

Equilibres De Complexation

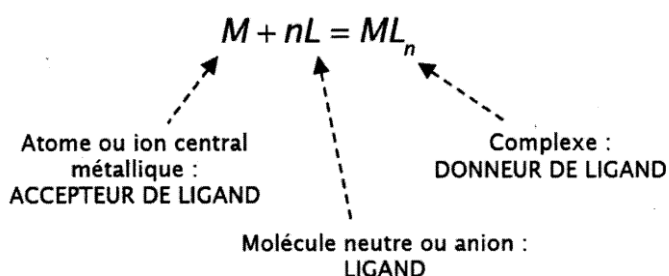
1. Historique et intérêts :

Ils ont été découverts au XIX^{ème} siècle : leur structure intriguait alors beaucoup les chimistes car ils ont une valence assez variable, on les a donc appelés « complexes ». Ils ont un grand intérêt en chimie du fait qu'ils confèrent au métal des propriétés particulières. Ils peuvent être des catalyseurs très performants. Ils sont donc utilisés en chimie fine (à haute valeur ajoutée). Ils sont aussi très utilisés en chimie des solutions, par exemple pour solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré) ou caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré.

1.1. Définitions :

Un complexe est un édifice polyatomique ML_n constitué d'un ou plusieurs atomes/cations métalliques centraux M entouré de n molécules ou ions appelés ligands L . Il s'agit le plus souvent d'un édifice polyatomique ionique.

- Le métal ou cation métallique est un acide de Lewis-chargé positivement.
- Le ligand est une base de Lewis (neutre ou chargé négativement) se « liant » par des liaisons de type acide/base de Lewis au cation métallique.
- Le ligand peut posséder un ou plusieurs points ou sites d'ancrage sur le cation métallique. On parle de ligand monodentate ou polydentate.
- L'indice de coordination est le nombre de ligands qui entoure l'atome central.



1.2. L'élément central :

L'atome ou ion central est souvent un élément de transition (du bloc d) : Cu^{+2} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co , Co^{2+} , Ni , Ni^{2+} ... mais les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ag^+ peuvent aussi donner des complexes.

1.3. Les ligands :

Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet non liant (bases de Lewis) : Cl^- , CN^- , OH^- , H_2O , NH_3 ...

Les ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison sont appelés monodentates : Exemples : Cl^- , CN^- , OH^- , H_2O , NH_3 . De nombreux complexes absorbent dans le visible : ils sont donc colorés. Le nombre de liaisons formées par l'atome ou ion central est appelé Indice de Coordination IC.

Exemples : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; $[\text{MgY}]^{2-}$

Remarque : $\text{IC} \leq 6$

Remarque :

-La formule d'un complexe se note entre crochets, la charge éventuelle se plaçant à l'extérieur.

-Un complexe est, parfaitement soluble dans l'eau lorsqu'il est globalement chargé à la différence d'un précipité.

Les méthodes complexométriques sont des méthodes titrimétriques faisant intervenir des réactions de formation de complexes.

Un chélate est un complexe cyclique (5 à 6 membres) formé lorsqu'un cation est lié par deux ou plus groupes donneurs faisant partie du même ligand.

Un ligand avec 1 seul groupe donneur \Rightarrow unidenté : exemple : NH_3

2 groupes donneurs \Rightarrow bidenté : exemple : Glycine

3 groupes donneurs \Rightarrow tridenté

4 groupes donneurs \Rightarrow tétradenté

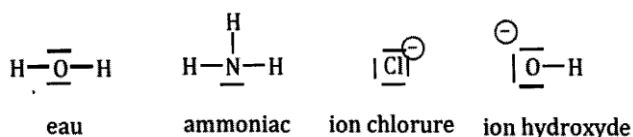
5 groupes donneurs \Rightarrow pentadenté

6 groupes donneurs \Rightarrow hexadenté

1.3.1. Différents types de ligands

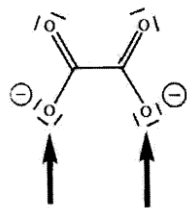
a- Monodentes (ou monodentates) :

Se lient au métal par un seul site de fixation (un seul atome)

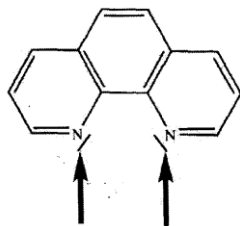


b- Bidentes : se lient au métal par deux de ses atomes :

Ion oxalate

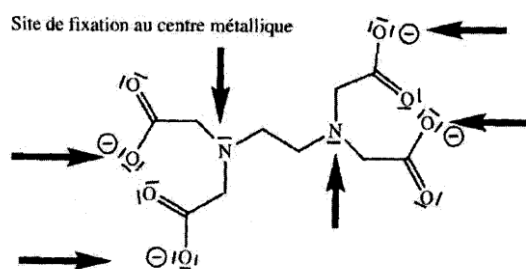


orthophénanthroline



Sites de fixation (centre métallique)

