.....	53
II. 5 Conclusion.....	55
Références bibliographiques.....	55
Chapitre III. Etude polarographique de la complexation des ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II) par l'hématoxyline.....	56
III 1. Introduction.....	56
III. 2. traitement théorique.....	56
III. 3 Résultats expérimentaux et discussion.....	57
III.3. 1 Etude polarographique de la réduction de l'hématoxyline.....	57
III. 3. 2 Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'hématoxyline.....	59
III 3. 3. Etude du complexe de Sb(III) dérivé de l'hématoxyline.....	62
III. 3. 4 Etude du complexe de Sn(II) dérivé de l'hématoxyline.....	63
III. 4. Influence de la nature de l'électrolyte support sur la stabilité et la composition des complexes de Bi(III) et Sb(III) dérivés de l'hématoxyline.....	65



III. 5. Détermination des grandeurs thermodynamiques de complexation.....	66
III. 6. Conclusion.....	68
Références bibliographiques.....	69

Chapitre IV Dosages polarographiques et complexométrique des ions Bi(III), Sb(III), Sn(II), Pb(II), Zn(II) et Cd(II) en présence d'hématoxyline.....

Sn(II), Pb(II), Zn(II) et Cd(II) en présence d'hématoxyline.....	71
IV. 1. Introduction.....	71
IV. 2. Dosage polarographique.....	71
IV. 2. 1. Conditions Expérimentales.....	71
IV. 2. 3 Résultats Expérimentaux.....	71
IV. 3. Utilisation de l'hématoxyline comme indicateur métallochrome.....	73
IV. 3. 1. Aperçu sur le titrage complexométrique.....	74
IV. 3. 2. Solutions Utilisées.....	76
IV. 3. 3. Modes opératoires et résultats.....	76
IV.4. Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79

Chapitre V. Etude polarographique de la complexation des ions Bi(III) dérivés de l'acide citrique et des ions citrates.....

et des ions citrates.....	80
V. 1. Introduction.....	80
V. 2. résultats expérimentaux et discussion.....	81
V. 2. 1. Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'acide citrique.....	81
V. 2. 2 Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'ion citrate.....	85
V. 6. Conclusion.....	88
Références bibliographiques.....	89
Conclusion générale.....	90
Annexe I.....	92
Annexe II.....	94
Annexe III.....	96



Listes des abréviations et les symboles utilisés

M	métal.
X	ligand.
{}	activités.
[]	concentrations (mole / litre).
E_A^0	potentiel standard de l'amalgame (volts/ ECS).
γ_A	coefficient d'activité du métal ^{dans} l'amalgame.
γ_i	coefficient d'activité de l'espèce i.
C_A^0	concentration d'ion métallique ^{dans} l'amalgame.
C_i^0	concentration de l'espèce i à la surface d'électrode.
C_i	concentration de l'espèce i au sein de la solution.
C_i^*	concentration de l'espèce i adsorbée ^{à la} surface ^{de l'} électrode.
β_{MX_j}	constante de stabilité de complexe MX_j .
\bar{i}	courant moyen.
I_A	constante du courant de diffusion d'ion métallique ^{dans} l'amalgame.
I_i	constante du courant de diffusion de l'espèce i.
K_E	constante d'équilibre.
D_i	coefficient de diffusion.
H°	enthalpie Standard.
G°	enthalpie libre Standard.
S°	entropie Standard.
F	Faraday (96500).
ln	logarithme naturel ^{népérien} .
Log	logarithme décimal.
ne	nombre d'électrons.
N	nombre d'Avogadro.
α	coefficient de transfert.
T	température absolue.
ϵ	constante diélectrique.
η	viscosité du milieu.

- t temps, température en °C.
 r rayon ionique cristallin.
 R constante des gaz.
 d différentielle exacte.
 ∂ différentielle partielle.
[héma] concentration d'hématoxyline.
[A. C.] concentration d'acide citrique.
[citra] concentration d'ion citrate.
h hauteur du réservoir de mercure.

INTRODUCTION GENERALE

La chimie organique et minérale offrent à la polarographie un champ d'application très vaste. Si l'on examine les publications dans ce domaine on constate que leur nombre augmente d'une façon extraordinairement grande. Un moyen commode de se rendre compte de cette expansion spectaculaire de la polarographie, aussi bien organique que minérale, est constitué par les nombreuses mises au point bisannuelles qui comportent des centaines voire des milliers de références. Néanmoins, devant l'intérêt de plus en plus croissant que porte un nombre considérable de chercheurs à l'application de la polarographie à la chimie organique, on a cru, un certain moment, à tort que la polarographie minérale est une science achevée dont toute les possibilités ont été explorées. Actuellement, on s'accorde à penser que cette dernière a un avenir florissant devant elle. Le renouveau qui s'inscrit en ce domaine est d'ailleurs la conséquence de la métamorphose qu'a connue la chimie minérale elle-même : chimie des transuraniens, réactions dans les solvants et les sels fondus, étude des complexes.

Concernant les complexes, depuis, des dizaines d'années, les constantes de stabilité pour éventail très large de combinaisons métal- ligand ont pu être déterminées moyennant diverses méthodes incluant la potentiométrie, la polarographie, les mesures de solubilité, la spectroscopie, la spectrophotométrie, l'extraction liquide-liquide et la conductimétrie. Si les méthodes potentiométriques sont considérées comme les plus universelles et les plus fidèles, celles polarographiques, par contre, se sont avérées plus efficaces pour l'étude de la complexation des ions métalliques à l'état de trace. Elles sont particulièrement adaptées à l'étude de la spéciation par exemple.

L'importance de la polarographie dans l'étude des complexes étant, reconnue, nous nous proposons dans le cadre de ce mémoire d'étudier, en utilisant cette technique, la complexation des ions métalliques comme Bi(III), Sb(III) et Sn(II) avec l'hématoxyline, l'acide citrique et les ions citrates.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres :

- ✓ Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique se rapportant à toutes les méthodes polarographiques permettant la détermination des constantes de stabilité. Une attention particulière sera réservée au cas où le ligand mis en jeu est un polymère chargé.
- ✓ Le second chapitre présentera une étude préliminaire sur la nature du régime ainsi que sur la réversibilité des réactions de réduction des ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II) seuls et de leurs complexes dérivés de l'hématoxyline (ligand) à différentes températures.

Introduction générale

- ✓ Le troisième chapitre aura trait à la détermination de la composition et des constantes de stabilité des complexes formés. On y trouvera également le calcul de variation des grandeurs thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° accompagnant les réactions de complexation des ions étudiés.
- ✓ Le quatrième chapitre sera réservé à la description du dosage polarographique des ions utilisés et du dosage complexométrique des ions Bi(III), Zn(II), Pb(II) et Cd(II) en présence de l'hématoxyline comme indicateur métallochrome. Les résultats trouvés seront comparés à ceux déterminés en présence du xylénorange, couramment utilisé comme indicateur d'ions métalliques.
- ✓ En fin, le dernier chapitre rapportera l'étude polarographique de la complexation des ions Bi(III) avec l'acide citrique et les ions citrates. La méthode envisagée par Deford et Hume y sera décrite et appliquée.

Premier Chapitre

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
POLAROGRAPHIE DES COMPLEXES
METALLIQUES**

I. 1. Introduction

L'existence des complexes métalliques en solution est connue depuis longtemps et plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour identifier les espèces formées. Parmi ces méthodes, la polarographie occupe une place importante. Celle-ci est basée sur le fait que, lors de la réduction d'un ion métallique, l'addition progressive de l'agent complexant (ligand) provoque un déplacement notable des vagues polarographiques et, par voie de conséquence, du potentiel de demi-vague.

On souligne dans ce contexte que dès 1935, Heyrovsky et Ilkovic s'intéressèrent à la détermination, avec précision, de ce potentiel particulier où les concentrations en espèces oxydantes et réductrices sont égales au voisinage de l'électrode [1]. Il est connu que les complexes métalliques sont caractérisés par leur constante de stabilité. Aussi, plusieurs chercheurs ont-ils proposé des méthodes polarographiques pour le calcul de cette constante. Le pionnier dans ce domaine fût Lingane [2] qui a proposé une méthode utilisée pour les systèmes réversibles (rapides) à l'électrode, dans le cas où il y aurait formation d'un seul complexe. Puis vinrent Deford et Hume [3] qui ont proposé une méthode traitant le cas où il y a formation successive de complexes. Lenden [4] a ensuite développé cette dernière par l'utilisation d'une approche graphique qui reste toujours d'actualité.

Le survol de la littérature dans le domaine de la polarographie des complexes métalliques permet de constater que la détermination des constantes de stabilité peut être aussi basée sur les caractéristiques du ligand [5, 6] ou sur le déplacement du potentiel de demi-vague d'oxydation anodique du mercure [7]. La première technique est une approche modifiée de celle de Deford-Hume applicable dans le cas où le déplacement de la vague relative au ligand se ferait vers les potentiels positifs par rapport à celle de l'ion métallique. Ce déplacement est mesuré en fonction de la concentration de l'ion métallique ajouté (ici, on ajoute l'ion métallique au ligand en solution). La seconde technique similaire à celle appelée «ion-indicateur» ou «ion-pilote» proposée par Schwarzenbach [8, 9], est généralement utilisée pour les systèmes irréversibles. Elle est basée sur les déplacements des vagues d'oxydation de mercure suite à l'addition d'un excès de l'ion métallique étudié.

Crow [5, 10] a proposé également une technique analogue à cette dernière quoique l'approche pratique soit différente.

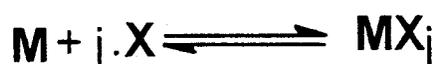
Pour traiter le cas où il y a présence simultanée de deux ligands qui forment des complexes du type MX_iY_j avec le même ion métallique, Schaap et Masters [11] ont proposé une méthode qui adopte le traitement de Deford-Hume cité ci-dessus. Cette méthode est

récemment prouvée par Rodriguez - Placeres et coll. [12]. Avant de clore ce paragraphe, notons que ces dernières années ont vu le développement de la polarographie des complexes du type métal-polyélectrolyte [13, 14].

Après ce rappel succinct sur l'évolution de la polarographie appliquée à l'étude des complexes métalliques, nous avons jugé utile de passer en revue les principales méthodes polarographiques destinées à cette fin.

I. 2. Méthodes polarographiques pour la détermination des constantes de stabilité

Lorsqu'un ligand X est ajouté à une solution contenant un ion métallique M, un ou plusieurs complexes MX_i ($i=1,2,\dots,n$) peuvent être formés. Dans ce qui suit, nous négligeons l'existence des complexes polynucléaires M_nX_i . L'équation traduisant la réaction de formation de ces complexes peut être écrite comme suit:



Le complexe formé MX_j est caractérisé par sa constante de stabilité β_{MX_j}

$$\beta_{\text{MX}_j} = \frac{\{\text{MX}_j\}}{\{\text{M}\}\{\text{X}\}^j} \quad (1.1)$$

La détermination des constantes de stabilité par polarographie est généralement basée soit sur la mesure du courant limite de diffusion, i_d , soit sur la position des vagues polarographiques.

I. 2. 1. Méthodes polarographiques basées sur les mesures de déplacement du potentiel de demi-vague

A. Cas des systèmes réversibles (rapides):

Dans le cas de ces systèmes, deux méthodes sont principalement utilisées: Celle de Lingane et celle de Deford-Hume.

➤ Méthode de Lingane

Cette méthode est employée pour la détermination de la constante de stabilité et du nombre de coordination des complexes métalliques. Nous allons étudier essentiellement le cas de la réduction polarographique avec formation de métaux amalgamés.

Considérons la réduction d'un ion complexe vers son état métallique (à l'état d'amalgame) à l'électrode à goutte de mercure (symbolisée par E.G.M).

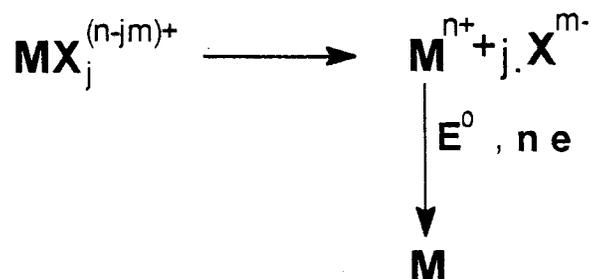
La réaction à l'électrode s'écrit :



où MX_j est le complexe métallique de charge $+(n-jm)$, les charges du ligand et du métal étant respectivement $(-m)$ et $(+n)$.

Pour des raisons de commodité, le processus global peut être décomposé en deux étapes:

- la première montre la dissociation du complexe en ion métallique et ligand tandis que la seconde est la réduction électrochimique de l'ion métallique aqueux :



Ainsi, à la surface de l'électrode, la formation de M(Hg) à partir des cations M^{n+} entraîne le déplacement des équilibres de complexation dans le sens de la dissociation, donc dans le sens de la libération du ligand X^{m-} . Les gradients de concentration, qui apparaissent ainsi en solution, provoquent des flux de diffusion de ces complexes vers l'électrode et des ligands à partir de cette dernière.

Si, par ailleurs, le processus de transfert de charge est beaucoup plus rapide que le phénomène de diffusion des ions vers / ou à partir de la surface de l'électrode, dont le potentiel par rapport à l'E.G.M, en tout point de la vague polarographique, est donné par :

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^0 \gamma_A}{C_M^0 \gamma_M} \quad (1. 2)$$

Où

C_A^0 et γ_A représentent respectivement la concentration de l'amalgame formé à la surface de l'E.G.M et son coefficient d'activité.

C_M^0 est la concentration de l'ion métallique M en solution et γ_M représente son coefficient d'activité, E^0 désigne le potentiel standard de l'amalgame (M-Hg).

Comme il a été déjà mentionné, la constante de stabilité thermodynamique β_{MX_j} du complexe MX_j est donnée par:

$$\beta_{MX_j} = \frac{\{MX_j\}}{\{M\}\{X\}^j} \quad (1.3)$$

où les termes entre accolades représentent les activités.

Les concentrations du complexe au sein de la solution et à la surface d'électrode sont données respectivement par les relations suivantes :

$$C_{MX_j} = \beta_{MX_j} \cdot \frac{C_M \{X\}^j \gamma_M}{\gamma_{MX_j}} \quad (1.4)$$

$$C_{MX_j}^0 = \beta_{MX_j} C_M^0 \frac{\{X\}^j \gamma_M}{\gamma_{MX_j}} \quad (1.5)$$

L'exposant ⁰ indique les valeurs à la surface de l'E.G.M.

Cette dernière équation est valable dans le cas où la présence du ligand serait très en excès par rapport à l'ion métallique et qui peut même rester constante en maintenant les coefficients d'activité égaux au sein de la solution et à la surface de l'E.G.M par ajout d'un gros excès d'électrolyte support. Dans ce cas, en substituant le produit $C_M^0 \cdot \gamma_M$ déduit à partir l'équation (1.5), dans l'équation (1.2),. Cette dernière devient:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MX_j} C_M^0 \gamma_A \{X\}^j}{\gamma_{MX_j} C_{MX_j}^0} \quad (1.6)$$

Si les ions complexés arrivent à l'électrode uniquement par un régime diffusionnel, le courant moyen en chaque point de la vague de réduction est donné par:

$$\bar{i} = K \cdot I_{MX_j} (C_{MX_j} - C_{MX_j}^0) \quad (1.7)$$

où K et I_{MX_j} sont respectivement la constante du capillaire (égale à $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$) et la constante du courant de diffusion (égale à $607 \cdot n \cdot D^{1/2}$) de l'espèce MX_j (voir annexe I).

n étant le nombre d'électrons mis en jeu et D le coefficient de diffusion du complexe formé.

Le courant limite de diffusion moyenne est donné par la relation suivante:

$$\bar{i}_d = K I_{MX_j} C_{MX_j} \quad (1.8)$$

Une relation, similaire à celle-ci, donne l'expression du courant limite moyen de diffusion du métal dans l'amalgame

$$\bar{i}_d = K I_d \cdot C_M^0 \quad (1.9)$$

I_d étant la constante du courant de diffusion de l'atome métallique dans l'amalgame

La combinaison des équations (1.6) et (1.9), conduit à:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j \gamma_A \bar{i}}{\gamma_{MX_j} C_{MX_j}^0 K I_A} \quad (1.10)$$

Celle des relations (1.7) et (1.8) donne:

$$K I_{MX_j} C_{MX_j}^0 = K I_{MX_j} C_{MX_j} - \bar{i} = i_d - \bar{i} \quad (1.11)$$

De cette dernière, découle l'équation:

$$C_{MX_j}^0 = \frac{i_d - \bar{i}}{K I_{MX_j}} \quad (1.12)$$

La substitution de cette nouvelle valeur de $C_{MX_j}^0$ dans l'équation (1.10) donne:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j K I_{MX_j} \gamma_A \bar{i}}{\gamma_{MX_j} (i_d - \bar{i}) K I_A} \quad (1.13)$$

Cette dernière peut être écrite sous la forme:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j \gamma_A I_{MX_j} \bar{i}}{\gamma_{MX_j} I_A (i_d - \bar{i})} \quad (1.14)$$

L'expression du potentiel de demi-vague de réduction de l'ion complexé $(E_{1/2})_c$ est obtenue

par une substitution de $\bar{i} = \frac{i_d}{2}$, dans la relation (1.13). Ainsi:

$$(E_{1/2})_c = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j \gamma_A I_{MX_j}}{\gamma_{MX_j} I_A} \quad (1.15)$$

De même, pour l'ion métallique seul, on a: $\beta_{MX_j} = 1$.

Le potentiel de demi-vague devient alors:

$$(E_{1/2})_S = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_A I_M}{\gamma_M I_A} \quad (1.16)$$

Finalement, le déplacement du potentiel du demi-vague $(\Delta E_{1/2})$, provoqué par la présence d'un excès du ligand X, est donné par:

$$(E_{1/2})_S - (E_{1/2})_C = \Delta E_{1/2} = \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j \gamma_M I_{MX_j}}{\gamma_{MX_j} I_M} \quad (1.17)$$

Dans le cas le plus simple, en supposant que les constantes de courant de diffusion du complexe, I_{MX_j} et de l'ion métallique seul, I_M , sont approximativement égales, les concentrations du ligand, [X], sont égales à la concentration analytique, C_X , et les coefficients d'activités sont tels que $\frac{\gamma_A \gamma_M}{\gamma_{MX_j}} = 1$, l'équation (1.16), proposée par Lingane, s'écrit sous sa

forme simplifiée comme suit:

$$\Delta E_{1,2} = \frac{2.303RT}{nF} \log \beta_{MX} C_x^j \quad (1.18)$$

Pour une température égale à 25°C, on obtient:

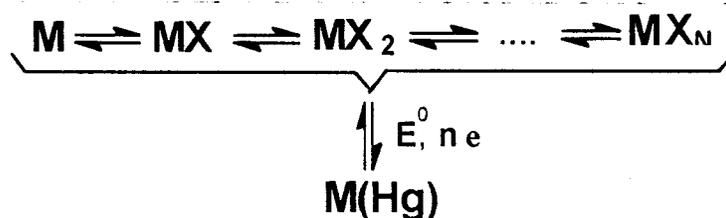
$$\Delta E_{1,2} = \frac{0.059}{n} \log \beta_{MX} + \frac{0.059}{n} j \log C_x \quad (1.19)$$

Généralement, en traçant le graphe $\Delta E_{1,2} = f(\log C_x)$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de déterminer respectivement la valeur de la constante de stabilité thermodynamique et le nombre de ligands du complexe formé.

Si, par contre, en traçant $\Delta E_{1,2} = f(\log C_x)$, on n'obtient pas une seule droite, mais un ensemble des droites avec différentes pentes, on peut conclure qu'il y a plusieurs complexes qui coexistent en solution. Les valeurs des pentes permettent de trouver le nombre de ligands pour chaque complexe formé mais le problème de la détermination des constantes de stabilité demeure posé. Ainsi, apparaît l'insuffisance de la méthode de Lingane. Dans ce cas, il faut faire appel à celle de Deford-Hume.

➤ Méthode de Deford-Hume pour la détermination des constantes de stabilité globales consécutives

En tenant compte des équilibres entre l'ion métallique et les complexes formés successivement, le processus de réduction s'écrit de la manière suivante :



La concentration de chaque complexe en solution, pour une concentration donnée du ligand, est fournie par des expressions similaires à celle citées précédemment (c'est-à-dire les équations (1.2 et 1.5)). La seule différence réside dans l'introduction de la sommation sur toutes les espèces (complexes) mononucléaires existants. Ainsi, l'équation (1.5) devient:

$$\sum_{j=1}^N C_{MX_j}^{*0} = C_M^* \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad (1.20)$$

où $j = 1, 2, 3, \dots, N$

L'équation (1. 6) peut être réécrite sous la forme généralisée:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln C_A^0 \gamma_A \frac{\sum_{j=1}^N \beta_{MX_j} \{X\}^j}{\sum_{j=1}^N C_{MX_j}^0 \gamma_{MX_j}} \quad (1. 21)$$

En termes de courants, les équations (1. 7) à (1. 9) restent valables, à excepté que, dans le présent cas, l'expression du courant total tient compte de la contribution de chaque espèce formée. En régime de diffusion, la vitesse totale est contrôlée par la vitesse de diffusion de toutes les particules. Ainsi,

$$\bar{i} = \sum_{j=1}^N i_{MX_j} = k \sum_{j=1}^N I_{MX_j} (C_{MX_j} - C_{MX_j}^0) \quad (1. 22)$$

où

$$\bar{i} = k I_C \sum_{j=1}^N (C_{MX_j} - C_{MX_j}^0)$$

I_C , représentant la valeur expérimentale moyenne de la constante du courant de diffusion pour le mélange des complexes, est donnée par:

$$I_C = \frac{\sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} I_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}}}{\sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}}} \quad (1. 23)$$

Ainsi, la relation (1. 14) se transforme en:

$$E = E_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}}{i_d - \bar{i}} \frac{I_C \gamma_A}{I_A} \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad (1. 24)$$

Le déplacement du potentiel de demi-vague s'exprime alors comme suit:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{I_C \gamma_M}{I_M} \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad (1. 25)$$

Dans le but de calculer les constantes de stabilité individuelles, il est commode de réarranger l'équation précédente comme suit:

$$\text{anti log} \left[\frac{4343nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_C} \right] = \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} [X]^j \gamma_X^j}{\gamma_{MX_j}} \quad (1. 26)$$

En posant:

$$F_0[X] = \text{anti log} \left[\frac{0.4343nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_C} \right] \quad (1. 27)$$

Il vient que:

$$F_0[X] = \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} [X]^j \gamma_X}{\gamma_{MX_j}} \quad (1.28)$$

Finalement, on aboutit à la formule proposée par Deford-Hume

$$F_0[X] = \beta_0 + \beta_1 \frac{\gamma_M \gamma_X}{\gamma_{MX}} [X] + \beta_2 \frac{\gamma_M \gamma_X^2}{\gamma_{MX_2}} [X]^2 + \dots + \beta_N \frac{\gamma_M \gamma_X^N}{\gamma_{MX_N}} [X]^N \quad (1.29)$$

β_0 est la constante de stabilité d'ordre zéro qui, par définition, est prise égale à l'unité. En manipulant cette formule, il est possible de calculer les N constantes de stabilité globale pour les N complexes existants en solution.

On voit que l'équation (1.29) lie $F_0[X]$ aux concentrations du ligand libre non complexé. Pour les systèmes de complexes stables, il est permis de supposer que les concentrations $[X]$ sont égales aux concentrations analytiques C_x . En opérant dans des conditions expérimentales telles que les concentrations de l'ion métallique et du ligand restent très faibles et la force ionique demeure constante par ajout d'un électrolyte support, les coefficients d'activités peuvent être pris égaux à l'unité. Ceci est d'autant plus vrai que les ligands utilisés sont neutres.

Cela nous permet de déterminer exactement les constantes de stabilité qui ne sont pas thermodynamiques puisqu'elles dépendent des conditions opératoires.

Dans ce cas, on peut écrire :

$$F_0[X] = \beta_0 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_N [X]^N \quad (1.30)$$

Pratiquement, on peut facilement déterminer le déplacement de $E_{1/2}$ ou la variation de courant limite qui dépend de la concentration de l'ion métallique et du ligand. On peut ainsi calculer $F_0[X]$ pour chaque valeur de $[X]$ et par suite, déterminer $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$.

La méthode graphique d'extrapolation envisagée par Lenden [4] est appliquée pour la détermination de ces derniers.

En effet, il est clair qu'à partir de l'équation (1.30), le graphe représentant la variation de $F_0[X]$ en fonction de C_x est une courbe ascendante. Cependant, lorsque C_x s'approche de zéro, le graphe a une tangente de valeur β_1 et l'ordonnée à l'origine donne 1. Une valeur préliminaire de β_1 est ainsi obtenue.

On définit encore une nouvelle fonction $F_1[X]$ comme suit:

$$F_1[X] = \frac{F_0[X] - 1}{[X]} = \beta_1 + \beta_2 [X] + \beta_3 [X]^2 + \dots + \beta_N [X]^{N-1} \quad (1.31)$$

Dans ce cas, la courbe représentant $F_1[X] = f(C_x)$ a une tangente limite β_2 , quand les valeurs de C_x tendent vers zéro. L'ordonnée à l'origine donne β_1 . Cette dernière valeur confirme celle de β_1 déjà trouvée et une valeur préliminaire de β_2 est obtenue.

On définit de nouveau une nouvelle fonction $F_2[X]$:

$$F_2[X] = \frac{F_1[X] - \beta_1}{[X]} = \beta_2 + \beta_3.[X] + \dots + \beta_N.[X]^{N-2} \quad (1.32)$$

On détermine, de la même manière que précédemment, β_2 et β_3 .

La procédure consiste à poursuivre le calcul de cette manière pour les N complexes existants en solution. Ainsi, pour le complexe MX_{N-1} , la fonction est donnée par:

$$F_{N-1}[X] = \frac{F_{N-2}[X] - \beta_{N-2}}{[X]} = \beta_{N-1} + \beta_N.[X] \quad (1.33)$$

Ici, la courbe représentative de la fonction $F_{N-1}[X] = f(C_x)$ est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donne respectivement β_N et β_{N-1} .

Finalement, pour le complexe MX_N , la fonction correspondante s'écrit sous la forme suivante :

$$F_N[X] = \frac{F_{N-1}[X] - \beta_{N-1}}{[X]} = \beta_N \quad (1.34)$$

Ainsi, une droite parallèle à l'axe de C_x est obtenue.

B. Cas des systèmes irréversibles (lents)

Les méthodes décrites précédemment sont toutes valables pour des réactions réversibles à l'électrode à goutte de mercure. Malheureusement, plusieurs systèmes ne possèdent pas cette propriété de réversibilité ; c'est pourquoi d'autres méthodes sont alors applicables. Avant de les exposer, il est peut être intéressant de signaler que, pratiquement, pour différencier entre un système réversible et celui irréversible, on trace, pour chacune des vagues polarographiques, la droite représentant la variation de:

$$E = f\left(\log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)\right) \quad (1.35)$$

Si la pente de cette dernière est un nombre entier de $\frac{RT}{nF}$, on dit que le système est réversible. Dans le cas contraire, on dit que le système est irréversible.

Celui-ci est caractérisé par le coefficient de transfert α qu'il est aisé de déterminer à partir de la valeur de la pente trouvée.

Généralement, les techniques, relatives aux systèmes irréversibles, sont un peu plus compliquées que celles citées précédemment. La plus simple est incontestablement la méthode modifiée de Lingane basée sur l'introduction du coefficient de transfert α (qui, en outre, doit rester quasiment constant lorsque la concentration du ligand varie).

Surabaya [6, 15], a été le premier à utiliser cette modification en se servant, d'ailleurs, ~~de la~~ de la formule proposée par Tammuski et Tanak [6, 16]:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \left[\text{Log} \beta_{MX_j} + j \text{Log} C_x \right] \quad (1.36)$$

Gomez-Nioto et coll. [6, 17] ont apporté une modification analogue à l'expression de Deford - Hume. A cet effet, ils ont employé un logiciel de calcul pour déterminer les valeurs de coefficient de transfert de charge α à partir des polarogrammes tracées à différentes concentrations du ligand. Cette méthode permet d'apporter les corrections nécessaires suite à la variation du coefficient de transfert au cours de l'expérience. D'autres chercheurs [6] ont utilisé des méthodes d'extrapolation qui sont destinées à estimer les potentiels de demi-vague réversible à partir des vagues quasi-réversibles. Une fois que les potentiels de demi-vague réversible $E_{1/2}$ sont connus, les constantes de stabilité peuvent être calculées en utilisant la formule de Lingane ou celle de Deford-Hume.

Concernant le cas où seul l'ion métallique est irréversible, les vagues deviennent alors réversibles en présence du ligand; ainsi Momoki et Ogawa [6, 18] ont proposé une technique, basée sur les idées de Lane et coll., [6, 19] appelée «l'approche des courbes ajustées».

I. 2.2 Méthodes polarographiques basées sur les mesures des changements du courant limite de diffusion

Lorsque la concentration du ligand varie, le coefficient de diffusion du réactif, D_0 , change souvent. Cela est dû principalement à la variation de la taille du complexe qui résulte du remplacement des molécules d'eau par celles du ligand. Etant donné que, dans la polarographie à courant direct, le courant limite est proportionnel à $D_0^{1/2}$, les mesures de ce courant sont utilisées dans le calcul des constantes de stabilité. De telles techniques ont été proposées par Kacena et Matousek [20] et Zabransky [21] et ont été discutées par Koryta [22]; ces procédures ne sont cependant valables que pour les systèmes où un seul complexe se forme.

Pour pallier cette insuffisance, Crow [23-24] proposa alors une méthode pour les systèmes où plusieurs complexes coexistent.

La méthode appelée «ion pilote» proposée par Schwarzenbach et coll. [5, 25] est analogue à l'approche de Ringbon-Erikson [5, 26] sauf que c'est le courant limite qui est mesuré, ici, au lieu du potentiel de demi-vague.

L'avantage principal de ces méthodes réside dans le fait qu'elles n'exigent pas la réversibilité des réactions électrochimiques, puisque, seul le courant limite de diffusion est mesuré. Cependant, elles demandent une très grande précision dans la mesure où la variation du courant limite est souvent faible.

Les principales méthodes utilisées sont passées en revue dans ce qui suit:

➤ Méthode de Crow

Appliqué pour les systèmes où les ligands sont neutres [5, 27], la variation du courant de diffusion, Δi_d , provoquée par l'augmentation de la concentration du ligand est reliée au nombre de ligands moyen, \bar{n} , par la formule:

$$\bar{n} = k \Delta i_d \quad (1.37)$$

Où k est une constante caractéristique du système ligand-métal.

Cette équation indique que la racine carrée des coefficients de diffusion des complexes individuels MX, \dots, MX_N varie linéairement avec le nombre de coordination, confirmant ainsi les observations expérimentales [28].

En traçant la courbe représentative de la fonction $\Delta i_d = f(\text{Log } [X])$ et, par suite, celle de la fonction $\bar{n} = f(\text{Log } [X])$, cette dernière, appelée pseudo-courbe de formation, permet la détermination des constantes de formation de complexes formés en faisant appel à la méthode de Lenden[4] ou celle de Deford-Hume.

Pour être explicite, les deux types de données [29] citées ci-dessus sont reliés à la fonction $F_0[X]$ utilisée par Lenden comme suit:

$$\frac{\partial \log F_0[X]}{\partial \log [X]} = \bar{n} = k \Delta i_d \quad (1.38)$$

Soit

$$\frac{\partial \log F_0[X]}{k \partial \log [X]} = \frac{\partial \log F_0'[X]}{\partial \log [X]} = \Delta i_d \quad (1.39)$$

«La pseudo-courbe de formation» peut être intégrée comme cela a été fait par Fareneous [29] en utilisant les données $F_0'[X]$. Il est aisé de tracer le graphe représentant la variation de la fonction $F_0'[X]$ avec $\log[X]$.

Pour ce faire, on choisit un domaine approprié des valeurs de $[X]$.

Le graphe obtenu présente une certaine linéarité dans la région où la coordination est maximale. Ainsi, la formule (1. 38) peut s'écrire:

$$\left(\frac{\partial \log F_0[X]}{\log[X]} \right)_{\max} = \bar{n}_{\max} = N \quad (1. 40a)$$

et

$$\left(\frac{\partial \log F_0[X]}{k \cdot \log[X]} \right)_{\max} = \frac{\bar{n}_{\max}}{k} = \left(\frac{\partial \log F_0[X]}{\log[X]} \right)_{\max} \quad (1. 40b)$$

Si \bar{n}_{\max} peut être déterminé, on peut facilement estimer la valeur de la constante k. La connaissance de k permet de prévoir approximativement celles des fonctions $F_0[X]$ pour chaque valeur de $[X]$ et une méthode graphique, similaire à celle de Lenden et coll., permettra de déduire les constantes de formation qui ne sont alors qu'approximatives. Cette méthode, bien que très approximative, permet au moins de vérifier, d'une façon non ambiguë, l'étendue du phénomène de complexation. Elle permet, en outre, une très bonne estimation préliminaire des valeurs de n pour chaque valeur voulue de la concentration du ligand, $[X]$. De telles valeurs sont indispensables pour une évaluation rigoureuse des coefficients de diffusion moyens [27].

