



Fiche : Equilibre de complexation

Table des matières

1	Introduction	1
2	Description des complexes	2
2.1	Définition	2
2.2	Nomenclature	2
2.3	Propriétés physiques	2
3	L'équilibre global de complexation	2
3.1	Le couple donneur-accepteur de ligands	2
3.2	Constante de formation globale	2
3.3	Constantes de formations/dissociations successives	3
3.4	Diagramme de prédominance	3
4	Complexations compétitives et échange de ligands	4
4.1	Echelle des pK_d et sens d'échange de ligand	4
4.2	Influence du pH sur la complexation	5
4.2.1	Le cation	5
4.2.2	Les ligands	5
5	Titrages complexométriques	6
5.1	Principe	6
5.2	Titration par les ions EDTA	6
5.3	Titration colorimétrique	7
5.4	Suivi spectrophotométrique	7

1 Introduction

Cette fiche a pour but d'introduire les concepts autour des équilibres de complexation. L'objectif ici est d'avoir tous les concepts scientifiques pouvant être utiles à la fois pour une leçon et pour un montage de chimie générale. Les leçons associées seront placées au niveau L1 (PCSI, BCPST 2).

Attention, cette fiche n'est pas une leçon et même si on essaiera d'avoir le plan le plus cohérent possible il nécessitera peut être des ajustements pour l'utiliser.

Les équilibres de complexation sont des équilibres mettant en jeu des échanges de cations, de molécules ou d'anions. Ils rentrent en jeu dans de nombreux phénomènes, notamment dans le vivant. L'exemple le plus connu est probablement le mieux documenté est celui de l'hémoglobine qui fixe le dioxygène. On peut également penser à de nombreuses applications par exemple dans le traitement de l'eau (voir Grecias p.227). La complexation d'ions et de

molécules polluantes dans les rivières, l'extraction et la purification de minerais comment est-ce que cela marche ? L'objectif ici est de comprendre comment se forment et de quoi dépendent ces équilibres.

| **Source** – Fosset PCSI, Grélias BCPST 2 (blanc), cours de Martin Vérot, Fiche Chimie inorganique M1

2 Description des complexes

2.1 Définition

Définition – **Complexe** : les composés de coordination ou complexes sont des édifices polyatomiques dans lesquels, le plus souvent un atome ou ion d'un métal de transition est lié ou coordonné à d'autres molécules neutres ou anions, appelés ligands.

2.2 Nomenclature

Voir Fiche Chimie inorganique M1 + Fosset p.

2.3 Propriétés physiques

Pour plus d'informations voir : Fiche Chimie Inorganique M1 + Cours de Martin Verot + Fosset PC/PC*. Les propriétés physiques intéressantes des complexes sont :

- Propriétés optiques
- Propriétés magnétiques

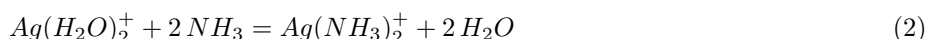
3 L'équilibre global de complexation

3.1 Le couple donneur-accepteur de ligands

Les réactions mettant en jeu les complexes peuvent être interprétées comme des gains ou pertes d'anions, cations ou molécules appelées ligands. Si on prend l'exemple de la formation d'un complexe diamine argent, l'équation est :



Cette réaction ayant lieu en solution aqueuse, l'ion Ag^+ est en fait sous forme $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$: l'eau joue elle-même le rôle de ligand. La réaction correspond à une réaction de substitution de ligands équilibrée :



On utilise le plus souvent l'équation simplifiée.

Remarque – Avec ce dernier point on pourrait voir les réactions de complexation comme des réactions de transfert d'anions ou de cations, comme c'est fait dans le Fosset PCSI. C'est intéressant mais ça peut être problématique pour les élèves dans un premier temps. Je préfère la version simplifiée, du moins tant qu'on a pas introduit les constantes etc.

La réaction d'équilibre général de formation globale d'un complexe correspond donc en posant M le métal et L le ligand à :



Où on définit le couple donneur accepteur ML_n/M .

3.2 Constante de formation globale

A partir de l'équation chimique précédente et de la loi d'action des masses permet de définir :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (4)$$

Avec β la constante de formation globale.

