Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands. Le complexe ML_n est un donneur de ligands L alors que le métal ou l'ion métallique M en est un accepteur.

Équilibres de complexation

- Le ligand, le cation métallique et le complexe sont en équilibre selon l'équation :

$$M\,(aq) + n\,L\,(aq) = ML_n\,(aq)$$

de constante d'équilibre en solution aqueuse diluée, telle que à l'équilibre :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}$$

β_n est appelée constante globale de formation ou constante de stabilité du complexe.

- Pour la formation du complexe ML_i par la réaction d'équation :

$$ML_{i-1}\,(aq) + L(aq) = ML_i\,(aq)$$

on définit la constante de formation successive K_{fi} et la constante de dissociation successive K_{di} :

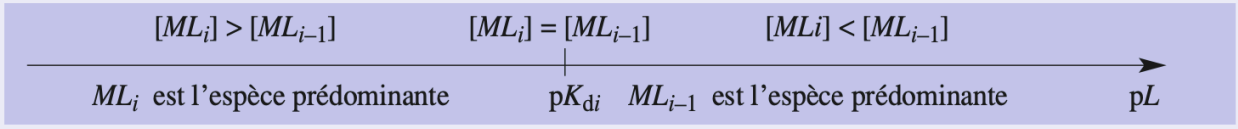
$$K_{fi} = \frac{1}{K_{di}} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}].[L]}$$

Domaines de prédominance

- De l'expression de K_{fi} on tire la relation :

$$pL = -\log [L] = \log K_{fi} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}\right)$$

Le diagramme de prédominance des espèces **en fonction de p*L*** s'en déduit :



- Soit un cation métallique M et un ligand L ne formant, en solution aqueuse, que le complexe ML selon la réaction d'équation :

$$M\,(aq) + L\,(aq) = ML\,(aq)$$

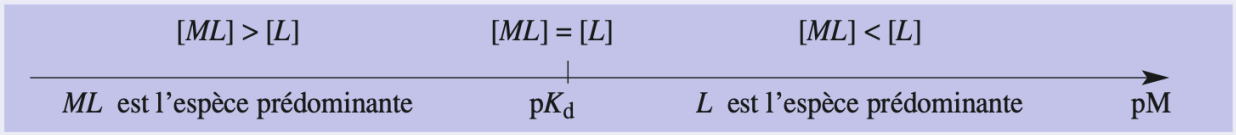
La constante d'équilibre de cette réaction en solution aqueuse diluée, est telle que :

$$K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[ML]}{[M].[L]}$$

soit :

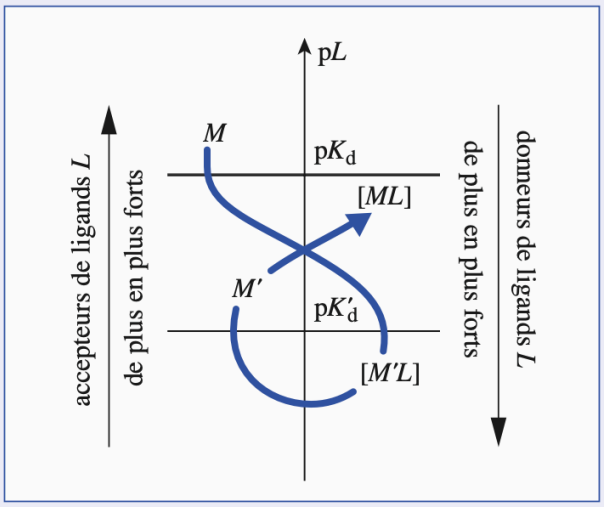
$$pM = -\log [M] = \log K_f + \log\left(\frac{[L]}{[ML]}\right) = pK_{di} + \log\left(\frac{[L]}{[ML]}\right)$$

Le diagramme de prédominance des espèces **en fonction de p*M*** s'en déduit :

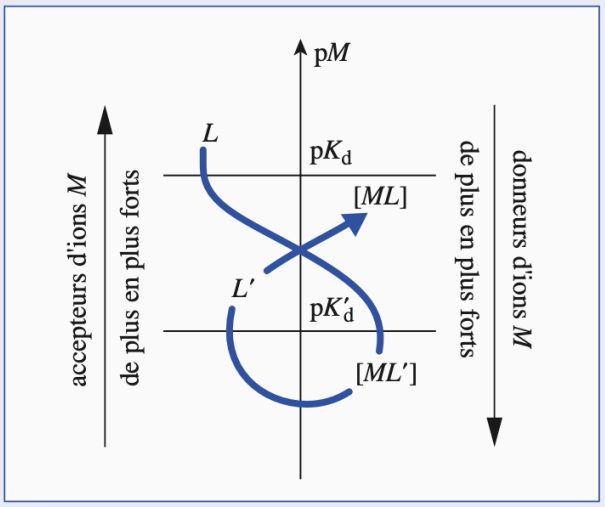


Réactions compétitives entre complexes, cations métalliques et ligands

L'utilisation des domaines de prédominance facilite l'étude des réactions compétitives entre complexes, cations métalliques et ligands (*doc.* 1 et 2).



Doc. 1 La réaction $M + M'L = M' + ML$ a une constante d'équilibre $K^0 = K_f / K'_f$ supérieure à 1.



Doc. 2 La réaction $L + ML' = L' + ML$ a une constante d'équilibre $K^0 = K_f / K'_f$ supérieure à 1.

Facteurs influençant la complexation

Un comple $[ML_p]$ peut être totalement ou partiellement détruit :

- sous l'action d'un autre ligand L', susceptible de donner avec M un complexe $[ML'_q]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un autre ion central M' susceptible de donner avec L un complexe $[M'L_r]$ plus stable que $[ML_p]$;
- sous l'action d'un acide HA susceptible de protoner le ligand L :

$$L + HA = LH^+ + A^-$$

et donc de provoquer la dissociation du complexe $[ML_p]$.

Titrage d'un cation métallique par l'E.D.T.A. Y4–

Dans une solution tampon de pH approprié l'E.D.T.A. Y^{4-} réagit avec le cation M^{n+} (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, …) à doser, en présence d'un indicateur coloré, *Ind*.

Cet indicateur forme avec M^{n+} un complexe coloré, soit $[MInd]^{n+}$, qui peut être détruit par Y^{4-}.

Ind et $[MInd]^{n+}$ ayant des teintes différentes, l'équivalence du titrage est repéré par le changement de teinte de la solution.