Ces derniers s'expriment comme suit:

$$\bar{D} = \frac{\sum_{j=0}^N D_{MXj} \beta_{MXj} [X]^j}{\sum_{j=0}^N \beta_{MXj} [X]^j} \quad (1. 41a)$$

ou encore:

$$\bar{D} \left(1 + \sum_{j=1}^N D_{MXj} \beta_{MXj} [X]^j \right) = \sum_{j=0}^N D_{MXj} \beta_{MXj} [X]^j \quad (1. 41b)$$

Ainsi:

$$\bar{D} (1 + \beta_{MX} [X] + \dots + \beta_{MX_N} [X]^N) = D_M + \beta_{MX} D_{MX} [X] + \dots + \beta_{MX_N} D_{MX_N} [X]^N \quad (1. 42)$$

La relation (1. 41) peut être écrite sous la forme:

$$(D_M - \bar{D}) = (\bar{D} - D_{MX}) \beta_{MX} [X] + \dots + (\bar{D} - D_{MX_N}) \beta_{MX_N} [X]^N \quad (1. 43)$$

Il a été prouvé qu'il était possible d'utiliser la relation (1. 42) pour obtenir les valeurs de $\beta_{MX} \dots \beta_{MX_N}$ pour des systèmes de complexes dont les valeurs de $(\bar{D} - D_{MX}), \dots, (\bar{D} - D_{MX_N})$ peuvent être calculées. A partir de l'équation (41), on définit la fonction:

$$G_1 = \frac{\bar{D} - D_M}{[X]} = (\bar{D} - D_{MX}) \cdot \beta_{MX} + \dots + (\bar{D} - D_{MX_N}) \cdot \beta_{MX_N} \cdot [X]^{N-1} \quad (1.44)$$

La courbe représentant $\frac{\bar{D} - D_M}{[X]} = f(\bar{D} - D_{MX})$ pour chaque valeur de $[X]$, donne une droite ascendante et grâce à la condition aux limites, c'est à dire $(\bar{D} - D_{MX})_{[X]=0}$, on obtient la valeur désirée de β_{MX} .

Les variations d'une nouvelle fonction G_2 définie comme suit

$$G_2 = \frac{G_1 - (\bar{D} - D_{MX})\beta_{MX}}{[X]} = (\bar{D} - D_{MX_2}) \cdot \beta_{MX_2} + \dots + (\bar{D} - D_{MX_N}) \cdot \beta_{MX_N} \cdot [X]^{N-2} \quad (1.45)$$

sont représentées graphiquement en fonction de la cette fonction, $G_2 = f(\bar{D} - D_{MX})$, pour chaque valeur de $[X]$. La condition $(\bar{D} - D_{MX_2})_{[X]=0}$ permet de déterminer la valeur de β_{MX_2} .

La différence importante, entre cette méthode et celle de Deford-Hume, réside dans le fait que les calculs des valeurs des fonctions dérivées, comme par exemple le cas de G_2 , pour chaque valeur de $[X]$, une quantité variable de $(\bar{D} - D_{MX}) \beta_{MX}$ est retranchée de la valeur de G_1 avant de la diviser par la valeur de la concentration $[X]$ afin de minimiser les erreurs relatives.

La fonction finale obtenue s'exprime comme suit:

$$G_N = \frac{G_{N-1} - (\bar{D} - D_{MX_{N-1}})\beta_{MX_{N-1}}}{[X]} = \frac{\bar{D} - D_{MX_N}}{\beta_{MX_N}} \quad (1.46)$$

L'étude du système de Ni^{2+} -pyrazole par cette méthode a révélé de bons résultats [5, 27].

b. Méthode de Schwarzenbach

Cette méthode est applicable dans le cas où le complexe formé entre un ion métallique M et un ligand X est irréversiblement réductible à l'E.G.M [5, 8-9, 25]. Pour déterminer la constante de stabilité de ce complexe, K_{MX} , (on utilise la notation K au lieu de β_{MX} car, dans ce cas, on a un seul complexe 1:1 qui se forme), il est nécessaire, d'après cette méthode, d'ajouter un ion métallique N, appelé ion pilote ou ion indicateur, qui forme un complexe réversiblement réductible avec le même ligand X et ayant une constante de stabilité, K_{NX} , du même ordre de grandeur que K_{MX} .

Toutefois, pour appliquer cette méthode, il faut que le cation du métal N soit réversiblement réductible, vers des potentiels positifs par rapport au cation du métal M et que ce

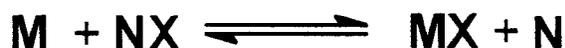
dernier soit indécélable en présence du complexe NX si le métal N et le ligand X coexistent en quantités équivalentes. Le protocole expérimental relatif à cette méthode nécessite trois étapes essentielles.

La première consiste à tracer le polarogramme relatif à la réduction de N seul, en présence de l'électrolyte support comme le montre la figure (1. 1a).

En second lieu, il faut ajouter le ligand X à une concentration équivalente. La vague polarographique de réduction du complexe formé est déplacée vers les potentiels négatifs (figure 1. 1b).

Enfin, une quantité connue d'ion métallique M est ajoutée à la solution contenant des quantités équivalentes de l'ion métallique N et du ligand X.

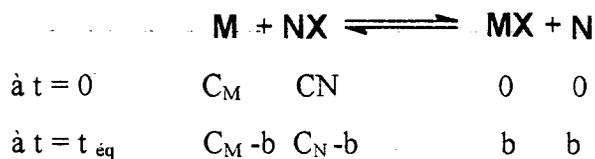
L'ajout de cet ion provoque une compétition entre les cations métalliques N et M. Ainsi, l'équilibre suivant s'établit:



Le polarogramme de la solution finale fait apparaître deux vagues (voir figure 1. 1c) ; la première vague est due à la réduction de l'ion métallique N ainsi libéré par addition de l'ion métallique M alors que la seconde résulte de la réduction du complexe NX.

Si tous les régimes sont diffusionnels, les hauteurs des vagues sont proportionnelles aux concentrations correspondantes. Explicitons davantage le principe de la méthode :

Soit l'équilibre:



En supposant que la concentration de l'ion métallique N libéré, à l'équilibre, soit égale à b et que le courant correspondant à sa réduction est i_b , d'une part, et que la stœchiométrie connue et de type 1:1, d'autre part la concentration du complexe MX formé est également égale à b . Par conséquent, la loi d'action de masse nous permet d'écrire la constante d'équilibre, K_E , sous la forme:

$$K_E = \frac{b^2}{(C_M - b)(C_N - b)} \quad (1. 47)$$

Les concentrations étant directement proportionnelles au courant limite de diffusion, d'après l'équation d'Ilkovic, on obtient:

$$i_b = k. b$$

Soit $b = \bar{K}. i_b$

Où $\bar{K} = \frac{1}{k}$ est la constante apparente d'Ilkovic.

Par ailleurs,

$$C_N = \bar{K} i_N.$$

Ainsi, l'équation (41) devient:

$$K_E = \frac{\bar{K}^2 i_b^2}{(\bar{K} i_M - \bar{K} i_b)(\bar{K} i_N - \bar{K} i_b)} \quad (1.48)$$

En multipliant et en divisant le deuxième membre de l'équation (1.42) par C_N , on obtient :

$$K_E = \frac{\bar{K} i_b^2 C_N}{(i_N - i_b)(C_M C_N - \bar{K} C_N i_b)} \quad (1.49)$$

En vertu de la relation et comme $C_N = \bar{K} i_N$, il vient que:

$$K_E = \frac{i_b^2 C_N}{(i_N - i_b)(C_M i_N - C_N i_b)} \quad (1.50)$$

et compte tenu de la K_E

$$K_E = \frac{K_{NX}}{K_{MX}} \quad (1.51)$$

Si la constante K_{NX} est connue, on peut déterminer aisément la valeur de la constante K_{MX} .

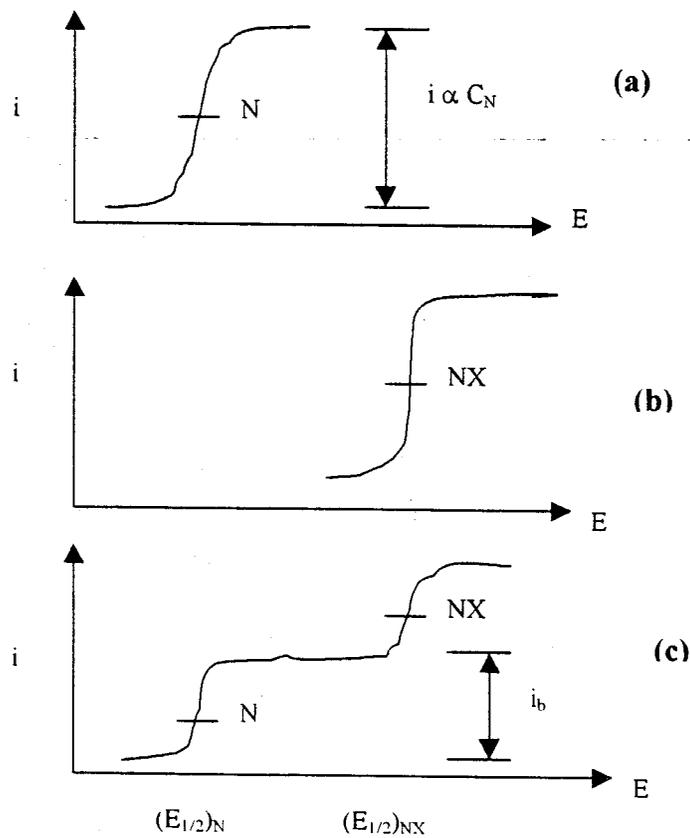


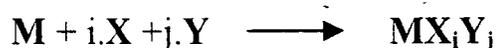
Figure 1. 1. Exemple montrant les trois étapes de Schwarzenbach

I. 4. Systèmes d'un mélange de ligands (la méthode de Schaap et Masters)

Cette méthode est basée sur celle de Deford-Hume déjà étudiée en détail précédemment. Elle a été amplément par Schaap et Masters [11]. Elle est ainsi connue sous les noms de ces derniers.

Elle est appliquée au cas où il y a compétition de complexation entre deux ligands avec un métal simultanément en même temps.

La réaction de complexation s'écrit alors :



où i et j sont les coefficients stœchiométriques.

La fonction d'ordre zéro de Deford-Hume est écrite dans ce cas sous la forme suivante:

$$F_{00}[X, Y] = \sum_0^N \beta_{MX_iY_j} [X]^i [Y]^j = \text{anti log} \left[\frac{0.4343nF}{RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_C} \right] \quad (1.52)$$

Pour avoir une résolution raisonnable de cette fonction, il faut maintenir la concentration de l'un des deux ligands constante et faire varier celle de l'autre ligand. On obtient ainsi deux équations :

La première équation, correspondant au cas où la concentration en Y est constante, s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{00}[X, Y] = & \{ \beta_{00} + \beta_{01}[Y] + \beta_{02}[Y]^2 + \beta_{03}[Y]^3 \} [X]^0 \\ & + \{ \beta_{10} + \beta_{11}[Y] + \beta_{12}[Y]^2 \} [X]^1 \\ & + \{ \beta_{20} + \beta_{21}[Y] \} [X]^2 \\ & + \{ \beta_{30} \} [X]^3 \end{aligned} \quad (1.53a)$$

La seconde donnée par:

$$\begin{aligned} F'_{00}[X, Y] = & \{ \beta_{00} + \beta_{101}[X] + \beta_{02}[X]^2 + \beta_{30}[X]^3 \} [Y]^0 \\ & + \{ \beta_{01} + \beta_{11}[X] + \beta_{21}[X]^2 \} [Y]^1 \\ & + \{ \beta_{02} + \beta_{12}[X] \} [Y]^2 \\ & + \{ \beta_{03} \} [Y]^3 \end{aligned} \quad (1.53b)$$

décrit le cas où la concentration de X est constante.

Les quantités des β_{ij} sont les constantes de stabilité des complexes à un seul ligand ou à deux ligands.

Pour raisons de simplicité, les équations précédentes peuvent être écrites comme suit:

$$F_{00}[X, Y] = A + B[X] + C[X]^2 + D[X]^3 \quad (1.54a)$$

et

$$F'_{00}[X, Y] = A' + B'[Y] + C'[Y]^2 + D'[Y]^3 \quad (1.54b)$$

Ainsi, pour une valeur donnée de $[Y]$, les coefficients A, B, C et D sont constants. Et pour une valeur donnée de $[X]$, ce sont les coefficients A', B', C' et D' qui sont constants. La détermination de ces constantes passe par l'application de la méthode graphique de Lenden déjà vue (pour de plus amples détails, se rapporter aux articles de Ramo et coll. [29-30] ou celui de Schaap et Masters [11]).

I.5 Difficultés dans la détermination des constants de stabilité par polarographie

Comme il a été cité précédemment pour un système labile avec une réduction réversible à l'électrode, la résolution du problème est simple, mais dès que le système devient quasi-réversible ou irréversible, l'étude de ce dernier devient plus difficile car les simplifications (les suppositions) proposées ne sont pas toujours justifiées.

Parmi les phénomènes qui compliquent la détermination des constantes de stabilité, l'adsorption et les maximums polarographiques sont incontestablement les plus importants.

a. Influence du phénomène d'adsorption

En général, l'adsorption provoque des modifications dans la forme des polarogrammes [1], souvent avec un dédoublement des vagues polarographiques tandis que les courbes $i = f(t)$ présentent des maxima influencés par le potentiel appliqué, d'une part, et la concentration de l'espèce adsorbée, d'autre part.

Les études consacrées au phénomène d'adsorption sont très nombreuses. Ces études utilisent souvent la polarographie classique qui est une méthode fidèle et très adaptée pour l'interprétation des courants observés dus à ce phénomène.

Les premiers travaux sur le phénomène d'adsorption ont été faits par Bridicka [32]. Puis vinrent d'autres travaux, parmi lesquels, on cite ceux de Laviron [33], Koryta et coll. [34] relatifs à l'étude de l'adsorption des formes oxydées et /ou réduites sur l'E.G.M.

Les travaux de Reilly-Stumm [1], de Bauer et de Herman-Elving [5] sont consacrés à l'étude de l'adsorption d'une substance non électroactive et des phénomènes d'auto-inhibition.

b. Influence des maxima polarographiques

L'apparition des maxima polarographiques conduit à des courants plus élevés que ceux attendus en certains points des polarogrammes.

Ces maxima sont en général dus à des mouvements anormaux de la solution au voisinage immédiat de l'électrode, entraînant des variations brutales du flux de l'espèce électroactive,

et, par conséquent, celle de la réponse du courant.

Généralement, il y a trois types des maxima :

Maxima de première espèce :

Ils sont caractérisés par une croissance quasi linéaire du courant dès le pied de la vague polarographique jusqu'à un certain potentiel, à partir duquel ils disparaissent brutalement. La présence d'espèces tensioactives permet d'atténuer ou de supprimer les maxima de ce type.

Maxima de deuxième espèce :

Les maxima de deuxième espèce apparaissent comme une déformation arrondie du plateau de la vague. Il se produit en général en solution électrolytique concentrée (1M) et en présence un grand débit de mercure ($2 \cdot 10^{-3}$ g/s)

Maxima de troisième espèce :

Ces derniers diffèrent des deux précédents par le fait qu'il ne se produisent qu'en présence d'une substance tensioactive adsorbée sur l'électrode, mais cependant non électroactive. En l'absence d'agent tensioactif, le polarogramme est normal mais, dès que la concentration est de l'ordre de 10^{-5} M, un effet se fait sentir par un léger accroissement dans la réponse du courant.

L'augmentation de la concentration en agent tensioactif provoque une profonde déformation du polarogramme, avec l'apparition de deux pics dont ni la position ni l'amplitude ne sont constantes sur l'échelle des potentiels.

Pour éliminer les maxima polarographiques cités précédemment, on utilise des agents telle la gélatine qui a été la première à être proposée ; notons que, à cet effet le Titrons X100 est fréquemment utilisé.

I. 6 Précision dans la détermination polarographiques des constantes de stabilité

Les constantes de stabilité ne peuvent être déterminées avec précision que si les mesures des potentiels de demi-vague et/ou le courant de diffusion, pour les systèmes étudiés, sont effectuées avec une grande précision [5 - 6].

L'exigence d'avoir des mesures justes et précises est importante dans le cas où le déplacement du potentiel de demi-vague (ou du courant de diffusion) est petit. La détermination des déplacements de moins de 0.5 mv, voire de 0.1 mv, est normalement désirable. Ceci pose malheureusement des difficultés sur le plan pratique, surtout pour les systèmes irréversibles. Cependant, les méthodes polarographiques peuvent être utilisées pour détecter les métaux à l'état de traces.

Pour obtenir une grande précision dans les valeurs du potentiel de demi-vague et du courant de diffusion, il y a nécessité de prendre en considération plusieurs facteurs ; parmi ces derniers, nous citons notamment :

- ✓ La température qu'il faut maintenir constante, puisque le changement de température d'un degré provoque un changement du coefficient de diffusion de 1 à 2 % (et, par suite, celui du courant de diffusion i_d de 1 à 1.4 %, puisque i_d est proportionnel au coefficient de diffusion D) ainsi que des déplacements des potentiels de demi-vague de l'ordre de 0.7mv. Un contrôle adéquat de la température de 0.1°C s'avère raisonnable.
- ✓ De plus, le manque de précision suffisante peut être dû au bruit électronique, à l'instabilité du potentiel d'électrode de référence, aux changements des potentiels de jonction liquide, aux coefficients d'activité ou à la valeur de la résistance incorporée.
- ✓ Notons, enfin, que l'électrolyte support peut provoquer des difficultés dans l'étude de complexation par polarographie. Pour remédier à cela, il faut choisir un électrolyte support qui ne forme pas de complexes avec le métal étudié.

I. 7. Importance de l'excès en ligand

Généralement, dans l'étude des complexes par polarographie, le travail est effectué en présence d'un gros excès en ligand de telle façon que $[X]^0 \approx [X]$; en d'autre terme, la concentration du ligand doit être la même au sein de la solution et à la surface de l'électrode. Si cette condition n'est pas respectée, la détermination du potentiel de demi-vague devient inexacte. Koryta [35] a montré qu'il est assez simple et important de calculer la nécessité d'un excès de ligand qui est exigé pour des cas particuliers. L'équation de la vague de réduction des ions complexes, donnée par Lingane [2] est écrite sous la forme :

$$(E_{1/2})_c = (E_{1/2})_s - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{MXj}}{D_M} - \frac{RT}{nF} \ln \beta_{MXj} [X] \quad (1.55)$$

Seul le ligand libéré à l'électrode durant le processus électrochimique, ne diffuse de la surface de cette dernière vers le sein de la solution que si l'équation suivante est vérifiée :

$$D_x^{1/2} \{ [X]^p - [X] \} = j D_{MXj}^{1/2} \{ [MXj] - [MXj]^p \} \quad (1.56)$$

où D_x est le coefficient de diffusion du ligand. Par conséquent, la variation relative $\Delta[X]$ de la concentration du ligand à la surface de l'électrode augmente, et peut être exprimée sous la forme:

$$\Delta[X] = \frac{[X]^0 - [X]}{[X]} = j \left(\frac{D_{MXj}}{D_M} \right)^{1/2} \frac{[MXj] - [MXj]^0}{[X]} \quad (1.57)$$

Ainsi, le changement dans le potentiel de demi-vague ($\Delta E_{1/2}$) qui en résulte est:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln(1 + \Delta[X])^j \approx \frac{RT}{nF} j \Delta[X] \quad (1.58)$$

La substitution l'expression de $\Delta[X]$ dans cette équation donne :

$$\Delta E_{1/2} \approx \frac{RT}{nF} j^2 \left(\frac{D_{MXj}}{D_M} \right)^{1/2} \frac{[MXj] - [MXj]^0}{[X]} \quad (1.59)$$

Dans ce cas, la concentration à la surface d'électrode $[MX_j]^0$ devient exactement la moitié de celle du complexe au sein de la solution en appliquant un potentiel égal au potentiel de demi-vague. Ainsi,

$$\Delta E_{1/2} \approx \frac{RT}{2nF} j^2 \left(\frac{D_{MXj}}{D_M} \right)^{1/2} \frac{[MXj]}{[X]} = \frac{RT}{2nF} j^2 \left(\frac{D_{MXj}}{D_M} \right)^{1/2} \frac{1}{N} \quad (1.60)$$

où N représente l'excès en ligand exprimé par :

$$N = \frac{[M]}{[MX_j]} \quad (1.61)$$

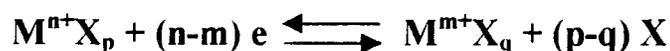
En utilisant l'équation (1.60), il est alors possible de déterminer l'excès nécessaire du ligand pour n'importe quelle précision désirée de $\Delta E_{1/2}$ et par conséquent pour des mesures de $(E_{1/2})_c$ qui sont utilisées dans les équations de Lingane et de Deford-Hume.

Si le ligand n'est pas en excès par rapport à l'ion métallique, la vague polarographique se découple en deux ou plusieurs parties.

I. 8. Dismutation ou antidismutation par effet de complexation

Les effets de complexation sur les transformations électrochimiques des éléments métalliques se traduisent parfois par l'apparition d'un changement d'état d'oxydation: un ion, ayant un état d'oxydation intermédiaire (amphotère), qui apparaît en milieu non complexant, peut disparaître en présence de ce dernier ; au contraire, un ion, à un état d'oxydation intermédiaire n'existant pas en milieu non complexant, de même qu'en présence de certains ligands, peut apparaître dans d'autres milieux car il est stabilisé par le réactif complexant (ceci correspond à une anti-dismutation de l'état d'oxydation amphotère).

Généralement, en polarographie, la réduction se fait d'un état de valence supérieur vers un état inférieur, et se présente comme suit :



Ici n et m sont les états de valence du métal M dans ses états oxydé et réduit ; p et q représentent les nombres de coordination correspondant aux deux états (M^{n+} , M^{m+}); le potentiel de système des ions libres, pour un cas réversible, est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[M^{m+}]^0}{[M^{n+}]^0} \quad (1.62)$$

Où $[M^{m+}]^0$ et $[M^{n+}]^0$ désignent les concentrations des deux états à la surface de l'électrode.

Les constantes de stabilité des deux complexes, existant en solution, sont exprimées en fonction des concentrations des deux états à la surface de l'électrode:

$$\beta_{MX_p} = \frac{[MX_p]^0}{[M^{n+}][X]^p} \quad (1.63a)$$

et

$$\beta_{MX_q} = \frac{[MX_q]^0}{[M^{m+}][X]^q} \quad (1.64b)$$

En substituant les quantités $[M^{m+}]^0$ et $[M^{n+}]^0$, déduites à partir de ces deux relations, dans l'équation (1.62), on obtient:

$$E = E^0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{[MX_q]^0}{[MX_p]^0} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{\beta_{MX_p}}{\beta_{MX_q}} - (p-q) \frac{RT}{(n-m)F} \ln [X] \quad (1.65)$$

Si les formes oxydée et réduite sont présentes en solution, le courant i en tout point de la vague composante anodique ou cathodique est exprimé par:

$$i = \overline{K_{ox}} \left\{ [M^{n+} X_p] - [M^{n+} X_p]^0 \right\} \quad (1.66a)$$

Pour la diffusion de la forme oxydée vers la surface d'électrode, $\overline{K_{ox}}$ étant la constante d'Ilkovic, le courant i correspond à cette forme.

$$i = \overline{K_{red}} \left\{ [M^{m+} X_q]^0 - [M^{m+} X_q] \right\} \quad (1.66b)$$

Pour la diffusion de la forme réduite vers la surface d'électrode avec $\overline{K_{red}}$ étant la constante d'Ilkovic correspond à cette forme.

De plus, les courants de diffusion anodique et cathodique, prennent la forme:

$$(i_d)_{ox} = \overline{K_{ox}} \cdot [M^{n+} X_p] \quad (1.67a)$$

et

$$(i_d)_{red} = \overline{K_{red}} \cdot [M^{m+} X_q] \quad (1.67b)$$

Le courant en tout point de la vague polarographique s'écrit alors :

$$i = (i_d)_{ox} - \bar{K}_{ox} \cdot [M^{n+} X_p]^o \quad (1.68a)$$

et

$$i = (i_d)_{red} + \bar{K}_{red} \cdot [M^{n+} X_q]^o \quad (1.68b)$$

En substituant ces deux dernières équations dans l'équation (1.65), on obtient:

$$E = E^0 - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{i - (i_d)_{red}}{(i_d)_{ox} - i} \left(\frac{D_{MXp}}{D_{MXq}} \right)^{1/2} - \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{\beta_{MXp}}{\beta_{MXq}} - (p-q) \frac{RT}{(n-m)F} \ln[X] \quad (1.69)$$

Si les formes oxydée et réduite diffèrent par un seul électron seulement et les coefficients de diffusion des complexes MX_p et MX_q sont très proches, alors $D_{MXp} \approx D_{MXq}$.

Ainsi la dernière équation devient :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_d - i} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{MXp}}{\beta_{MXq}} - (p-q) \frac{RT}{F} \ln[X] \quad (1.70)$$

Pour une valeur de $i = \frac{i}{2}$, l'équation précédente devient :

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{MXp}}{\beta_{MXq}} - (p-q) \frac{RT}{F} \ln[X] \quad (1.71)$$

Le phénomène, qui vient d'être décrit, est généralement rencontré dans le cas des ions cuivriques en présence de quelques agent complexants comme l'ammoniac [37], la pyridine [38], les chlorures [39] et l'hématoxyline [40]. A titre d'exemple développons le cas de l'ammoniaque.

La première vague correspond à la réduction de $Cu^{2+} \longrightarrow Cu^+$ et le déplacement du potentiel de demi-vague relatif à celle-ci est donné par la formule suivante :

$$(\Delta E_{1/2})_1 = (E_{1/2})_{s,Cu^{2+}} - (E_{1/2})_{c,Cu^{2+}} = (p-q) \frac{RT}{F} \ln[X] - \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_{Cu^+}}{\beta_{Cu^{2+}}} \quad (1.72)$$

La deuxième vague correspond à la réduction $Cu^+ \longrightarrow Cu^0$ et le déplacement du potentiel de demi-vague correspondant s'écrit:

$$(\Delta E_{1/2})_2 = (E_{1/2})_{s,Cu^+} - (E_{1/2})_{c,Cu^+} = q \frac{RT}{F} \ln[X] - \frac{RT}{F} \ln \beta_{Cu^+} \quad (1.73)$$

Où $\beta_{Cu^{2+}}$ et β_{Cu^+} sont les constantes de stabilité globale des complexes cuivrique et cuivreux où prédomine chacun d'eux dans un domaine de concentration particulier tandis que les coefficients p et q représentent leurs nombres de coordination respectifs. En pratique, il n'y a pas de difficulté pour mesurer les potentiels de demi-vague de chaque complexe, mais il est impossible d'obtenir les valeurs de $E_{1/2}$ pour les ions Cu^{2+} et Cu^+ à l'état libre. Pour

pallier cela, Sachberg et Freyhold [5] ont assimilé $E_{1/2}$ à E^0 (le potentiel standard) dans le cas des systèmes réversibles.

Ainsi, en utilisant l'équation (1. 72) et en traçant $(\Delta E_{1/2})_1 = f(\ln[X])$, l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le rapport des constantes de stabilité et la pente donne la valeur $(p-q)$.

Par ailleurs, en se servant de l'équation (1. 74), et en traçant $(\Delta E_{1/2})_2 = f(\ln[X])$, l'ordonnée à l'origine donne la valeur de la constante β_{Cu} et la pente n'est autre que la valeur de q .

I. 9. Influence des conditions opératoires sur le comportement polarographique des complexes

Il est connu que la polarographie est une méthode expérimentale par excellence. De ce fait, elle est influencée par plusieurs paramètres tels la température, la nature du solvant, le pH et la force ionique, etc.

Les facteurs affectant le comportement polarographique des complexes a permis de les classer en deux grandes familles :

- ✓ La première catégorie de ces facteurs contrôle la nature des espèces réductibles en solution et prévoit le chemin ou le comportement électrochimique qui peuvent changer d'une condition à une autre. L'effet de solvant en est un exemple type.
- ✓ La deuxième catégorie regroupe les facteurs qu'il faut maintenir constants durant chaque manipulation, comme, par exemple, l'effet d'électrolyte support.

❖ *Effet de la température:*

Un grand nombre de travaux a montré que le potentiel de demi vague de réduction de plusieurs complexes, et ceux de leurs ions métalliques libres se déplacent vers des valeurs positives quand la température augmente.

Ce comportement indique que le degré de réversibilité à l'électrode est d'autant plus important et la réduction d'autant plus facile que la température est plus importante.[41]. De ce fait, la température est l'un des facteurs déterminants dans la distinction entre un processus irréversible présentant un coefficient de température assez grand et un processus réversible dont le coefficient est plus petit. Concernant l'influence de la température sur la capacité de complexation, il a été trouvé, conformément à ce que la théorie prévoyait, que la constante de stabilité est d'autant plus grande que la température est plus basse [40].

❖ *Effet d'électrolyte support :*

Plusieurs études ayant trait à l'influence de l'électrolyte support sur la position de la vague

[42] et, par la même occasion, sur la complexation ont été réalisées. Les premières sont celles de Laitinen et coll. [5] sur les systèmes Co-Amine. Ces chercheurs ont montré qu'une variation importante de la concentration de l'électrolyte support provoque une modification considérable dans la forme des vagues de réduction des complexes, accompagnée d'un déplacement notable dans le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$. L'utilisation des sels basiques, ayant une bonne habilité de coordination, donne des effets non négligeables sur la position des potentiels de demi-vague, d'une part, et sur la valeur des courants limites de diffusion, d'autre part.

Ces variations de i_d et $E_{1/2}$ sont dues à l'environnement engendré par les anions de l'électrolyte support sur l'ion métallique par le biais des effets: ion dipôle et attraction électrostatique.

La formation de telles espèces est expliquée par le concept de la formation de la paire ion électrons proposé par Bjerrum [5], et par Fuoss et Kraus [43] qui ont conclu qu'il y a remplacement des molécules de solvant par les anions de l'électrolyte support. D'autres travaux abondant dans le même sens, ont été l'œuvre de plusieurs chercheurs dont les plus importants sont ceux de Rodriguesz-placeres et coll. [44].

❖ *Effet du solvant:*

L'influence du solvant sur les vagues polarographiques relatives à la réduction des complexes a fait l'objet de plusieurs travaux.

Tur'yan et coll. [5, 45] ont mené une recherche poussée sur l'effet de solvant non-aqueux sur le comportement polarographique de plusieurs complexes. Ils ont utilisé à cet effet des mélanges eau et éthanol-eau à différentes proportions ainsi que l'alcool anhydre. Les résultats obtenus montrent que la variation de la constante diélectrique, due au changement du solvant, influe considérablement sur la stabilité des complexes. En général, la stabilité des complexes varie inversement avec la constante diélectrique du solvant. Nightiugale et Holzalaw [5, 46] ont confirmé les travaux de Tur'yan et coll. en utilisant d'autres solvants et d'autres complexes métalliques. Born [5, 47] est le premier à avoir proposé une relation qui lie le déplacement du potentiel de demi-vague à la constante diélectrique du solvant. Cette relation s'écrit:

$$\Delta G = \left(\frac{N.n^2.e^2}{2r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (1.74)$$

Où n , ϵ_i , e , r , N , représentent respectivement la charge de l'ion métallique, la constante diélectrique du solvant i , l'unité de charge, le rayon du cation métallique solvate, le nombre

d'Avogadro.

D'autre part, la variation d'enthalpie libre ΔG^0 est reliée directement au déplacement des vagues par la formule:

$$\Delta G^0 = -n.F.\Delta E_{1/2} \quad (1.75)$$

Ainsi, si on trace la courbe représentative des résultats théoriques rapportant de les variations de la fonction $\Delta E_{1/2}=f[\Delta(1/\epsilon)]$, la on obtient une droite passant par l'origine. Ce résultat est largement vérifié par plusieurs chercheurs [44].

D'autres travaux relatifs à l'effet du solvant ont été réalisés par Stokes - Einstien [5, 48]. Ils ont été les premiers à proposer une relation entre le coefficient de diffusion et la viscosité du milieu.

Cette relation s'écrit :

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\eta\pi r} \text{ ou } D\eta \approx \text{constant} \quad (1.76)$$

Où R, T, n et r désignent respectivement la constante des gaz parfaits, la température absolue, le nombre d'Avogadro, la viscosité du milieu et le rayon du cation métallique solvato.

Elle a été vérifiée pour le cas de la réduction de certains ions métalliques en milieux aqueux et non aqueux. Il a été prouvé, en outre, que cette relation demeure satisfaisante dans les limites des erreurs expérimentales [49].

Par ailleurs, Shinzizu et coll. [50] ont proposé une autre relation empirique qui lie le courant de diffusion i_d à la viscosité du milieu η_r

$$(i_d)_r = \eta_r (A\eta_r - B) \quad (1.77)$$

Où A, B et l'indice r indiquent respectivement l'effet d'interaction entre le cation métallique et la solvant sur la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive, l'effet de milieu du solvant sur la nature de la surface de l'électrode à goutte de mercure(EGM), le milieu désiré.