De façon réciproque, la réaction traduisant la destruction d'un complexe en centre métallique et ligands isolés correspond à la **réaction de dissociation globale** :



La constante d'équilibre de dissociation est notée K_d et s'écrit de façon évidente :

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta} \quad (6)$$

3.3 Constantes de formations/dissociations successives

En complexation, d'autres constantes d'équilibre sont rencontrées : la formation et la dissociation d'un complexe possédant n ligands identiques peuvent être décomposées en étapes ne faisant intervenir à chaque fois qu'une seule particule L . Il s'agit d'équilibres successifs de formation ou de dissociation. A chaque équilibre, on définit une constante successive de formation ou de dissociation. Ainsi on peut décomposer :



Les constantes d'équilibres sont :

$$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (10)$$

$$K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (11)$$

$$K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (12)$$

On peut relier la constante de formation globale aux constantes successives de formation par :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad (13)$$

Et l'expression logarithmique donne :

$$\log(\beta_n) = \sum_{i=1}^n \log(K_{fi}) = \sum_{i=1}^n pK_{di} \quad (14)$$

Une façon de représenter les choses est sous forme d'échelle de pK_d , comme pour les acides et les bases. Les accepteurs sont à gauche et les donneurs à droite (voir Fig. 1

FIGURE 1 – Echelle des pK_d , source : Grecias p.216

Remarque – Le meilleur donneur de ligand est le ligand solvaté. On définit $K_d = 1$.

3.4 Diagramme de prédominance

Un complexe peut échanger son centre métallique mais aussi un ligand L . Suivant la nature de l'échange, on peut tracer un diagramme de prédominance en pM ou en pL (on s'intéressera surtout à ce second cas qui correspond au cas le plus courant. Considérons l'équilibre suivant :



L'expression logarithmique de la constante d'équilibre fournit la relation :

$$Kf_n = \frac{1}{Kd_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (16)$$

$$pL = pKd_n + \log\left(\frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}\right) \quad (17)$$

Plusieurs cas peuvent alors apparaître :

- Si $pL > pKd_n$, $[ML_{n-1}] > [ML_n]$, il s'agit du **domaine de prédominance** de ML_{n-1}
- Si $pL < pKd_n$, $[ML_{n-1}] < [ML_n]$, il s'agit du **domaine de prédominance** de ML_n .

On définit en plus de cette zone de prédominance une zone dite de **majorité**, comme pour le pH. On dit qu'une espèce est majoritaire devant une autre si sa concentration est 10 fois supérieure à celle de l'autre. Dans notre cas si $[ML_n] > 10[ML_{n-1}]$ alors on est dans son domaine de majorité :

$$pL < pKd_n - 1 \quad (18)$$

On peut représenter ça comme dans la Fig. 2

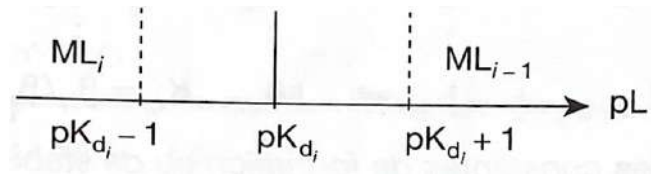


FIGURE 2 – Diagramme de prédominance et de majorité pour un complexe, source : Grecias p.216

On peut donc de la même façon tracer les courbes de distributions pour les espèces.

Remarque — Une chose importante est que toutes les espèces n'auront pas de zone de prédominance et/ou de majorité. Dans le premier cas, cela se traduira par une incohérence sur le diagramme (voir Grecias p.218). Pour le second cas, on doit avoir : $pKd_{n-1} - pKd_n > 2$. La frontière est marquée par le pKd_n relatif à une constante successive.

4 Complexations compétitives et échange de ligands

4.1 Echelle des pKd et sens d'échange de ligand

Nous avons déjà vu Fig. 1 que nous pouvions représenter les complexes sur une échelle. Il est possible comme dans le cas des réactions AB de prévoir le sens de réaction d'un système à partir de cette échelle avec la **règle du gamma**. On va illustrer cela à partir d'un exemple (voir Fig. 3).

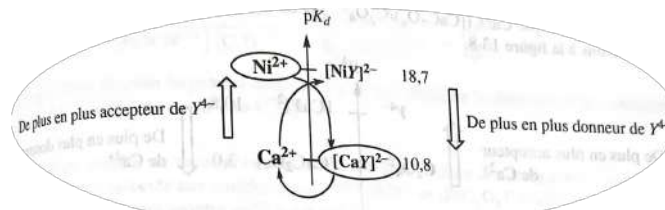


FIGURE 3 – Réaction entre des cations divalents et le ligand Y^{4-} .

