

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 2.4. Équilibres de complexation

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :
<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

Chapitre 2. Equilibres : Plan

- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas du CO₂
- 2.3. Dissolution – précipitation
- 2.4. Complexation et chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo-réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

2.4. Complexation, chélation:

Plan

- 2.4.1. Introduction: équilibres de complexation (rappels)
- 2.4.2. Principaux ligands naturels
- 2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité: modèle de l'ion libre
- 2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles
- 2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT
- 2.4.6. Conclusion

2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

■ Définition de la complexation

⇒ Complexation

- Réaction de modification de ligand
- Réaction de modification de nombre de ligands

⇒ **Accepteur** de ligand: coordinat, atome central Me^{n+}

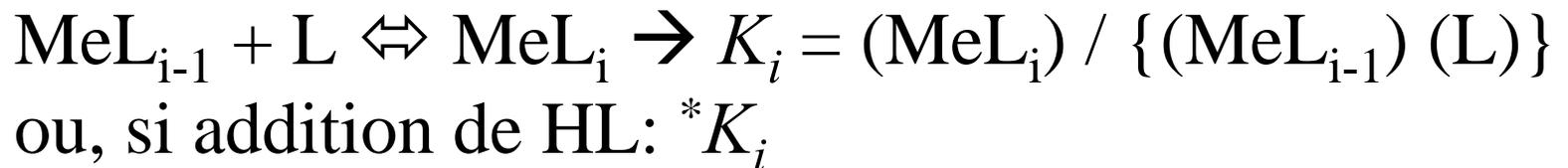
⇒ **Ligand**: molécule neutre ou chargée (échangée) L

⇒ **Complexe**: donneur de ligand Me_mL_n

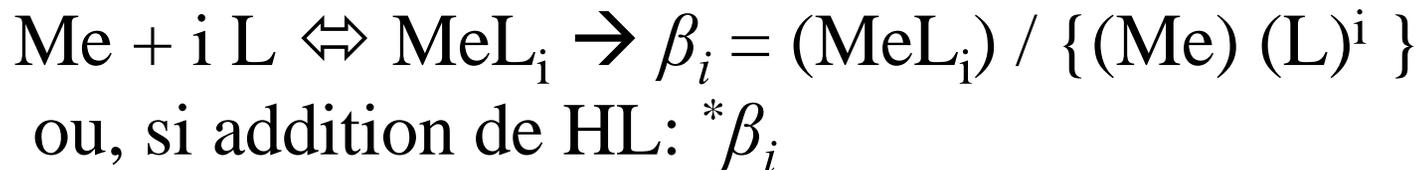
2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

■ Réactions de formation de complexe

⇒ Complexes mononucléaires (mono dentates)



⇒ Réaction cumulative



2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

■ Nombre de coordination des métaux

⇒ $n = 1 \rightarrow$ complexes linéaires

⇒ $n = 2 \rightarrow$ complexes linéaires ou plans

⇒ $n = 4 \rightarrow$ complexes carrés plans ou tétraédriques

○ Exemple: $\text{Cu}(\text{Glycine})_2$

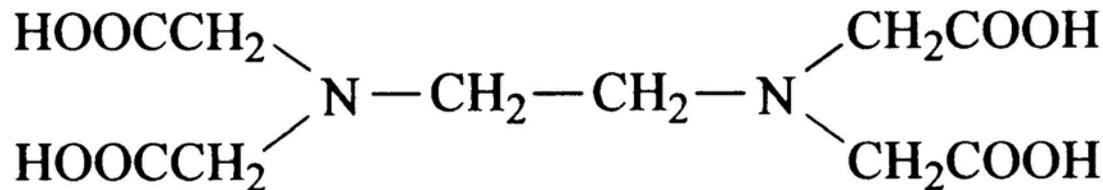
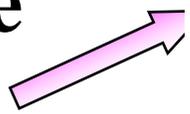
⇒ $n = 6 \rightarrow$ complexes octaédriques