Ces chercheurs ont montré, que la courbe représentant $\frac{(i_d)_r}{\eta_r} = f(\eta_r)$ est une droite équation affine.

❖ *Effet du pH :*

La littérature montre que le pH du milieu [51-54] de la complexation a une influence notable sur la position des vagues polarographiques. Parmi les effets remarqués, nous citons :

- ✓ Lorsque la réduction peut faire intervenir plusieurs stades, le changement du pH peut éliminer certains d'entre eux qui n'apparaissent pas ainsi sur les polarogrammes.

- ✓ Certains systèmes, réversibles dans un domaine de pH donné, deviennent irréversibles ou quasi-réversibles dans un autre domaine de pH [56]. Le contraire est également vrai.
- ✓ Des types de complexes entièrement différents peuvent exister dans des domaines de pH différents [56]

Notons dans ce contexte que généralement l'étude de complexation par polarographie se fait en milieu acide, ou moyennement basique, car les pH franchement basiques créent des conditions thermodynamiques favorisant la formation des précipités qui sont généralement des hydroxydes du type $M(OH)_n$ [5, 57].

I. 10. Méthodes polarographiques appliquées à l'étude de complexation des métaux par des ligands macromoléculaires

I. 10. 1. Introduction

Comme il a été déjà souligné en introduction, les techniques polarographiques et voltamétriques ont été largement utilisées ces dernières années dans l'étude (caractérisation) des métaux dans l'environnement et particulièrement dans les eaux naturelles [58-59].

Un grand nombre de travaux relatifs à l'étude de la complexation et par conséquent la détermination des constantes de stabilité par polarographie des complexes formés entre différents métaux et plusieurs ligands macromoléculaires du types : acides nucléiques [60-62], acides fulviques et humiques [63-67], les protéines [68-72] et des polyélectrolytes synthétiques [73-74].

Dans ce cas, et contrairement au ligand simple (sous forme monomère), la variation du courant limite (de diffusion i_d ou de pic i_p) est plus utilisée que le déplacement du potentiel (de demi-vague $E_{1/2}$ ou de pic E_p) à cause des valeurs très basses des coefficients de diffusion D des ligands macromoléculaires et des complexes formés comparativement à celui de l'ion métallique libre. Lors de la complexation des métaux par des ligands simples, les méthodes de Lingane [2], de Deford Hume [3] et de Crow [5, 10], etc... sont souvent utilisées pour déterminer la constante de formation. Cependant, l'interprétation des résultats relatifs à la complexation des métaux par des ligands macromoléculaires est très compliquée. Des études visant à élucider ces phénomènes sont toujours en cours. A cause du large domaine de concentration de l'ion métallique à étudier par différentes techniques polarographiques (de 10^{-4} au 10^{-8} M), la détermination des constantes de stabilité, K , et l'étude de l'influence de plusieurs facteurs tels: le degré de neutralisation des polyélectrolytes, le pH, la force ionique

...etc. sont réalisées dans différentes conditions expérimentales. De plus, les études détaillées sur l'influence de l'adsorption [75-78] et sur la détermination de K ont été effectuées par plusieurs chercheurs. Dans le but d'étudier la réduction polarographique des ions métalliques dans les systèmes métal-macromolécule, un modèle a été formulé en tenant compte des différents phénomènes existants simultanément [78, 80].

Ce modèle peut incorporer au moins un système élémentaire de métal électro-actif et de complexe electro-inactif (ML 1:1), avec des coefficients de diffusion différents. Il considère, en outre, que les vitesses d'association (et ou dissociation) ont des valeurs finies et constantes, et qu'aussi bien le ligand que le complexe peuvent être adsorbés à la surface de l'électrode. Ce modèle peut être illustré au moyen de la figure suivante :

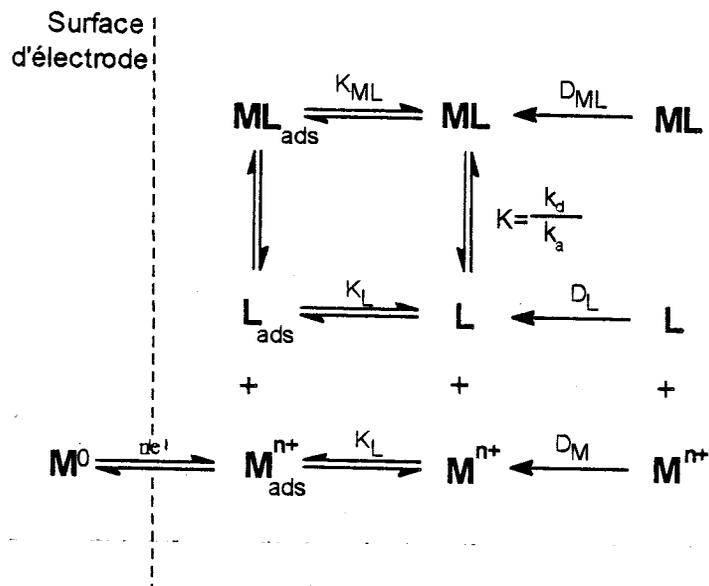


Fig 1. 4. Représentation schématique du modèle formulé

Où $K = \frac{k_d}{k_a}$ est la constante de formation du complexe ML.

k_a , k_d , K_{ML} , K_L , et D_i désignent respectivement les constantes de vitesse d'association / dissociation du complexe ML, la constante d'adsorption du complexe ML, la constante d'adsorption de ligand L et le coefficient de diffusion des espèces (avec $D_L \approx D_{ML} \ll D_M$).

La grande complexité inhérente à l'étude voltamétrique des systèmes macromolécule-métal met bien en évidence les difficultés rencontrées lors de la proposition ou du choix d'une procédure expérimentale globale.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons présenter deux méthodes d'étude de ces systèmes selon qu'il y ait absence ou présence du phénomène d'adsorption au niveau de l'électrode.

I. 10. 2. Complexation en l'absence d'adsorption à l'électrode:

Bases théoriques

Dans ce cas, le modèle précédent se simplifie et devient:

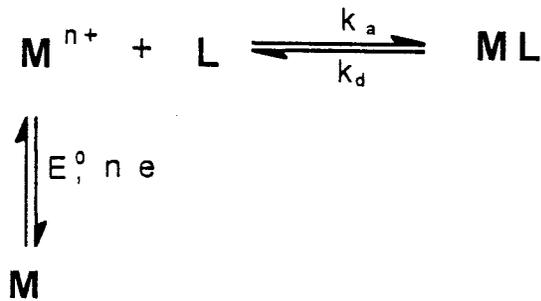


Fig 1. 5. Représentation schématique du modèle en absence d'adsorption

Les effets simultanés des vitesses finies d'association (et / ou de dissociation) et des différents coefficients de diffusion de métal seul M, du ligand L et du complexe formé ML ont été analysés [81-82]. Une des solutions rigoureuses a été décrite pour le courant limite [81].

Cependant, elle n'est valable que dans le cas d'une électrode plane stationnaire. Dans le cadre de ce mémoire, nous allons nous contenter de présenter que cette solution, bien qu'une étude très récente [83], a permis de résoudre le problème relatif à une électrode sphérique.

Tout d'abord, il faut noter que la condition d'un large excès du ligand et la labilité du système sont très importantes pour aboutir à des solutions analytiques exactes et qu'il est pratique de définir le courant normal comme suit:

$$\phi = \frac{I}{I_0} \quad (1. 78)$$

Ce dernier est relié à la constante de formation du complexe ($K = \frac{C_{ML}^*}{C_M^* C_L^*}$) par la relation

suivante [73, 84-85]:

$$\phi = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{1/2} = \frac{(1 + \varepsilon K C_L^*)^{1/2}}{(1 + K C_L^*)^{1/2}} \quad (1. 79)$$

Où :

$$\bar{D} = \frac{C_M^* D_M}{C_T^*} + \frac{C_{ML}^* D_{ML}}{C_T^*} \quad (1. 80)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_T^* = C_M^* + C_{ML}^* \end{array} \right. \quad (1. 81a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{D_{ML}}{D_M} \end{array} \right. \quad (1. 81b)$$

D_i et C_i^* sont respectivement les coefficients de diffusion et les concentrations des espèces i au sein de la solution.

\bar{D} est le coefficient de diffusion moyen du complexe ML

C_T^* désigne la concentration totale du métal en solution.

La valeur de C_L^* correspondante à la sensibilité de ϕ à la constante K peut être trouvée en

résolvant l'équation suivante $\frac{d\left(\frac{d\phi}{dK}\right)}{dC_L^*} = 0$, qui, pour les faibles valeurs de ε ($= \frac{D_{ML}}{D_M}$)

s'approche de la condition $K \cdot C_L^* \approx 1$. Ainsi, ϕ est très sensible à K pour $C_L^* \approx \frac{1}{K}$.

La figure 2a [79], montre que la première partie de la courbe $\phi = f(C_L^*)$ (dans le domaine des faibles basses valeurs de C_L^*) apparaît comme étant très sensible à la constante de stabilité K , bien que la condition d'un large excès de ligand n'est pas toujours remplie dans cette région.

La figure 2b [79] montre que, pour déterminer ε (c'est-à-dire le rapport $\frac{D_{ML}}{D_M}$), nous permettant à son tour de calculer le coefficient de diffusion du complexe D_{ML} (si D_M est connu), le domaine des valeurs élevés de C_L^* est préférable, car dans cette région on a $K C_L^* \gg 1$ et par conséquent ϕ tend vers $\varepsilon^{1/2}$.

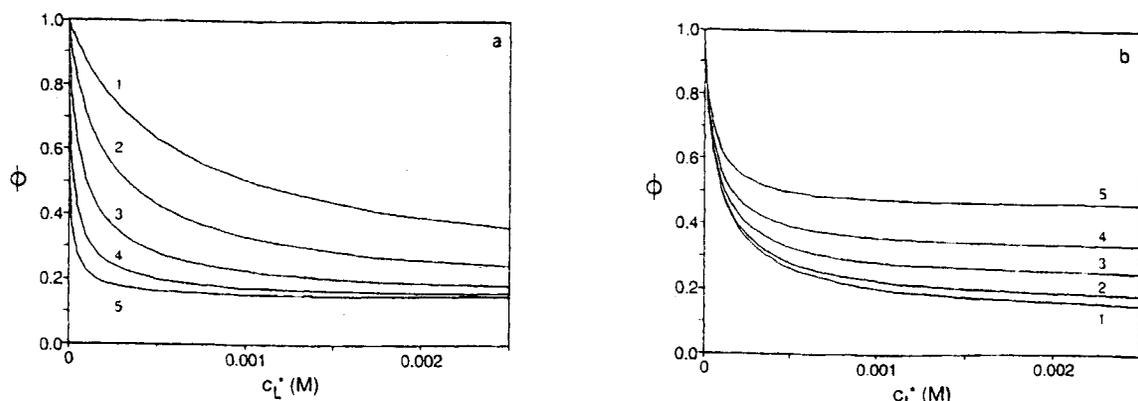


Figure 1. 6. (a) Effet de stabilité de complexe ML a ε fixe. (b) Effet du paramètre ε pour un constante K fixe. Les deux figures présente les courbes $\phi = f(C_L^*)$ calculer en utilisant l'équation (1.79). [Réf 79].

En plus, pour vérifier la validité des résultats obtenus, on fait une comparaison entre les valeurs de K trouvés en utilisant les mesures du courant limite (de diffusion ou de pic) et celles trouvés en utilisant des déplacements de potentiel (de demi-vague ou de pic). Ce dernier est relié à la constante K par la relation :

$$F_0 = \exp\left[\frac{-nF}{RT} \Delta E - \ln \phi\right] = 1 + KC_L^* \quad (1.82)$$

Cette relation est écrite sous la forme de la célèbre fonction de Lenden [4] d'ordre zéro (F_0). En principe, les deux équations (1.79) et (1.82) peuvent être appliquées dans les différentes techniques polarographiques [73, 85-86]: polarographie à courant direct (PCD), polarographie impulsionnelle normale (PIN), polarographie impulsionnelle inverse (PII) et polarographie impulsionnelle différentielle (PID).

En outre, l'analyse des équations (1.79) et (1.82) montre qu'en principe la procédure expérimentale la plus commode pour déterminer ε et K consiste à additionner successivement des parties aliquotes de ligand à la solution contenant l'ion métallique. Ainsi, une évolution de $\phi = f(C_L^*)$ et de $F_0 = f(C_L^*)$ est obtenue. Aussi, la comparaison des constantes de stabilité découlant des deux méthodes est-elle facilement réalisée.

Différents systèmes M-L à différents rapports métal/ligand, avec un excès de ligand, ont été étudiés par ces méthodes. La grande difficulté, dans la majorité des systèmes étudiés, est liée au phénomène d'adsorption à l'électrode de la macromolécule, et, par conséquent, à l'adsorption induite de l'ion métallique. Les polarogrammes obtenus par la PIN sont généralement caractérisés par une diminution du courant limite, d'une part, et une apparition d'un nouveau pic, d'autre part, qui diminue progressivement avec l'augmentation du temps de pulsation. De plus, le potentiel initial en PIN est une variable puissante qui influe énormément sur le phénomène d'adsorption. Cependant, les polarogrammes tirés en PID montre généralement des pics très larges que ceux prévus en l'absence d'adsorption provoquée par le réactif [89-92]. Il faut noter que l'absence des pics en PIN n'implique pas nécessairement l'absence du phénomène d'adsorption.

I.10. 3. Etude de la complexation en présence d'adsorption :

Dans plusieurs cas, l'expérience a prouvé l'existence de phénomènes d'adsorption du ligand et de celle induite de l'ion métallique lors de la formation du complexe. Ceci est généralement observé dans le cas des systèmes métal-macromolécule dans la phase adsorbée.

En conséquence, les approches à même de décrire ces phénomènes sont d'un grand intérêt. Ainsi, nous présentons, dans ce qui suit, les bases théoriques relatives à l'étude de l'adsorp-

tion, la technique utilisée étant la polarographie impulsionnelle normale (PIN).

Bases Théoriques :

Un modèle a été proposé pour interpréter la réduction, PIN, de l'ion métallique dans un système métal / polyélectrolyte labile, en présence d'un grand excès du ligand, avec adsorption du métal et du ligand simultanément [89, 93-94].

Signalons dans ce contexte que les isothermes d'adsorption du ligand et de complexe ont été supposées du type Langmuir. Dans le cas particulier où les paramètres d'adsorption sont indépendants du potentiel appliqué, l'expression du courant, d'après ce modèle, est comme suit:

$$I_{PIN} = nFA \left(\frac{\delta}{1+\delta} \right) \left\{ \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left[\frac{C_T^*}{\sqrt{t_d}} + \frac{C_T(0, t_0)}{\sqrt{t_p}} - \int_0^{t_0} \frac{C_T'(0, \tau)}{\sqrt{t_d - \tau}} d\tau \right] - \left(\frac{d\Gamma_{ML}}{dt} \right)_{t=t_d} \right\} \quad (1.83)$$

\bar{C} et C_T^* gardent la même signification que précédemment.

Γ_{ML} , t_d et t_p signifient respectivement la concentration du complexe adsorbé, le temps de chute de la goutte et le temps de pulsation.

$$t_0 = t_d - t_p$$

la notation prime(') signifie la première dérivée par rapport au temps t .

$C_T(0, t_0)$ étant la concentration totale du métal ($C_M + C_{ML}$) à la surface immédiate de l'électrode et au temps t_0 .

δ désignant une fonction de potentiel, est définie par la formule

$$\delta(t) = \sqrt{\frac{D_{M^0}}{D}} \frac{1}{1+K'} \exp \left\{ \frac{-nF}{RT} [(E(t) - E_0)] \right\} \quad (1.84)$$

La constante K' est prise égale à $K \cdot C_L^*$, ; D_{M^0} représente le coefficient de diffusion du métal amalgamé et E_0 le potentiel standard du couple M^{n+} / M .

L'équation (1.83) facilite la compression, en même temps elle permet de faire une bonne simulation des courbes caractéristiques, pour la PIN, relatives au phénomène d'adsorption induite. Ces courbes montrent des maxima au début des vagues suivis par des diminutions (épaulements) des courants limites.

Pour donner des explications claires à propos de la relation (1.84), il est nécessaire de d'ex-

pliciter les deux termes suivants : $\left(\frac{d\Gamma_{ML}}{dt} \right)_{t=t_d}$ et $\int_0^{t_0} \frac{C_T'(0, \tau)}{\sqrt{t_d - \tau}} d\tau$.

Par définition, on a

$$\frac{d\Gamma_{ML}}{dt} = D_T \left(\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{M_0} \left(\frac{\partial C_T(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.85)$$

En plus l'intégration de $d\Gamma_{ML}$ par rapport au temps t , donne :

$$\Gamma_{ML}(t) = \left(2\sqrt{\frac{D_T}{\pi}} \right) \left\{ C_T^* - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{[1 + \delta(\tau)] C_T(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau \right\} \quad (1.86)$$

De plus, le recouvrement des espèces i (ligand et complexe formé) est défini comme suit:

$$\theta_i(t) = \frac{\Gamma_i(t)}{\sqrt{\Gamma_m}} \quad (1.87)$$

$\Gamma_i(t)$ est la concentration de l'espèce i adsorbée sur la surface de l'électrode.

Γ_m représente la concentration maximale recouverte par chacune des espèces.

Les recouvrements de ligand et le complexe ML formé s'écrivent alors:

$$\theta_L(t) = \frac{K_L C_L^*}{1 + K_L C_L^* + K_{ML} C_{ML}(0, t)} \quad (1.88a)$$

$$\theta_{ML}(t) = \frac{K_{ML} C_{ML}(0, t)}{1 + K_L C_L^* + K_{ML} C_{ML}(0, t)} \quad (1.88b)$$

K_L et K_{ML} , représentant respectivement sont les coefficients d'adsorption des espèces L et ML sont supposés constants et indépendants du potentiel appliqué.

L'équation (1.88b) implique que $C_{ML}(0, t = 0^+) = 0$ à l'électrode car la surface de cette dernière est supposée nulle au temps $t = 0^+$, et l'étape limitante est la diffusion. Les conditions de labilité indiquent que $C_M(0, 0^+)$ et $C_T(0, 0^+)$ sont aussi égales zéro et coïncident avec la condition de réversibilité à $t=0^+$, en absence du produit au début de la goutte.

Etant donné que l'équation (1.86) dépend de $C_T(0, t)$, la relation, qui relie Γ_{ML} à $C_T(0, t)$, est écrite sous la forme suivante, en se servant de la condition $C_T = C_M + C_{ML}$ et les hypothèses d'équilibre constant pour les systèmes labile :

$$\theta_{ML} = \frac{\Gamma_{ML}(t)}{\Gamma_m} = \frac{\tilde{K}_{ML} C_{ML}(x=0, t)}{1 + K_L C_L^* + \tilde{K}_{ML} C_{ML}(x=0, t)} \quad (1.89)$$

où $\tilde{K}_{ML} = K_{ML} \frac{K'}{1 + K'}$ et $K' = K \cdot C_L^*$

Le couplage de l'équation (1.86) avec l'équation (1.89) par l'intégrale non linéaire de la fonction $C_T(0, t)$ qui peut être résolue en utilisant un procédé numérique [95-96]. En l'absence d'adsorption et pour les cas limites de $C_T(0, t)$ et en posant $\Gamma_{ML} = 0$ dans l'équation (1.87), on obtient

$$C_T(0,t) = \begin{cases} 0 & t = 0^+ \\ C_T^* & t > 0 \end{cases} \quad (1.90)$$

Cela nous permet de déterminer une valeur finie pour l'intégrale suivante:

$$\int_0^{t_0^-} \frac{C_T'(0,\tau)}{\sqrt{t_d - \tau}} d\tau = \frac{C_T^*}{\sqrt{t_d}} \quad (1.91)$$

En faisant usage des propriétés de la fonction Delta de Dirac qui prend la forme suivante:

$$\int_{t_1}^{t_2} f(t) \cdot \delta_D(t-t_0) dt \equiv \begin{cases} 0 & t_0 \notin [t_1, t_2] \\ f(t_0) & t_0 \in [t_1, t_2] \end{cases} \quad (1.92a)$$

Il s'ensuit que:

$$C_T'(t,0) = C_T^* \cdot \delta_D(0) \quad (1.92b)$$

Finalement, le courant PIN, exprimé par l'équation 1.83 simplifiée, s'écrit:

$$I_{PIN} = \frac{\delta}{1+\delta} \left\{ nFA \cdot \frac{C_T^* \sqrt{D_T}}{\sqrt{\pi \cdot t_p}} \right\} \quad (1.93)$$

Cette équation est similaire à celle obtenue par de Jong et Van Leeuren [82]. Comme sa été le cas pour la polarographie classique, pour le point $i = \frac{i_{lim}}{2}$ on a $\delta_{1/2} = \delta(E_{1/2}) = 1$.

En appliquant de cette propriété a la relation (1.84) et, après réarrangement, on retrouve la relation établie par Giilozzi et Cozzi [97]:

$$\frac{nF}{RT} \Delta E_{1/2} = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{D_T}{D_M} \right) - \ln(1+K') \quad (1.94)$$

Cette dernière équation est totalement similaire à celle de Deford et Hume [3].

I. 11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il y a plusieurs méthodes permettant de calculer les constantes de stabilité des complexes en solution ainsi que leur nombre de coordination.

La plus simple est celle de **Lingane** employée dans le cas d'un seul complexe réversiblement réductible à l'EGM. Dans le cas où il y a plusieurs complexes coexistants, on a recours à la méthode de **Deford et Hume**, en utilisant évidemment les déplacements des vagues polarographiques provoquées par l'addition successive du ligand

à l'ion métallique.

D'autres méthodes basées sur la variation du courant limite de diffusion sont utilisées pour les systèmes irréversibles connus sous le nom de **Crow** et **Schwarzenbach**.

Les travaux rapportés dans la littérature montre que le maintien de plusieurs paramètres expérimentaux constants est nécessaire pour ne pas perturber les résultats obtenus. Parmi ceux-ci, nous citons notamment la température, la force ionique, le pH, etc.

Des études récentes nous ont mené à prendre connaissance des grands axes de la théorie pour la détermination des constantes de stabilité entre ions métalliques et ligands macromoléculaires (polyélectrolytes), en présence et en l'absence du phénomène d'adsorption.



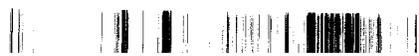
Références bibliographiques

- [1] Techniques de l'ingénieur 7-1988 (méthodes électrochimiques).
[2] J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, **29** (1941) 1.
[3] D. D. Deford et D. N. Hume, *J. Ame. Chem Soc.*, **73** (1951) 5321.
[4] I. Lenden, *Z. Phys. Chem*, **188 A** (1941) 160.
[5] D.R. Crow, *polarography of metal complexes*, Academic press, New York, 1969.
[6] L. Nyholm, *Thèse Doctorat, Université d'Uppsala*, (1989).
[7] E. Cassassas et M. Esteban, *J. Electroanal Chem.*, **194** (1985) 11.
[8] G. Schwarzenbach, R. Gut et G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37** (1954) 937.
[9] T. N. Rao, G. Anavanrudam, R. Norayan, *Electrochimica. Acta* **27**(1982)985.
[10] D. R. Crow, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1986) 2651.
[11] W. B. Schaap et D. L. Mc Masters, *J. Ame. Chem Soc.*, **83**(1961) 4699.
[12] J. C. Rodriguez-Placers, G. Ruiz-Cabrera, J. A. Sanchez et A. Arevolo, *J. Electroanal Chem.*, **194** (1985) 11.
[13] H. G. de Jong et H. P. Van Leeuwen, *J. Electroanal Chem.*, **234** (1985) 1.
[14] F. Mas, J. Puy, F. Sang et J. vigilli, *J. Electroanal Chem.*, **158** (1983) 217.
[15] R. S. Subramanya, in I. S. Langmuir (Eds), *Advences in polarography*, Vol **2**, Pergomon Press, New York, 1960.
[16] R. Tamamushu et N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japon*, **22**(1949) 227.
[17] M. A. Gomez-Nioto, M. D. Luque de Carto, M. Valcarcel et J. L. Cruz Soto, *Anal. Chim. Acta*.**156** (1984) 77.
[18] K. Momoki et H. Ogawa, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 1664.
[19] T. J. Lane, J. W. Trompson et J. A. Ryam, *J. Ame. Chem Soc.*, **81**(1959) 3569.
[20] V. Kacena et L. Matousek, *Coll. Czech. Chem Commun.*, **18** (1953) 294.
[21] F. Zabransky, *Coll. Czech. Chem Commun.*, **24**(1959)3075.
[22] J. Korytat, in P. Zuman et I.M. Kolthoff(Eds) *Progress in polarography*, Vol. **1**, Interscience, New York, 1962
[23] D. R. Crow, *Talanta*, **29**(1982)733.
[24] D. R. Crow, *Talanta*, **33**(1986)553.
[25] H. Achermann et G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35** (1952) 485.
[26] A. Rinbom et L. Eriksson, *Acta. Chem. Scand.*, **7** (1953) 1105
[27] D. R. Crow, *Electrochimica Acta*, **28** (1983) 1799.
[28] D. R. Crow, *Talanta*, **29**(1982) 739.
[29] S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand*, **4** (1950) 72.
[30] J. Ramo et D.C. Barrio, *J. Electroanal Chem.*, **196** (1985) 43.
[31] J. Ramo et D.C. Barrio, *Electrochimica Acta*, **31** (1986) 1959.
[32] R. Bridicka et K. Wiesner, *Coll. Czech. Chem Commun.*, **12** (1947) 313.
[33] E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 1798
[34] J. Koryta et S. Vavricka, *J. Electroanal Chem.*, **10** (1965) 451.
[35] J. Koryta, *Principes of polarography*, Academic press, New York, 1966.
[36] J. Koryta, *Z. Electrochem*, **61** (1957) 423.
[37] O. Sock, P. Lemoine et M. Gross, *Electrochimica Acta*, **26** (1982) 99
[38] R. Andreoli, L. Benedetti, G. B Grandi et G. Gavioli, *Electrochimica Acta*, **29**(1984) 345
[39] B. K. Puri et A. Kumar, *Electrochimica Acta*, **29**(1984) 274
[40] A.E El Askalany et A.M Abou El Magd, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**(1995)1791
[41] C. Nanyundiach et R. Narsyan, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 203.
[42] W. U. Malik, R.N. Goyal et P.N. Dua, *Electrochimica Acta*, **27** (1982) 25.

- [43] R.M. Fuss et C.A. Krauss, *J. Ame. Chem Soc.*, **55** (1933) 2387.
- [44] J. C. Rodriguez-Placers, M. Barrela, R. M. Fernandez et A. Arevalo, *J. Electroanal Chem.*, **69** (1984) 69.
- [45] Y.I. Tun'yan et I. N. Bondarenko, *Zh. Neorg. Khim*, **4** (1959) 1070
- [46] E. R. Nightingale et H.F. Holtzchan, *J. Ame. Chem Soc.*, **81** (1959) 3523.
- [47] A. Kuncaka, A Louati et M. Gross, *J. Chem. Soc. Faraday Dalton*, **89** (1993) 2651.
- [48] A. Eistein, *Ammln. Phys.*, **19** (1906) 371
- [49] J.M Atelo, F. Arce, F. Rey et A. Arela, *Bull. Soc. Chim. France*, (1980) 453
- [50] T. Shizizu, *Denki Kagala*, **45** (1977) 361, **47** (1979) 719, **48** (1980) 163, **48** (1980) 482.
- [51] Y. Masuda, T. Nakamoni et E. Sekido, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 427.
- [52] M. Hirohat, F. Kai et H. Hang, *J. Coord. Chem*, **30** (1993) 379
- [53] R. D. Honcock, I. Cubrouki, J. Boloyi et J. Mashishi, *J. Chem. Soc. Faraday Dalton*, (1993) 2895.
- [54] A.H. El Askalany, E. M. Mabrouk, E. A. Hesham et Y.A. Eleuady, *Polish. J. Chem.*, **69** (1995) 275
- [55] J. J. Lingane, *J. Ame. Chem Soc.*, **68** (1946) 2448.
- [56] E. T. Verdeir, , *Coll. Czech. Chem Commun.* , **11** (1939) 140
- [57] V. I. Keavravet et U. N. Statzyk, *Russian J. Electrochem.*, **30** (1994) 61.
- [58] T. M. Florence et G. E. Batley, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9** (1980) 219.
- [59] H. W. Nurnberg, *Anal. Chim. Acta*, **164** (1984) 1.
- [60] J. M. Séquaris et M. Esteban , *Electroanalysis*, **2** (1990) 35.
- [61] M. Bach et I. R. Miller, *Biopolymers*, **5** (1990) 35.
- [62] M. L. kaba, J. M. Séquaris, P. Valenta et H.W. Nurnberg, *Toxicol. Environ. Chem*, **10** (1985) 103.
- [63] F. L. Greter, J. Buffle et W. Haerdi, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 211.
- [64] A. Commoli, J. Buffle et W. Haerdi, *J. Electroanal. Chem.*, **110** (1980) 259.
- [65] J. Buffle, F. L. Greter, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 231.
- [66] J. Buffle, J. M. Vuilleumier et M. L. Trtaeers, *Sci. Tot. Environ*, **60** (1987) 79.
- [67] B. Raspor, H. W. Nurnberg, A Valenta et M. Branica, *Mar. Chem.*, **15** (1984) 231.
- [68] A. M. Nadal, C. Arino, M. Esteban et E. Casassas, *Electroanalysis*, **3** (1991) 309
- [69] S. S Stivala, P. A Libertyi, *Arch. Biophys.* **122** (1967) 40
- [70] K. Burger, G. Farsang, L. Laudaruji, B. Pekli et G. K. Nagy, *Bioelchem. Bioenerg.*, **2** (1975) 329
- [71] M. S. N. Rao et H. Lal , *J. Ame. Chem Soc.*, **80** (1958) 3222.
- [72] H. Berg, *Top. Bioelectrochem.* **1** (1976) 39.
- [73] M. Esteban et E. Casassas, H. G. de Jong, et H. P. Van Leeuwen, *Anal. Chim. Acta*, **229** (1990) 93.
- [74] M. Esteban, H. G. de Jong, et H. P. Van Leeuwen, *Int. J. Environ. Anal. Chem*, **38** (1990) 75.
- [75] J.M. Diaz-Cruz ,M. Esteban , M. A. G. T. Vander Hoop et H. P. Van Leeuwen, *Analytical Chim.*, **64** (1995) 1769
- [76] J. Galceran, D. Rene, J. Salvador, J. Puy, M. Esteban et F. Mas, *J. Electroanal. Chem.*, **375** (1994) 307.
- [77] J. Puy, J. Galceran, J. Salvador, J. Ceciliu, M. Diaz-Cruz , M. Esteban et F. Mas, *J. Electroanal. Chem.*, **374** (1994) 223.
- [78] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, F. Mas, H. P. Van Leeuwen, *J. Electroanal. Chem.*, **391** (1995) 29.
- [79] M. Esteban et J.M. Diaz-Cruz, *Analytica Chimica Acta*, **281** (1993) 271



- [80] F. Mas, J. Puy, J.M. Diaz-Cruz, M. Esteban et E. Casassas, *Analytica Chimica Acta*, **273** (1993) 297
- [82] H. G. de Jong, et H. P. Van Leeuwen, *J Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 1.
- [81] H. G. de Jong, H. P. Van Leeuwen et K. Holub, *J Electroanal. Chem.*, **234** (1987) 17.
- [83] J. Galceran, J. Salvador, J. Puy, F. Mas, M. D. Giménez et Esteban, *J. Electroanal. Chem.*, **442** (1998) 151.
- [84] H. P. Van Leeuwen, R. Clerven et J. Buffle, *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989) 255.
- [85] J.M. Diaz-Cruz, C. Arino, M. Esteban et E. Casassas, *Analytica Chimica Acta*, **273** (1993) 289
- [86] J.M. Diaz-Cruz, M. Esteban, C. Arino et E. Casassas, *Electroanalysis*, **3** (1991) 299.
- [87] J. L. Garces, F. Mas, J. Cecilia, J. Galceran, J. Salvador et J. Puy, *Analyst*, **121** (1996) 1855.
- [88] B. Concho, M. Argudo, C. Arino, M. Esteban, *Electroanalysis*, **8** (1996) 460.
- [89] J. Puy, F. Mas, J. M. Diaz-Cruz, M. Esteban et E. Casassas, *Analytica Chimica Acta*, **268** (1992) 261
- [90] M. Lovric, *J. Electroanal. Chem.*, **170** (1984) 143, **175** (1984) 33, **233** (1987) 271.
- [91] S. Komorsly-lovric et M. Lovric, *J. Electroanal. Chem.*, **190** (1985) 1.
- [92] F. Mas, J. Puy, F. Sang et J. Virgilli, *J. Electroanal. Chem.*, **183** (1985) 73.
- [93] F. Mas, J. Puy, M. Esteban et E. Casassas, *J. Electroanal. Chem.*, **328** (1992) 271.
- [94] J. Puy, F. Mas, M. Esteban et E. Casassas, *J. Electroanal. Chem.*, **326** (1992) 299.
- [95] F. Mas, J. Puy, F. Sang et J. Virgilli, *J. Electroanal. Chem.*, **158** (1983) 217.
- [96] J. Puy, F. Mas, F. Sang et J. Virgilli, *J. Electroanal. Chem.*, **183** (1985) 27.
- [97] R. Guilli et D. Cozzi, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 3027.



