

# LC 4. Équilibres de complexation

1.

Élément imposé: lien entre complexation et potentiel apparent d'un couple d'oxydo-réduction.

## Biblio:

ROGHE, chimie des solutions

SHREVER

BERNARD & BUSNOT.

Niveau L1

Pré-requis

- Équilibres acide-base, d'oxydo-réduction [L1]
- potentiel hydrogène, opérations p. [L1]
- loi d'action de masse (L1) ; méthode de la réaction prépondérante [L1]
- diagrammes accepteur donneur / domaines de prédominance [L1]
- relations de NERNST [L1].
- principe des spectrescope [secondaire].

Leçon prévue en L1 car elle s'inscrit parfaitement dans une séquence sur les solutions aqueuses et les différents équilibres que ces éléments doivent savoir identifier pour la suite de leur cursus.

Elle suivra donc un cours sur les équilibres A/B et O/R dans les élèves seront familiarisés d'une part les constantes d'éq et les diagrammes A/D et d'autre part avec les  $E^0$  et  $E$  ce qui nous permettra d'aborder l'effet de la complexation sur les propriétés redox des complexes.

Le choix est fait de traiter dans une partie très abstraite les  $\neq$  concepts que l'élève ne doit pas mélanger (accepteur, donneur, surtout échangé...) pour laisser les effets et propriétés des complexes dans une seconde partie.

Enfin, la nomenclature n'est pas abordée dans cette leçon mais le sera en cours dans la prochaine partie. Aussi, le choix est fait de peu développer ici la description des ligands qui sera traitée en partie avec la nomenclature et en partie dans un cours de  $\oplus$  haut niveau (pointant...)

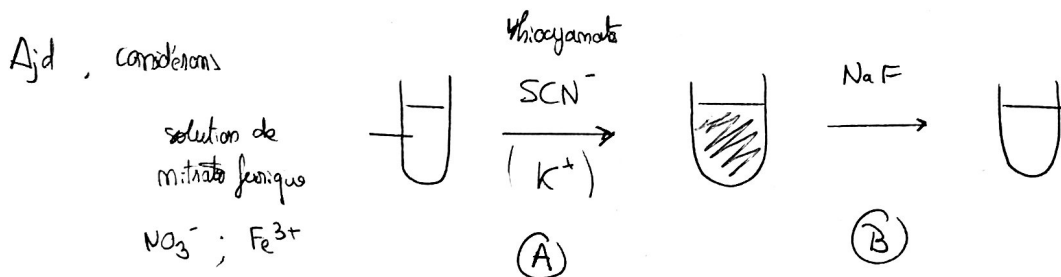
La difficulté principale me semble résider dans l'attribution de rôles aux différentes espèces... on s'attachera donc à comparer la complexation au plutôt la dissociation aux réactions A/B et on illustrera au mieux d'exemples simples.

en d1, ces TD seraient principalement des situations de compétitions de métal ou de ligands 2.  
pour la comparaison

En TP, cela devient vite haut niveau mais il serait possible d'envisager une mesure de dureté de Pearson dans une classe de L1 (EDTA pour évaluer  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ )  
puis plus tard, travailler sur des mesures de  $\beta$  et déterminations de stœchiométrie des  $\beta$  par méthodes de Job par exemple.

## Introduction

Cours précédents  $\rightarrow$  étude de 2 types d'éq. en solaq  $\begin{cases} \rightarrow A/B \dots \text{éch. } H^+ \\ \rightarrow \text{oxydo-réduction} \dots \text{éch. } e^- \end{cases}$



première (B) : on voit bien qu'une réaction  $X$  a lieu (chgmt de couleur) mais de quelle nature ?

$\rightarrow$  pas A/B  $\rightarrow$  pas redox...

$\Rightarrow$  formation d'un composé entre les ions  $Fe^{3+}$  et  $SCN^-$

$\hookrightarrow$  on parle de composé de coordination ou de composé.

Définition : un composé est un édifice polyatomique constitué par un ion ou atome central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés ligands.

$\hookrightarrow$  restriction à l'association d'un cation métallique central et d'un ensemble de molécules ou

Exemple : dans ce cas précédent, le composé ferré rouge est  $[Fe(SCN)_2]^{2+}$  anions.

Objectifs → décrire les équilibres de complexation en phase aqueuse et en comprendre les effets sur d'autres propriétés des espèces en solution

I / Description de la formation des complexes.