○ Exemple: $\text{Co}(\text{EDTA})$

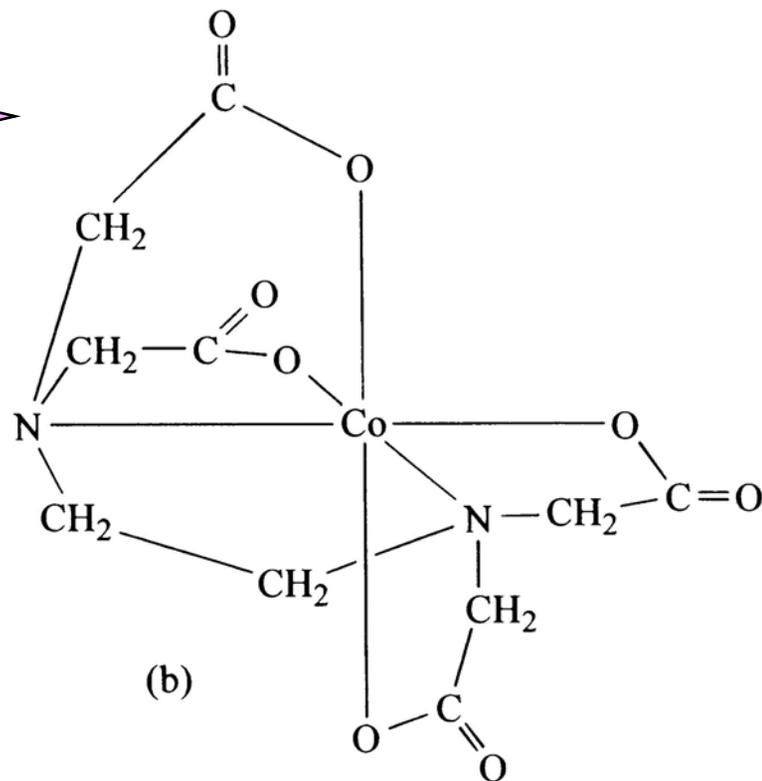
2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

■ Complexe

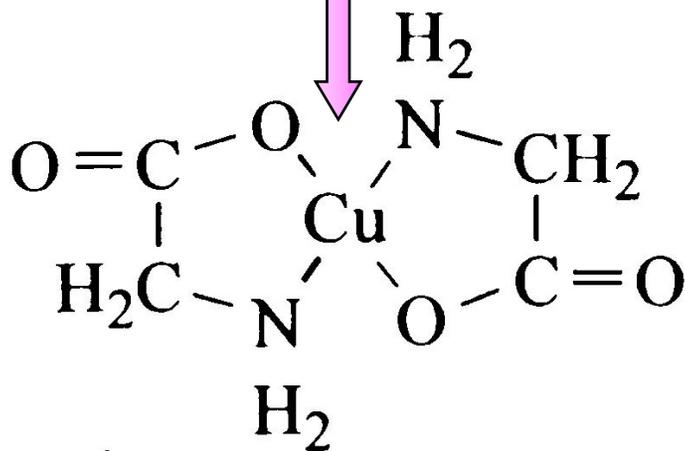
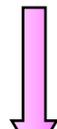
⇒ EDTA



⇒ Co(EDTA)



⇒ Cu(Glycine)₂



2.4.1. Introduction:

métaux dissous $\rightarrow 10^{-11}$ à 10^{-7} M



Site	Cu (nM)	Zn (nM)	Cd (nM)	Pb (nM)
Mississippi	23	3	0,12	
Amazone	24	0,3 - 3,8	0,06	
Lac Michigan	10	9	0,17	0,25
Lac Constance	5 - 20	15 - 60	0,05 - 0,1	0,2-0,5
Océan Pacifique	0,5 - 5	0,1 - 10	0,01 - 1	0,005 - 0,08
Eau de pluie	10 - 300	80 - 900	0,4 - 7	10 - 200



2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

- Dans les milieux naturels...
- Quelle proportion de métaux dissous sous forme libre Me^{n+} ?
- Quelle proportion et forme des métaux complexés Me_mL_n ?
- Soit: quelle est la spéciation des métaux ?
- Quel est l'effet de cette spéciation des métaux dissous sur leur éco-toxicité ?

2.4.1. Introduction: équilibres de complexation

■ Des questions ?



2.4.2. Principaux ligands naturels

■ Ligands minéraux (inorganiques)

⇒ H_3O^+ → complexe = acide & accepteur = base

⇒ Cl^- → complexe : FeCl^{2+} , HgCl_2 , HgCl^+

⇒ F^- → complexe : FeF^{2+} , AlF^{2+}

⇒ CN^- → complexe : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$,
 $\text{Zn}(\text{CN})_5^{3-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_2^-$

⇒ S^{2-} → complexe : présents dans sédiments

⇒ NH_3 → complexe : $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

⇒ HCO_3^- & SO_4^{2-} → complexes faibles

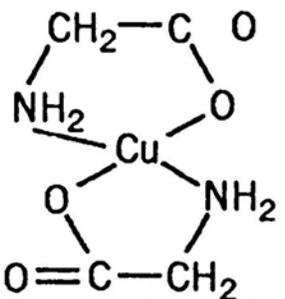
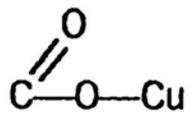
2.4.2. Principaux ligands naturels: concentrations