Deuxième Chapitre

VERIFICATION DU REGIME ET DE LA REVERSIBILITE DES SYSTEMES ETUDIES



II. 1 Introduction

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous proposons d'étudier par voie polarographique, la complexation des ions Bi (III), Sb (III) et Sn (II) par l'hématoxyline.

A cet effet, nous avons jugé nécessaire de commencer notre travail par une étude préliminaire qui consiste à :

- Déterminer la nature du régime en vérifiant s'il s'agit d'un régime de diffusion ou d'un transfert de charge.
- Vérifier la réversibilité des systèmes étudiés.
- Suivre la réduction du ligand seul à différents pH.

- Vérification du régime diffusionnel

Si le régime est diffusionnel, le courant limite de diffusion obéit à l'équation suivante (voir Annexe I) :

$$i_d = 627 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/2} \quad (2.1)$$

Où D , t , m , C , n et i_d représentent respectivement le coefficient de diffusion de la substance électroréductible (cm^2/s), le temps de chute de ^{la} goutte de mercure (en seconde), le débit de mercure (la vitesse d'écoulement en mg/s), la concentration de la substance réductible ($\text{millimol} \cdot \text{dm}^{-3}$), le nombre de Faraday nécessaire à la réduction d'une mole de substance réductible et le courant de diffusion (μA).

Cette équation est connue sous le nom d'Ilkovic [1]. Elle est donnée, ici, sous sa forme simplifiée. Elle se compose de deux parties essentielles:

La première partie est gouvernée par la solution étudiée (la concentration), tandis que la seconde est régie par les caractéristiques de l'électrode (temps de chute de goutte, débit de mercure). Si on maintient les facteurs d'électrode constants, par fixation du réservoir de mercure à une hauteur fixe, la relation précédente s'écrit:

$$i_d = k \cdot C \quad (2.2)$$

L'obtention d'une droite qui passe par l'origine prouve le régime diffusionnel de la réduction de la substance à étudier. Par ailleurs, la droite obtenue, peut être utilisée comme courbe d'étalonnage dans les conditions déterminées. D'autre part, si on maintient les facteurs de la solution constants, par fixation de la concentration de la substance réductible à une valeur donnée, l'équation d'Ilkovic s'écrira alors :

$$i_d = K' \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/2} \quad (2.3)$$

D'après Poiseuille [1, 2], la vitesse d'écoulement du mercure est proportionnelle à la hauteur du réservoir de mercure et le temps de chute de la goutte est inversement proportionnel à la hauteur du réservoir (h).

$$i_d = K' \cdot m^2 \cdot t^{1/6} = K' \cdot K_1 \cdot h^2 \cdot K_2 \frac{1}{h^{1/6}} \quad (2.4)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne:

$$\log i_d = \log K + \frac{1}{2} \log h \quad (2.5)$$

L'obtention d'une droite, d'équation ($\log i_d = f(\log h)$), qui ne passe pas par l'origine, et dont la pente est égale à 0.5 prouve que le régime du système étudié est diffusionnel.

- Vérification de la réversibilité des systèmes étudiés

la valeur du potentiel, en tout point de la vague polarographique, est donnée par la relation suivante [2, 3]:

$$E = E_{1/2} + \frac{2.303 RT}{n\alpha F} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (2.6)$$

α , T, R et F désignent respectivement le coefficient de transfert, la température du milieu, la constante des gaz parfaits et le Faraday = 96500 C.mol⁻¹.

Les tracés logarithmiques de $E = f\left(\log \frac{i_d - i}{i}\right)$ donnent des droites, dont l'ordonnée à l'origine permet de déterminer la valeur du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) et la pente, égale à $\frac{2.303RT}{n\alpha F}$ renseigne sur la réversibilité du système étudié.

Si la pente coïncide avec la valeur du rapport $\frac{2.303RT}{nF}$, on déduit que le système étudié est réversible puisque, dans ce cas, α est voisin de l'unité ($\alpha \geq 0.9$).

Dans le cas contraire, deux cas de figures peuvent avoir lieu:

- $\alpha \geq 0.3$ et les systèmes sont considérés comme étant totalement irréversibles.
- $0.3 \leq \alpha \leq 0.9$ et les systèmes sont considérés comme quasi-réversibles.

II. 2. Etude polarographique de la réduction de l'hématoxyline

L'hématoxyline est une substance naturelle de formule brute C₁₆H₁₄O₆, généralement contenue dans le bois bleu ou le bois de campêche, appelé: hématoxylon campechianum, qui, par oxydation à l'air, donne l'hémateine, principal colorant de ce bois [4].

L'hématoxyline est généralement employée pour teinter le coton, la laine, la soie, le cuir en violet sur mordant d'alumine et en noir sur mordant de fer. Elle est utilisée sous sa

forme d'extrait de campêche obtenue par concentration dans le vide ou par décantation aqueuse.

L'application de l'hématoxyline apparaît clairement dans la médecine et la microbiologie. L'hématoxyline, étant un colorant basique, possède alors une affinité pour les substances acides comme l'acide désoxyribonucléique (A.D.N.) et l'acide ribonucléique (A.R.N.) et donne une teinte bleu-violette aux noyaux, aux ribosomes et à la substance fondamentale du cartilage. Ces structures sont connues comme étant «basophiles».

Un autre colorant, en l'occurrence l'éosine, qui est un colorant acide présente une affinité pour les substances basiques, telles que les protéines. Il colore tout en rouge sauf l'A.D.N. et l'A.R.N. [5]. Une autre application de l'hématoxyline réside dans son utilisation dans la visualisation de l'aluminium sur la surface des racines des plantes et dans sa caractérisation histochimique dans les tissus des racines des plantes [6 - 11].

L'hématoxyline est utilisée également en chimie analytique soit comme agent complexant, soit comme indicateur métallochrome [12 - 13].

Notre travail est basé sur son utilisation comme agent complexant de quelques ions métalliques à savoir (Bi (III), Sb (III) et Sn(II)), afin de déterminer la constante de stabilité des complexes formés. Une étude complexométrique par l'EDTA des métaux Zn (II), Bi (III), Pb (II) et Cd (II) a été également entreprise en présence d'hématoxyline comme indicateur coloré.

Après ce bref aperçu sur les propriétés de l'hématoxyline, notons qu'en ce qui nous concerne, l'étude de la réduction de l'hématoxyline à différentes valeurs du pH, revêt une grande importance. En effet, celle-ci permet de prévoir les conditions optimales de pH à même d'éviter tout chevauchement entre les vagues polarographiques du complexe formé et du ligand libre (car la présence du ligand est toujours en excès par rapport à l'ion métallique étudié).

II. 3. Conditions expérimentales

II. 3 Préparations des solutions

✓ Solution de ligand

La solution d'hématoxyline de concentration 0.1 M est préparée par dissolution d'une masse appropriée dans le mélange eau bidistillée /éthanol (1:4). Signalons que l'hématoxyline utilisée nous a été fournie par la firme «Aldrich».

✓ Solutions des ions métalliques

Des solutions de concentrations 0.001 M (solution mère) de sels de métaux SnCl₂, SbCl₃,



$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont préparées par dissolution de quantités calculées de ces derniers dans un volume approprié d'eau bidistillée. L'ajout de quelques gouttes d'acide perchlorique (HClO_4) ou d'acide nitrique (HNO_3) concentré est nécessaire pour solubiliser ces sels.

✓ Electrolytes supports

Deux types d'électrolytes supports ont été utilisés dans l'étude polarographique des complexes métalliques, à savoir le nitrate de sodium, NaNO_3 (prolabo) et le perchlorate de sodium, NaClO_4 (Fluka). Ces électrolytes supports, très solubles dans l'eau bidistillée, sont ajoutés sous forme de cristaux aux solutions des ions métalliques déjà préparés de telle manière à obtenir une solution d'électrolyte support 0.6 M.

✓ Dégazage

Préalablement au tracé du polarogramme, la solution est dégazée pendant au moins 10 minutes par un courant d'azote (le débit de dégazage étant faible afin d'éliminer toute variation de concentration des solutions étudiées).

✓ Choix du pH

Comme il a été souligné au chapitre I, le choix du pH a un grand intérêt dans l'étude polarographique des complexes métalliques.

Toutes les manipulations ont été faites à $\text{pH} = 2$. Ce pH permet d'éviter la précipitation des sels des métaux ou la formation des hydroxydes $[\text{M}(\text{OH})_m]^{(n-m)-}$. Il permet en outre de pallier l'apparition simultanée de la vague de réduction des complexes formés et celle de l'hématoxyline dans le même domaine des potentiels.

Les mesures des pH ont été faites grâce à un pH-mètre numérique de type Tacussel PHN75, préalablement étalonné avec deux solutions tampons de $\text{pH} = 2$ et 4.

✓ Choix de la température

Pour mener notre étude nous avons choisi trois températures différentes, soit 25, 35 et 45°C , qui sont maintenues constantes au moyen d'un thermostat.

B. Cellule de mesure [figure 1. 1]

La cellule de mesure est en pyrex, d'une capacité d'environ 50cm^3 et comporte une double paroi pour la circulation d'un fluide thermostaté permettant de travailler à des températures constantes. La cellule, étant étanche, permet, grâce à un barbotage d'azote, de désoxygéner la solution électrolytique.

Le couvercle comporte cinq tubulures:

- ❖ Au centre, le porte - électrode de travail.
- ❖ L'arrivée de gaz (rodage conique) qui, par l'intermédiaire d'un robinet, peut permettre d'effectuer soit un barbotage soit seulement un léchage de la surface de la solution.

- ❖ Le barboteur permettant la sortie de l'azote.
- ❖ Le fil de connexion de la contre électrode.
- ❖ Le tube (rodage conique) assurant la liaison avec l'électrode de référence.

Electrode de travail :

L'électrode de travail est à goutte de mercure (E.G.M.) ; le capillaire dans lequel circule le mercure présente les caractéristiques suivantes :

Temps de chute de goutte $t_d = 3$ s.

Le débit d'écoulement du mercure $m = 3$ mg/s.

Correspond à une hauteur du réservoir de mercure, H, égale à 65 cm et à une solution NaClO_4 ou NaNO_3 0.6M, la température étant de 25°C et le potentiel 0V/ ESC.

L'électrode auxiliaire (ou contre électrode) est constituée par un fil de platine (électrode Tacussel de type Pt1)

Electrode de référence est réversible à calomel $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$, dont le potentiel dépend

de l'activité de l'anion Cl^- : $E^0 - \frac{2.3R}{F} \log[\text{Cl}^-]$

En cas d'utilisation d'une solution saturée en KCl, la valeur du potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène est 0.242 V.

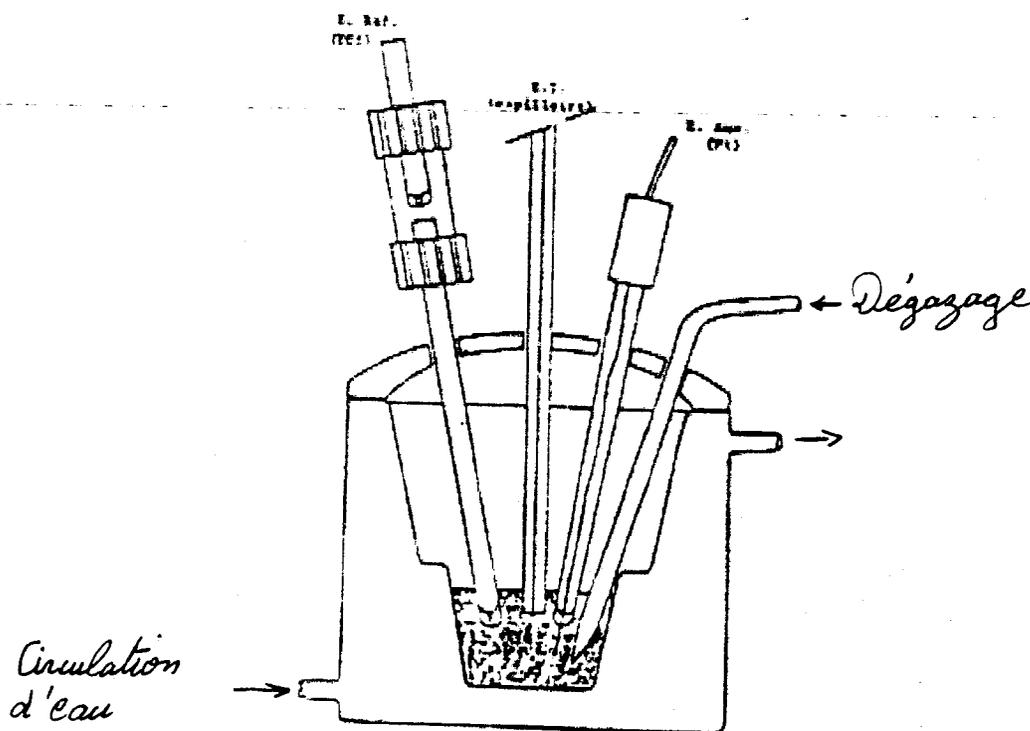


Figure 1.1 Schéma de la cellule utilisée en polarographie

C. Description du système de mercure [figure 2. 1]

Le système de mercure utilisé consiste en un montage conventionnel à trois électrodes. Il comprend :

- Une électrode de travail (ET), ici l'EGM, sur laquelle la réaction est étudiée.
- Une électrode de référence (ER), qui permet le contrôle du potentiel au niveau de l'électrode de travail. C'est une électrode au calomel saturée en KCl.
- Une contre électrode, un fil de platine, permet le passage du courant dans le circuit extérieur.

Dans le montage potentiostatique ou potentiodynamique, une différence de potentiel, dite tension de consigne, est imposée entre ER et ET par l'intermédiaire d'un potentiostat, tandis que le courant circule entre CE et ET. La tension de consigne est fournie par un générateur de signaux. En polarographie classique, on effectue un balayage linéaire du potentiel en fonction du temps. La vitesse de balayage est faible généralement. Les polarogrammes sont enregistrés directement sur un enregistreur de type Tacussel de type EPL1.

L'ER et ET étant séparées par l'électrolyte, il existe une chute de potentiel due à la résistance de la couche liquide. La chute ohmique résultante n'est importante que pour des grandes vitesses de balayage ou en milieu neutre.

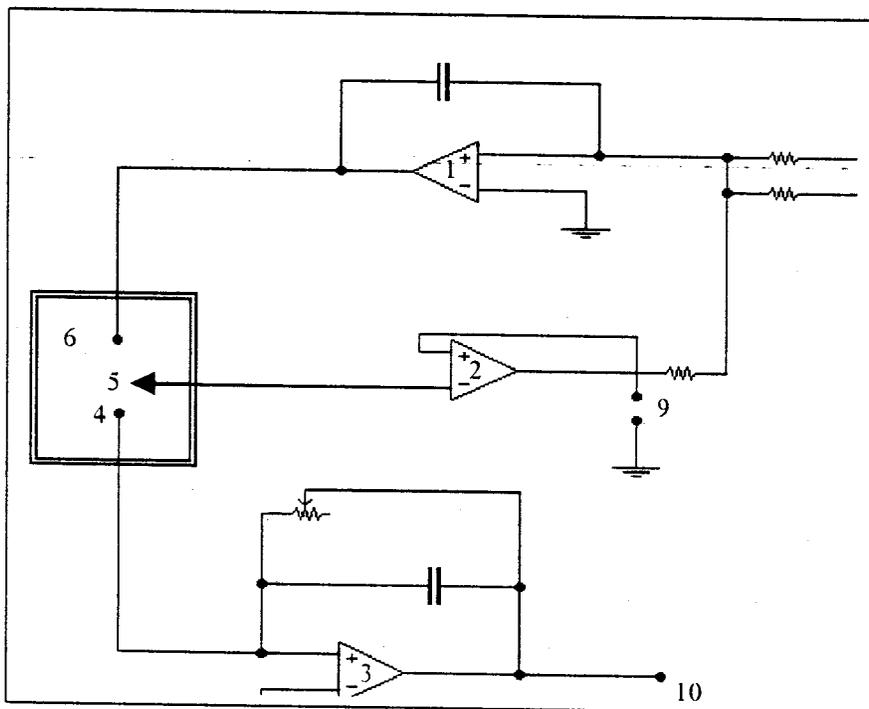


Figure 2. 2 Principe d'un potentiostat dans la configuration du montage à trois électrodes

1, 2, 3: Amplificateurs opérationnels

- 4: Electrode indicatrice
- 5: Electrode de référence
- 6: Electrode auxiliaire
- 7: Entrée de tension initiale
- 8: Entrée de balayage de tension
- 9 Sortie de mesure de la tension $E_{ind} - E_{ref}$
- 10 Sortie de mesure de courant

II. 4. Résultats

II. 4. 1 Vérification de la nature du régime

Les deux méthodes décrites précédemment ont été utilisées pour vérifier la nature des régimes des systèmes étudiés et ceci pour les deux électrolytes supports employés.

II. 4 1 a Résultats relatifs à l'électrolyte support NaClO_4

Le tableau (2. 1) représente la variation du courant limite de diffusion (i_d) en fonction de la hauteur de mercure (h), pour les systèmes étudiés. Les concentrations des ions Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+} sont respectivement 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M et $5 \cdot 10^{-4}$ M. La concentration de l'hématoxyline ajoutée est prise égale à 10^{-3} M, c'est-à-dire largement en excès par rapport aux ions libres. Le pH du milieu est égal à 2 et la température est maintenue à 25 °C.

	hauteur (h) [cm]	35	50	65	85
	log h	1.544	1.699	1.813	1.929
Log i_d	Bi^{3+}	0.699	0.771	0.832	0.875
	Sb^{3+}	0.176	0.243	0.290	0.342
	Sn^{2+}	0.079	0.161	0.230	0.279

Tableau 2. 1. Variation de $\log i_d$ en fonction de $\log h$ pour les trois métaux (Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+}) dans NaClO_4 (0.6 M)

La figure 2. 3. met en évidence l'évolution de $\log (i_d)$ en fonction de $\log (h)$ pour les trois systèmes. On remarque que les courbes obtenues sont des droites dont les pentes approximativement égales à 0.5, montrent que le régime est pleinement diffusionnel.

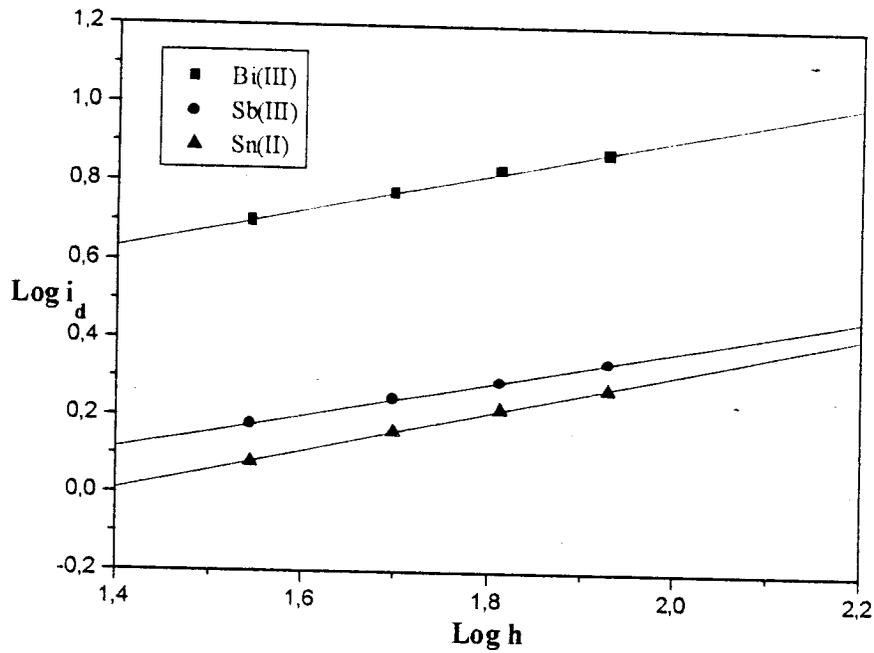


Figure 2. 3 : Variation de log i_d en fonction de log h dans NaClO_4 (0.6M), pour Bi(III), Sb(III) et Sn (II) à $t=25^\circ\text{C}$

II. 4 1 b Résultats relatifs à l'électrolyte support NaNO_3 :

Dans le nitrate de sodium 0.6 M, jouant le rôle d'électrolyte support, nous avons vérifié le régime du système en suivant l'évolution du courant de diffusion en fonction de la concentration des ions Bi^{3+} , Sn^{2+} et Sb^{3+} . A cet effet, nous avons opéré dans les mêmes conditions de températures et de pH que précédemment, la concentration de l'hématoxyline étant toujours prise égale à 10^{-3} M. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (2.2).

Concentration du métal (mol/dm^3). 10^3	Courant limite de diffusion: i_d (μA)		
	Bi^{3+}	Sb^{3+}	Sn^{2+}
0.01	0.046	/	/
0.05	0.178	0.260	0.060
0.1	0.422	0.380	0.120
0.2	0.880	0.670	0.230
0.4	1.850	1.360	0.480
0.6	2.660	2.040	0.700
0.8	3.750	2.710	0.900
1	/	3.500	1.060

Tableau 2. 2 Valeurs du courant de diffusion en fonction de concentration des métaux

La figure 2. 4. montre la variation du courant limite de diffusion, i_d , en fonction de la concentration des ions étudiés. On constate que les courbes représentatives de la fonction $i_d = f(C)$ pour les trois systèmes, étant des droites passant par l'origine, s'accordent bien avec l'équation d'Ilkovic. Ces résultats confirment que le régime, suivi par les réactions de réductions des différents ions étudiés en présence de l'hématoxyline, est diffusif.

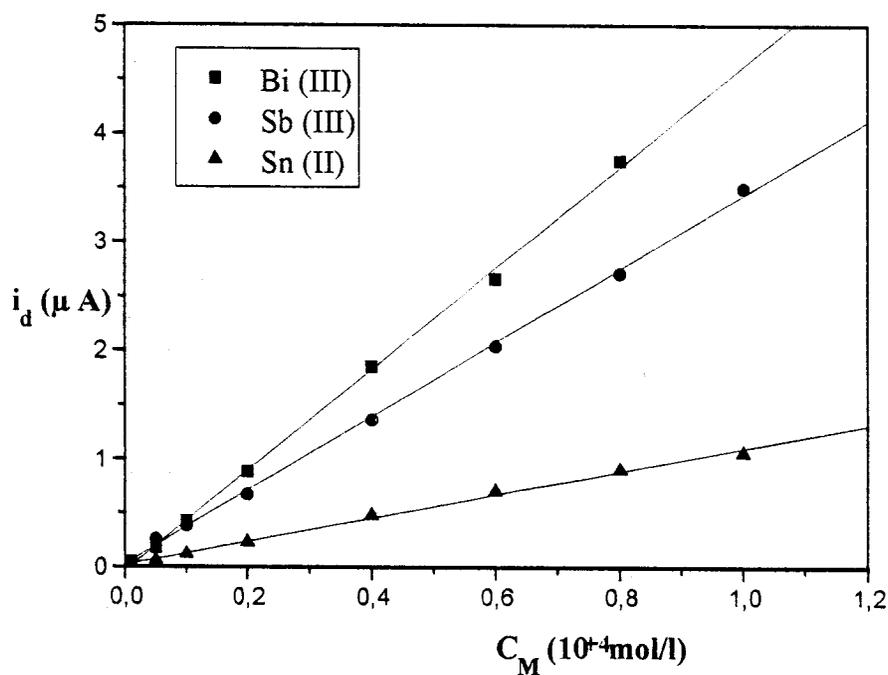


Figure 2. 4 Variation de i_d en fonction de la concentration des trois métaux (Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+}) dans $NaNO_3$ (0.6 M) et $t=25^\circ C$.

II. 4. 2. Etudes de la réversibilité des processus

L'analyse logarithmique des vagues relatives aux différents systèmes étudiés nous a permis de déterminer le degré de réversibilité des processus.

❖ Complexes $Bi(III)$ – hématoxyline

L'analyse des vagues de réduction de l'ion Bi^{3+} , 10^{-4} M, en présence de l'hématoxyline à différentes concentrations variant de 10^{-3} M à 10^{-2} M est représentée sur les figures (2.5a à 2.5c).

L'évolution de E en fonction de $\log \frac{i_d - i}{i}$, mise en évidence sur ces figures, a été déterminée dans le perchlorate de sodium 0.6 M utilisé comme électrolyte support et à différentes températures ($t = 25, 35$ et $45^\circ C$) ; le pH du milieu a été maintenu à une valeur voisine de 2.

On remarque sur ces figures que les droites $E = f\left(\log \frac{i_d - i}{i}\right)$ obtenues sont quasi-
parallèles aux trois températures utilisées.

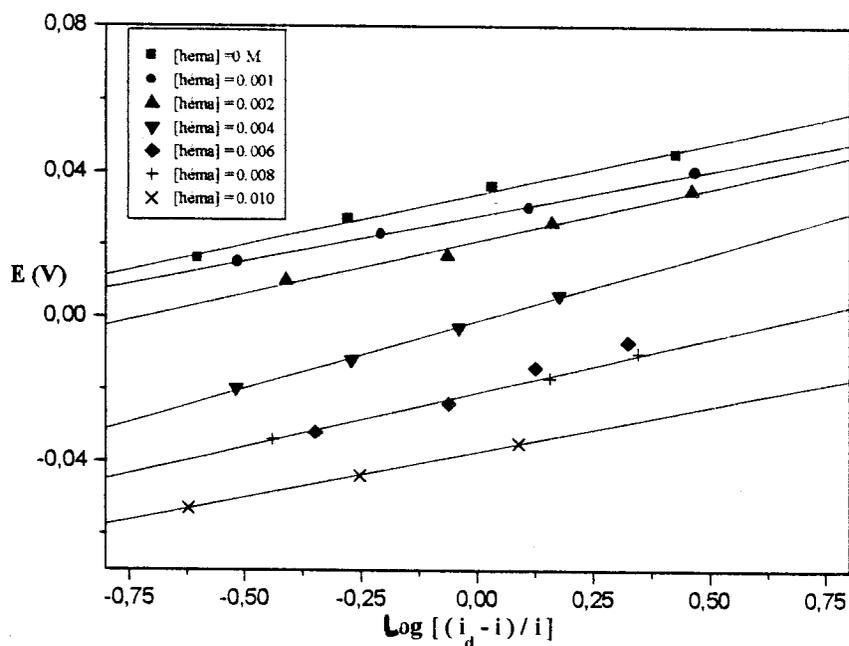


Figure 2. 5a Tracés logarithmiques du système Bi(III)- hématoxyline à t = 25°C

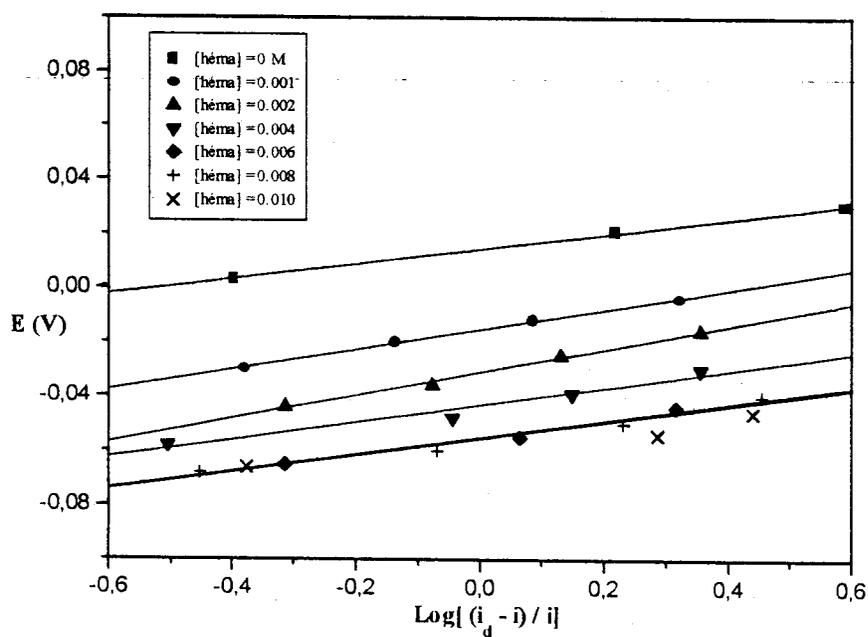


Figure 2. 5b Tracés logarithmiques du système Bi(III)- hématoxyline à t = 35°C

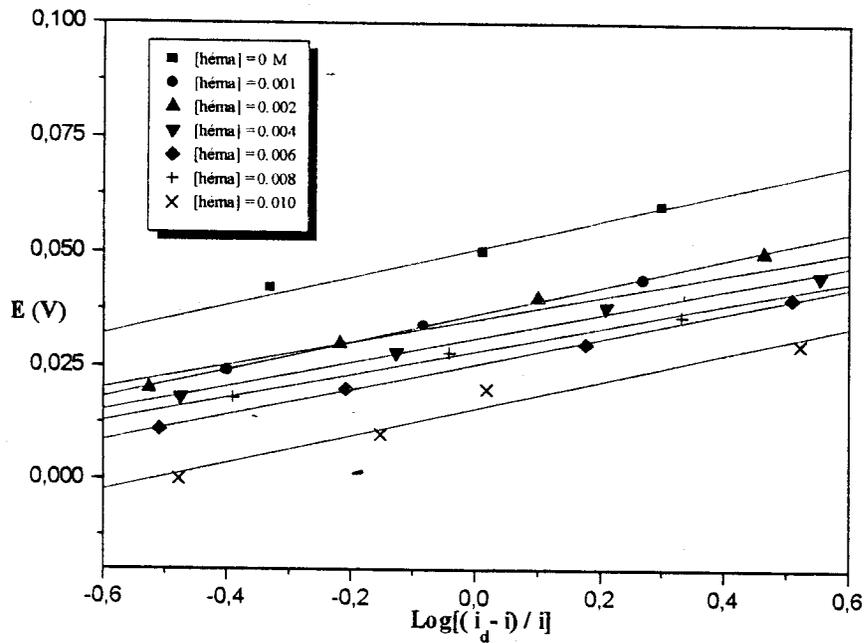


Figure 2. 5c Tracés logarithmiques du système Bi(III)- hématoxyline à t = 45°C

Ces résultats montrent que le degré de réversibilité des différents systèmes est le même, quelle que soit la concentration du ligand ajouté.

La même constatation a été faite concernant ce même système, mais dans du nitrate de sodium 0.6 M comme électrolyte support (voir annexe II).

Dans les deux cas de figures, il a été trouvé que les systèmes étudiés sont quasi-réversibles.

Etant donné que les droites $E = f\left(\log \frac{i_d - i}{i}\right)$ sont presque parallèles, le coefficient de

transfert de la réaction de réduction des complexes formés entre Bi^{3+} et l'hématoxyline reste presque inchangé. Dans le tableau (2. 3), nous rapporterons les valeurs du potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, et du coefficient de transfert de la réaction de réduction de l'ion Bi^{3+} seul dans les deux électrolytes supports aux températures étudiées.

	Electrolytes Supports					
	NaClO ₄ (0.6M)			NaNO ₃ (0.6M)		
Températures (K)	298	308	318	298	308	318
$E_{1/2}$ de $(\text{Bi}^{3+})_s$ (V/ecs)	0.031	0.036	0.040	0.025	0.025	0.032
$n\alpha$	2.11	2.18	2.15	1.97	1.85	1.75
α	0.703	0.727	0.717	0.657	0.617	0.583

Tableau 2. 3 Valeurs du potentiel de demi-vague de Bi(III) seul et de coefficient du transfert α des complexes formés dans les deux électrolytes supports.

❖ Complexes Sb (III) – hématoxyline

Les figures 2. 6a à 2. 6c représentent l'analyse logarithmique des vagues de réduction de l'ion Sb (III), $5 \cdot 10^{-5}$ M, seul et à l'état complexé par l'hématoxyline qui est ajoutée en quantités de telle manière que sa concentration varie de 10^{-3} M à 10^{-2} M. Le pH du milieu choisi est égal à 2 et les températures de travail sont 25 °C, 35 °C et 45 °C. L'électrolyte support, dans ce cas, est le nitrate de sodium NaNO_3 (0.6 M). Comme dans le cas précédent (cas des complexes de Bi (III)), les droites $E = f\left(\log \frac{i_d - i}{i}\right)$ obtenues sont presque parallèles dans le domaine étudié et pour les trois températures choisies. Ce résultat montre le caractère quasi-réversible des systèmes étudiés qui, en outre, ont un degré de réversibilité quasi-identique.