Décrire des équilibres, comme A/B et redox

A/ Équilibre de complexation

Cations  $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} \dots$

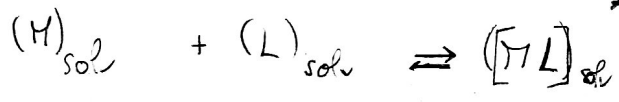
$M^+$

et ligands  $SCN^-, NH_3, NO_3^-, H_2O \dots$   
présentent un doublet électronique

$L$

ne réagissent

\* éveiller l'idée que  $\eta \equiv M(H_2O)_6$



$(M)_{sol}$  = espèce solvée mais en repoussons.



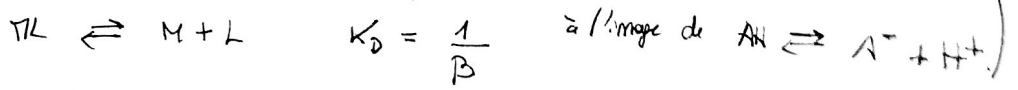
⚠ + exemple avec  $[Fe(SCN)^{2+}]$

à l'équilibre, la loi d'action de masse dit que  $\beta$  vaut la quotient de réaction donc

$\beta = \frac{[ML] c^\ominus}{[M] \cdot [L]}$  où les activités sont assimilées aux concentrations

mais ici ... rôle symétrique de M et L ? Se donner cadre analogue à A/B et redox → notion d'échange d'une particule ? ( $H^+, e^- \dots$  ?)

par ailleurs, on étudiera souvent la formation de complexe par l'équilibre de dissociation associé



## B/ Notion de couple donneur - accepteur pour les complexes

Comme on vient de le voir,  $M$  et  $L$  peuvent avoir un rôle symétrique : ils peuvent tous les 2 jouer le rôle de particule.

Ainsi, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ , on pourra parler :

→ du couple  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] / \text{SCN}^-$ , couple donneur - accepteur du cation métallique  $\text{Fe}^{2+}$ .

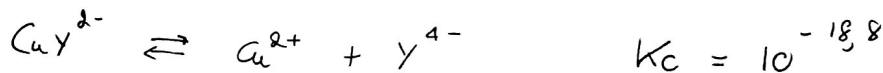
ou  
→ du couple  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] / \text{Fe}^{2+}$ , couple donneur - accepteur du ligand  $\text{SCN}^-$ ,

Suivant l'étude que l'on réalise, l'une de ces descriptions est à privilégier :

(  
→ étude de la formation de différents complexes à partir d'un même cation métallique  
→ étude de la formation de complexes successifs ...  
)

Avec ces descriptions, on peut maintenant retrouver les outils utilisés en éq. A/B : diagramme accepteur - donneur et/ou diagramme de prédominance.

Exemple étude de  $[\text{CuY}^{2-}]$  projection



$$\text{et } K_D = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}]}$$

Considérons le cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  comme particule ici, le couple donneur / accepteur est donc  $[\text{CuY}^{2-}] / \text{Y}^{4-}$

On se souvient de l'opération  $p = -\log(\quad)$

5.

que l'on applique ici :

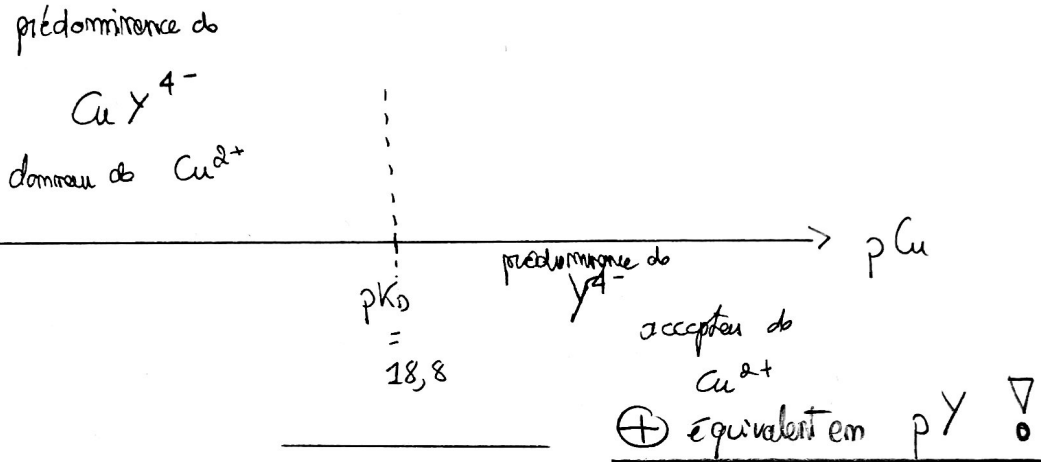
$$pK_D = pCu - \log\left(\frac{[Y^{4-}]}{[CuY^{2-}]}\right)$$