La réaction qui va se faire est :



La constante d'équilibre associée est :

$$K_T = \frac{[NiY]^{2-}[Ca^{2+}]}{[Ni^{2+}][CaY]^{2-}} = \frac{Kf([NiY]^{2-})}{Kf([CaY]^{2-})} = \frac{10^{18.6}}{10^{10.8}} > 1 \quad (20)$$

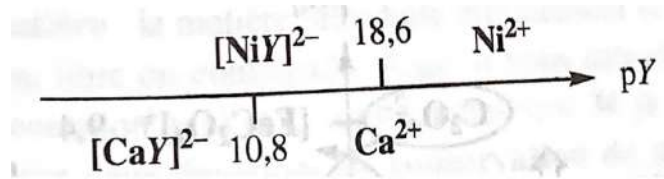


FIGURE 4 – Domaines de stabilité disjointes

Cette réaction est largement quantitative ce qui explique la destruction du complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ lorsqu'on ajoute du Ni^{2+} .

Une autre façon de le voir est d'utiliser les diagrammes de stabilité des complexes (voir Fig. 4).

Remarque – Il me semble qu'il vaut mieux montrer la méthode avec les diagrammes de prédominance qu'avec le gamma.

Attention, pour pouvoir comparer des complexes, il faut qu'ils aient le même nombre de ligands sinon on ne peut pas comparer comme cela.

4.2 Influence du pH sur la complexation

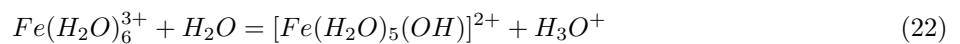
4.2.1 Le cation

Certains cations métalliques possèdent un **rôle acide** : ils peuvent réagir sur l'eau, capter un HO^- et libérer un proton H^+ .

Exemple – On peut prendre en exemple les ions fer. Ceux-ci forment un complexe hexaquafer III dans l'eau :



Cette espèce possède des propriétés acides dans l'eau :



Le fer(III) est donc un acide faible. On peut le vérifier avec du papier pH en dissolvant d'un sel ferrique dans de l'eau.

4.2.2 Les ligands

Les ligands peuvent également avoir des propriétés acido-basiques. Le cas courant correspond au caractère basique dans l'eau.

Exemple –

- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ contient le ligand NH_3 basique
- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ contient le ligand CN^- basique.

D'après la loi de modération des équilibre nous pouvons prévoir qu'un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.

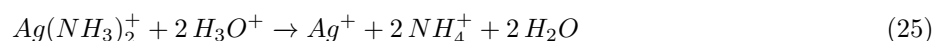
Exemple – On a l'équilibre :



dont la constante est $\frac{1}{\beta_2} = 10^{-7.2}$.



Dont la constante est $\frac{1}{K_A} = 10^{9.2}$. Ce qui donne la réaction :



| Avec $K = \frac{1}{K_A^2 \beta_2} = 10^{11.2}$

Comment l'expliquer ?

la seconde réaction tire l'équilibre de dissociation du complexe jusqu'à ce que celui-ci n'existe plus. De la même façon, un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée.

| **Encart** — Un exercice très intéressant sur ces notions est l'exercice sur le bleu de Prusse.

5 Titrages complexométriques

5.1 Principe

Le principe est semblable à celui des titrages acido-basiques :

- il faut que la réaction soit quasi-totale, donc corresponde à la formation d'un complexe parfait. Il faut également que la réaction soit rapide.
- il faut pouvoir détecter le point équivalent, c'est-à-dire la composition de la solution telle que l'ion métallique et les ligands se sont totalement transformés en complexe.

Plusieurs méthodes de suivi peuvent être utilisées, néanmoins trois semblent particulièrement adaptées :

- potentiométrie
- colorimétrie
- spectrophotométrie

5.2 Titration par les ions EDTA

Ce titrage est intéressant à détailler parce qu'il met en jeu des phénomènes acido-basiques. Il faut bien choisir les conditions opératoires pour optimiser le titrage.

| **Remarque** — Le choix du pH optimal pour une réaction est bien détaillé dans le Fosset p.841. On peut trouver avec des calculs les pH limites.