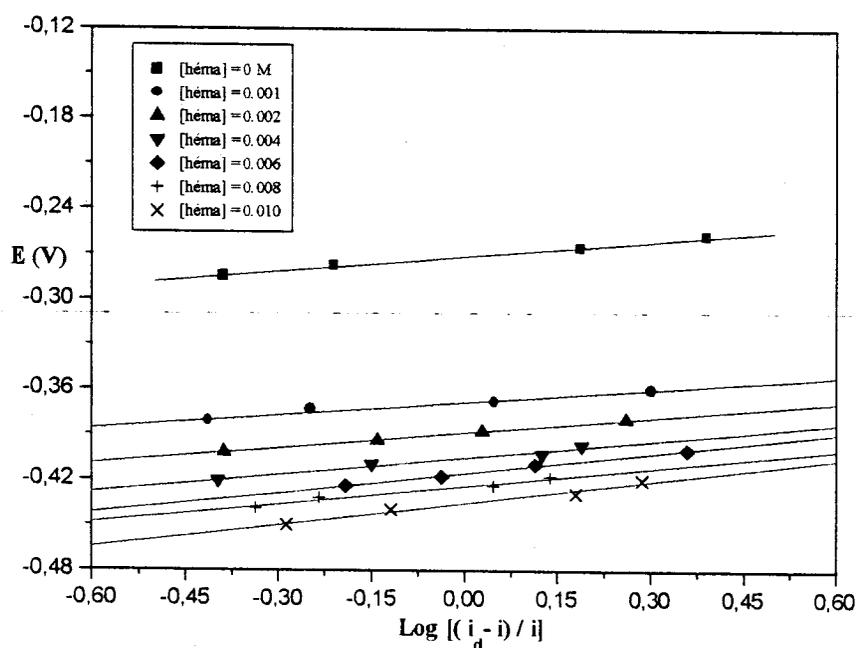


Figure 2. 6a Tracés logarithmiques du système Sb(III) hématoxyline à $t = 25^\circ\text{C}$

Les valeurs du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et du coefficient du transfert α des processus de réduction de l'ion $\text{Sb (III)}_{\text{seul}}$ relatif aux deux électrolytes support utilisés sont présentées dans le tableau 2. 4.

Il semble que la température n'influe pas beaucoup sur la réversibilité du système (α presque constant) qui reste, par ailleurs, le même quelle que soit la concentration du ligand.

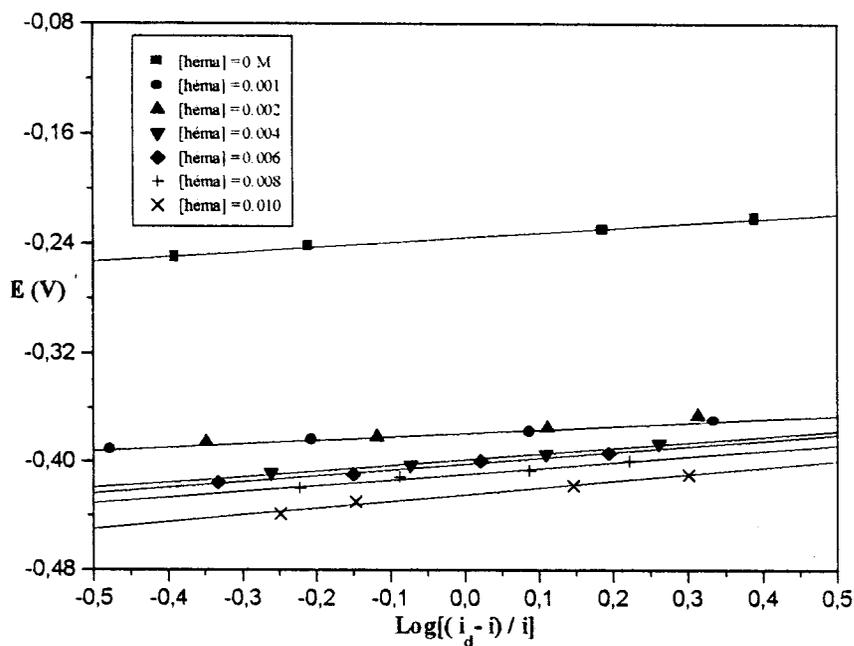


Figure 2. 6b Tracés logarithmiques du système Sb(III)- hématoxyline à t = 35°C

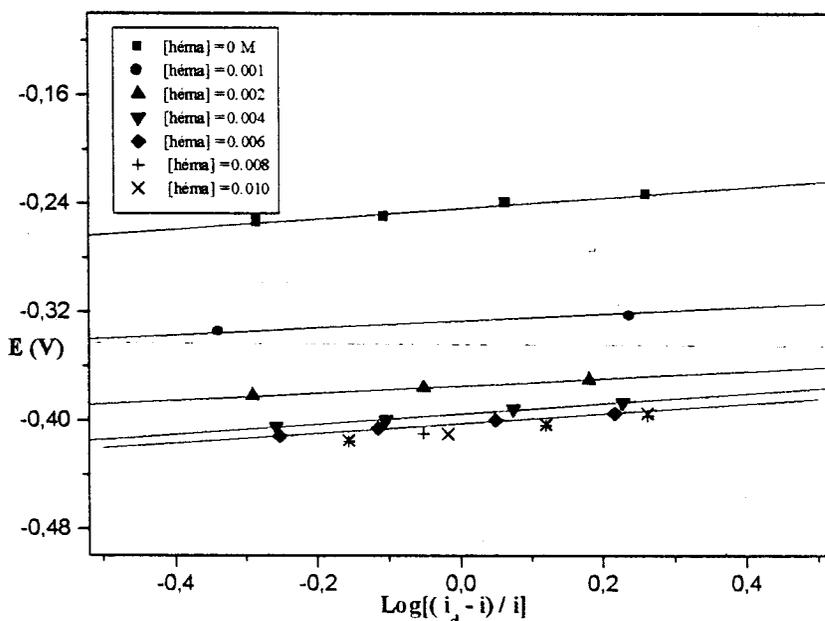


Figure 2. 6c Tracés logarithmiques du système Sb(III) hématoxyline à t = 45°C

	Electrolytes Supports					
	NaClO ₄ (0.6M)			NaNO ₃ (0.6M)		
Températures (K)	298	308	318	298	308	318
$E_{1/2} \text{ de } (\text{Sb}^{3+})_s \text{ (V/ecs)}$	-0.169	-0.176	-0.176	-0.270	-0.242	-0.250
$n\alpha$	1.648	1.590	1.600	1.690	1.740	1.700
α	0.549	0.530	0.533	0.563	0.580	0.567

Tableau 2. 4 Valeurs du potentiel de demi-vague de Sb (III) seul et du coefficient de transfert α des complexes formés dans les deux électrolytes supports.

❖ Complexes Sn (II) – hématoxyline:

Les complexes formés entre l'ion Sn (II) et l'hématoxyline sont cette fois-ci, étudiés seulement en milieu perchlorate de sodium. Dans le nitrate de sodium 0.6 M, les déplacements des vagues polarographiques qui devraient apparaître, suite à l'ajout du ligand complexant, sont quasi-inexistants. Les figures 2. 7a à 2. 7c, montrent les tracés logarithmiques de l'ion Sn (II) seul et de ses complexes dérivés de l'hématoxyline; la concentration de l'ion Sn(II) est prise égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M, tandis que celle du ligand varie de $8 \cdot 10^{-3}$ M à $2 \cdot 10^{-2}$ M. Le pH du milieu est maintenu à 2. Chaque figure correspond à une température donnée, Pour $t = 25$ °C, 35 °C et 45 °C.

Tout comme pour les deux cas précédents, le caractère quasi-réversible des processus étudiés a été mis en évidence. Le degré de réversibilité est presque le même dans tout le domaine de concentration de l'hématoxyline exploré. Dans le tableau 2. 5, figurent les valeurs du potentiel de demi-vague et du coefficient de transfert, α , de la réaction de réduction de l'ion Sn (II) seul. On remarque également, ici, que la température n'a pas d'influence notable sur le coefficient de symétrie et, par suite sur le degré de réversibilité des systèmes étudiés.

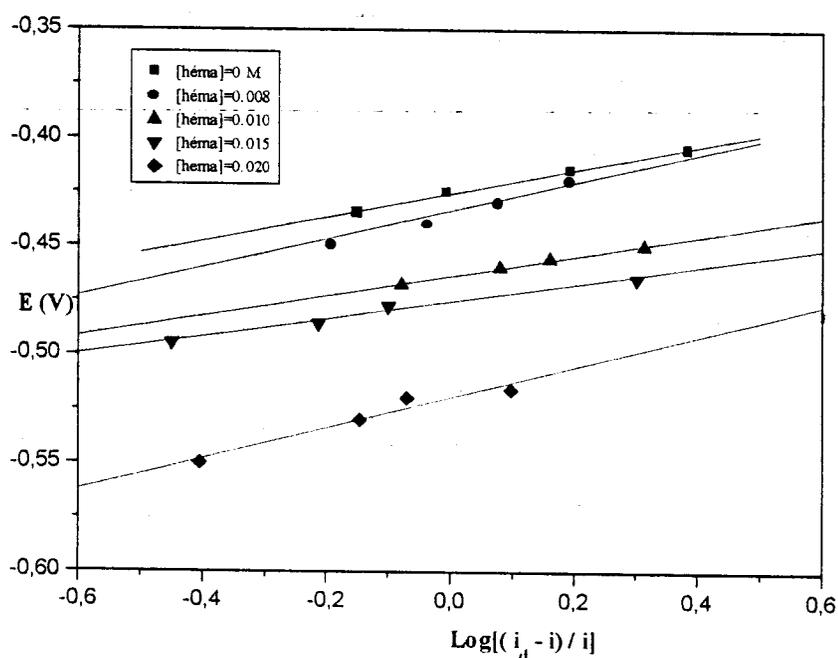


Figure 2. 7a: Tracés logarithmiques du système Sn(II) hématoxyline à $t = 25$ °C

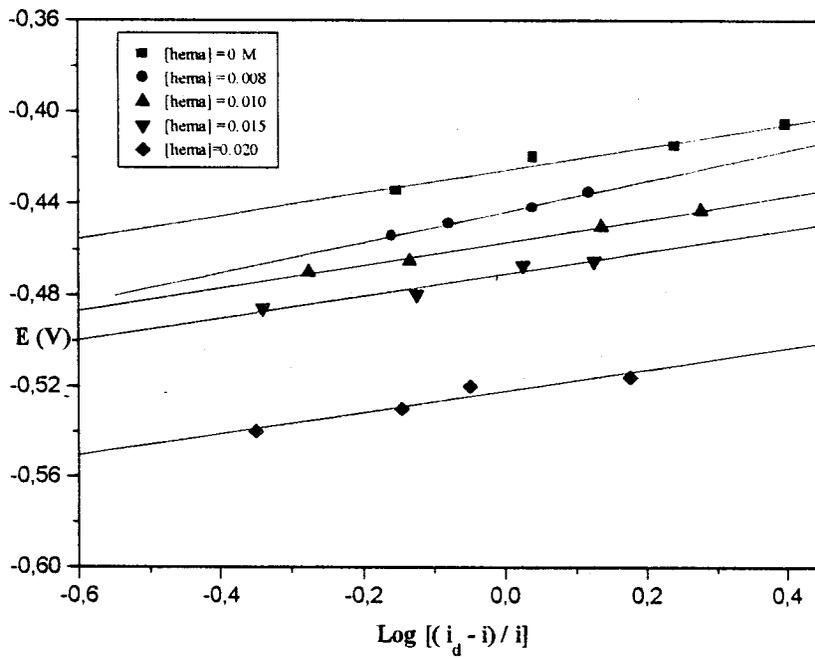


Figure 2. 7b Tracés logarithmiques du système Sn(II) hématoxyline à t = 35°C

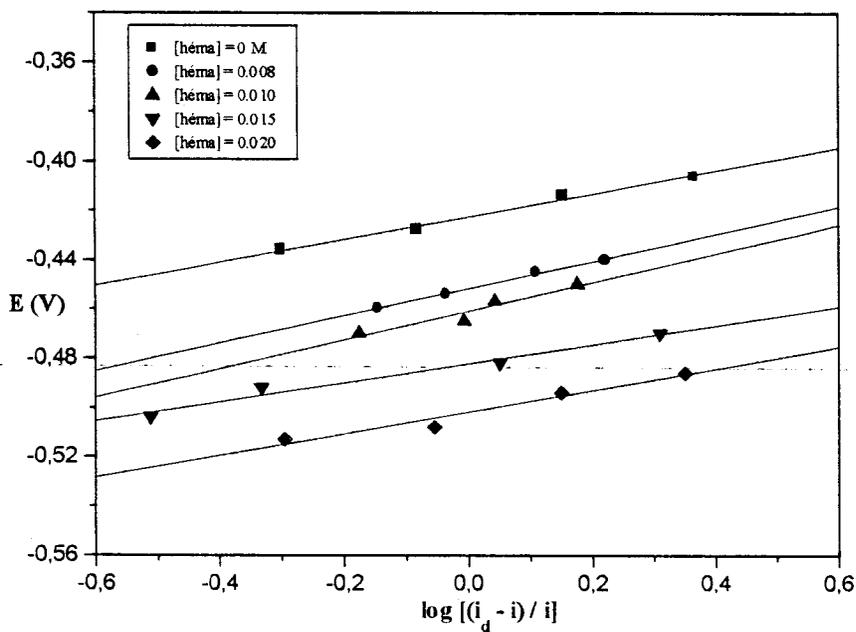


Figure 2. 7c Tracés logarithmiques du système Sn(II) hématoxyline à t = 45°C

	Températures (K)		
	298	308	318
$E_{1/2}$ de $(\text{Sn}^{2+})_s$ (V/ecs)	-0.430	-0.420	-0.417
$n\alpha$	1.440	1.460	1.520
α	0.720	0.730	0.760

Tableau 2. 5 Valeur de $E_{1/2}$ d'ion métal Sn(II) seul et les coefficients de transfert dans NaClO_4 (0.6M)

II. 5. Conclusion

La vérification de la nature de régime ainsi que la réversibilité des systèmes étudiés est une étape préliminaire nécessaire pour appréhender les méthodes adéquates pour déterminer les constantes de stabilité.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour vérifier la nature du régime ; la première, basée sur la vérification de l'équation d'Ilkovic, fait varier la concentration des ions métalliques. La seconde confirme la première par obtention des droites et on fait varier la hauteur du réservoir du mercure (h) à une concentration fixe en ion métallique.

Les tracés logarithmiques nous ont permis d'identifier la réversibilité des systèmes étudiés ; alors, tous les systèmes sont quasi-réversibles, de plus la réversibilité est la même pour les métaux libres ainsi que leur complexes formés en solution.

Références bibliographiques

- [1] Techniques de l'ingénieur 7-1988 (méthodes électrochimiques).
- [2] D.R. Crow, *Polarography of Metal Complexes*, Academic press, New York, 1969.
- [3] L. Nyholm, *Thèse Doctorat, Université d'Uppsala*, (1989).
- [4] Dictionnaire encyclopédique quillet, 1983, HEM-LIS. ed Librairie Aristide, Quillet - Paris
- [5] H. Elias, J. E. Paully et E.R. Burnuw, *Histologie et Micro-Anatomie du Corps Humain*, 4^{ème} Edition, (1984) Piccin Nuova Libreria
- [6] E. T. Graham, *Biotechnic and Histochemistry*, **66** (1991) 279.
- [7] E. T. Graham, *Biotechnic and Histochemistry*, **72**(1997) 119.
- [8] E. T. Graham et W. R. Trentham, *Biotechnic and Histochemistry*, **73** (1998) 178.
- [9] E. T. Graham et A. J. Piyavadvn, *Biotechnic and Histochemistry*, **70** (1991) 263.
- [10] E. T. Graham et A. J. Piyavadvn, *Biotechnic and Histochemistry*, **71** (1996) 92.
- [11] E. T. Graham et A. J. Piyavadvn, *Biotechnic and Histochemistry*, **72** (1997) 119.
- [12] M. P. Taylor, *Analyst*, **80**, 153 (1955).
- [13] I. Saghie, E. Saghie, *Rev. Chim., (Bucharest)*, **36**, 247 (1985).

Toisième Chapitre

**ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA
COMPLEXATION DES IONS
Bi(III), Sb(III) ET Sn(II) PAR L'HEMATOXYLINE**



III 1 Introduction

Plusieurs travaux de recherche sur l'hématoxyline, dans le domaine de la biochimie, ont été rapportés dans la littérature [1-3]. Par exemple, l'hématoxyline a été utilisée comme réactif de tâche dans les tissus animaux et de la racine des plantes [4-6] et son auto-oxydation comme base d'essai pour la catalyse de la dismutation des superoxydes [7]. Il a été aussi utilisé comme un indicateur métallochrome [8] et comme réactif pour la détermination spectrophotométrique d'un grand nombre d'ions métalliques [9-15]. Une étude récente [16] sur le titrage complexométrique du cuivre avec l'EDTA a montré que, au comparée au xylénolorange, au 4(2 - pyridilazo) résorcinol (PAR), au pyrocatechol violet chromasirol S et à l'ériochrome cyanure R, l'hématoxyline est incontestablement le meilleur indicateur.

Dans ce qui suit, nous allons étudier la complexation par l'hématoxyline du bismuth (III), de l'antimoine (III) et de l'étain (II) dans deux électrolytes supports, à savoir le perchlorate et le nitrate de sodium. Nous nous proposons de déterminer les constantes de stabilité ainsi que la composition des complexes formés. Il faut indiquer, ici, que seuls quelques complexes formés avec ces ions métalliques ont été étudiés, ces dernières années par diffraction des Rayons X à l'état solide [17-20]. Cependant, seul un nombre de travaux très limité a été consacré à l'étude de ces complexes en solutions aqueuse [21-23].

C'est pourquoi, la présente étude se veut une contribution à l'appréhension de cet axe de recherche en utilisant la polarographie classique. L'effet de température sur les constantes de formation des complexes formés et le calcul des différents paramètres thermodynamiques sont également présentés.

III. 2 Traitement théorique

A la lumière des résultats obtenus au deuxième chapitre, il ressort que les systèmes analysés sont tous quasi-réversibles et les régimes correspondant sont diffusionnels. Ces résultats préliminaires ont guidé notre choix quant à la méthode adéquate qui nous permettra de remonter aux constantes de stabilité et à la composition des complexes formés entre les ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II), d'une part, et l'hématoxyline, d'autre part. Compte tenu de la variation des courants limites de diffusion engendrée, suite à l'addition de l'hématoxyline, nous avons jugé tout à fait opportun de se servir de la formule proposée par Farry et Osteryoung [24] et développée par Gomez -nioto et coll.[25, 26]

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{I_{MX_j}^{(n\alpha)_j}}{I_M^{(n\alpha)_0}} + \frac{RT}{(n\alpha)_j F} \ln \sum_{j=0}^N \beta_{MX_j} [X]^j \quad (3.1)$$

Toutes les grandeurs utilisées dans cette formule sont définies dans le premier chapitre. En tenant compte du fait que $(n\alpha)_j = (n\alpha)_0 = n\alpha$ (voir chapitre II), l'équation précédente s'écrit :

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{I_{MX_j}}{I_M} \right)^{n\alpha} + \frac{RT}{n\alpha F} \ln \sum_{j=0}^N \beta_{MX_j} [X]^j \quad (3.2)$$

Après transformation et passage au logarithmique décimal, on obtient :

$$\frac{n\alpha F}{2.303 RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_{MX_j}} = \log \sum_{j=0}^N \beta_{MX_j} [X]^j \quad (3.3a)$$

En introduisant une nouvelle fonction définie par:

$$F[X] = \frac{n\alpha F}{2.303 RT} \Delta E_{1/2} + \log \frac{I_M}{I_{MX_j}} \quad (3.3b)$$

Il vient que:

$$F[X] = \log \sum_{j=0}^N \beta_{MX_j} [X]^j \quad (3.4)$$

Si par ailleurs, un seul complexe se forme, nous retrouvons la formule de Lingane modifiée, à savoir :

$$F[X] = \log \beta_{MX_j} + j \cdot \log[X] \quad (3.5)$$

Dans ce cas, la courbe représentative de la fonction $F[X] = f(\log[X])$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'accès à la valeur de la constante de stabilité ($\log \beta_{MX_j}$) du complexe formé et la pente n'est autre que le nombre de ligands liés à l'ion central.

III.3. Résultats expérimentaux et discussion

III.3.1 Etude polarographique de la réduction de l'hématoxyline

Au chapitre précédent, nous avons donné quelques informations ayant trait à l'hématoxyline. Aussi, est-il important de rappeler que cette dernière a été décrite, pour la première fois, par Chevreuil, en 1812 [27], qui l'a isolée sous forme de cristaux non colorés. L'analyse élémentaire de l'hématoxyline a été tout d'abord effectuée par Erdmann (1842) [27], pour être ensuite confirmée par Hesse (1859) [27] et d'autres chercheurs. Sa structure moléculaire a été élucidée par Perkin et Robinson en 1907 [27]. Elle est considérée comme certaine depuis les travaux de synthèse de Dann et Hofmann (1965) [28] et de Morsingh et Robinson (1970) [29].

La formule chimique de l'hématoxyline est :

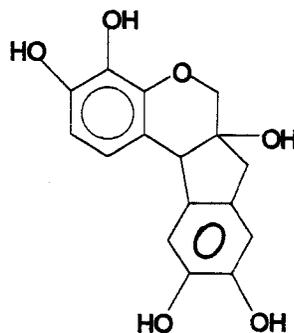


Figure 3. 1 Formule développée de l'hématoxyline

Une étude récente [27] a montré que d'hématoxyline en solution dans le méthanol est stable pendant un laps de temps limité.

En revanche, selon cette étude, l'hématoxyline, en solution aqueuse est très instable et elle se transforme rapidement en hémateïne. Ceci a été mis en évidence par la spectroscopie d'adsorption moléculaire dans l'U.V./ Visible.

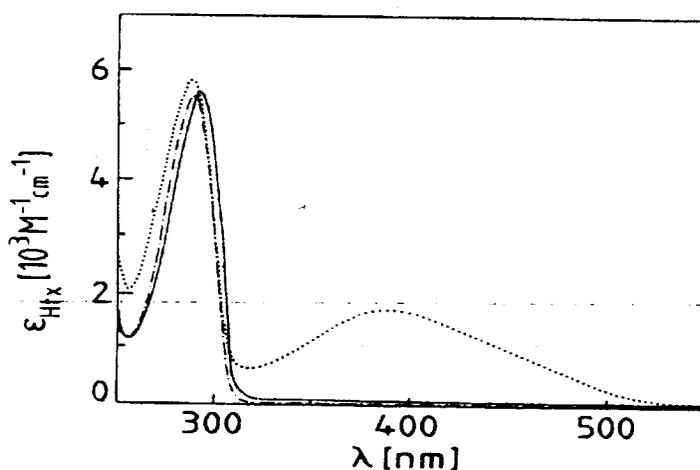


Figure 3. 2 Spectre U.V. Visible de l'hématoxyline à 25°C. (—) dans le méthanol, (---) dans l'eau bidistillée (solution fraîche) et (····) dans l'eau bidistillée (solution âgée)

Une solution fraîche d'hématoxyline absorbe à une longueur d'onde $\lambda = 289$ nm avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\text{tx}} = 5,55 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (figure 3. 2). Pour les autres longueurs d'onde, aucune absorption n'a été observée.

Après un court séjour, il a été constaté que cette solution vieillit rapidement. Tout d'abord, il y a apparition d'une faible bande à $\lambda = 445$ nm qui est attribuée à l'hémateïne représentant le produit de l'oxydation de l'hématoxyline. Ensuite, le vieillissement continue et on observe une bande très prononcée à $\lambda = 390$ nm et une autre toujours faible à $\lambda = 445$ nm.

La structure du produit de décomposition n'est pas encore connue. Ainsi, dans le but d'éclaircir ce phénomène d'oxydation, nous avons opéré avec des solutions fraîches.

III. 3. 2 Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'hématoxyline

Dans l'électrolyte support NaClO₄ 0.6M

La figure 3. 4. représente les polarogrammes de la réduction de Bi(III) seul et en présence d'hématoxyline à différentes concentrations. Ces polarogrammes ont été obtenus à diverses températures (t = 25°C, 35°C et 45°C). Cette figure met en évidence un déplacement des vagues de réduction, suite à l'ajout de l'hématoxyline, révélateur de la formation d'un complexe entre cette dernière et l'ion Bi(III). On observe, en outre, qu'il se produit une diminution du courant limite de diffusion i_d au fur et à mesure qu'on ajoute le ligand.

Par ailleurs, l'analyse logarithmique nous a permis de déterminer les valeurs des potentiels de demi-vague relatif à chaque concentration en hématoxyline. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3. 1.

Température (K)	298		308		318	
[héma] (M)	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$
0.001	0.009	0.069	0.005	0.051	0.002	0.043
0.002	0.022	0.095	0.015	0.069	0.007	0.052
0.004	0.039	0.105	0.030	0.122	0.013	0.089
0.006	0.058	0.110	0.037	0.140	0.018	0.093
0.008	0.062	0.125	0.047	0.145	0.020	0.105
0.010	0.072	0.133	0.050	0.185	0.024	0.116

Tableau 3. 1 Variation du courant de diffusion et du déplacement du potentiel de demi-vague de Bi(III)-hématoxyline dans NaClO₄, à pH=2.00 et aux températures (T = 298, 308 et 318K)

En se servant de ce tableau et connaissant $n\alpha$ pour chaque température, nous pouvons aisément déterminer la valeur de F[X] pour chaque concentration en ligand.

Les valeurs de F[X] à différentes températures et concentrations en hématoxyline sont rassemblées dans le tableau 3. 2.

Température (K)	298	308	318
Log [héma]	F[X]		
-3.000	0.390	0.230	0.112
-2.699	0.880	0.640	0.310
-2.398	1.550	1.200	0.532
-2.222	2.176	1.460	0.706
-2.097	2.338	1.820	0.786
-2.000	2.700	1.970	0.934

Tableau 3.2 Valeur de F[X] pour chaque concentration d'hématoxiline à T = 298, 308 et 318 K

La figure 3.3 montre que le tracé de courbes représentatives de la fonction F[X] en fonction de log [hema] aux températures choisies conduit à des droites. Ce résultat révèle la formation d'un seul type complexe aux trois températures.

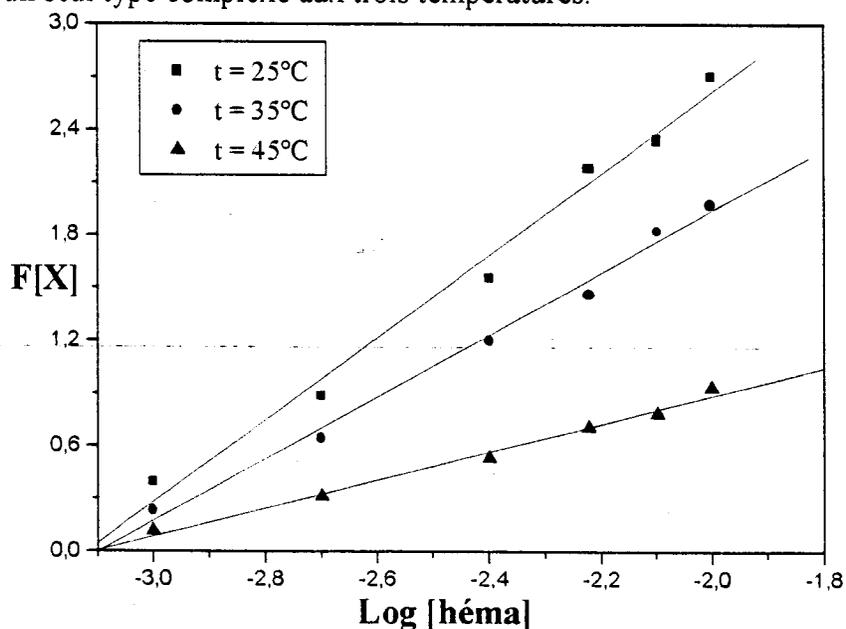


Figure 3.3 Variation de F[X] en fonction de log[héma] en présence de NaClO₄, à pH=2.00 et aux températures, T = 298,308 et 318K

Le traitement des données nous a permis de dresser le tableau suivant:

Température (K)	298	308	318
r (facteur de régression)	0.991	0.996	0.994
logβ _{MX_j}	7.273	5.461	2.489
j	2.331	1.763	0.802

Tableau 3.3 valeurs de log β_{MX_j} et de j à T=298, 308 et 318 K

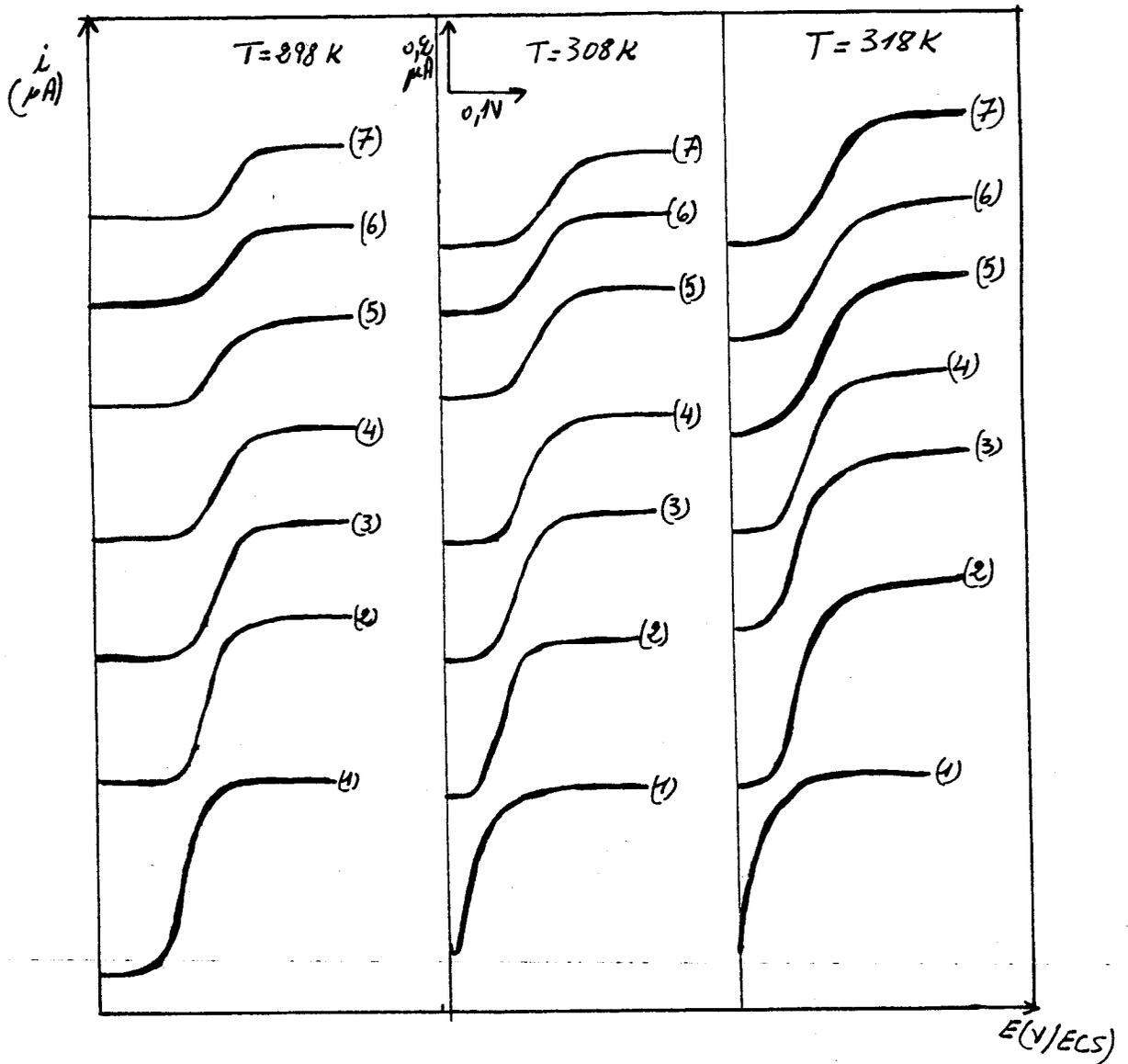


Figure 3. 4. polarogrammes représentant les vagues de réduction de l'ion Bi(III) et les complexes formés avec l'hématoxyline dans NaClO₄ (0.6M) pour t = 25, 35, et 45°C et à pH=2.

(1): Bi(III) seul, (2 -7): différent concentration d'hématoxyline, 10⁻³ M, 2.10⁻³ M, 4.10⁻³ M, 6.10⁻³ M, 8.10⁻³ M, et 10⁻² M respectivement.

Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure que le complexe formé est du type ML₂ à 25°C et 35°C et du type ML à 45°C. Nous remarquons également que la température affecte fortement la stabilité du complexe, à tel point qu'à 45°C l'ion Bi(III), ne peut se lier qu'à un seul ligand hématoxyline. Par ailleurs, la constante de stabilité est d'autant plus faible que la température est plus forte.

III 3.3. Etude du complexe de Sb(III) dérivé de l'hématoxyline

Dans l'électrolyte support NaClO_4 0.6M

En procédant de la même manière que précédemment, les résultats obtenus qui sont regroupés dans les tableaux (3.4) à (3.6). et illustrés sur la figure 3.5.