$pK_D \sim$

$pH \sim$

donc  $pCu = pK_D + \log\left(\frac{[Y^{4-}]}{[CuY^{2-}]}\right)$

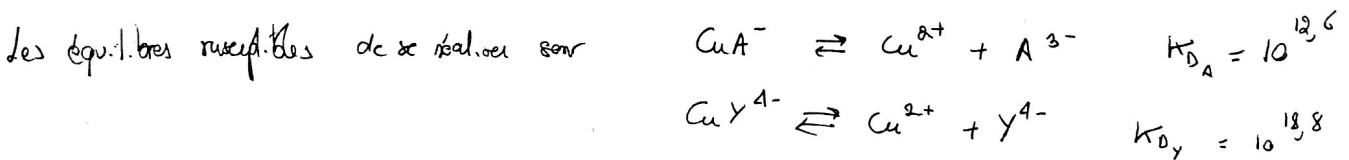
accepteur  
de  $Cu^{2+}$   
dommeur



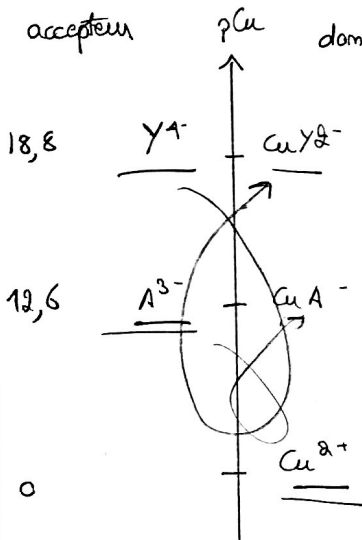
Étudions maintenant le cas ~~à~~ à un même métal a 2 ligands  $\neq$  à sa disposition

Exemple en plus de  $Y^{4-}$ , on a le m. l. l. acetate  $A^{3-}$  projection

Première la description en  $pCu$ , particulo = métal  $Cu^{2+}$



Plaçons les couples  $[CuY^{4-}]/Y^{4-}$  et  $[CuA^-]/A^{3-}$  sur un même diagramme accepteur-donneur



État. m. l. l. supposons

$$[Cu^{2+}]_0 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Y^{4-}]_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[A^{3-}]_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

RPC 1	$Cu^{2+} + Y^{4-} = CuY^{2-}$	$10^{18,8}$
	15      10      0	
	5      0      10	$10^{12,6}$
RPC 2	$Cu^{2+} + A^{3-} = CuA^-$	
	5      10      0	
	0      5      5	
RPC	$CuA^- = Cu^{2+} + A^{3-}$	$10^{-12,6}$
	5      0      5	
	S-E      E      S+E	

État final

$$[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[CuY^{2-}] = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

6.

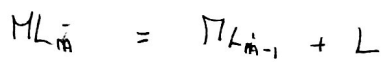
$$[A^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[CuA^{5-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Nous venons de voir comment composer deux complexes avec un ligand ≠ , mais nous n'avons pas considéré des complexes avec plusieurs ligands.