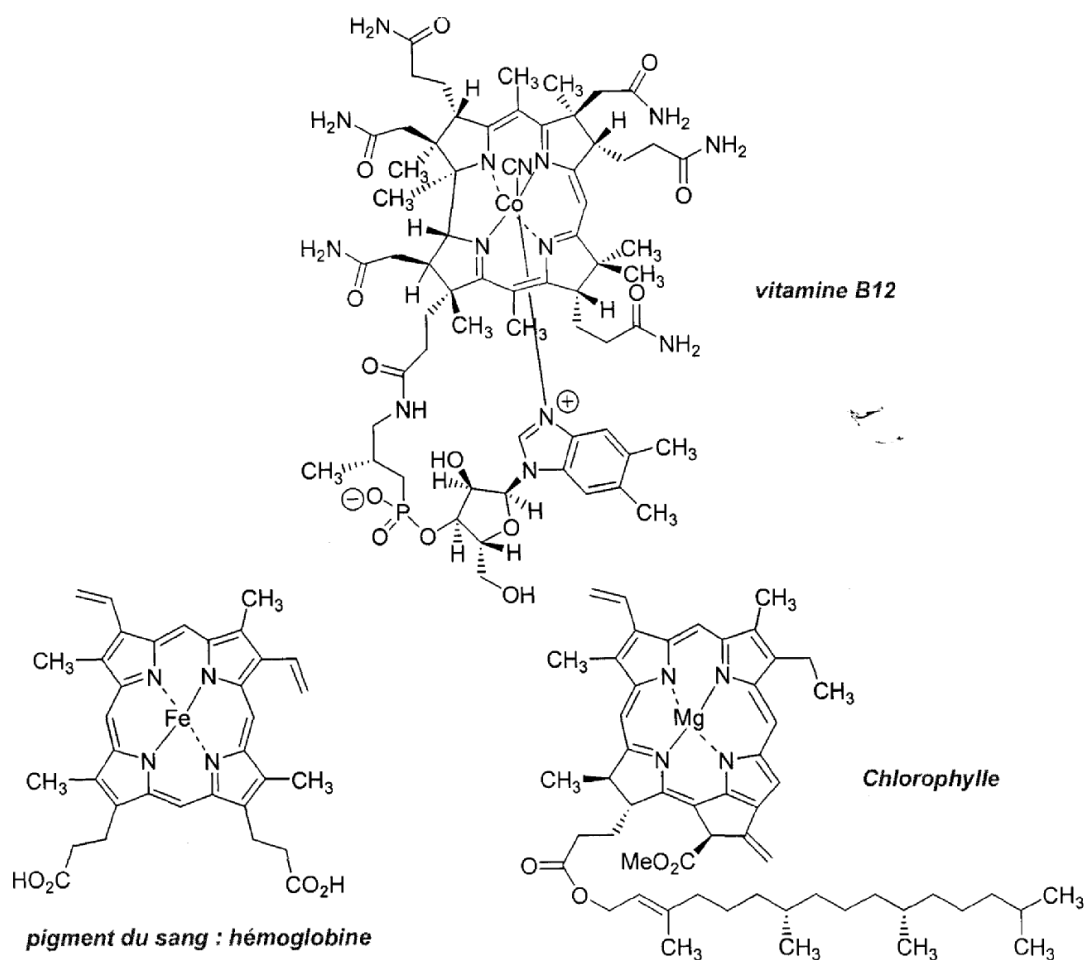
c- Polydentées : se lient simultanément par plusieurs centre métalliques (atomes)



Ligands Y^{4-} (ion éthylène diamine tétra acétique)

1.3.2. La liaison de coordination :

Les ligands se lient au métal central par une liaison acido-basique au sens de Lewis (don d'un doublet d'électrons vers une lacune électronique du métal), d'intensité très variable. En général, la liaison de coordination intermédiaire entre les interactions de Van der Waals et les liaisons covalentes.



Exemples de complexes

1.4. Structure et terminologie des complexes :

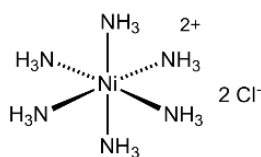
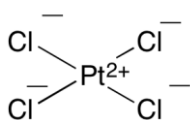
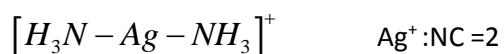
- L'ion métallique est appelé élément central ou ion coordinateur
- 1 ion coordinateur → complexe mononucléaire
- Plusieurs ions coordinateurs → complexe polynucléaire
- Les ions ou molécules entourant l'ion coordinateur sont appelés ligands ou coordinats
- Si le coordinat contacte une liaison avec l'ion coordinateur → coordinat polydenté ou multidenté (exemple : hexadenté).
- La charge du complexe = charge de l'ion coordinateur + charges des coordinats
→ un complexe peut être : ion négatif, ion positif, molécule neutre.
- Les complexes sont représentés entre crochets : [Complexe]^{Charge}
- Le nombre de liaisons formées entre l'ion coordinateur et les coordinats est appelé : indice de coordination, coordinence ou nombre de coordination NC

$$NC = 2, 4, 6, 8$$

➤ Types de liaisons : ce sont des liaisons de coordination ou semi-polaires dans lesquelles :

- L'ion coordinateur = accepteur de doublet électronique = acide de Lewis.
- Le coordinat = donneur de doublet électronique = base de Lewis.

Nombre de coordination (NC) de quelques complexes



1.5. Types de complexes.

1- Complexes simples.