Température (K)	298		308		318	
[héma] (M)	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MX}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MX}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MX}}$
0.001	0.107	0.060	0.061	0.043	0.052	0.075
0.002	0.122	0.087	0.087	0.176	0.081	0.088
0.004	0.152	0.178	0.121	0.214	0.112	0.118
0.006	0.168	0.252	0.142	0.228	0.125	0.142
0.008	0.176	0.259	0.152	0.255	0.127	0.142
0.010	0.190	0.338	0.158	0.299	0.138	0.230

Tableau 3. 4. Variation du courant de diffusion et du déplacement du potentiel de demi-vague de Sb(III)- hématoxyline dans NaClO_4 , à pH=2.00 et aux températures T = 298, 308 et 318K

En se servant des données obtenues dans ce tableau et connaissant $n\alpha$ pour chaque température nous pouvons facilement déterminer la valeur de F[X] pour chaque concentration du ligand. Les valeurs de F[X] à différentes températures et à différentes concentrations de l'hématoxyline figurent dans le tableau 3. 5.

Température (K)	298	308	318
log [héma]	F[X]		
-3.000	3.046	1.630	1.394
-2.699	3.493	2.440	2.142
-2.398	4.420	3.366	2.958
-2.222	4.940	3.923	3.312
-2.097	5.170	4.210	3.360
-2.000	5.640	4.410	3.730

Tableau 3. 5 Variation de la fonction F[X] en fonction de Log [héma] dans NaClO_4 (0.6M), pour six concentrations en hématoxyline et à trois températures

Les valeurs des constantes de stabilité et le nombre de ligands relatifs à chaque température, sont dressées dans le tableau suivant:

Température (K)	298	308	318
r	0.992	0.999	0.990
Log β_{MX_j}	10.710	10.180	8.300
j	2.600	2.852	2.280

Tableau 3. 6 valeurs de constantes de stabilité ($\log \beta_{MX_j}$) et nombre de ligand (j)

pour trois températures

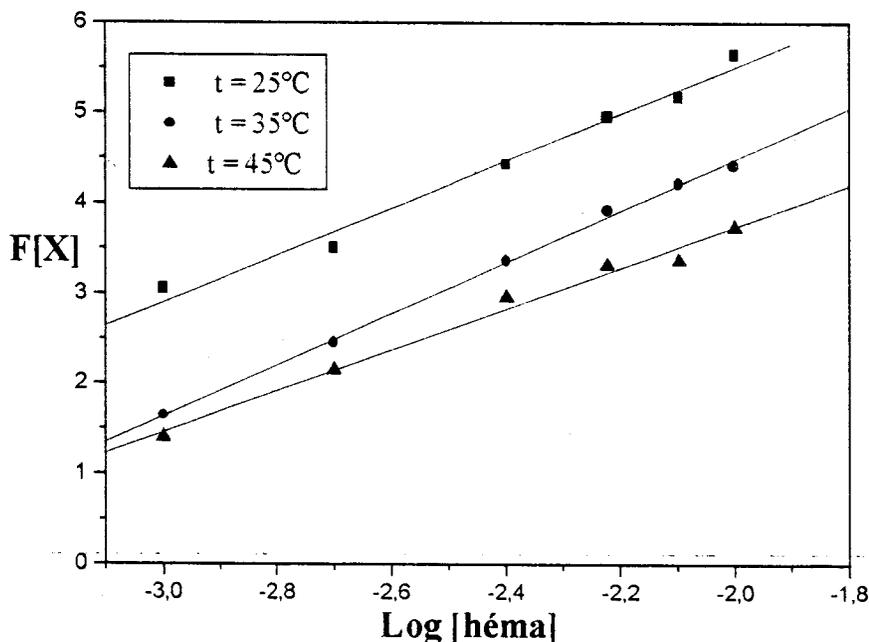


Figure 3. 5 Variation de la fonction F[X] en fonction de Log [héma] dans NaClO₄ (0.6M), pour six concentrations en hématoxyline et à trois températures

Ces résultats permettent d'avancer que dans le domaine de concentration exploré, il y a formation d'un seul complexe entre l'ion Sb(III) et l'hématoxyline. Ce complexe est du type ML₃ à 25°C et 35°C et du type ML₂ à 45°C. On remarque que la température joue un rôle important dans la stabilité des complexes formés, particulièrement à partir 35°C. La constante de stabilité diminue sensiblement entre 35°C et 45°C et le nombre de ligands liés à l'ion central passe de 3 à 2 entre ces deux températures.

III. 3. 4 Etude du complexe de Sn(II) dérivé de l'hématoxyline

Les principaux résultats ayant trait à l'étude polarographique des complexes de Sn(II) dérivés de l'hématoxyline sont consignés dans les tableaux (3.7) à (3.9) et mis en évidence sur la figure 3.6.

Température (K)	298		308		318	
[Hema] (M)	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$	$\Delta E_{1/2}$ (v)	$\log \frac{I_M}{I_{MXj}}$
0.008	0.010	0.562	0.026	0.468	0.034	0.460
0.010	0.038	0.641	0.041	0.630	0.043	0.602
0.015	0.055	1.012	0.061	0.894	0.080	0.813
0.020	0.091	1.164	0.089	1.046	0.089	0.938

Tableau 3. 7. Variation du courant de diffusion et du déplacement du potentiel de demi-vague de Sn(II)- hématoxyline dans NaClO₄, à pH=2.00 et aux températures, T = 298, 308 et 318K.

Température (K)	298	308	318
Log [héma]	F[X]		
-2.097	0.806	1.118	1.279
-2.000	1.567	1.610	1.638
-1.824	2.351	2.351	2.740
-1.699	3.383	3.196	3.082

Tableau 3. 8. Variation de la fonction F[X] en fonction de Log [héma] dans NaClO₄ (0.6M), pour six concentrations en hématoxyline et à trois températures

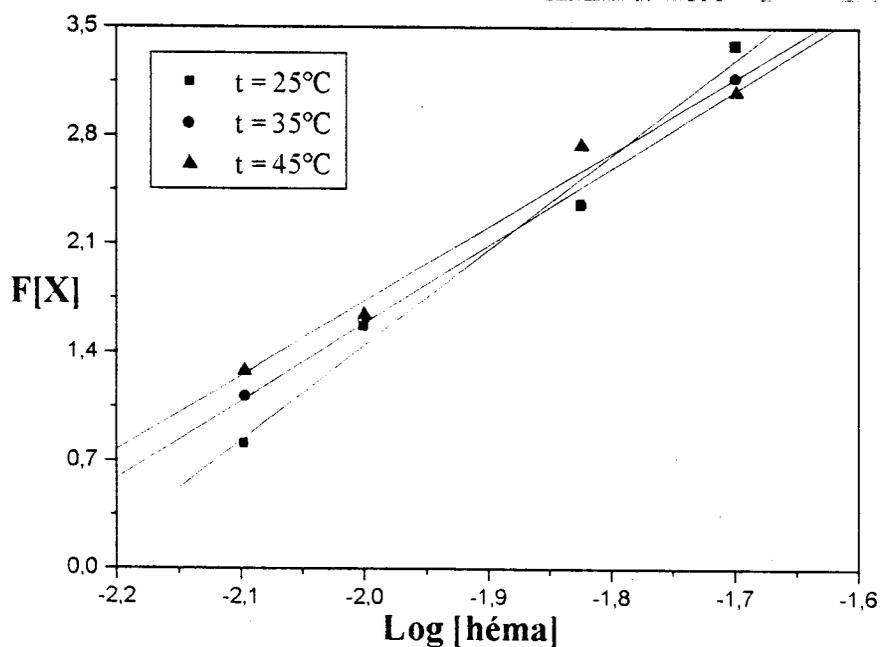


Figure 3. 6. Variation de la fonction F[X] en fonction de Log [héma] dans NaClO₄ (0.6M), pour six concentrations en hématoxyline et à trois températures

Températures (K)	298	308	318
r	0.992	0.995	0.992
$\log\beta_{MX_j}$	13.740	11.610	11.330
j	6.150	5.010	4.804

Tableau 3. 9. valeurs de constantes de stabilité ($\log \beta_{MX_j}$) et nombre de ligand (j) pour trois températures.

Comme dans les cas précédents, un seul complexe se forme entre l'étain (II) et l'hématoxyline. Il est de type ML_6 à $t = 25^\circ C$ et de type ML_5 à $t = 35^\circ C$ et $45^\circ C$. On constate que l'influence de la température se fait sentir entre $25^\circ C$ et $35^\circ C$. Au-delà de $35^\circ C$, la température n'a qu'un faible effet sur le phénomène de complexation, la constante de stabilité varie peu et le nombre de ligands lié à l'ion central demeure inchangée.

III. 4. Influence de la nature de l'électrolyte support sur la stabilité et la composition des complexes de Bi(III) et Sb(III) dérivés de l'hématoxyline :

L'étude polarographique des complexes métalliques nécessite généralement le maintien de la force ionique constante. Pour ce faire, l'utilisation des solutions de perchlorates comme électrolyte support est particulièrement recommandé à cause du caractère non complexant des ions ClO_4^- . Cependant, des solutions de nitrates ont été fréquemment utilisées pour un certain nombre d'ions métalliques. Il a été constaté que les ions NO_3^- possèdent une certaine capacité de complexation que les constantes de stabilité rapportées dans la littérature sont plus faibles dans le cas de l'utilisation des nitrates comme électrolyte support, comparées à celles obtenue avec les perchlorates [30]. Le but de notre étude est de vérifier si l'utilisation des nitrates, comme électrolyte de fond, a une influence sur la stabilité des complexes de Bi(III) et Sb(III) dérivés de l'hématoxyline. En d'autres termes, nous avons voulu savoir si les faits rapportés dans la littérature sont valables pour les systèmes étudiés. En procédant de la même façon que précédemment, les résultats obtenus qui résumés dans le tableau 3.10.

Températures (K)	Bi (III)			Sb(III)		
	298	308	318	298	308	318
r	0.995	0.990	0.993	0.993	0.996	0.996
$\text{Log}\beta_{MX_j}$	6.610	4.600	3.196	10.01	7.707	7.357
j	1.790	1.327	0.960	2.470	1.310	1.330

Tableau3. 10 Valeurs de $\log \beta_{MX_j}$ et de j à trois températures pour Bi (III) et Sb(III) dans l'électrolytes support $NaNO_3$

Le tableau suivant, présente les résultats obtenus pour les deux électrolytes supports.

Température (K)	Métal	NaClO ₄ (0.6M)			NaNO ₃ (0.6M)		
		298	308	318	298	308	318
r	Bi(III)	0.991	0.996	0.994	0.995	0.990	0.993
Log β _{MX_j}		7.273	5.461	2.489	6.610	4.600	3.196
j		2.331	1.763	0.802	1.790	1.327	0.960
r	Sb(III)	0.992	0.999	0.990	0.993	0.996	0.996
Log β _{MX_j}		10.170	10.180	8.30	10.01	7.707	7.357
j		2.600	2.852	2.280	2.470	1.310	1.330

Tableau 3. 11 Tableau récapitulatif des résultats obtenus concernant les deux électrolytes supports.

Les résultats observés confirment ceux de la littérature. On constate, en effet, que les anions NO₃⁻ présentent un caractère complexant, puisque les constantes de formation sont plus faibles que celles trouvées avec les ions perchlorates. Notons dans ce contexte qu'il faut normalement avoir recours à d'autres méthodes légèrement différentes de celle utilisée si l'on désire obtenir des résultats plus rigoureux [26, 31].

III. 5. Détermination des grandeurs thermodynamiques de complexation

Pour déterminer la variation d'enthalpie, ΔH, de la réaction de complexation concernant les différentes espèces mises en jeu, la loi de Vant Hoff :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3. 7)$$

donne après intégration :

$$\Delta H = -RT \ln K + cte \quad (3. 8)$$

Si l'on porte ln K ou ln β (dans notre cas) en fonction de $\frac{1}{T}$, on devrait obtenir une droite dont la pente est $\frac{\Delta H}{R}$, tandis que l'ordonnée à l'origine de cette droite donne l'entropie de complexation. Cependant, le fait que le nombre de ligands change à une certaine température et par conséquent la nature de la réaction de complexation n'est pas la même dans tout l'intervalle de température étudié, nous contraint à choisir uniquement les températures pour lesquelles, j, reste constant [17]. Ainsi, pour déterminer ΔH⁰, on a supposé que cette

dernière reste constante ; l'intégration de l'équation de Vant Hoff entre ces deux températures T_1 et T_2 conduit à :

$$\Delta H^0 = \frac{2.303 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_1}{K_2} \quad (3.9)$$

soit

$$\Delta H^0 = \frac{2.303 R T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad (3.10)$$

Le calculer de la variation d'enthalpie libre ΔG^0 est basée sur la relation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \beta \quad (3.11)$$

Enfin pour avoir accès à la valeur de la variation d'entropie ΔS^0 , nous avons eu recours à l'équation ci-après :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.12)$$

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau 3.12 :

Metals Ions	Temperature (K)	NaClO ₄ (0.6 M)			NaNO ₃ (0.6 M)		
		$-\Delta H^0$ (Kj/mol)	$-\Delta G^0$ (Kj/mol)	$-\Delta S^0$ (j/mol)	$-\Delta H^0$ (Kj/mol)	$-\Delta G^0$ (Kj/mol)	$-\Delta S^0$ (j/mol)
Bi (III)	298		41.497			37.716	
	308	318.441	32.205	929.342	264.424	27.128	770.44
	318		14.678			19.423	
Sb(III)	298		61.167			57.115	
	308	94.899	60.035	113.195	65.637	45.450	66.606
	398		50.537			44.795	
Sn(II)	298		78.455				
	308	52.25	68.468	-51.812			
	318		68.986				

Tableau 3. 12 Valeurs des paramètres thermodynamique des complexes Bi(III), Sb(III) et Sn(II) dans le NaClO₄ et le NaNO₃ (0.6M).

L'analyse des tableaux (3.9) et (3.11) montre que, pour des complexes formés à différentes températures $\log \beta_{MX_j}$ diminuent à mesure que le rayon ionique des ions métalliques augmente. Cette décroissance est d'autant plus nette quand la température augmente. La très grande valeur de la constante de formation des complexes de Sn (II) – hématoxyline est particulièrement due à la grande valeur du nombre de coordination inhérent à ce système. D'une façon plus explicite, on constate que les constantes de formation pour hématoxyline avec les ions métalliques sont présentées dans l'ordre décroissant comme suit : Sn (II) > Sb (III) > Bi (III).

Le nombre de la coordination, j , diminue dans la même sens.

D'après les tableaux 3.12, ils apparaît que la réaction de formation des complexes est spontanée et exothermique; on constate par ailleurs que les variations d'entropie (ΔS°) sont toutes négatives à l'exception du complexe à base de Sn(II) dans le milieu perchlorate.

Le fait que les valeurs de ΔH° soient plus importantes que celles que de ΔS° , favorise les réactions de complexation. Les constantes de formations deviennent plus faibles quand la température augmente cette observation signifie que la formation des complexes est favorisée à basses températures.

III. 6. Conclusion

En tenant compte du fait que les systèmes sont tous quasi-réversibles et diffusionnels, la détermination des constantes de stabilité basée sur l'équation de Farry et Ostryoung devient aisée.

Les résultats trouvés nous ont permis de dégager un certain nombre de points:

- Dans tous les cas, nous avons constaté qu'un seul complexe se forme en solution. En d'autre terme, la formation de complexes successifs n'a pas eu lieu ; tout au moins dans la gamme de concentration où nous avons opéré.
- La stabilité des complexes formés est plus grande dans NaClO_4 que dans NaNO_3 . Le caractère complexant est ainsi mis en évidence.
- Les constantes de stabilité des complexes formés ainsi que leur nombre de ligands aux trois températures ($t = 25^\circ\text{C}$, 35°C , et 45°C) prouve que la complexation est favorisée à basse température. Ces constantes nous ont permis de calculer les paramètres thermodynamiques de chaque complexe en faisant usage de la méthode standard.

Références bibliographiques:

- [1] G. Elek, A. Rockenbauer et L. Jokay, *Histochemistry (Berlin)*, **92**, 137 (1989).
- [2] J. D. Ownby, *Physiologia Plantarum (Kobenhavn 1984)*, **87**(3), 371 (1993).
- [3] Ch. Bettinger, H.W Zimmermann, *Histochemistry (Berlin)*, **96**, 137 (1991).
- [4] E. T. Graham, *Biotechnic and Histochemistry*, **66**(6), 279 (1991).
- [5] E. T. Graham, *Biotechnic and Histochemistry*, **72**(3), 119 (1997).
- [6] E. T. Graham, W. Robertterentham, *Biotechnic and Histochemistry*, **66** (6), 279 (1991).
- [7] J. J. Martin, *Methods in Enzimology*, **186**, 220(1990).
- [8] M. P. Taylor, *Analyst*, **80**, 153 (1955).
- [9] R. C. Dalal, *Plant. Soil.*, **36**, 223 (1972)
- [10] I. Saghie, E. Saghie, *Rev. Chim., (Bucharest)*, **35**, 535 (1984).
- [11] I. Saghie, E. Saghie, *Rev. Chim., (Bucharest)*, **36**, 247 (1985).
- [12] J. Valero, *Afindad*, **38**, 50 (1981).
- [13] V. Croitrou, F. Pirlog, *Bull. Inst. Politech, Bucuresti, Ser. Chi. Metal*, **39**(1), 87(1977)
Chem. Abstr, **88**, 57991(1978)].
- [14] O. Parakash, J. N. Awasthi et S. P. Mushran, *Chim. Anal. (Paris)*, **51**, 125(1969).
- [15] A. K. Babko, N. N. Karnaukhova, *Zh. Anal. Khim.*, **22**, 868, (1976).
- [16] K. M. M. Krishna Prasad, Syed Raheem, *Mikrochimica Acta*, **112**, 63, (1993).
- [17] A. M. El-Askalany, A. M. Abou El-Maged, *Chem. Pharm. Bull.*, **43**(10), 1791 (1995).
- [18] M. Domagala, F. Huber et H. Preut, *Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie*, **582**, 37(1990).
- [19] K. Egetscheweiler, M. Ghisletta et V. Gramlich, *Inorganic Chemistry*,
32, 2699 (1993)
- [20] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, W. Scherer, P. Kiprof et L. Pajdla, *Chemische Berichte*, **136**, 51, (1993).
- [21] W. Clegg, L. J. Farrugia., A. Mccamley, N. C. Norman et A. G. Orpen, *Journal of the Chemical Society. Dalton transactions*, **17**, 2579 (1993).
- [22] C.M. Jones, M. D. Burkart et K. H. Whitmire, *Journal of the Chemical Society. Chemical + communications*, **22**, 1638 (1992).
- [23] R. D. Hancock, I. Cukrowski, J. Baloyi et J. Mashishi, *J. Chem. Soc. Dalton transactions*, **19**, 2895 (1993).
- [24] E. P. Parry et Osteryong, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 1634
- [25] G. A. Heath, G. Hefter, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 295 (1977).
- [26] J. C. Rodriguez-Placers, M. Barrera, R. M. Fernandez et A. Arevalo, *J. Electroanal.*

Chem., 169,69 (1984).

[27] Ch. Bettinger, H.W Zimmermann, *Histochemistry*, 95, 279 (1991).

[28] O. Dann et H. Hofman, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1498.

[29] F. Morsing et R. Robinson, *Tetrahedron*, 26 (1970) 281.

[30] L. G. Sillen et A.E. Martell, *Stability constants of metal-ions complexes. The chemical society*, Burlington House, London 1964.

[31] R.J. Barrio-Cabellero, J. F. A. Valentin, A. A. Garcia, R. P. Almudi et P. S. Batenero, *Electrochimica Acta*, 31, 1259(1986).



Quatrième Chapitre

DOSAGES POLAROGRAPHIQUE ET COMPLEXOMETRIQUE DES IONS Bi(III), Sb(III), Sn(II), Pb(II), Zn(II) ET Cd(II) EN PRESENCE D'HEMATOXYLINE



IV. 1. Introduction

Le nombre sans cesse croissant de publications dans le domaine de la polarographie utilisée à des fins analytiques prouve que celle-ci est toujours d'actualité [1-3].

En effet, contrairement à ce que l'on a pu dire voici une trentaine d'années, la polarographie minérale n'est pas une science achevée, dont toutes les possibilités ont été inventoriées. Le regain d'intérêt qui s'inscrit en polarographie minérale est de toute évidence la conséquence de la transformation de la chimie minérale elle-même : chimie des transuraniens, réactions dans les solvants et les sels fondus, étude des complexes [4-5].

Parmi ces domaines, c'est l'étude des complexes qui a suscité notre intérêt. A cet effet, nous nous sommes proposés d'étudier par polarographie la réduction des complexes de Bi(III), Sb(III) et Sn(II) dérivés de l'hématoxyline. Aux chapitres précédents, nous avons déterminé la composition et les constantes de stabilité des différents complexes formés.

Outre, le dosage complexométrique des ions Bi(III), Cd(II), Pb(II) et Zn(II) en présence d'hématoxyline comme indicateur d'ions métalliques, dans ce qui suit, nous exposons les principaux résultats expérimentaux inhérents au dosage polarographique de ces ions.

IV. 2. Dosage polarographique

IV. 2. 1 Conditions expérimentales

> Solutions utilisées

Pour mener le dosage polarographique nous avons utilisé les solutions de $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, de $[\text{SbCl}_3]$ et de $[\text{SnCl}_2]$ à différentes concentrations (de $5 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-3} M) et celle de NaNO_3 0.6 M comme électrolyte support, une solution d'hématoxyline 10^{-2} M a été employée, par ailleurs, pour assurer la complexation des cations étudiés

> Matériel utilisé

Pour réaliser notre étude, nous avons fait usage principalement de:

Un polarographe Tipol, type Tacussel, muni d'un enregistreur.

Un pH mètre, type Tacussel, pour le contrôle du pH du milieu.

Une micro-burette.

IV. 2. 2 Résultats expérimentaux

Les résultats rapportant la variation du courant limite de diffusion i_d , en fonction de la concentration des ions étudiés sont rassemblés dans le tableau 4.1. et illustrés sur la figure 4.1.

Concentration en métal (10^3 mol/l).	Courant limite de diffusion i_d (μ A)		
	Bi^{3+}	Sb^{3+}	Sn^{2+}
0.01	0.046	/	/
0.05	0.178	0.260	0.060
0.1	0.422	0.380	0.120
0.2	0.880	0.670	0.230
0.4	1.850	1.360	0.480
0.6	2.660	2.040	0.700
0.8	3.750	2.710	0.900
1	/	3.500	1.060

Tableau 4. 1. Variation du courant de diffusion en fonction de la concentration des ions à doser

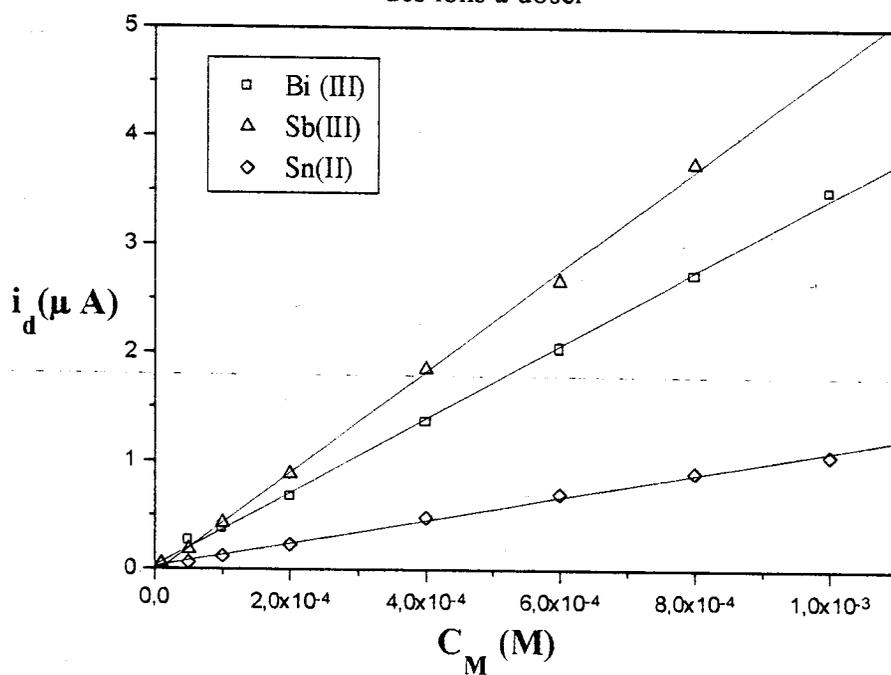


Figure 4. 1 : Variation du courant de diffusion en fonction de la concentration des trois métaux, en présence NaNO_3 0.6 M et à $T=298$ K

On constate que les courbes représentatives $i_d = f(C)$, pour les trois systèmes, sont des droites qui passent par l'origine, cette observation s'accorde bien avec l'équation d'Ilkovic [5].

Ces résultats montrent, par ailleurs, que le régime suivi par les réactions de réduction des différents ions étudiés, en présence d'hématoxyline, est diffusionnel.

➤ Calcul d'erreurs

Une étude statistique nous a permis de calculer les erreurs affectant la valeur mesurée du courant limite de diffusion, i_d , les concentrations des espèces Bi(III), Sb(III), et Sn(II) étant respectivement égales à $4 \cdot 10^{-4} M$, $5 \cdot 10^{-4} M$ et $10^{-3} M$.

Le calcul d'erreurs conduit aux résultats suivant:

$$i_d = 4.85 \pm 0.07 \mu A \text{ pour le Sb(III)}$$

$$i_d = 4.55 \pm 0.01 \mu A \text{ pour le Bi(III)}$$

$$i_d = 1.06 \pm 0.01 \mu A \text{ pour le Sn(II)}$$

Le calcul des erreurs relatives, entachant la concentration des éléments à doser, nous a permis d'obtenir les résultats regroupés dans le tableau 4. 2.

Concentration (mol/l)	Erreur relative (%)		
	Bi(III)	Sb(III)	Sn(II)
$8 \cdot 10^{-4}$	1.68	1.5	1.8
$6 \cdot 10^{-4}$	3.41	1.48	5.1
$4 \cdot 10^{-4}$	1.40	2.15	6.9
$2 \cdot 10^{-4}$	1.35	2	3.75
10^{-4}	1	3.5	4.5
$0.5 \cdot 10^{-4}$	6.8	36.4	19.6
10^{-5}	8	/	/

Tableau 4. 2. Tableau regroupant les valeurs de $\frac{\Delta i_d}{i_d}$ pour les ions Bi(III) Sb(III) et Sn(II).

A la lumière des résultats obtenus, on constate que la méthode est mal adaptée pour doser ces éléments à une concentration inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-5} M$ à cause de la grande erreur relative obtenue après ce point.

IV. 3. Utilisation de l'hématoxyline comme indicateur métallochrome

En nous appuyant sur la présente étude et sur une autre étude [6] ayant trait à la détermination des constantes de stabilité des complexes Zn(II), Pb(II) et Cd(II) dérivés de l'hématoxyline, nous nous sommes fixés comme objectif, dans cette partie, de préconiser des méthodes susceptibles de doser par complexométrie, outre les espèces Bi(III), Sb(III) et Sn(II), L'indicateur métallochrome étant l'hématoxyline.

Le virage s'étant avéré peu net dans les cas des espèces Sb(III) et Sn(II), nous nous sommes limités alors au dosage des ions restants.

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, il nous apparut utile de présenter, au préalable, un bref aperçu sur le titrage complexométrique en général.

IV. 3. 1. Aperçu sur le titrage complexométrique

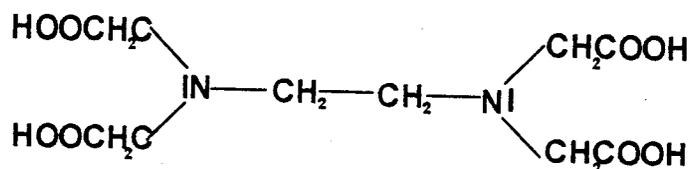
Les réactifs, formant des complexes de coordination, sont couramment utilisés pour effectuer le titrage des cations. Parmi ces réactifs, les plus polyvalents sont des composés organiques possédant plusieurs groupements donneurs des paires d'électrons susceptibles de former plusieurs liaisons covalentes avec les ions métalliques.

La plupart des ions métalliques réagissent avec les donneurs de paires d'électrons pour former des composés de coordination ou complexes. Les donneurs d'électrons, appelés des ligands ou coordinats, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour la formation de la liaison. L'eau et l'ammoniac sont des exemples types.

Les méthodes titriques basées sur la formation des complexes (appelées parfois méthodes complexométriques) sont utilisées depuis près d'un siècle. Cependant le développement vraiment remarquable de leur utilisation analytique n'a commencé que dans les années 40 et résulte de l'avènement d'une catégorie particulière de composés de coordination appelée "chélates" [7-8].

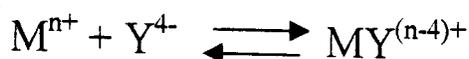
Un chélate se forme lorsqu'un ion métallique se lie par coordination à au moins deux groupements donneurs appartenant à un seul ligand pour former un hétérocycle à cinq ou six atomes. Les ligands polydentés, tant qu'agents titrants possèdent deux avantages sur les monodentés placés dans les mêmes conditions. En premier lieu, ils réagissent généralement d'une manière plus complète avec les cations et donnent des points de fin de titrage plus net. De plus, ils réagissent habituellement avec les ions métalliques en une seule étape, alors que la formation de complexes avec les ligands monodentés implique habituellement la formation de deux ou plusieurs espèces intermédiaires. Les acides aminocarboxylates font partie de ce type de ligands "chélatants". En effet, les amines tertiaires qui ont incorporé des groupements acides carboxyliques forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ions métalliques. Ces réactifs font l'objet d'une multitude de monographies [9]. Schwarzenbach [10] est, le premier, à avoir reconnu leur potentiel en tant que réactif analytique dès 1945. Depuis, plusieurs chercheurs à travers le monde entier ont développé l'application de ces composés au dosage volumétrique de la plupart des métaux du tableau périodique. Parmi les chélatants les plus utilisés connus, nous citons l'acide

éthylènediamine tétraacétique appelé aussi éthylène diamino-tétraacétique dont la structure chimique est écrite ci-après. Cet acide, plus connu sous l'abréviation EDTA, est le titrant complexométrique le plus largement utilisé.



La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique: les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amine qui portent tous un doublet d'électrons non liants. L'EDTA représente un ligand hexadenté. Généralement, l'EDTA forme des complexes typ1:1 avec tous les ions métalliques indépendamment de la valeur de leur charge.

Cette grande stabilité résulte indubitablement des nombreux sites de complexation présents dans la molécule, ce qui conduit à la formation d'une structure en forme de cage (Figure 4.2) dans laquelle le cation est effectivement enfermé et isolé des molécules des solvants. Notons que six atomes donneurs sont impliqués dans les liaisons avec l'ion métallique divalent ou trivalent. Généralement l'EDTA est utilisé sous sa forme disodique, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont l'équilibre s'écrit en milieu basique:



avec

$$K_{MY} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

Etant donnée que la réaction de complexation avec l'EDTA ne s'accompagne pas des modifications visibles tel que, par exemple un changement de coloration, il est impératif pour détecter le point équivalent, de faire usage d'indicateurs colorés.

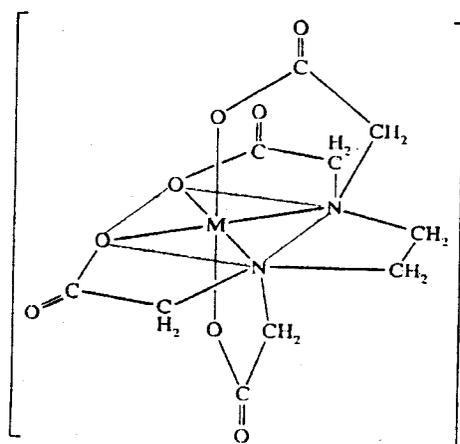
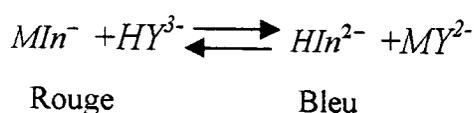


Figure 4. 2. Structure d'un chélate métal-EDTA

Les indicateurs employés dans les titrages par l'EDTA

Reilley et Barnard [11] ont recensé plusieurs composés organiques qui ont été testés comme indicateurs potentiels pour le titrage d'ions métalliques par l'EDTA. En général, ces indicateurs sont des colorants organiques qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine, étroit de pM, avec $pM = -\log[M^{n+}]$, qui est caractéristique du cation et du colorant. Ces complexes, souvent très colorés, sont détectables visuellement à des concentrations de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} M. Parmi les indicateurs les plus utilisés, on cite le noir d'ériochrome T, le xylénorange et la calmagite [12].

