

Réactions de complexation

Joachim GALIANA et Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 25 mai 2020

Merci à Nathan Wybo pour sa précieuse aide.

Mots-clés : complexation, constante de formation successive, constante de formation globale, potentiel standard apparent.

Niveau : PCSI

Pré-requis :

- Equilibres acido-basiques (définition du pH) [PCSI]
- Equilibres d'oxydoréduction (relation de nernst) [PCSI]
- Opérateur p [PCSI]
- Loi d'action des masses [PCSI]
- Méthode de la réaction prépondérante [PCSI]
- Diagrammes accepteur/donneur, domaines de prédominance [PCSI]

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : *]
- Roche, *Chimie des solutions*

Plan proposé

I - Description de la formation des complexes	2
A/ Equilibre de complexation	2
B/ Couple donneur-accepteur dans les complexes	3
C/ Formation de complexes successifs	5
II - Propriétés des complexes	6
A/ Modification des propriétés d'oxydoréduction	6
B/ Modification des propriétés acido-basiques	7

Introduction pédagogique

La chimie des solutions est une séquence-phare dans le programme de PCSI puisqu'elle sera régulièrement utilisée dans le cursus des étudiants, notamment en travaux pratiques. On peut alors commencer cette séquence par les réactions d'oxydoréduction puis les réactions acido-basiques car elles sont familières pour les élèves : un certain nombre d'outils ont déjà été présentés en classes de 1S et TS. Vient ensuite le cours sur les équilibres de complexation.

Ce cours ne vise à présenter que la thermodynamique des réactions de complexation. La nomenclature ne sera pas abordée dans la leçon, mais elle le serait si on avait fait le cours devant des élèves. De même, on ne décrira pas les ligands (hapticité, denticité...).

Le cours sera également la première occasion de mélanger les différents types de réactions en solution aqueuse. On verra ici comment la complexation influence le potentiel de Nernst d'un couple oxydant-réducteur.

Difficultés :

- les ions solvatés sont en fait complexés par des molécules d'eau ;
- K_f représente une constante de formation successive (ajout d'un seul ligand), tandis que β représente une constante de formation globale (ajout de tous les ligands).

Exemples de TD : déterminer la composition d'un système chimique siège d'équilibres de complexation, éventuellement en compétition.

Exemples de TP :

- mesure de la dureté d'une eau minérale (titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA) ;
- détermination de la stœchiométrie d'un complexe et de sa constante de formation par la méthode de Job.

Introduction

Expérience – Formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (Source : Fosset (p. 848)).

On prend une solution de nitrate ferrique (Fe^{3+} , 3NO_3^-), incolore, que l'on verse dans un tube à essais.

1. On ajoute une solution de thiocyanate de potassium (K^+ , SCN^-) incolore. La solution dans le tube à essais devient rouge ;
2. On ajoute une solution de fluorure de sodium (Na^+ , F^-) incolore. La solution redevient incolore.

Au cours du premier ajout, une réaction chimique a lieu, ce qui explique le changement de couleur.

⇒ De quelle nature peut-elle être ?

Ce ne peut pas être ni une réaction acido-basique, ni une réaction d'oxydoréduction. La couleur rouge n'est pas non plus due à un précipité dans la solution.

Il y a en fait formation d'un **composé de coordination** ou **complexe** entre les ions Fe^{3+} et SCN^- , de couleur rouge. Il est noté $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Définition – Complexe : édifice polyatomique constitué d'un ion ou atome central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés **ligands**.

Dans cette leçon, on se restreint à l'association d'un cation métallique et d'un ensemble de molécules ou anions.

Objectifs – Décrire les équilibres de complexation en phase aqueuse.
Comprendre les effets de la complexation sur d'autres propriétés des espèces en solution.

I - Description de la formation des complexes

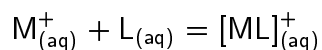
Dans cette partie, on fait une analogie avec ce qui a été vu en oxydoréduction ou avec les réactions acido-basiques.

A/ Equilibre 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 $[M(H_2O)_6]^+$.

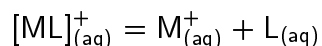
L'équilibre de complexation est noté :



auquel est associé 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) :

$$\beta = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]} \quad (1)$$

On peut également étudier la réaction inverse, appelée **équilibre de dissociation** :



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

Exemple – Concentration du complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ à l'équilibre (Source : Fosset (p. 848)).

On a dissout $n_1 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol de chlorure de fer (III) et $n_2 = 5,00 \times 10^{-3}$ mol de thyocyanate de sodium dans 500 mL d'eau.

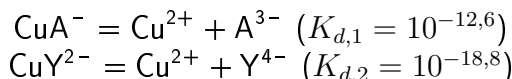
A l'équilibre, la constante de dissociation du complexe vérifie :

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][SCN^-]}{[[Fe(SCN)]^{2+}]c^\circ} = 1,00 \times 10^{-2} \quad (2)$$

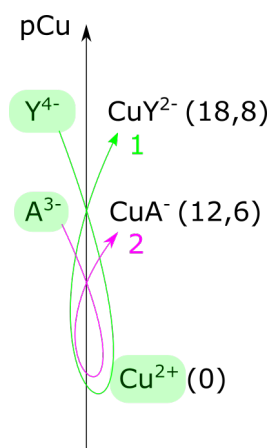
On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

Exemple – Compétition entre les ligands EDTA (Y_4^-) et nitrilotriacétate NTA (A^{3-}).