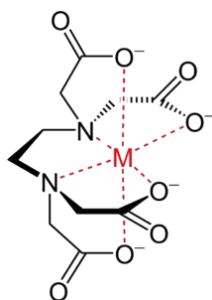
Le coordinat n'est lié à l'ion coordinateur que par une seule liaison.

Exemple : $[Pt Cl_6]^{2-}$, : $[Ni (NH_3)_6]^{2+}$

2- Complexes internes ou « chélates ».

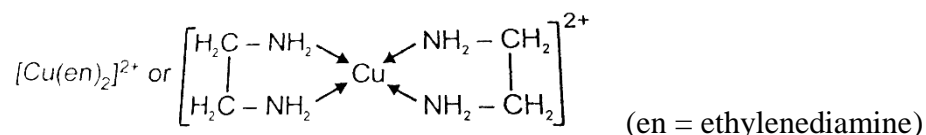
Coordinat multi denté qui contracte toutes ses liaisons avec un même ion coordinateur.

➤ **Structure cyclique.**



Complexe chélate de l'EDTA avec un cation métallique

➤ **Ion métallique pincé par le coordinat (chélateur) → chélate.**



1.6. Formule d'un complexe :

La formule d'un complexe est écrite entre crochets, en commençant par l'atome central M, suivi des ligands anioniques X puis des ligands neutres L :



H ₂ O	NH ₃	Cl ⁻	HO ⁻	O ₂ ⁻	CO	CN ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
aqua	ammine	chloro	hydroxo	oxo	carbonyl	cyano	oxalato	éthylènediamine

Nom des ligands courants

1.7. Nomenclature des complexes :

A. Atome central /Ligands

Formule du complexe

L'atome central est indiqué en premier, puis, dans l'ordre, les ligands négatifs, neutres et positifs ; la formule est placée entre crochet [].

Nom du complexe

L'atome central est nommé en dernier, les ligands apparaissent dans l'ordre alphabétique, quel que soit leur charge (complexes chargés)

B. Nom des ligands

Anions : ils reçoivent le suffixe « O » : Cl⁻, chloro ; S₂O₃²⁻, thiosulfato.

Molécules, cations : nom inchangé. Exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : ammine ; CO : carbonyle
NO : nitrosyle.

C. Le nombre d'oxydation de l'atome central

Indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel Fe (II) ou Fe II

D. Le nombre de Ligands :

Indiqué par les **préfixes** di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, etc.

Si le ligand a un nom composé (organique) on utilise bis-, tris-, tétrakis-, pentakis, hexakis, etc. Dans ce cas ; le nom du ligand est mis entre parenthèses.

Remarque : La dénomination d'un complexe dépend de sa charge

Charge négative (complexe anionique) : nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + suffixe « ATE » + charge de l'ion coordinateur (chiffre romain).

$K_3[Fe(CN)_6]$ hexacyanoferrate (III) de potassium.

Charge positive (composé cationique) : nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + charge de l'ion coordinateur (chiffre romain).

$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$: tétrammine cuivre (II).

Charge neutre : nom de l'ion coordinateur + nom du ligand.

$[Fe(CO)_5]$: fer pentacarbonyle.

2. Propriétés des complexes :

Les complexes des métaux de transition sont très souvent colorés car ils absorbent certaines longueurs d'ondes appartenant au domaine du visible. On peut citer par exemple le complexe qui se forme entre le cuivre et l'eau et qui est de couleur bleu. Il est également possible d'utiliser des indicateurs colorés de complexation, il s'agit de ligands qui changent selon qu'ils sont complexés ou non. Beaucoup de complexes manifestent des propriétés magnétiques particulières (paramagnétiques, diamagnétiques ...).

2.1. Stabilité des complexes

On constate expérimentalement :

1. Complexes parfaits :

Les constituants sont dissimulés à la plupart de leurs réactions habituelles → très faible dissociation du complexe.

2. Complexes imparfaits :

La dissimulation ne porte que sur quelques réactions → dissociation plus ou moins grande du complexe en ses constituants

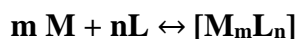
Plus la stabilité grande → plus la dissolution est faible → plus les concentrations des constituants sont faibles → plus le complexe est parfait.

3. Thermodynamique des complexes en solution aqueuse :

3.1. Constante de stabilités des complexes

Soit un complexe $[M_mL_n]$

Formation



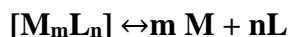
1. Constante de formation K_f (ou de stabilité K_s)

$$K_f = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m \cdot [L]^n}$$

$$pK_f = -\log K_f$$

Plus $K_f \uparrow$ plus $pK_f \downarrow \Rightarrow$ plus le complexe stable

2. Dissociation :



Constante de dissociation K_d (ou K_C)

$$K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[M]^m [L]^n}{[M_mL_n]}$$

$$pK_d = -\log K_d$$

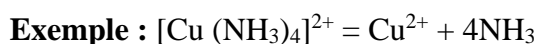
Plus $K_d \uparrow$ plus $pK_d \downarrow \Rightarrow$ moins le complexe stable

Constante de dissociation K_d d'un complexe

En solution, un complexe est toujours en équilibre avec les ions ou molécules à partir desquels il est formé. On peut donc écrire une équation bilan exprimant cet équilibre.