Par exemple, les complexes, formés entre le N.E T. et les ions métalliques, sont généralement rouges, comme H_2In^- . Lors de la détection d'ions métalliques, il faut ajuster le pH à 7 ou plus pour que la forme bleue, HIn^{2-} , prédomine en l'absence d'ions métalliques. Avant d'atteindre le point d'équivalence, l'indicateur complexe l'excès en ions métalliques et la solution devient rouge. Lorsque l'EDTA est en léger excès, la solution vire au bleu, par suite de la réaction.[13]



IV. 3. 2. Solutions utilisées

Les solutions des différents ions étudiés sont préparées à partir des sels en poudre suivants: $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ et $Cd(NO_3)_2$

Une solution d'hématoxyline, 10^{-2} M, a été employée pour assurer la complexation de ces ions. Comme agent chélatant, nous avons utilisé l'EDTA standardisé par $MgSO_4(10^{-2}M)$, en présence du noir ériochrome T (NET).

La standardisation a été faite comme suit:

Un volume de 5 ml de $MgSO_4$ 0.01M, auquel on a ajouté 3ml de tampon (pH=10) et quelques gouttes de noir ériochrome T (indicateur coloré), a été titré par l'EDTA de concentration approximativement de l'ordre de $10^{-2}M$. Ce titrage nous a permis de déterminer la concentration exacte de l'EDTA estimée à $9.97 \cdot 10^{-3}M$.

IV. 3. 3. Mode opératoire et résultats

Nous nous proposons, dans cette partie, de présenter les modes opératoires permettant le titrage complexométrique des ions Bi(III), Cd (II), Pb(II) et Zn(II), en présence d'hématoxyline comme indicateur d'ions métalliques. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus en présence de xylénorange.

❖ Dosage de Bi(III)

A une prise de 5 ml d'une solution de Bi(III) de concentration 0.01M, on y additionne quelques gouttes d'hématoxyline. L'ajout de quelques cristaux d'héxaméthylènediamine est nécessaire pour ajuster le pH.

La couleur de la solution devient violette ($2 < \text{pH} < 3$). La fin de titrage par l'EDTA correspond à la décoloration. Le volume équivalent moyen est de $V = 4.92$ ml.

Le dosage de la même solution en présence du xylénorange donne un volume équivalent moyen de 4.93 ml. correspondant au passage de la couleur rouge à la couleur jaune-orange.

❖ Dosage de Zinc

On prend 5 ml d'une solution de Zn(II) de concentration 0.01M, aux quelle on ajoute quelques gouttes d'hématoxyline, l'ajout de quelques gouttes d'un tampon ammoniacal (du pH égale à 10) est nécessaire. La couleur de la solution devient violette foncée. Le point de fin de titrage par l'EDTA est décelé lorsque la solution vire au rouge sanguin.

Ainsi, le volume moyen équivalent est de $V = 4.90$ ml.

Alors le dosage de la même solution, en présence de xylénorange comme indicateur d'ion métallique, donne un volume moyen de 4.75 ml. Notons que la couleur observée vire du rouge au jaune.

❖ Dosage de Plomb

5 ml d'une solution de Pb(II) de concentration 0.0093M, sont additionnés à quelques gouttes d'indicateur coloré (hématoxyline). On y ajoute ensuite quelques cristaux d'héxaméthylène-diamine. La couleur de la solution devient bleue pâle. Le titrage par l'EDTA donne au virage une couleur rouge sanguine, avec un volume moyen $V = 4.98$ ml.

Le dosage de la même solution en présence de xylénorange conduit à un volume moyen de 4.90 ml, la couleur de la solution virant, ce cas, du rouge au jaune limon.

❖ Dosage de Cadmium

A une prise de 5 ml d'une solution de Cd(II) de concentration 0.01M, on y ajoute quelques gouttes d'indicateur coloré (hématoxyline), et du tampon carbonate (3 à 4 gouttes). La couleur de la solution devient bleu foncée. Le titrage par l'EDTA au virage donne une couleur rouge sanguine, avec un volume moyen égal à $V = 4.25$ ml.

La vérification du titrage de la même solution en présence de xylénorange (méthode connue) donne un volume moyen de 4.30 ml. Le point de fin de titrage est atteint lorsque la couleur de la solution vire du rouge au jaune.

Au vu de ces résultats, nous constatons que, hormis l'espèce Cd(II), les autres ions peuvent être dosés en utilisant l'hématoxyline comme indicateur métallochrome. La précision s'est



avérée très bonne puisque les volumes équivalents sont très proches de celui de la partie aliquote prise pour effectuer le titrage (5ml). Il semble, en outre, que les résultats relatifs à l'hématoxyline sont aussi bons sinon meilleurs que ceux obtenus lorsqu'on utilise le xylénorange comme indicateur.

IV. 4. Conclusion

Une fois déterminées les constantes de stabilité des complexes formés entre l'hématoxyline et les différents ions métalliques (Bi(III) Sb(III) et Sn(II)), nous avons utilisé la polarographie comme méthode d'analyse quantitative. Pour ce faire, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour ces trois ions métalliques en présence d'hématoxyline. Le calcul statistique des erreurs nous a permis de conclure que cette méthode est applicable au dosage de ces ions pourvu que leur concentration dépasse $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Ensuite, nous avons proposé des modes opératoires pour le titrage complexométrique des ions Bi(III), Cd(II), Pb(II), et Zn(II), en utilisant l'indicateur coloré étant l'hématoxyline.

La comparaison des résultats obtenus à ceux relatives à l'utilisation du xylénorange (couramment employé) montre que l'hématoxyline est aussi plus efficace.

Toutefois, pour confirmer nos résultats et déterminer le domaine de pM correspondant, comme attendu, à un virage de l'indicateur, cette méthode nécessite d'être approfondie.

Références bibliographiques

- [1] J. Urbanska et H. Kozlowski , *J. Coord. Chem.*, **21** (1990) 175.
- [2] J. Urbanska et H. Kozlowski , *Polish J. Chem.*, **68** (1994) 2707.
- [3] J. Urbanska et H. Kozlowski , *J. Coord. Chem.*, **42** (1997) 197.
- [4] B. Trémillon, "*Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*", Tome 2, **Edition Masson**, Paris (1993).
- [5] D. R. Crow, "*Polarography of Metal Complexes*", **Academic press**, New York (1969)
- [6] A. M. El Askalany, A. M. Abou El Maged, *Chem. Pharm. Bull.*, **43** , 1791(1995).
- [7] S. Koog et W. Holler, "*Chimie Analytique*", 7^{ed}, **American University**, P-278
- [8] D. A. Skoog et D.M.W. Deboeik, "*Fundamentals of Analytical Chemistry*", 2^{ème} Edition, New York, p343.
- [9] R. Pribil, *Applied Complexometry*, New York, 1982.
- [10] G. Schwarzenbach, "*Complexometry titration*", New York, **Interscience Publishers** (1957)
- [11] N. Reilly et A. J. Barnard, "*Handbook of Analytical Chemistry*", **Ed L. Meties**, p. 3 - 77 New York, 1963.
- [12] A. I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, **Longmans**, London, 1961
- [13] C.N. Reilly et R.W. Schmid, *Anal. Chem.*, **31** (1959) 1987.



Cinquième Chapitre

**ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA
COMPLEXATION DES IONS
Bi(III) DERIVES DE L'ACIDE CITRIQUE
ET DES IONS CITRATES**



V. 1. Introduction

Les complexes citrates englobent un large domaine d'application. Par exemple, le citrate de bismuth est utilisé dans le traitement gastro-intestinal [1], le citrate d'étain entre dans la composition de certains sirops [2] et le citrate de zinc fait partie de la composition de la pâte à dentifrice.

Ces complexes ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques tant sur le plan fondamental que sur le plan appliqué. Ainsi, la réaction de complexation de l'ion Cu^{2+} en milieu aqueux en présence de quantités stœchiométriques du ligand citrate disodique a été suivie par voltamétrie cyclique [3]. Cette dernière a été aussi utilisée pour étudier les complexes citrates isolés de manganèse, de fer et de zinc [4]. L'effet de protonation sur le système Zn^{2+} - citrate a été également étudié [5].

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'étude polarographique de la réaction de complexation de l'ion Bi(III) en présence du ligand citrate et d'acide citrique. On s'est proposé de déterminer les constantes de stabilité ainsi que la composition des complexes formés à 25°C et à $\text{pH} = 2$.

Pour ce faire, nous avons eu recours à la polarographie classique et nous nous sommes servis de la formule proposée par Farry et Osteryoung [6] et développée par Gomez - nioto et coll.[7].

Il s'agit de:

$$F_0[X] = \left[\frac{I_M^{(n\alpha)_j, (n\alpha)_0}}{I_{MX_j}} \right] \exp \left[\frac{(n\alpha)_j F \Delta E_{1/2}}{RT} \right] = \sum_{j=0}^N \beta_{MX_j} [X]^j \quad (5.1)$$

Cette équation lie $F_0[X]$ aux concentrations du ligand libre non complexé. Pour les systèmes de complexes stables, il est permis de supposer que les concentrations $[X]$ sont égales aux concentrations analytiques C_x . En opérant dans des conditions expérimentales telles que les concentrations de l'ion métallique et du ligand restent très faibles et la force ionique demeure constante par ajout d'un électrolyte support, les coefficients d'activités peuvent être pris égaux à l'unité.

En manipulant cette formule, il est possible de calculer les N constantes de stabilité globale pour les N complexes existant en solution.

Pratiquement, on peut facilement déterminer le déplacement de $E_{1/2}$ ou la variation du courant limite qui dépend des concentrations de l'ion métallique et du ligand. On peut ainsi calculer $F_0[X]$ pour chaque valeur de $[X]$ dans le but de déterminer $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$.

La méthode graphique d'extrapolation envisagée par Lenden est appliquée pour la détermination de ces dernières.

V. 2. Résultats expérimentaux et discussion

V. 2.1. Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'acide citrique

En utilisant le même montage que celui décrit dans le chapitre II et en procédant à pH = 2 et à 25°C, nous avons étudié par voie polarographique la complexation des ions Bi(III) par l'acide citrique.

Les polarogrammes obtenus mettent en évidence le déplacement des vagues de réduction suite à l'ajout de l'acide citrique, indiquant qu'il y a formation des complexes entre cette dernière et l'ion Bi(III). On remarque, en outre, qu'il y a une diminution du courant limite de diffusion i_d au fur et à mesure qu'on additionne le ligand, (voir Figure 5.2).

Par ailleurs, l'analyse logarithmique nous a permis de déterminer les valeurs des potentiels de demi-vague relatives à chaque concentration de l'acide citrique.

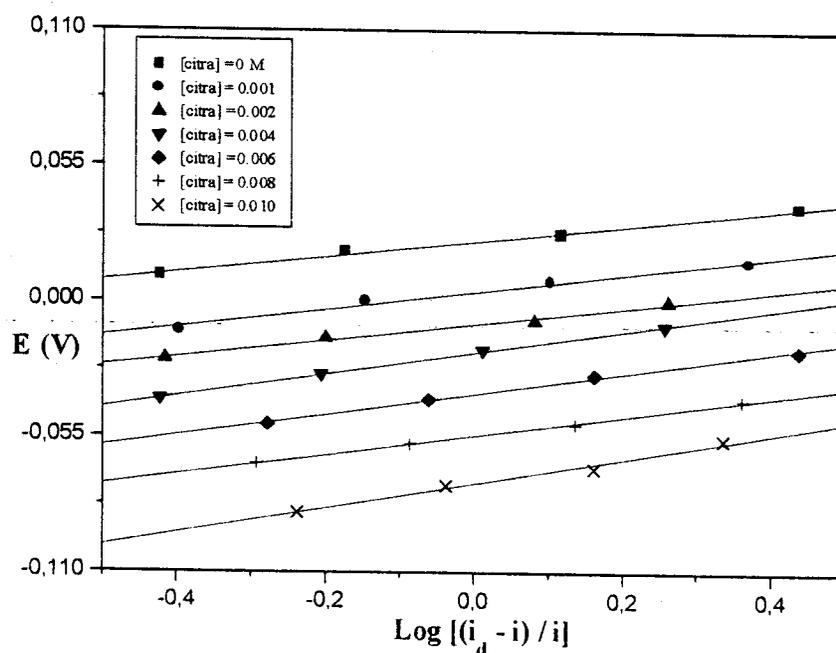


Figure 5. 1 tracés logarithmiques du Bi(III) en présence d'acide citrique à T = 298 et à pH = 2, en présence de NaNO₃ 0.6 M

On remarque, dans ce cas, que la réversibilité de la réaction de réduction du métal seul et en présence du ligand, est identique, c'est-à-dire que $(n\alpha)_0 = (n\alpha)_j$

Le tableau (5. 1) résume les résultats obtenus pour les valeurs de F_i/X_j à différentes concentrations en l'acide citrique.

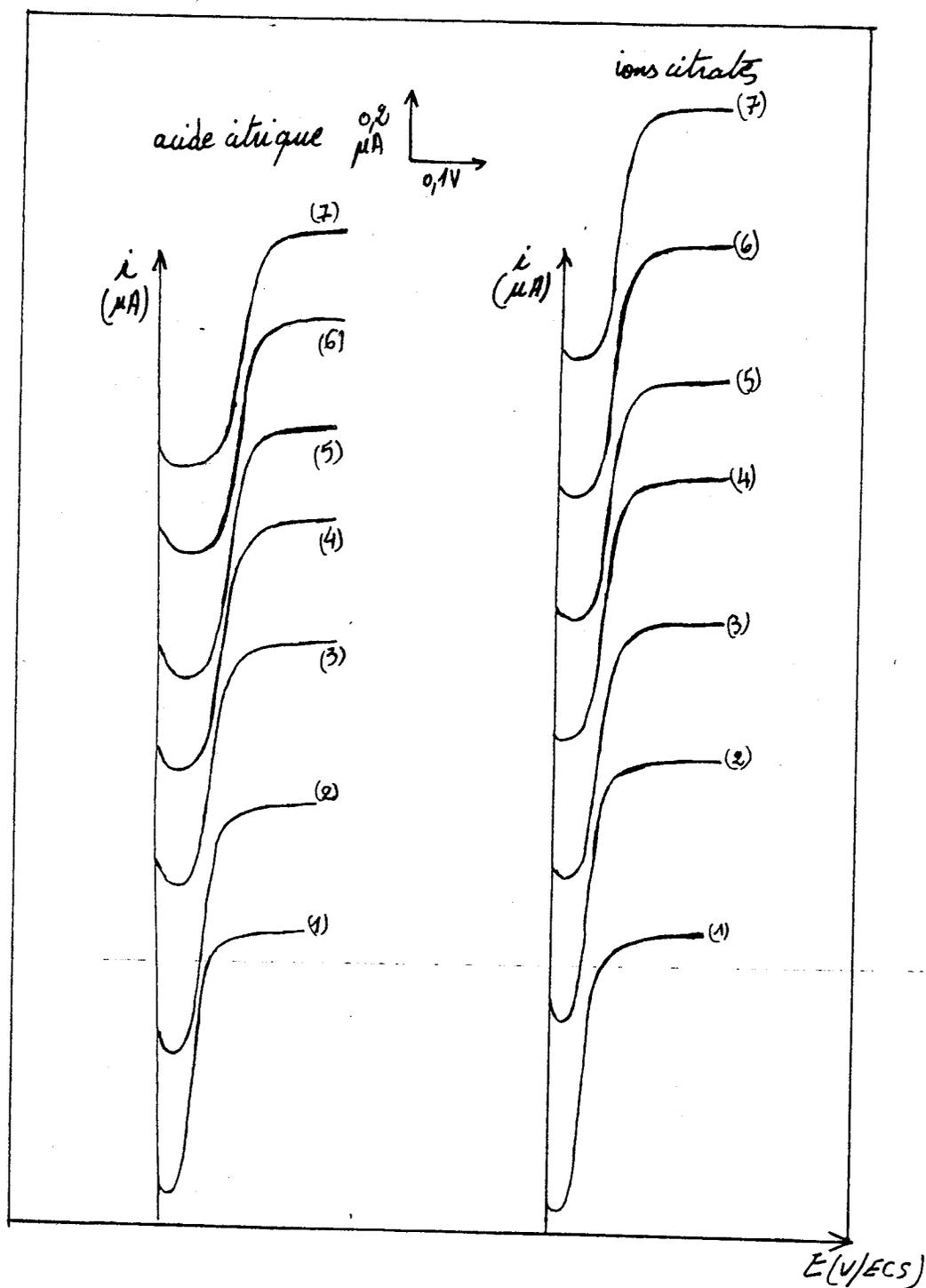


Figure 5.2. polarogrammes représentant les vagues de réduction de l'ion Bi(III) et les complexes formés avec l'acide citrique et des ions citrates en présence de NaNO_3 0.6M à $t = 25$ et $\text{pH}=2$.

(1) : Bi(III) seul, (2 à 7): les différents concentrations d'acide citrique et d'ions citrates, 10^{-3} M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, $4 \cdot 10^{-3}$ M, $6 \cdot 10^{-3}$ M, $8 \cdot 10^{-3}$ M, et 10^{-2} M respectivement.

[A. C.] (mol/l)	0	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
$\Delta E_{1,2}$ (mv)	0	0.002	0.005	0.016	0.026	0.036	0.046
$\frac{I_M}{I_{MX_j}}$	1	1.074	1.124	1.117	1.147	1.170	1.178
$F_0[X]$	1	1.210	1.515	2.908	5.428	10.135	18.429
$F_1[X]$	/	210	257.50	477	738	1141.87	1742.90
$F_2[X]$	/	30000	38750	74250	93000	120234.4	156290
$F_3[X] \cdot 10^{-7}$		2.00	1.44	1.60	2.08	1.40	1.46

Tableau 5. 1 Variation de $F_i[X]$ en fonction de la concentration en acide citrique à $T = 298$ K, $pH = 2$ et en présence de $NaNO_3$ 0.6 M

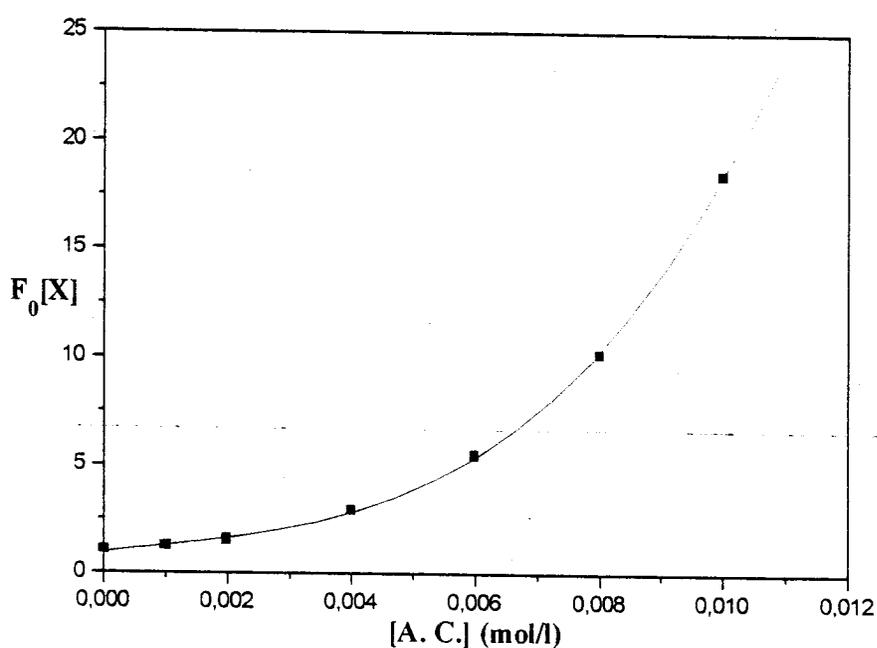


Figure 5. 2 Variation de $F_0[X]$ en fonction de la concentration en acide citrique à $T = 298$ K, $pH = 2$ et en présence de $NaNO_3$ 0.6 M

Les valeurs obtenues pour $F_0[X]$, nous permettent d'illustrer l'évolution de $F_1[X]$ (égale à $\frac{F_0[X]-1}{[X]}$) en fonction de la concentration en acide citrique. Les résultats correspondant sont représentés sur la figure 5.2.

L'extrapolation à l'origine nous permis d'obtenir la valeur de β_1 .

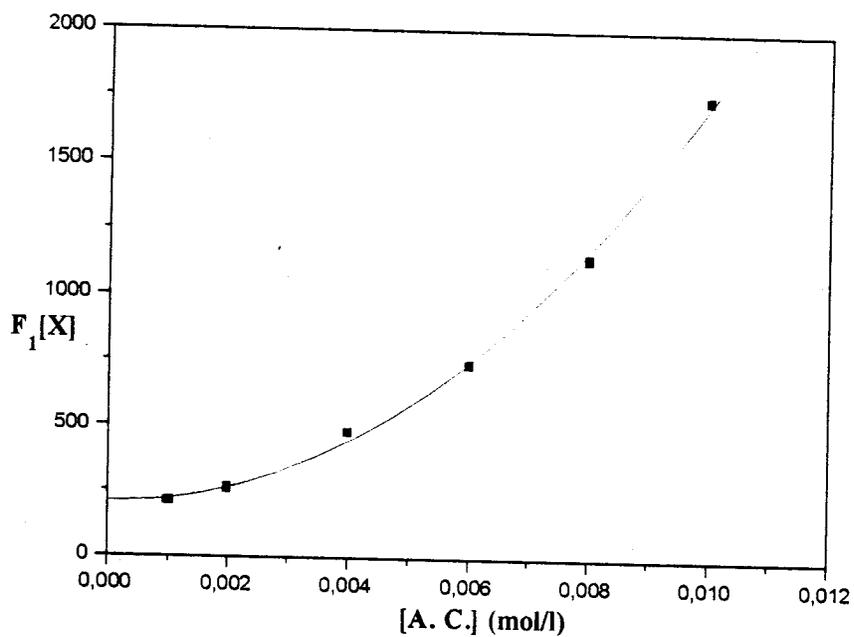


Figure 5. 2 Variation de $F_1[X]$ en fonction de la concentration en acide citrique à pH = 2.00 à T = 298 et en présence de NaNO_3 0.6M

En utilisant la méthode préconisée par Deford et Hume, on peut déterminer la variation de $F_2[X] = \frac{F_1[X] - \beta_1}{[X]}$ en fonction de la concentration de l'acide citrique (voir figure 5. 3).

La courbe représentant cette évolution est une droite d'équation affine dont l'extrapolation à l'origine permet d'accéder à la valeur de β_2 .

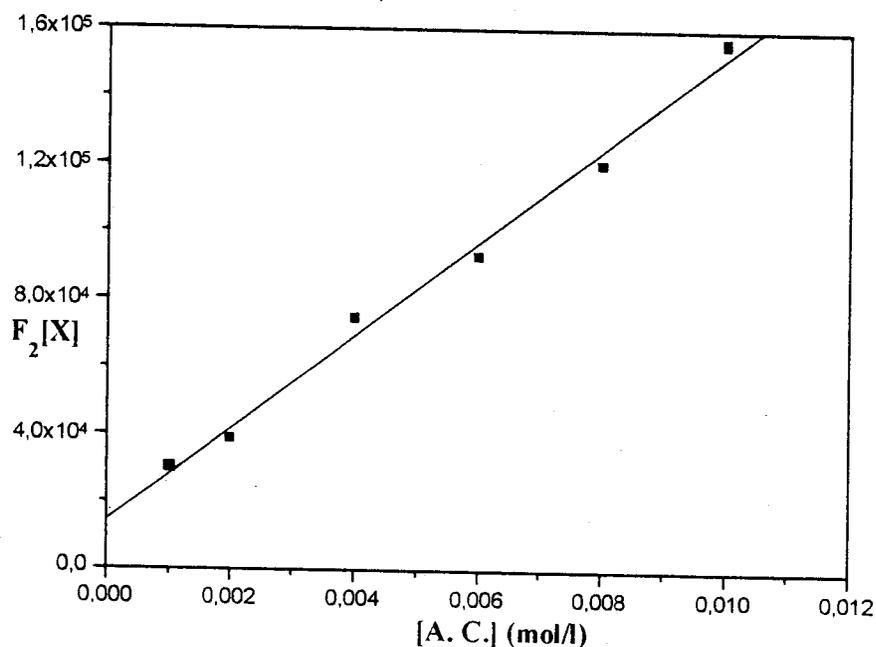


Figure 5. 3 Variation de $F_2[X]$ en fonction de la concentration en acide citrique à T = 298 K, pH = 2 et en présence de NaNO_3 0.6 M.

En fin, en traçant $F_3[X] = \frac{F_2[X] - \beta_2}{[X]}$ en fonction de la concentration de l'acide citrique nous avons obtenu une droite horizontale dont l'intersection avec l'axe des ordonnées permet de remonter à la valeur de β_3 .

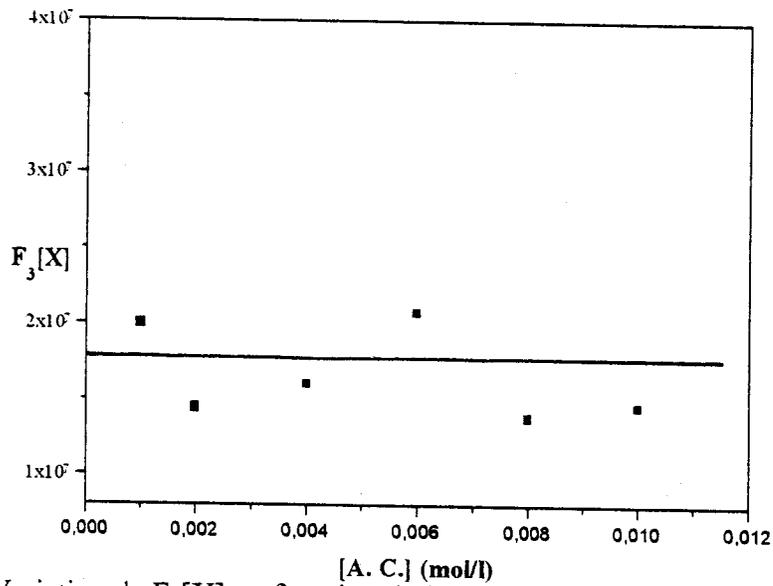


Figure 5. 4 Variation de $F_3[X]$ en fonction de la concentration en acide citrique à $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 2$ et en présence de $\text{NaNO}_3 \text{ } 0.6 \text{ M}$

Les résultats obtenus montrent qu'il y a formation de trois complexes ML , ML_2 et ML_3 dont les constantes de stabilité $\log \beta_i$ sont respectivement égales à 2.25, 4.00 et 7.25.

V. 2. 3 Etude du complexe de Bi(III) dérivé de l'ion citrate

En procédant de la même manière que précédemment mais en utilisant les ions citrates comme ligand, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (5. 2), et mis en évidence sur les figures (5.6) à (5.9). Les tracés logarithmiques montrés sur la figure (5.5)

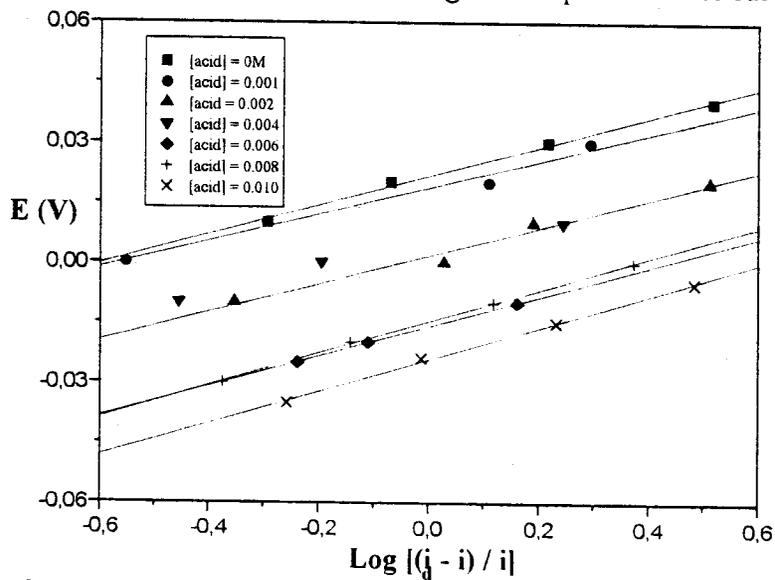


Figure 5. 5 Tracés logarithmiques du Bi(III) en présence des ions citrates à $T = 298$ et $\text{pH} = 2$, en présence de $\text{NaNO}_3 \text{ } 0.6 \text{ M}$.

On remarque que la réversibilité entre l'ion métallique seul et en présence du ligand change. En effet, $(n\alpha)_0 = 1.87$ et $(n\alpha)_j = 1.48$.

Le tableau (5. 2) rassemble les valeurs de $F_i[X]$ obtenus pour chaque concentration en ion citrate.

[citra] (mol/l)	0	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
$\Delta E_{1/2}$ (mv)	0	0.010	0.025	0.045	0.065	0.085	0.105
$\frac{I_M^{(n\alpha)_0, (n\alpha)_j}}{I_{MXj}}$	1	0.684	0.693	0.712	0.732	0.732	0.732
$F_0[X]$	1	1.153	1.440	2.893	5.547	10.345	19.291
$F_1[X]$	/	153	220.5	473.25	757.83	1168.125	1829.10
$F_2[X]$	/	43000	55250	90812.5	107971.7	132265.6	171910
$F_3[X] \cdot 10^{-7}$	/	1.30	1.26	1.52	1.18	1.28	1.42

Tableau 5. 2 Variation de $F_i[X]$ en fonction de la concentration en citrate à T = 298 K

Les figure (5. 6) à (5. 8) représentent l'évolution de $F_0[X]$, $F_1[X]$, $F_2[X]$ et $F_3[X]$ en fonction de la concentration en ions citrates.

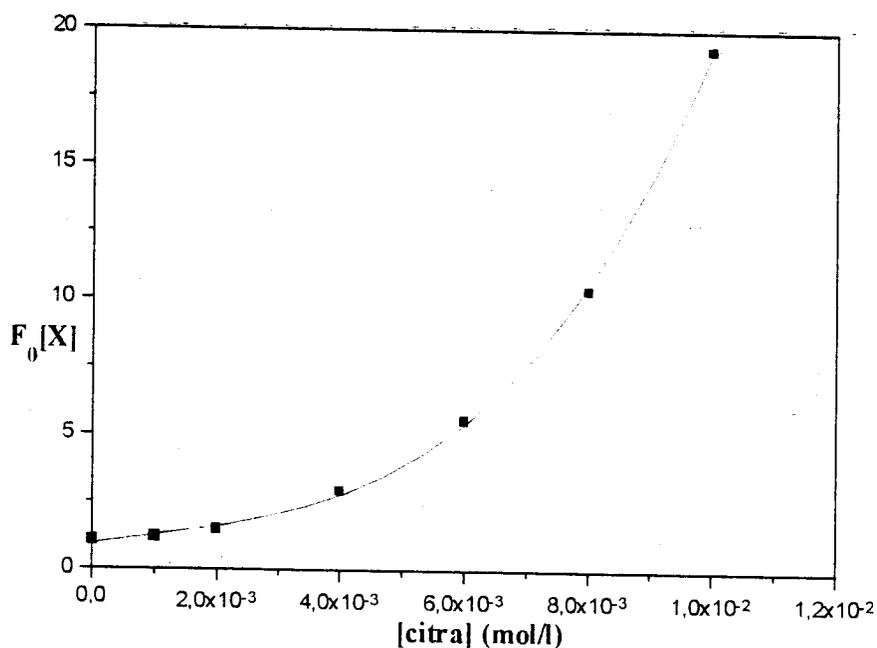


Figure 5. 6 Variation de $F_0[X]$ en fonction de [citra], en présence de NaNO_3 0.6M, à pH = 2.00 et à T = 298K.

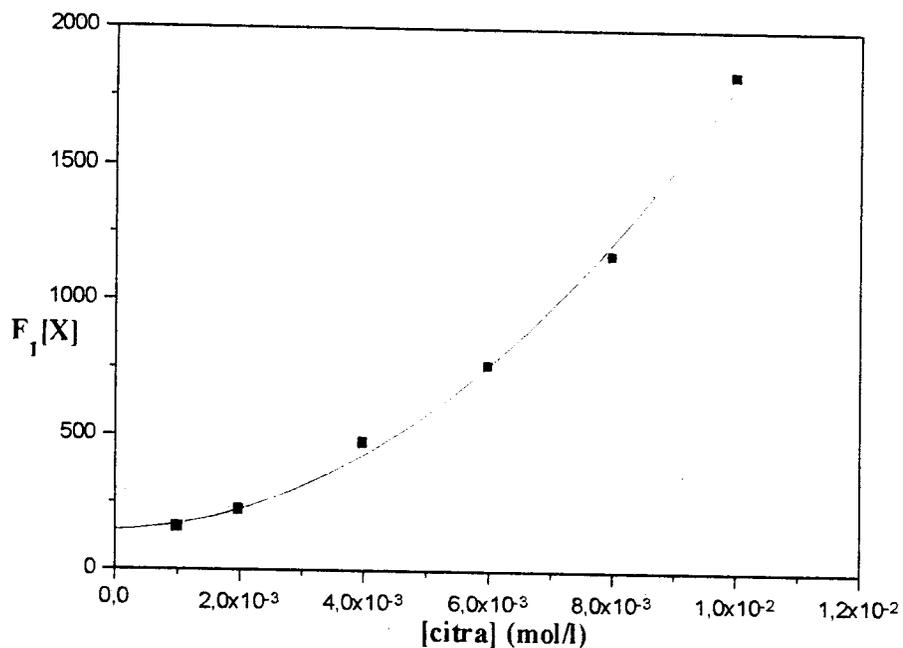


Figure 5. 6-Variation de $F_6[X]$ en fonction de $[citra]$ en présence de $NaNO_3$ 0.6M, à pH = 2.00 et à T = 298K.