Les équilibres susceptibles de se réaliser sont :



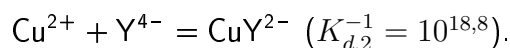
On peut classer les couples $\text{CuA}^-/\text{A}^{3-}$ et $\text{CuY}^{2-}/\text{Y}_4^-$ sur un diagramme accepteur-donneur en fonction de leurs pK_d :



Supposons qu'à l'état initial, la composition du système est :

- $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{Y}^{4-}]_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{A}^{3-}]_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

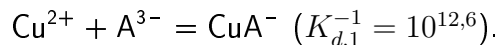
La réaction prépondérante quantitative n° 1 (RPQ₁) est :



La composition du système devient :

- $[\text{Cu}^{2+}]_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{Y}^{4-}]_1 = 0 \text{ mol/L}$;
- $[\text{CuY}^{2-}]_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{A}^{3-}]_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

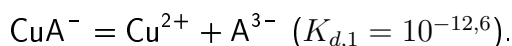
La RPQ₂ est :



La composition du système devient :

- $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 0 \text{ mol/L}$;
- $[\text{CuY}^{2-}]_2 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{A}^{3-}]_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{CuA}^-]_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Enfin, la réaction prépondérante de contrôle est :



La composition du système devient :

- $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 2,5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$;
- $[\text{CuY}^{2-}]_2 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{A}^{3-}]_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
- $[\text{CuA}^-]_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Nous venons de voir comment comparer deux complexes avec un ligand différent, mais rien n'empêche de considérer des complexes avec plusieurs ligands.

C/ Formation de complexes successifs

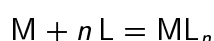
On considère maintenant la dissociation d'un ligand d'un complexe possédant plusieurs ligands :



la constante de dissociation associée, appelée **constante successive de dissociation**, s'exprime :

$$K_{d,i} = \frac{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_i]c^\circ} \quad (4)$$

On peut également considérer la réaction de formation globale du complexe :



et la **constante de formation globale** s'exprime :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n](c^\circ)^n}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (5)$$

On peut montrer que :

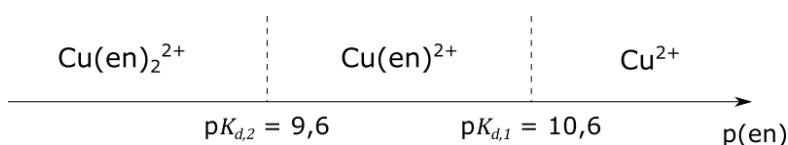
$$K_{d,i} = \frac{\beta_{i-1}}{\log \beta_i} \quad (6)$$

Exemple – Complexation du cuivre (II) par le ligand éthylènediamine (en) (Source : Roche).

Données :

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

On en déduit que $\text{p}K_{d,1} = 10,6$ et $\text{p}K_{d,2} = 9,6$. On peut alors tracer le diagramme de prédominance du cuivre en présence du ligand en, tout comme on ferait pour un polyacide :



La complexation a, notamment, des effets sur les propriétés acido-basiques, RedOx et spectroscopiques des cations métalliques. C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante.

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... C'est par exemple le cas du complexe $[\text{Ag}(\text{Gly})_2]^-$ (**Source** : Fosset (p. 850)).

II - Propriétés des complexes

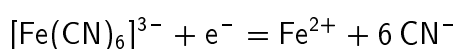
A/ Modification des propriétés d'oxydoréduction

Considérons le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On travaille dans une solution contenant des ions CN^- . On suppose que seul Fe^{3+} peut former un complexe avec les ions CN^- selon l'équilibre : $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, auquel est associé la constante de formation β_6 .

La relation de Nernst appliquée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (7)$$

Cette expression ne traduit pas la réalité dans la solution étudiée. Il faut prendre en compte la complexation par les ions CN^- . La demi-équation associée est :



La relation de Nernst à considérer est donc :

$$E = E_{app}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} (c^\circ)^6}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{CN}^-]^6} \right) \quad (8)$$

On peut exprimer la concentration en ions Fe^{3+} grâce à la constante de formation du complexe :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} (c^\circ)^6}{\beta_6 [\text{CN}^-]^6} \quad (9)$$

On injecte cette expression dans la première relation de Nernst. On en déduit alors l'expression du potentiel standard apparent :

$$E_{app}^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \beta_6 \quad (10)$$

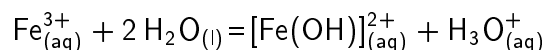
On remarque que $E_{app}^\circ < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. Si l'oxydant est complexé, son pouvoir oxydant diminue.

Remarque – Si le réducteur avait été complexé, son pouvoir réducteur aurait augmenté.

Un autre exemple d'influence de la complexation sur les propriétés d'oxydoréduction est la dissolution de l'or par l'eau régale.

B/ Modification des propriétés acido-basiques

Certains centres métalliques possèdent des propriétés acido-basiques. C'est par exemple le cas des ions fer (III) qui peuvent former un hydroxyde :



Le couple acido-basique apparent $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ correspond en fait au couple $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Il ne faut pas oublier que la notation de la phase "aq" signifie que l'ion est complexé par des molécules d'eau !

En outre, l'ajout de certaines espèces, pouvant jouer le rôle de ligand, peut modifier la force d'un acide (**Source** : Roche (p. 146) ou Fosset (p. 831)).

Conclusion

Tout comme pour les réactions d'oxydoréduction ou acido-basiques, on peut définir des couples donneur-accepteur pour les complexes, où les ligands jouent le rôle de particule échangeable, le centre métallique d'accepteur et le complexe de donneur. Pour déterminer l'état final d'un système chimique siège d'une réaction de complexation, on peut utiliser les mêmes outils déjà présentés : diagramme de prédominance, méthode de la réaction prépondérante, ...

La complexation a une influence sur les propriétés d'oxydoréduction du centre métallique, mais aussi sur ses propriétés acido-basiques. En L2, avec l'apport de la chimie orbitale, on pourra également voir que la complexation d'un métal a une influence sur ses propriétés spectroscopiques.