La constante de dissociation, K_D , est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe. Elle est donc définie à l'état final, état d'équilibre.

Soit dans l'exemple ci-dessus :



$$K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

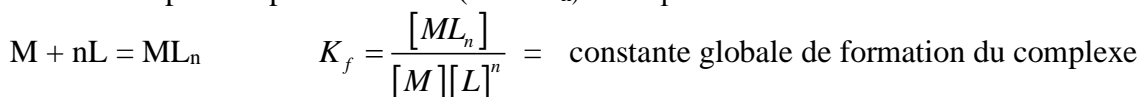
Les complexes les plus stables, donc les moins dissociés sont ceux dont la constante est la plus petite.

Remarque : $pK_d = -\log K_d$; donc plus le pK_d est élevé plus le complexe est stable.

3. Expressions des constantes K_f et K_d de la réaction globale

a. Constante globale de formation du complexe K_f

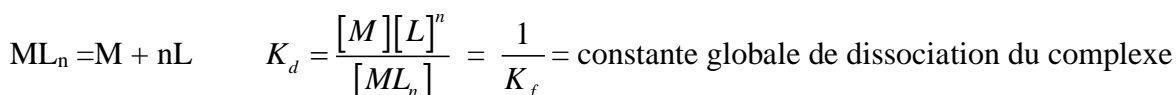
On a un couple accepteur/donneur (M / ML_n) et l'équilibre associé :



La constante d'équilibre de cet équilibre est appelée **constante globale de formation du complexe** et notée K_f (cette constante est parfois notée β_n)

b. Constante globale de dissociation du complexe K_d

Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe :



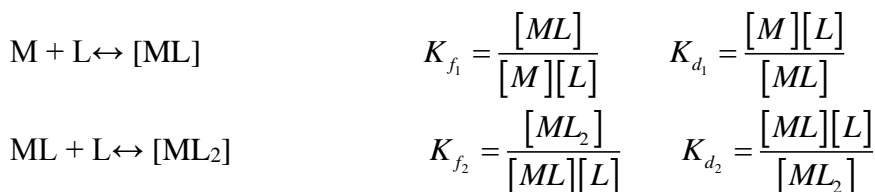
$$pK_d = -\log K_d = \log K_f$$

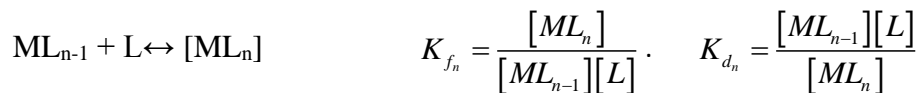
4. Complexes successifs :

Constantes de formation successives et constantes de dissociation successives

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML, ML_1 etc... :

Le métal M peut souvent former des complexes avec un ou plusieurs ligands, ces réactions se font de façon progressive. Les équations successives s'écrivent :





Pour chaque étape, on définit la constante d'équilibre suivante :

$$K_{f_n} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} = \text{constantes de formation successive}$$

On peut aussi définir :

$$K_{d_n} = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]} = \frac{1}{K_{f_n}} \text{ constantes de dissociation successive}$$

On a les relations suivantes simples entre les différentes constantes d'équilibre introduite :

$$K_f = \prod_{i=1}^n K_{f_i} \quad , \quad pK_f = \prod_{i=1}^n pK_{f_i}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{d_i} \quad , \quad pK_d = \prod_{i=1}^n pK_{d_i}$$

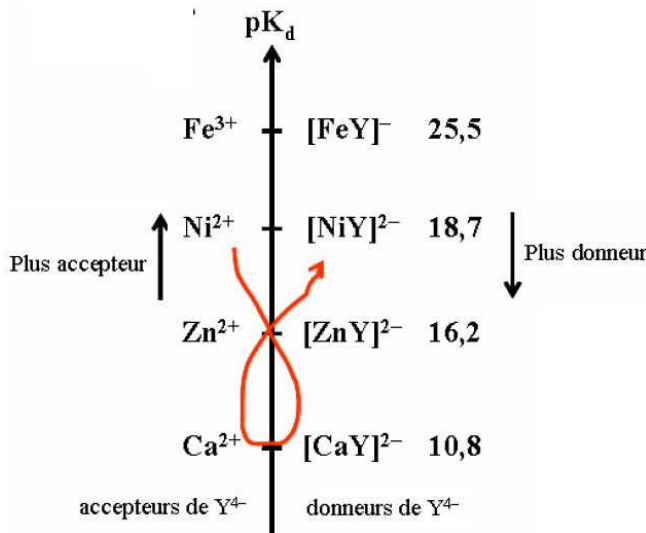
5. Echelle des pK_d

Prévision du sens d'échange de ligand L

Soit les couples du type ML_n/ML_{n-1} qui participent à l'échange d'un seul ligand L. Plus K_f est élevée, plus le métal M est accepteur du ligand L.

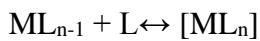
Autrement dit, plus pK_d est élevé, plus le métal est accepteur du ligand L ; plus pK_d est faible, plus le complexe ML est donneur du ligand L.

