

Fiche 1

Équilibres de complexation

Ressources utilisées

- ROCHE, Chimie des solutions
- FOSSET, Tout-en-un PCSI
- SCHRIVER, Chimie inorganique
- BERNARD et BUSNOT, Usuel de chimie générale et minérale

Introduction

Remarque Pour une leçon, suivant les éléments discutés notamment en rapport avec l'oxydoréduction et les équilibres acido-basiques ou de précipitation, il peut être judicieux de jouer sur l'agencement des différents domaines dans la séquence « équilibres en solution aqueuses ». Il arrive en effet de traiter la complexation juste après les réactions acido-basiques pour faire un parallèle directement ; comme il arrive de traiter la complexation en dernier, après oxydoréduction et précipitation, pour montrer l'influence de la complexation sur ces équilibres.

Pédagogie En L1, le choix serait fait de ne traiter les couples donneur/accepteur des complexes que sous l'angle du ligand particule. Il serait possible (et cela pourrait servir d'ouverture) de travailler avec le métal particule, et donc une nature de couples différente : notamment pour traiter des questions d'échange de métaux pour un même ligand ! Il s'agirait de jouer sur une pseudo-symétrie des rôles métal/ligands (symétrie qui n'est pas vraiment, mais que l'on observe conceptuellement dans les équations de cas simples).

Exemple Tiré du ROCHE, *Chimie des solutions* ; aussi dans le FOSSET, *PCSI, Tout-en-un, premier exercice, p. 849*. À une solution de nitrate ferrique (Fe^{3+} , 3NO_3^-) est ajoutée une solution de thiocyanate de potassium (SCN^- , K^+). On observe alors un changement de couleur : la solution passe au rouge/brun...

Une réaction chimique a eu lieu, mais de quel type est-elle ? Il ne s'agit pas d'une réaction acido-basique, d'une réaction d'oxydoréduction, ni d'une réaction de précipitation (la coloration rouge n'est pas due à un solide). En réalité, il s'agit de la formation d'un composé entre les ions Fe(III) et les ions SCN^- ; on parle de la formation d'un composé de coordination ou encore de complexe.

On définit un *complexe* comme étant un édifice polyatomique constitué d'un atome ou ion central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés ligands.

Remarque On se restreint dans ce cours à l'association d'un cation métallique central et de ligands neutres ou anioniques.

Ainsi, dans le cas présenté, le complexe est $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, formé de l'association du cation métallique Fe^{3+} et du ligand anionique SCN^- . On parle d'équilibre de complexation.

Objectifs Décrire les équilibres de complexation en phase aqueuse.
Connaître quelques propriétés des complexes.

1.1 Description de la formation des complexes

Comme on a pu le faire précédemment pour les équilibres acido-basiques (ou autre), on souhaite pouvoir décrire ces réactions de complexations par des équilibres.

1.1.1 Équilibre de complexation

On considère un cation métallique, noté M^+ (par exemple Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ...), qui réagit avec un ligand, noté L (par exemple SCN^- , NH_3 , NO_3^- , H_2O , ...).

Remarque L'eau est un ligand des cations métalliques. Ainsi, lorsqu'ils sont en solution, ils ne sont pas sous la forme M^+ mais sous la forme $[M(H_2O)_6]^+$.

L'équilibre de complexation est noté :



auquel est associée une constante d'équilibre β , appelée constante de formation du complexe. Elle a pour expression, d'après la loi d'action des masses (on assimile les activités des composés à leurs concentrations) :

$$\beta = \frac{[ML^+]C^\ominus}{[M^+][L]}. \quad (1.2)$$

Ainsi, pour le complexe de fer vu en introduction, on aurait :



On peut également étudier la réaction inverse, appelée équilibre de dissociation, qui dans le cas général donne :



de constante d'équilibre $K_d = \frac{1}{\beta}$.

Enfin, il est commun qu'un cation métallique puisse complexer avec plusieurs ligands. Ainsi, pour étudier la formation d'un complexe $[ML_n]$, on s'intéresse à l'équilibre de formation globale du complexe, qui s'écrit :



avec la constante d'équilibre, appelée constante de formation globale (d'ordre n) :

$$\beta = \frac{[ML^+]C^{\ominus n}}{[M^+][L]^n}. \quad (1.6)$$

Si l'on continue l'analogie avec les réactions acido-basiques, on peut se demander si une particule s'échange, et dans ce cas quelle est-elle. Ici, l'analogie pousse à rapprocher le ligand L du proton H^+ , et donc le complexe d'un acide (ou le complexe d'ordre n d'un polyacide.)

Remarque Cela permet de se rappeler l'idée derrière la théorie de l'acido-basicité de LEWIS : une théorie très ancienne (début XIX^{me}?) qui permet de décrire tous les équilibres en solution aqueuse de façon très simpliste (pas de réelle apport : on garde en tête pour les questions mais pas pour la leçon!)

Maintenant que l'on voit cette analogie, on peut l'utiliser également pour retrouver les outils utilisés précédemment : diagrammes accepteur/donneur et diagramme de prédominance.

1.1.2 Couple donneur/accepteur pour les complexes

Ainsi, lorsqu'on considère le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$, on peut voir le couple $[Fe(SCN)]^{2+}/Fe^{3+}$ comme un couple donneur-accepteur de ligand SCN^- (particule échangée).

Remarque On peut aussi considérer le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, et voir le couple $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{SCN}^-$ comme un couple donneur-accepteur du cation métallique Fe^{3+} (particule échangée). Cela a évidemment un intérêt lorsqu'on étudie la compétition entre deux cations métalliques pour un même ligand en solution, ou lors d'un échange de cation métallique (*cf.* exemple de fin de sous-partie).