### C/ Formation de complexes successifs.

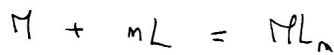
On considère maintenant



$$K_{d_i} = \frac{[ML_{m-1}][L]}{[ML_m] C^{\ominus}}$$

la dissociation

et



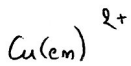
ou

réaction de formation globale

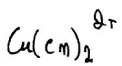
$$\beta_m = \frac{[ML_m]}{[M][L]^m}$$

On peut montrer que

$$pK_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$



$$\log \beta_1 = 10,6$$

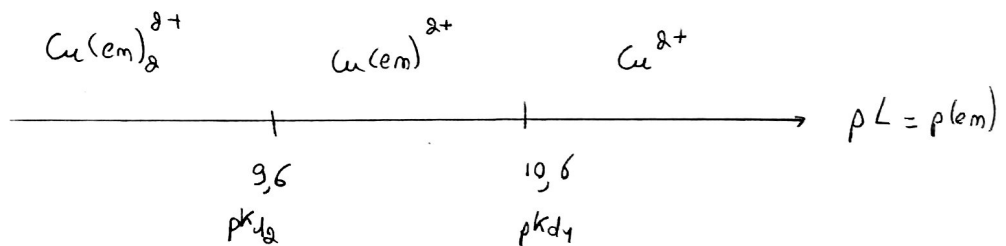


$$\log \beta_2 = 20,2$$

$$pK_{d_1} = 10,6$$

$$pK_{d_2} = 9,6$$

projection.



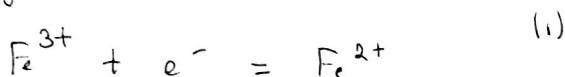
↳ quels effets la complexation peut avoir ?

## II / Propriétés des complexes

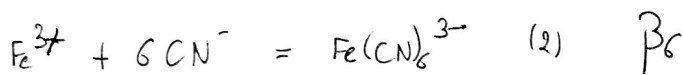
↳ évolution des propriétés des constituants des complexes

### A / Modification des propriétés redox

Coms: détermine le couple d'oxyd  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  :



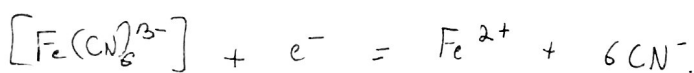
et supposons travailler dans une solution contenant des  $CN^{-}$ . On suppose d'abord que seul  $Fe^{3+}$  est capable de former un  $\oplus$  une  $CN^{-}$  :



appelons nous que :

$$\text{NERNST} \quad E = \underbrace{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus}}_{\sim 0,77V} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{en V.}$$

Or cette expression du potentiel ne prend pas en compte la réalité en solution : la constante de formation et la  $[CN^{-}]$  doivent jouer un rôle, puisque la réaction est en fait



$$\text{cà} \quad E = \left( E_2 \right) + 0,06 \log \left( \frac{[Fe(CN)_6^{3-}] C^{\ominus 6}}{[Fe^{2+}] [CN^{-}]^6} \right) \dots$$

$$\text{On écrit alors} \quad \beta_6 = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}] C^{\ominus 6}}{[Fe^{3+}] [CN^{-}]^6} \quad \text{soit} \quad [Fe^{3+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}] C^{\ominus 6}}{\beta_6 [CN^{-]}^6}$$

puis dans le premier E :

$$E = \underbrace{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} - 0,06 \log \beta_6 + 0,06 \log \left( \frac{[Fe(CN)_6^{3-}] C^{\ominus 6}}{[Fe^{2+}] [CN^{-]}^6} \right)}_{E_{\text{apparent}}^{\ominus}}$$

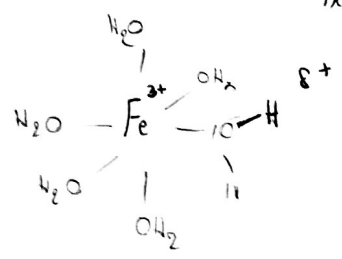
$\Rightarrow E_{\text{app}}^{\ominus} < E^{\ominus}$  en complexant l'oxydant, le pouvoir oxydant de l'espèce diminue ! en complexant le réducteur : c'est l'inverse ! à cause du retour.

B/ Modification des propriétés A/B.

Propriétés acido-basiques de H<sub>2</sub>O dans Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> et Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> ?

pKa Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> / Fe(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup> = 3.

répulsion → favorise la rupture de O-H !



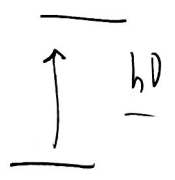
S: Fe<sup>2+</sup>, ⊕ petit cation métallique, H<sub>2</sub>O encore ⊕ proches et donc ⊕ de répulsion, pKa ⊕ faible.

projection (mocte...)

(C/ Propriétés spectroscopiques.)

Modification des états énergétiques lors de l'association

→ conduit à des transitions énergétiques que nous pouvons observer dans le visible



principe des spectres

projectés.

vu ⊕ en détail en L2, l'éau des C.

Conclusion.  
projectés.