Le diagramme de l'échelle de pK_d, l'accepteur à gauche et le donneur à droite pour prévoir l'échange de ligand, il faut vérifier la règle du γ (gamma) (l'accepteur d'un couple 1 doit avoir un pK_d supérieur à celui du donneur d'un couple 2) et la constante d'équilibre de la réaction doit être $K \gg 1$.



6. Diagramme de prédominance

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes ML, ML₁ ... ML_{n-1}. On s'intéresse à la formation du complexe ML_n.



$$K_{f_i} = \frac{[ML_n]}{[M][L]} \text{ On prend } -\log \text{ de chaque côté, et puisque } pL = -\log [L]$$

$$pL = pK_{d_i} + \log \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}$$

On notera l'analogie avec la relation de Henderson-Hasselbalch pour les équilibres acidobasiques.

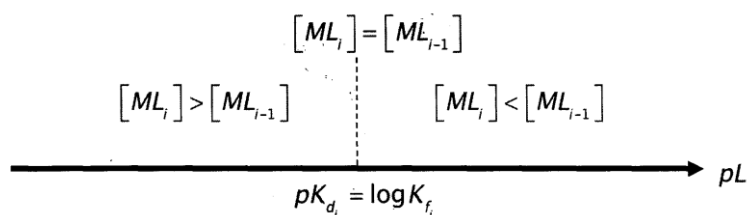
En raisonnant sur la relation précédente, on a :

$$\text{Si } pL = pK_{d_i} \Rightarrow [ML_n] = [ML_{n-1}]$$

$$\text{Si } pL > pK_{d_i} \Rightarrow [ML_n] < [ML_{n-1}]$$

$$\text{Si } pL < pK_{d_i} \Rightarrow [ML_n] > [ML_{n-1}]$$

On représente ces résultats sur un **diagramme de prédominance**.

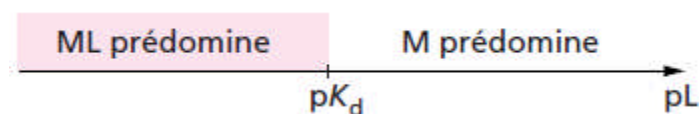


Plus pL augmente, [L] diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL.

- pour pL > K_d : [M] > [ML] > M prédomine ;

- pour $pL < K_d$: $[M] < [ML] < ML$ prédomine.

On trace un diagramme de prédominance suivant un axe gradué en pL , c'est-à-dire suivant la Concentration décroissante en ligand :

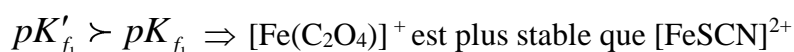


7. Réactions de complexation compétitives

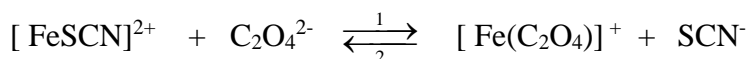
1. Compétition entre deux ligands

Il s'agit de la compétition entre deux ligands pour un même ion central. La comparaison des Constantes de stabilité nous permet de prévoir la réaction prépondérante.

Exemple :



L'ajout des ions oxalates $C_2O_4^{2-}$ à une solution contenant des ions thiocyanato fer (III) $[FeSCN]^{2+}$ entraîne la disparition de ces derniers, selon la réaction suivante



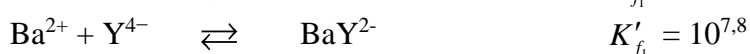
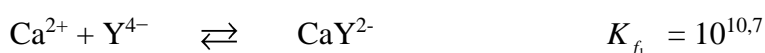
La réaction prépondérante : c'est la réaction entre le donneur le plus fort et l'accepteur le plus

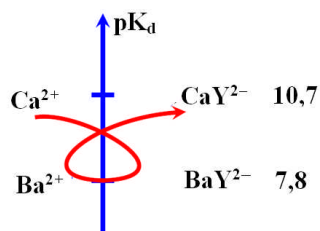
fort (sens 1) et la constante $K = \frac{K'_{f_1}}{K_{f_1}} = 2.5 \cdot 10^6$

2. Compétition entre deux ions métalliques

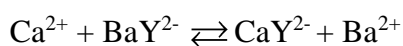
Lorsque deux complexes de formules analogues entrent en compétition, entre divers cations (ions métalliques) pour un même ligand, le complexe qui se forme est celle qui a la constante de formation plus grande.

Exemple : ligand E.D.T.A





En utilisant l'échelle de pK_d : le complexe BaY^{2-} se détruit par la réaction



$$K = \frac{K_{f_1}}{K'_{f_1}} = 10^{2,9}$$

8. Facteurs influençant la stabilité des complexes

1- Facteurs internes :

A- Nature de l'ion coordinateur.

- Un complexe est d'autant plus stable que son ion coordinateur a :
- Une plus grande valence ionique.
- Un plus faible volume atomique.
- Une plus grande électropositivité (car acides de Lewis : accepteur de doublet électronique).

Les métaux alcalins : ne donnent pas de complexes.

Les métaux de transition : donnent les complexes les plus stables.

B- Nature du coordinat.

De façon générale, un complexe est d'autant plus stable que ses coordinats sont :

- **Des bases fortes selon Lewis** : fort pouvoir donneur de doublet électronique
- **Chélateur** : Coordinat multi denté qui contracte toutes ses liaisons avec un même ion coordinateur.