De fait, les outils sont les mêmes que pour l'étude des équilibres acido-basiques où l'on considère un couple AH/A^- avec H^+ comme particule échangée! On peut donc de même dresser des diagrammes de prédominance.

Exemple Toujours sur $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, données dans le FOSSET.

La particule, l'ion SCN^- , va influencer la formation ou non du complexe par sa concentration en solution. Ainsi, comme on avait défini le pH, on va définir :

$$\text{pSCN} = -\log \frac{[\text{SCN}^-]}{C^\ominus}. \quad (1.7)$$

En écrivant alors l'équilibre de dissociation du complexe puis la constante d'équilibre, on peut trouver une expression de ce potentiel thiocyanate en fonction des concentrations en jeu et de la constante de dissociation du complexe; on trace alors le diagramme de prédominance. [Le faire].

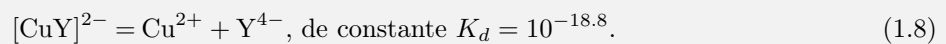
Remarque On pourra alors parler de la disparition de la coloration lors de l'ajout de fluorure de sodium : il s'agit d'un échange de ligand pour le métal Fe^{3+} , mais ce n'est pas ce qui nous intéresserait le plus...

Exemple À trouver...

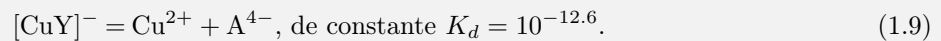
On peut proposer l'exemple du titrage complexométrique des ions calcium et magnésium par l'EDTA. On y trouvera l'échange de ligands entre deux métaux, souhaité... source : FOSSET, PCSI, p. 845.

Exemple Un autre exemple est la complexation du cuivre par deux ligands polydentates : cela permettrait éventuellement de les introduire.

Complexation de l'EDTA par du cuivre (II) :



Complexation de la nitrilotriacétate A^{3-} par le même cuivre (II) :



Tiré du ROCHE. Ne pas traiter en priorité : si beaucoup de temps, ou si élément imposé sur l'échange de cation métallique... On parlerait ici du diagramme accepteur-donneur, de la règle du gamma et éventuellement de la réaction prépondérante.

1.1.3 Formation de complexes successif

On considère maintenant la dissociation d'un ligand :



où la constante de dissociation dite « par étape » associée s'exprime :

$$K_{d,i} = \frac{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_i]C^\ominus}. \quad (1.11)$$

Il est possible de décomposer la formation du complexe en formations de complexes successifs! On peut alors écrire :

$$\text{p}K_{d,i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1} \quad (1.12)$$

Exemple Très classiques dans le FOSSET...

Exemple Complexation du cuivre (II) par le ligand éthylènediamine (en), ROCHE.

- $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+} \log \beta_1 = 10,6$;
- $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+} \log \beta_2 = 20,2$.

On peut alors étudier ces composés comme les polyacides, toujours avec les diagrammes de prédominance.

Remarque Il n'est parfois pas possible de tracer les diagrammes de prédominance pour des complexes successifs : en effet, on ne peut pas toujours les superposer, les domaines de prédominance d'un même complexe étant parfois disjoints...

Exemple Complexe $[\text{Ag}(\text{Gly})_2]^-$, domaine de prédominance des complexes successifs ne peut pas être établi, cf. FOSSET, PCSI tout-en-un, p. 880 pour la correction.

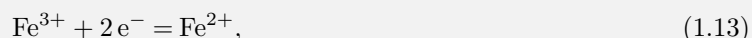
1.2 Propriétés des complexes

1.2.1 Modification des propriétés d'oxydoréduction

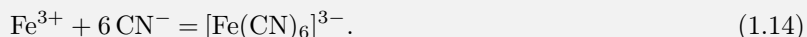
Exemple Eau régale : problématique, on souhaite dissoudre de l'or! (d'où le nom de la solution). L'eau régale est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

Il s'agit de déplacer un équilibre d'oxydoréduction par une réaction de complexation. Le rôle de l'acide nitrique est d'oxyder l'or solide Au. Le rôle de l'acide chlorhydrique est d'apporter l'acidité nécessaire à cette oxydation et les ions chlorure qui permettent de complexer les ions aurique en $[\text{AuCl}_4]^-$.

Exemple Abaissement ou élévation du potentiel de NERNST : réduction du fer (II) en présence de cyanure.



et on a l'équilibre de complexation.



Comme vu précédemment, on peut écrire la relation de NERNST à l'équilibre thermodynamique. Il vient alors :

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right). \quad (1.15)$$

On sent bien que si le fer (III) est complexé par le cyanure, la concentration en ion Fe^{3+} diminue, et avec diminue le potentiel de NERNST. Aussi, on peut écrire pour l'équilibre de complexation :

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] C^{\circ 6}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]_6} \quad (1.16)$$

que l'on peut donc directement utiliser pour faire apparaître un potentiel standard apparent dans le potentiel de NERNST.

Remarque La complexation de l'oxydant (d'un réducteur) engendre une diminution (une augmentation) du potentiel standard apparent (du potentiel de NERNST)

Exemple Un exemple plus complet est disponible dans le SHRIVER, p. ??

1.2.2 Modification des propriétés acido-basiques

Exemple ROCHE : on trouve l'exemple sur l'acidité des H de l'eau complexant le fer (III) ou le fer (II).
Autre source : FOSSET, PCSI, p. 830.

Exemple Influence de la complexation sur la force d'un acide, FOSSET, PCSI, p. 833. Exemple portant sur l'acide borique.

1.2.3 Propriétés spectroscopiques

Voir étude des complexes en chimie moléculaire (THÈME IX).

Conclusion