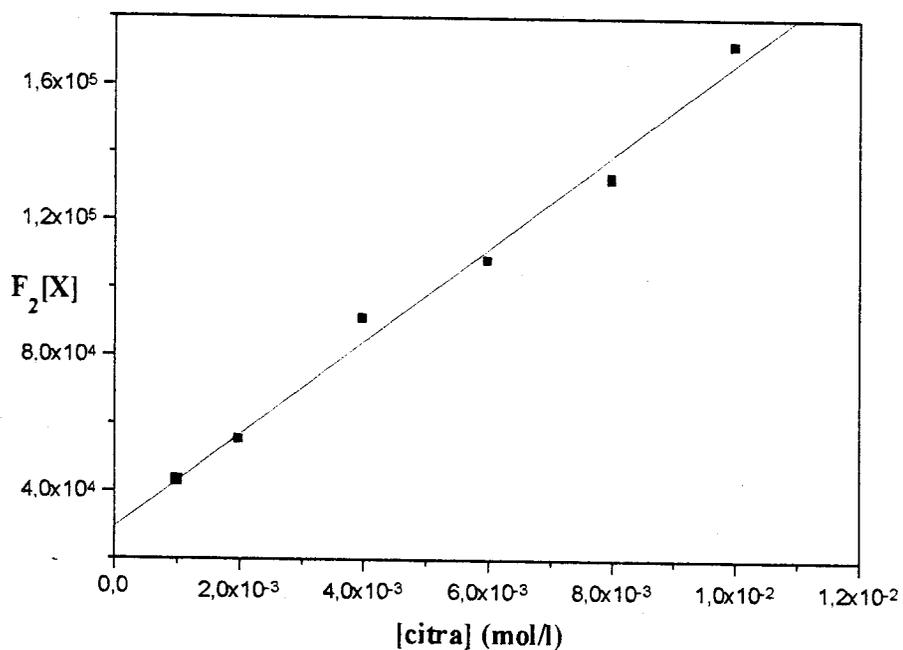


Figure 5. 8 Variation de $F_2[X]$ en fonction de $[citra]$ en présence de $NaNO_3$ 0.6M, à pH = 2.00 et à T = 298K.

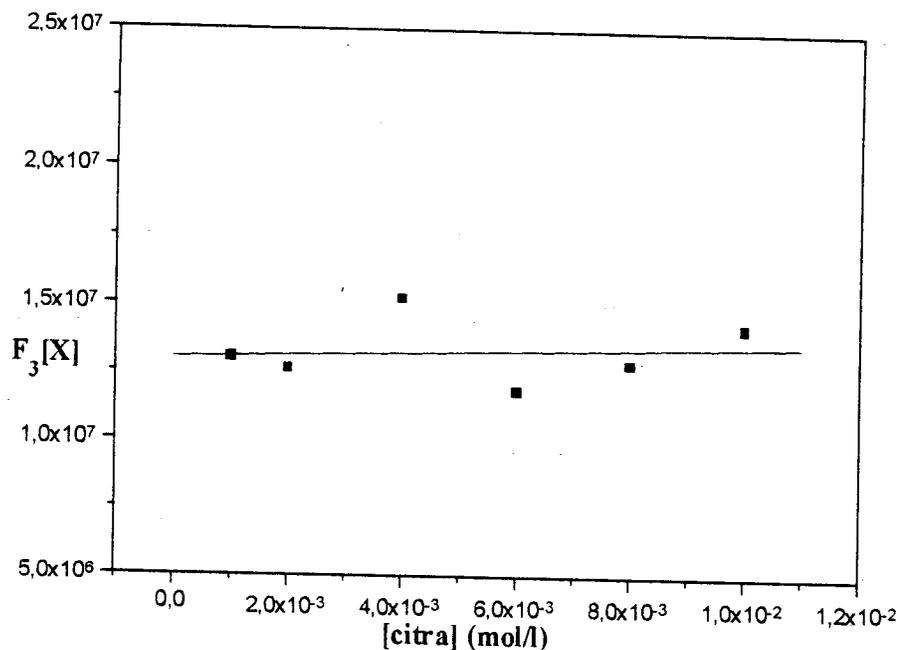


Figure 5. 9 Variation de $F_3[X]$ en fonction de la concentration en citrates, en présence de NaNO_3 0.6M, à $\text{pH} = 2.00$ et à $T = 298$

Les courbes obtenues montrent qu'il y a formation de trois complexes ML , ML_2 et ML_3 avec des constantes de stabilité $\log \beta_i$ respectivement, égales à 2.04, 4.48 et 7.11.

Les résultats trouvés dans les deux cas montrent que les constantes de formation sont très rapprochées. Ceci nous amènent à suggérer qu'à $\text{pH} = 2$, la complexation se fait par l'intervention d'une même espèce aussi bien dans l'acide citrique que dans celui des ions citrates. Pour déterminer la nature de cette espèce qui peut être à priori H_2citra , une étude complémentaire potentiométrique ou conductimétrique s'impose.

V. 6. Conclusion

Au regard des résultats obtenus et en tenant compte du fait que tous les systèmes sont quasi-réversibles et diffusionnels, la détermination des constantes de stabilité devient s'est avéré possible en se servant de l'équation de Farry et Osteryoung en appliquant la méthode de Deford et Hume.

Pour les deux cas traités, nous avons constaté que qu'il y a trois complexes à savoir l'utilisation de l'acide citrique comme ligand ou les ions citrates, de type ML , ML_2 et ML_3 qui se forment successivement.

Les valeurs très rapprochées des constantes de formation relatives aux deux ligands laissent penser qu'à pH égale à 2, la nature de l'espèce complexante est la même.

Références bibliographiques:

- [1] J. P. Barrie, M. I. Djuran, M. A. Mazid, M. M^c. Partlin, P.J. Sadler, I. J. Scowen et M. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1996) 2417.
- [2] P. R. Deacon, M. F. Mahon, K. C. Molay et P. C. Waterfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1997) 3075.
- [3] A. Nadiuzi, M. El Amane et H. Atamani, *Journées de chimie-physique appliquée, Rabat*, 26 – 27, Nov. 1998.
- [4] A. Madinzi, M. El. Amane et H. Atmani, *Ibis*
- [5] B. Trémollon, *Electrochimie Analytique et Réactions en solution*, Tome 1, **Masson**, 1993.
- [6] E. P. Parry et Osteryong, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 1634
- [7] J. C. Rodriguez-Placeres, M. Barrera, R. M. Fernandez et A. Arevalo, *J. Electroanal. Chem.*, **169**, 69 (1984).



CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude que nous entreprenons avait pour but de montrer l'importance de la polarographie dans le domaine des complexes métalliques. A cet effet, nous avons étudié, en faisant appel à cette technique, la complexation des ions Bi (III), Sb (III) et Sn (II) avec l'hématoxyline ainsi que celle des ions Bi(III) avec l'acide citrique et les ions citrates en milieu acide.

Étant donné la très grande diversité des méthodes polarographiques utilisées pour déterminer la composition et les constantes de formation des complexes métalliques, une étude bibliographique s'est avérée indispensable. C'est ainsi que nous avons consacré une partie importante de notre travail à une recherche bibliographique assez poussée sur les études polarographiques des phénomènes de complexation. Nous avons passé en revue toutes les méthodes célèbres ; en commençant par celle de Lingane jusqu'à celle de Schwarzenbach. Le domaine ayant trait à l'étude polarographique des systèmes métal - polyélectrolytes a été également exploré. Les derniers développements dans ce champ de recherche ont été exposés.

La vérification de la réversibilité et le régime de différents systèmes a été abordé. Les tracés logarithmiques nous ont permis de constater que les réactions de réduction sur l'E.G.M. des différents complexes formés ainsi que celles des ions métalliques seuls sont quasi-réversibles.

En analysant les courbes $i_d = f(C)$ et $i_d = f(\sqrt{h})$, nous avons constaté que les régimes de ces réactions sont diffusionnels. En tenant ^{compte} de ces résultats, la détermination des constantes de stabilité a été faite grâce à l'utilisation de l'équation de Farry et Osteryoung. Dans le cas des complexes dérivés de l'hématoxyline nous avons mis en évidence la formation d'un seul type de complexe.

La composition et les constantes de formation de ces complexes ont été déterminées. Il a été trouvé que leur stabilité ainsi que leur nombre de coordination diminuent dans l'ordre suivant: Sn (II) > Sb (III) > Bi (III) ; c'est à dire qu'ils diminuent avec l'augmentation du rayon des ions métalliques.

Une stabilité plus grande de ces complexes dans le perchlorate de sodium par rapport au nitrate de sodium a été observée mettant en évidence ainsi le caractère plus au moins complexant des ions nitrates. Enfin et concernant toujours les complexes métalliques dérivés de l'hématoxyline, il a été constaté que l'influence de la température se fait sentir aussi bien sur leur constante de formation que sur leur composition.

Conclusion générale

La diminution de la température semble favoriser les phénomènes de complexation. En variant la température nous avons pu, en outre, déterminer la variation des grandeurs thermodynamique accompagnant les réactions mises en jeu.

L'utilisation de la polarographie classique pour doser les ions Bi (III), Sb (III) et Sn (II) dans un milieu d'hématoxyline s'est avérée possible. Le calcul statistique des erreurs qui accompagnent ce type de dosage a permis de montrer que cette méthode est applicable pour titrer ces ions pourvu que leur concentration soit inférieure à $5 \cdot 10^{-5}M$

Par ailleurs, l'emploi de l'hématoxyline comme indicateur métallochrome semble donner des résultats satisfaisants, comparativement au xylenolorange souvent utilisé pour doser par complexométrie les ions Zn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , et Pb^{2+} .

L'étude de la complexation entre les ions Bi(III) avec l'acide citrique et les ions citrates à pH égale 2 et en utilisant la méthode envisagée par Deford et Hume, montre la coexistence de trois complexes (de type ML , ML_2 et ML_3). Les valeurs très rapprochées des constantes de stabilité relatives aux deux ligands, conduit à dire, qu'à ce pH, les complexes formés subissent le même effet de protonation.

Enfin et au vu de tous ses résultats, il semble qu'il est indispensable de compléter ce travail en faisant appel à d'autres techniques (UV- Visible, potentiométrie) à même d'élucider quelques phénomènes restés en suspens. L'utilisation d'autres méthodes polarographiques plus sensibles pourra être également envisagée.

ANNAEXE I

EQUATION D'ILKOVIC

La dérivation de l'équation d'Ilkovic [1] repose sur trois lois, celle de Faraday et les deux lois de Fick.

La loi de Faraday s'exprime sous la forme :

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{A. 1})$$

où i , n et $\frac{dN}{dt}$ représentent respectivement le courant d'électrolyse, le nombre d'électrons transférés à l'électrode et le nombre de moles polarisées par unité de temps, respectivement.

La première loi de Fick est donnée par la relation :

$$dN = D.S. \frac{dC}{dx} . dt \quad (\text{A. 2})$$

Où dN est le nombre de moles de la substance qui diffuse sur une surface S à une distance x , $\frac{dC}{dx}$ le gradient de concentration et D le coefficient de diffusion.

Le courant de diffusion peut être déterminé à partir du gradient de concentration (dépendant du temps) à la surface de l'électrode. Ainsi, on obtient :

$$dN = n.F.D.S. \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{A. 3})$$

La deuxième loi de Fick est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D.\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A. 4})$$

La résolution de cette dernière, en admettant les conditions initiales et les conditions aux

limites suivantes : $\begin{cases} C_{x,t} = C_{\text{sain de solution}} & t = 0 \\ C_{x,t} = C_0 & t > 0 \end{cases}$ est de la forme :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_{\text{sain}} - C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{A. 5})$$

Ainsi, l'expression du courant limite, donnée par Ilkovic [2 - 3], pour le cas d'une électrode plane est :

$$i_l = nFSD \frac{C_{\text{sain}}}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{A. 6})$$

Pour une électrode sphérique, la deuxième loi de Fick écrite en coordonnée cartésienne sera de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{A. 7})$$

En utilisant les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$\begin{cases} t = 0, x = 0 & C = C_{\text{sain}} \\ t > 0, x = 0 & C = C_0 \end{cases}$$

Ilkovic trouve :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}} \quad (\text{A. 8})$$

Ainsi, on obtient pour l'expression du courant la formule :

$$i = n F S D \frac{C - C_0}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}} = 0.732 n F (C - C_0) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (\text{A. 9})$$

finalement, le courant limite de diffusion aura la forme suivante

$$i = 0.732 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (\text{A. 10})$$

[1] D. R. Crow, *polarography of metal complexes*, Academic presse, New York, 1969.

[2] D. Ilkovic, *Colln Czech. Chem. Commun.*, 6, (1934) 498.

[3] D. Ilkovic, *J. Chim. Phys.*, 35 (1938) 129.

ANNEXE II

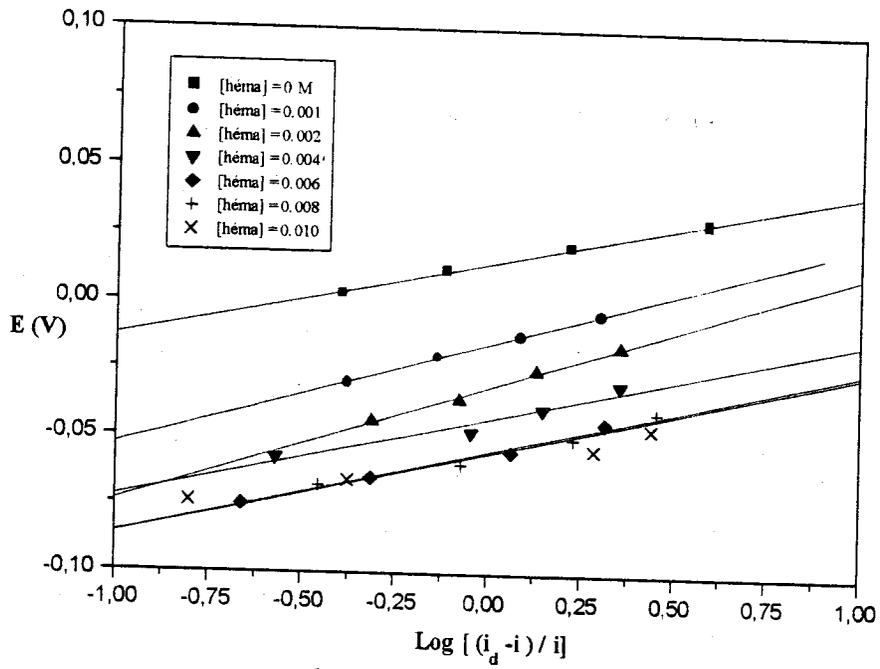


Figure II. a Tracés logarithmiques du système Bi(III) - hématoxyline à $t = 25^\circ\text{C}$ dans NaNO_3 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$.

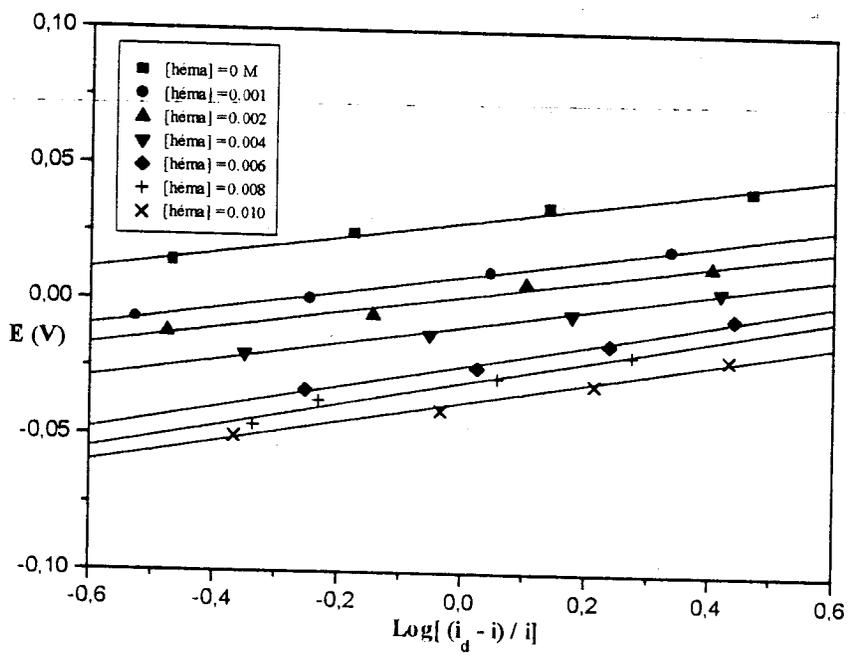


Figure II. b Tracés logarithmiques du système Bi(III) - hématoxyline à $t = 35^\circ\text{C}$ dans NaNO_3 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$.

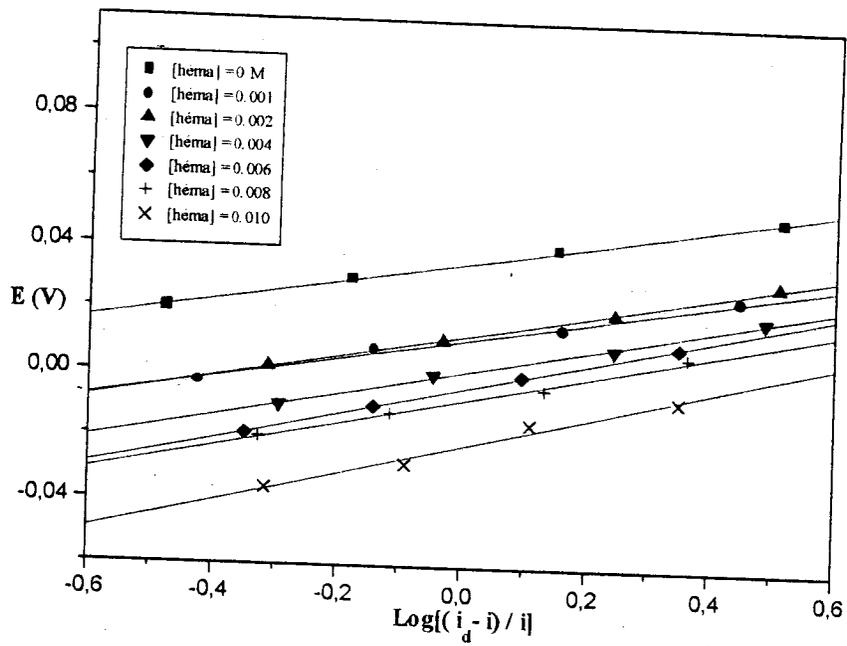


Figure II. c Tracés logarithmiques du système Bi(III) - hématoxyline à $t = 45^{\circ}\text{C}$ dans NaNO_3 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$

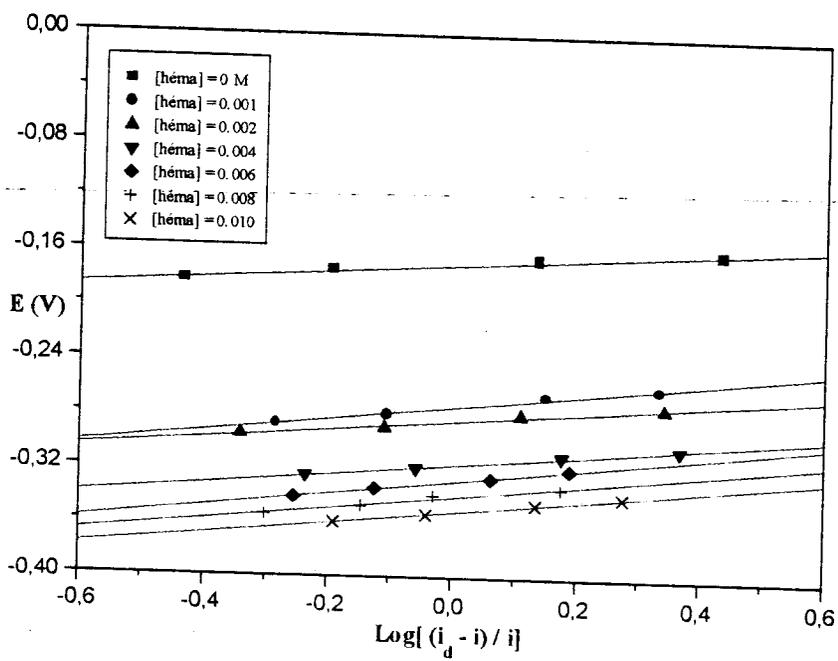


Figure II. d Tracés logarithmiques du système Sb(III) - hématoxyline à $t = 25^{\circ}\text{C}$ dans NaClO_4 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$.

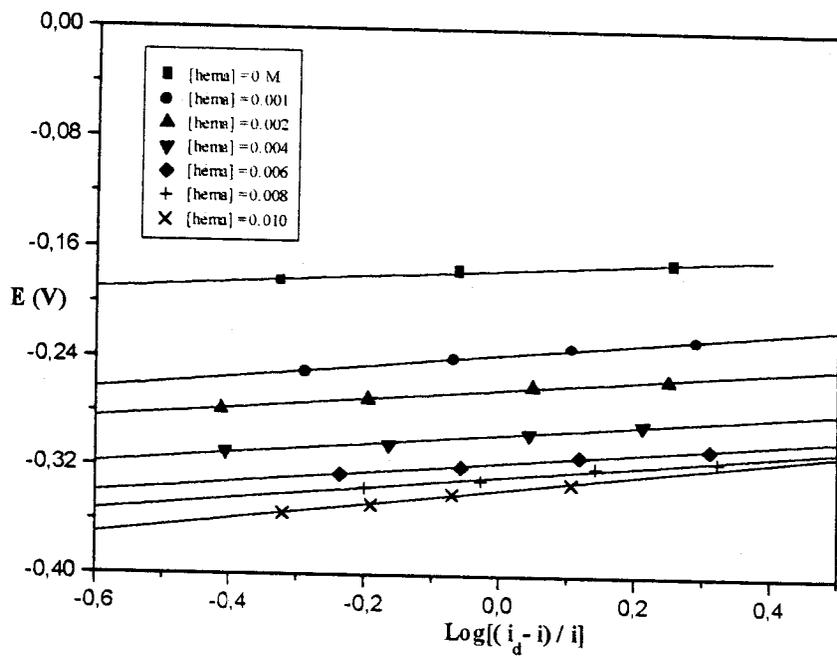


Figure II. e Tracés logarithmiques du système Sb(III) - hématoxyline à $t = 35^{\circ}\text{C}$ dans NaClO_4 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$.

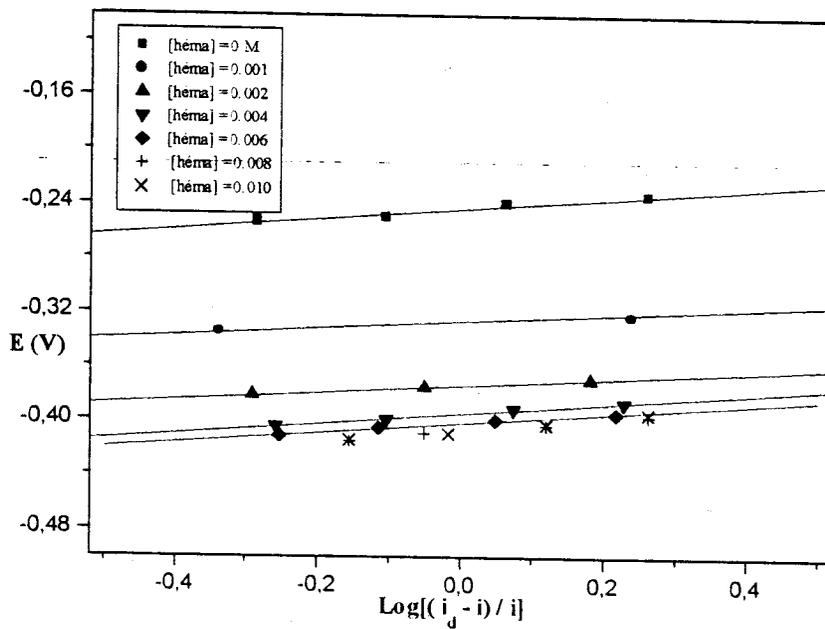


Figure II. f Tracés logarithmiques du système Sb(III) - hématoxyline à $t = 45^{\circ}\text{C}$ dans NaClO_4 (0.6M) et à $\text{pH} = 2$.

ANNEXE III

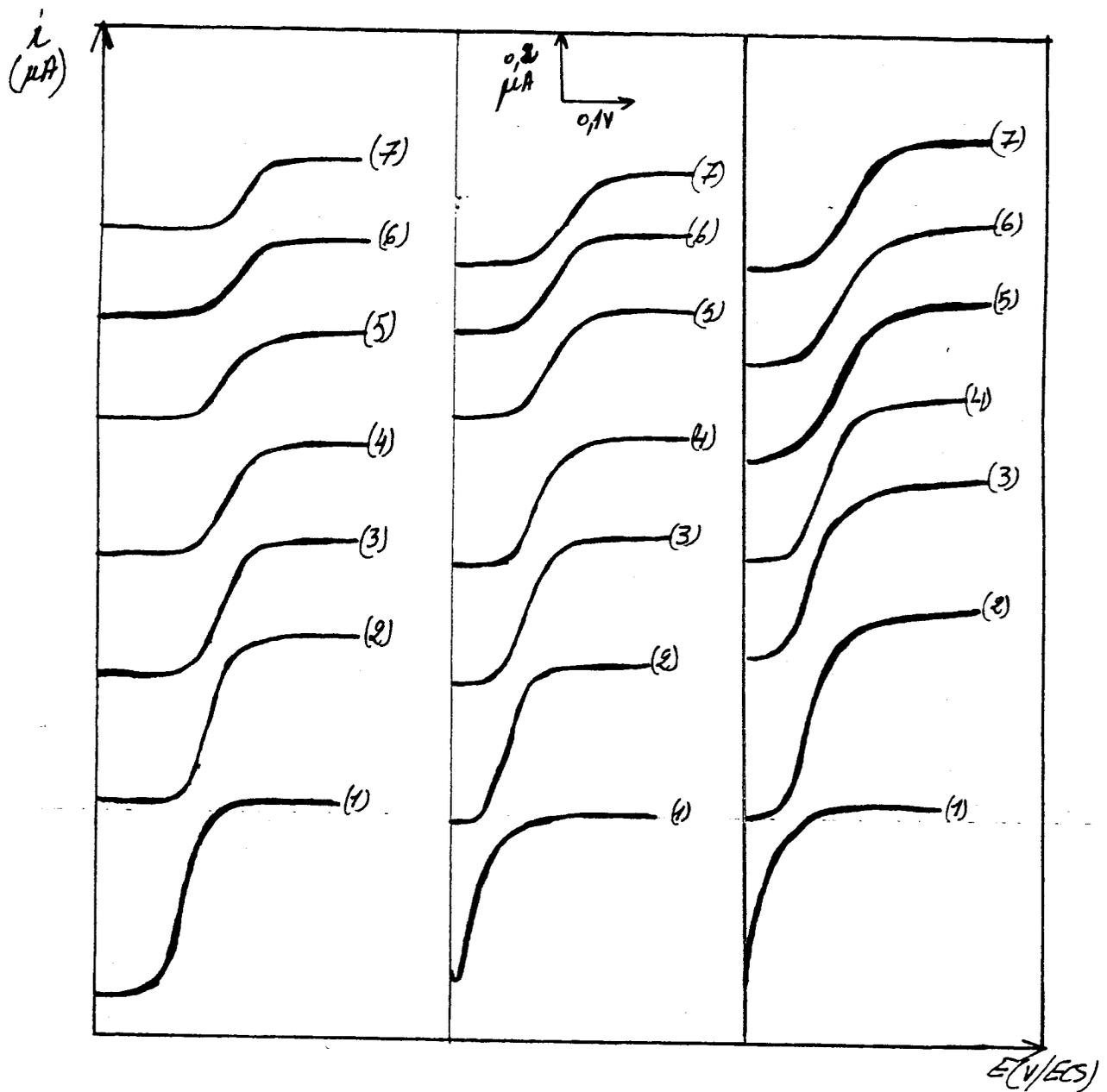


Figure III. a. polarogrammes représentant les vagues de réduction de l'ion Bi(III) et les complexes formés avec l'hématoxyline dans NaNO_3 (0.6M)

pour $t = 25, 35, \text{ et } 45^\circ\text{C}$ et à $\text{pH}=2$.

(1) : Bi(III) seul, (2 à 7): les différentes concentrations d'hématoxyline, 10^{-3} M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, $4 \cdot 10^{-3}$ M, $6 \cdot 10^{-3}$ M, $8 \cdot 10^{-3}$ M, et 10^{-2} M respectivement.

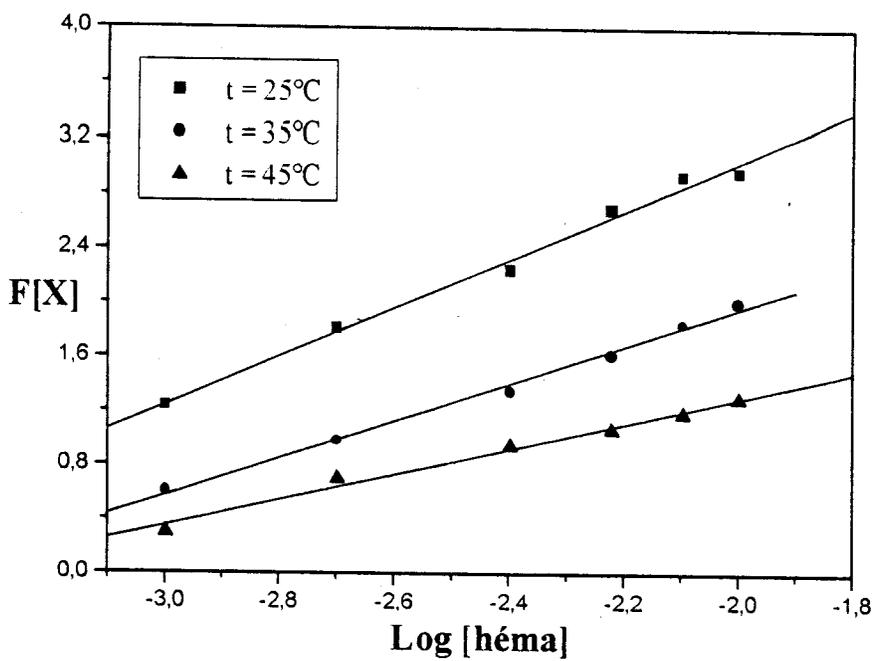


Figure III. b Variation de la fonction $F[X]$ en fonction de $\text{Log} [\text{héma}]$ pour le système Bi(III) - hématoxyline dans NaNO_3 (0.6M), à trois températures

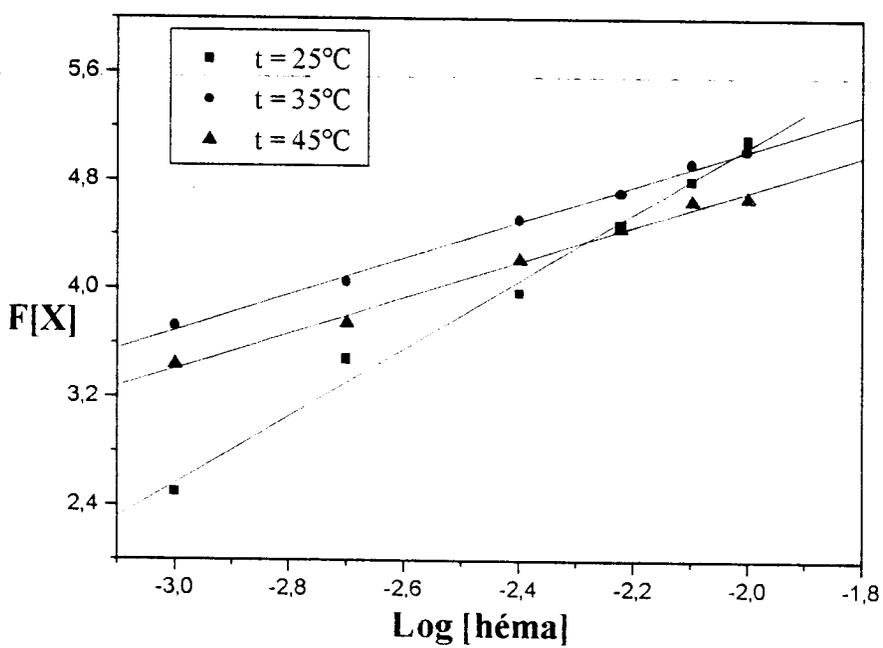


Figure III. c Variation de la fonction $F[X]$ en fonction de $\text{Log} [\text{héma}]$ pour le système Sb(III) - hématoxyline dans NaNO_3 (0.6M), à trois températures