2- Facteurs externes :

Très souvent, des réactions parasites ont lieu concomitamment avec la complexation.

→ Constante conditionnelle de stabilité (K'_s)

a- Constante conditionnelle de stabilité K'_s :

Soit la réaction de complexation : $M + nL \leftrightarrow [ML_n]$

M et L participent à d'autres équilibres que celui de la complexation.

- **La constante de stabilité :**

$$K_s = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

- Seul l'équilibre de complexation est considéré.
- Ne reflète pas la réalité

- **La constante conditionnelle de stabilité :**

$$K'_s = \frac{[ML_n]}{[M'] \cdot [L']^n}$$

[M'] : concentration totale de l'ion coordinateur n'ayant pas réagi avec le coordinat.

[M'] = Σ des concentrations de toutes les espèces contenant M, sauf [ML_n].

[L'] : concentration totale du coordinat n'ayant pas réagi avec l'ion coordinateur.

[L'] = Σ des concentrations de toutes les espèces contenant L, sauf [ML_n].

- Tous les équilibres (parasites) de M et L sont pris en compte.
- Correspond à la réalité.

- **Comparaison entre La constante de stabilité La constante conditionnelle de stabilité :**

$$K_s = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \gg K'_s = \frac{[ML_n]}{[M'] \cdot [L']^n}$$

Si l'on divise K's par K_s :

$$\frac{K'_s}{K_s} = \frac{\frac{[ML_n]}{[M'] \cdot [L']^n}}{\frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}} = \frac{1}{\frac{[M']}{[M]} + \left[\frac{[L']}{[L]} \right]^n}$$

On définit les coefficients de Schawarzenbach (α) :

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{et} \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

La relation entre K's et K_s devient

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_M \cdot (\alpha_L)^n} \Rightarrow$$

$$\log K'_s = \log \frac{K_s}{\alpha_M \cdot (\alpha_L)^n} = \log K_s - \log \alpha_M - n \log \alpha_L$$

$$n = 1$$

$$\Rightarrow \log K'_s = \log K_s - \log \alpha_M - \log \alpha_L$$

$$\alpha \geq 1 \text{ Car } [M] \leq [M'] \text{ et } [L] \leq [L'] \text{ et } K'_s \leq K_s$$

Les réactions parasites diminuent de la stabilité du complexe

b- Influence de l'environnement :

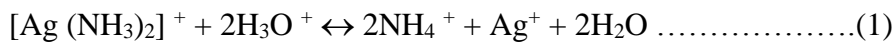
- **Influence du pH de la solution.**

2 Influence du pH sur la stabilité d'un complexe.

Dans les complexes $[M(L)_n]^q$, le ligand L est une base de Lewis(ou une base de Bronsted).

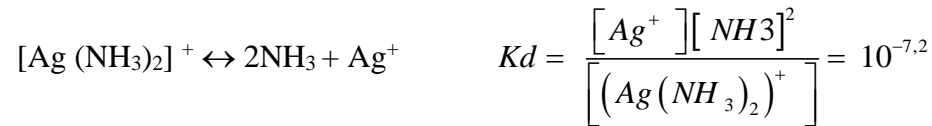
Soit le complexe $[Cu (NH_3)_4]^{2+}$ en milieu acide,

L'équilibre (1) peut avoir lieu :



$$K = \frac{[NH_4^+]^2 [Ag^+]}{[(Ag(NH_3)_2)^+][H_3O^+]^2}$$

L'équilibre (1) peut être décomposé en deux équilibres :



L'expression de K en fonction de K_d et de K_a sera :

$$K = \frac{K_d}{K_a^2} = 10^{-9,2} (10^{-9,2})^{-2} = 10^{+9,2}$$

Avec $K = 10^{+9,2}$; l'équilibre (1) est déplacé dans le sens de la dissociation du complexe

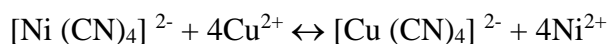
$[Cu (NH_3)_4]^{2+}$, soit de sa destruction en milieu acide.

Dans ce cas le complexe peut être détruit en milieu acide par réaction entre la base et les protons de l'acide.

- **Influence de la présence d'un autre complexe**

Un équilibre se déplace toujours dans le sens de la formation du complexe le plus stable, un complexe peut être déplacé par un autre complexe plus stable.

Soit l'équilibre suivant :



$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} [\text{Ni}^{2+}]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} [\text{Cu}^{2+}]^4}$$

Avec

$$\text{p}K_{d1}([\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}) = 14 \quad \text{et} \quad \text{p}K_{d2}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = 25$$

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} [\text{Ni}^{2+}]^4 [\text{CN}^-]^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} [\text{Cu}^{2+}]^4 [\text{CN}^-]^4} = \frac{10^{-14}}{10^{-25}} = 10^{11}$$

$$\rightarrow K = 10^{11}$$

L'équilibre est déplacé dans le sens de la formation du complexe $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ qui est le plus stable (K_d plus petit). Donc les ions Cu^{2+} ont déplacés les ions Ni^{2+} de leur complexe.