L'EDTA est présenté à la Fig. 5. Il s'agit d'un polyacide présentant 4 acidités avec des pKa de : 2.1, 2.8, 6.2 et 10.3. On se place souvent en milieu basique (pH $\approx$ 11.5) pour se placer dans le domaine de majorité de Y^{4-} .

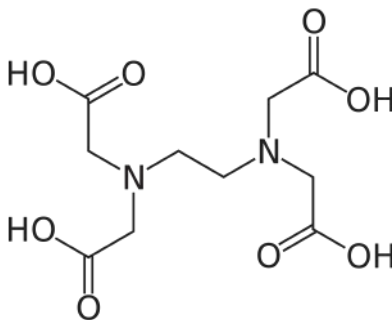


FIGURE 5 – Structure de l'EDTA ou acide éthylènediaminetétraacétique

Attention, il faut être sur pour cela qu'on ne forme pas des hydroxydes insolubles avec le métal qui pourraient gêner le titrage. La réaction de dosage est :



La constante d'équilibre associée à cela est : $\beta = 10^{8.7}$. Elle est donc totale. A l'équivalence on a :

$$(n_{Mg^{2+}})_0 = (n_{Y^{4-}})_e \quad (27)$$

On peut alors tracer les graphes $pMg = f(V)$ et $pY = f(V)$ (voir Grecias p.225-226). Cela ressemble fortement aux courbes acido-basiques.

5.3 Titrage colorimétrique

On garde le même exemple de produits : Mg^{2+} et Y^{4-} . On utilise un indicateur coloré ici pour repérer la fin de réaction : le NET ou noir ériochrome T (voir Fig. 6)

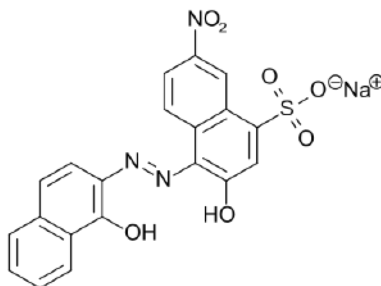


FIGURE 6 – Structure du noir ériochrome T

C'est une espèce acido basiques dont les pKa sont présentés à la Fig. 7. Le NET forme avec le Ca^{2+} ou le Mg^{2+}

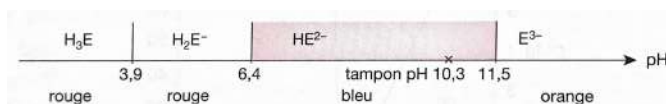


FIGURE 7 – Formes acido-basiques du NET et couleurs associées, source : Grecias p.226

un complexe rouge. Celui-ci DOIT être moins stable que celui que le métal fait avec l'EDTA. Lors du titrage on détruit alors le complexe MgE ou CaE . A la fin il ne reste plus que du E libre qui est alors bleu si on se place dans la bonne gamme de pH. Attention ; le pH a encore ici son importance. Si on a du E^{3-} alors le complexe est orange ce qui rend la transition difficile à voir.

Il existe bien évidemment d'autres indicateurs comme le murexide par exemple.

Encart – On peut mettre ça en place dans un TP : détermination de la dureté de l'eau du robinet (Porteu p.236, JFLM p.44)

5.4 Suivi spectrophotométrique

Il est possible de suivre beaucoup de réactions de complexation avec la spectrophotométrie. En effet, la plupart des complexes métalliques sont colorés. On peut donc suivre l'absorbance d'une telle solution. On obtient des courbes pouvant ressembler à celles présentées à la Fig. 8.

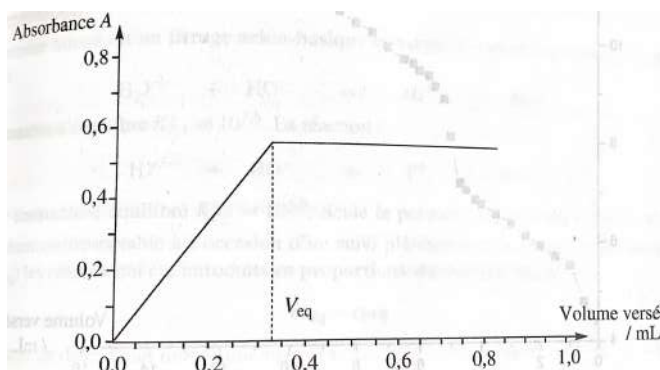


FIGURE 8 – Evolution de l'absorbance en fonction du volume, source Fosset p.843.