9. Titrage complexométrique

Les réactions de complexation, sont la plupart du temps quantitatives, les $\text{p}K_d$ étant le plus souvent supérieur à 4, et de cinétique rapide, la détection du point équivalent permet de déterminer la concentration d'ions métallique en solution.

Les réactifs complexométriques sont fréquemment utilisés pour doser les cations; il s'agit principalement de composés organiques comportant des groupes donneurs d'électrons qui forment des liaisons covalentes avec l'ion métallique; ils sont appelés ligands EDTA^{4-} .

8.1. Le principe du titrage

Le principe de titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :

- il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait (β_n supérieur à 10^3).

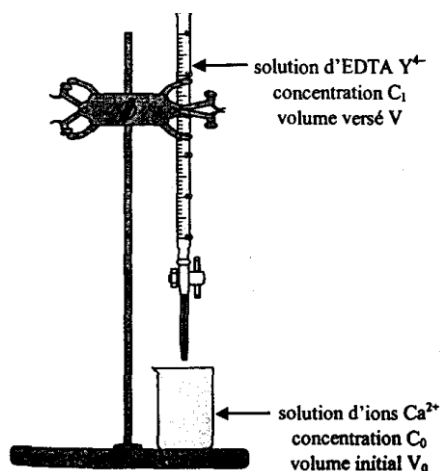
il faut détecter le point équivalent c'est-à-dire la composition de la solution telle que l'ion métallique et les ligands se sont totalement transformés en complexe.

On utilise essentiellement trois méthodes : potentiométrie - colorimétrie – spectrophotométrie

8.2. Dosage complexométrique par colorimétrie :

On utilise des indicateurs colorés qui sont des ligands plus faibles et qui forment au niveau du point équivalent un complexe coloré avec la première goutte d'ion métallique en excès.

Exemple : Titrage des ions calcium par l'EDTA.



La solution titrante est une solution d'ions d'E.D.T.A. (anion éthylènediaminetétraacétate tétravalent et symbolisé par Y⁴⁻), C'est à dire une solution de sel de sodium d'E.D.T.A., Na₄Y totalement dissocié en 4 Na⁺ et Y⁴⁻

Ces dosages se traitent comme les dosages acido-basiques. Plaçons par exemple dans le bécher v₀ = 10 ml d'ions [Ca²⁺] = 0,1 mol/l et dans la burette un ligand classique l'EDTA (Y⁴⁻ : éthylènediaminetétracétique) c = 0,1 M.

La réaction de complexation qui se produit au cours du dosage (R.P. avant l'équivalence) est :



On pose encore

$$v_e = \frac{c_0 v_0}{c} = 10 \text{ ml}; \text{ et } x = \frac{v}{v_e} = \frac{cv}{c_0 v_0}$$

$$pY = -\log [Y^{4-}]$$

• **x = 0** : pY est non défini (pas de Y⁴⁻) en début de dosage.

• **0 < x < 1** : excès d'ions Ca²⁺, défaut de Y⁴⁻.

$$pY = pK_d + \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]} \quad \text{Avec} \quad pK_d = 10,6.$$

$$[CaY^{2-}] = \frac{cv}{(v+v_0)} \text{ et } [Ca^{2+}] = \frac{(c_0v_0 - cv)}{(v+v_0)}$$

D'où la formule :

$$pY = pK_d + \log \frac{1-x}{x}$$

(Formule similaire à celle du domaine d'Henderson du dosage d'une base faible par un acide fort)

• $x = 0.5$ (demi-point équivalence) $\Rightarrow [Ca^{2+}] = [CaY^{2-}]$ et $pY = pK_d = 10.6$

- $x = 1$: Point équivalent.

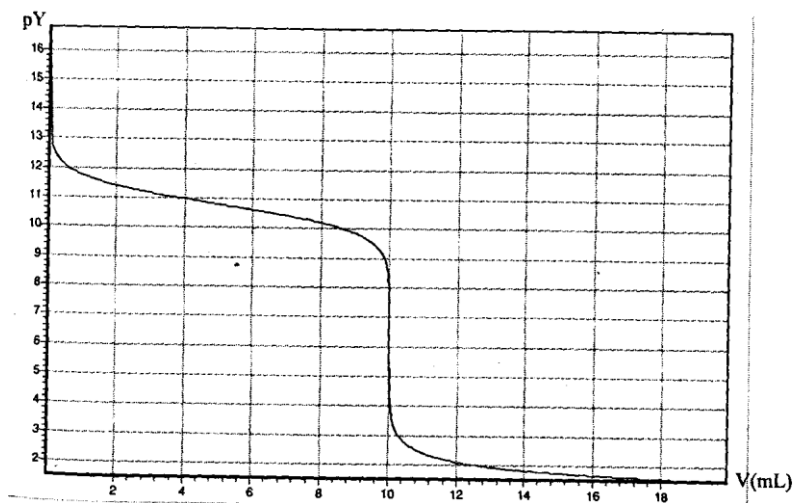
On peut écrire $[Ca^{2+}] = [Y^{4-}]$ et $[CaY^{2-}] \approx \frac{cv_e}{v_e + v_0} = \frac{c}{2}$ (réaction totale)

Alors $[Y^{4-}]^2 = K_d \cdot \frac{c}{2}$,

Soit $pY = \frac{1}{2} (pK_d - \log \frac{c}{2})$

- $x > 1$: excès d'ions Y^{4-} $[Y^{4-}] = \frac{(cv - cv_e)}{(v+v_0)}$

$$pY = -\log \frac{c_0 v_0}{(v + v_0)} - \log(x - 1)$$

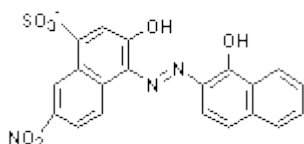


La courbe $pY(v)$ ressemble à celle d'un dosage base faible /acide fort.

8.3. Les indicateurs employés dans les titrages par l'EDTA

En général, les indicateurs utilisés sont des colorants organiques, qui forment des chélates colorés avec les ions métalliques dans un domaine de pM ($-\log [M]$) qui est caractéristique du cation et de l'indicateur. Les complexes formés sont fortement colorés et détectables visuellement à des concentrations de 10^{-6} à 10^{-7} M.

Exemple : Noir d'ériochrome T.



On utilise un indicateur de fin de réaction. On choisit le noir ériochrome T ou NET, au cours du dosage des ions chlorure Ca^{2+} par l'ion (E.D.T.A). Y^{4-} en présence de l'indicateur « noir d'ériochrome T » symbolisé par la formule $HNet^{2-}$ bleu en absence d'ion calcium et rouge en présence d'ion calcium :

9. Applications des Complexes

Les complexes interviennent dans différents domaines de la chimie

1. Au niveau biologique et thérapeutique

- Transport dans l'organisme humain du O_2 et du CO_2 par complexation du O_2 sur le fer de l'hémoglobine ;
- Vitamine B12 (ou cabalamine), complexe du cobalt(I) assurant une bonne fabrication des neurotransmetteurs ou neuromédiateurs...
- Synthèse chlorophyllienne (complexe de magnésium (II))
- Complexe à activité thérapeutique : cisplatine
- Phénomènes de pollution et traitement chélatant (EDTA par exemple) pour évacuer des métaux lourds de l'organisme (plomb ou mercure) ;
- Agent de contraste (complexe du gadolinium) pour l'imagerie médicale nucléaire ou IRM (Imagerie par Résonance Nucléaire) ;

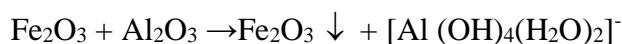
2. Au niveau de la vie courante :

- Détergent et lessive utilisant des agents chélatant le calcium afin d'améliorer leur efficacité...
- cosmétique :
- chimie agroalimentaire : conservateur (EDTA).
- En photographie : La couche sensible contient des halogénures d'argent (AgBr, AgCl):

3. Au niveau de la chimie industrielle :

- Formation de complexe hexafluorure d'uranium, UF_6 , afin d'enrichir le combustible nucléaire en isotope 235.
- Cyanuration de l'or/argent en vue de son extraction du minerai (métallurgie extractive)
- Réduction aisée de certains complexes (titane) en vue de l'obtention du métal.
- En métallurgie : précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites : NaOH



- Pigments de coloration

Le ferrocyanure ferrique de potassium ($KFe^{III} [Fe^{II} (CN)_6]$, bleu de prusse) est utilisé comme pigment.

- **Bains de galvanoplastie :**

Les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes : $Au(CN)^-_2$, $Ni(CN)^-_4$

- **Catalyseur :**

Complexe des métaux de transition (Pd, Pt...) utilisée pour des réactions d'hydrogénation d'alcènes ou d'alcyne ou d'autres transformations chimiques (métathèse).

- **Sondes chimiques :**

- Réalisation de "sondes chimiques" (complexes) afin de détecter et de doser les cations métalliques en solution grâce à la variation de propriété optique du ligand : absorption, émission, fluorescence.

4. En médecine

L'hémoglobine consiste en deux paires de sous-unités, désignées α et β . La β -thalassémie est une maladie génétique ; les unités β de l'hémoglobine ne sont plus synthétisées dans des

proportions adéquates. Les enfants affectés par cette maladie ne peuvent survivre que grâce à de fréquentes transfusions.

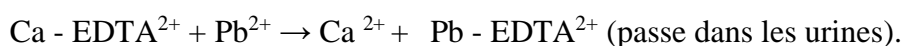
La conséquence de ce traitement est que le patient accumule 4 à 8 g de fer par an de l'hémoglobine du sang transfusé. Le corps ne peut extraire de telles quantités. Afin d'aider le corps à extraire le fer, une intense thérapie de complexation est utilisée. Le médicament qui connaît le plus de succès est la desferrioxamine B.

- **Chimie anti-tumorale (cancer) :**

Utilisation du complexe Cis- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (le Trans est inactif). Son activité est liée à un Échange possible des ligands Cl^- (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

- **Traitement des intoxications**

Traitement de l'empoisonnement par l'ingestion de plomb - *saturnisme* - (peintures, eau) : peut-être traité par utilisation du complexe Ca-EDTA (CaY^{2-}) :



Attention : l'EDTA seul est un poison car il complexe le calcium de l'organisme.

Les composés naturels

- L'hème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang.
- La chlorophylle est un complexe du magnésium.