Ligand	Eau douce: lg [L]	Eau mer: lg [L]
HCO_3^-	-4 à -2,3	-2,6
CO_3^{2-}	-6 à -4	-4,5
Cl^-	-5 à -3	-0,26
SO_4^{2-}	-5 à -3	-1,55
F^-	-6 à -4	-4,2
$\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$ (anoxique)	-6 à -3	
Acides aminés	-7 à -5	-7 à -6
Acides organiques	-6 à -4	-6 à -5

2.4.2. Principaux ligands naturels

- 
- **Formes chimiques des métaux en milieux aquatiques: classement par taille ↗**
 - ⇒ Ion libre (hydraté)
 - ⇒ Complexes minéraux (inorganiques)
 - ⇒ Complexes organiques
 - ⇒ Colloïdes: polymères minéraux ou organiques
 - ⇒ Fixation en surface des particules: sorption § 2.5
 - ⇒ Phase solide: précipité § 2.3
 - **Méthodes de séparation par la taille**

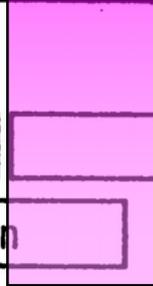
2.4.2. Principaux ligands naturels: formes des métaux

Free metal ion	Inorganic complexes	Organic complexes	Colloids Large polymers	Surface bound	Solid bulk phase, lattice
Cu-aq ²⁺	CuCO ₃ CuOH ⁺ Cu(CO ₃) ₂ Cu(OH) ₂	 <p>Fulvate</p>	Inorganic Organic	Fe-OCu 	CuO Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ Solid solution

True solution

Dissolved

Dialysis, gel filtration, membrane filtration



Particular



2.4.2. Principaux ligands naturels

■ Des questions ?



2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

■ La toxicité des métaux dépend

⇒ De leur degré d'oxydation: Cr (VI) >> Cr (III)

⇒ De leur forme physique:
dissous > colloïdal > particulaire

⇒ De leur forme chimique:
métal libre >> métal complexé

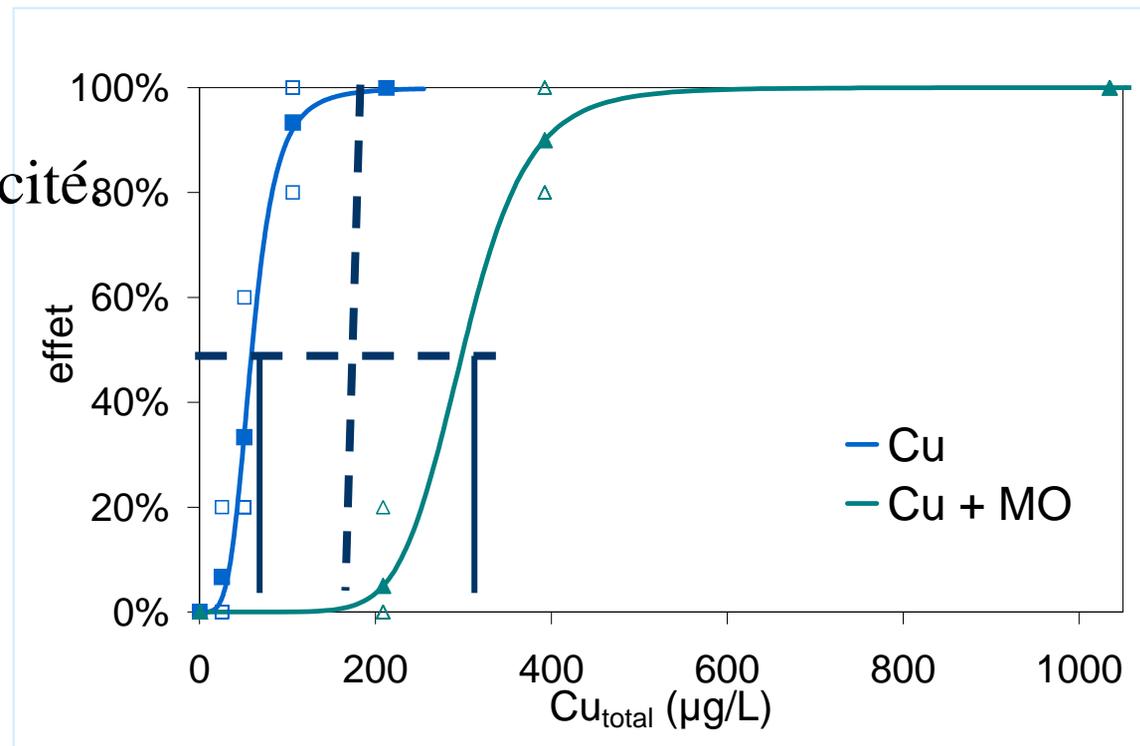
- Observations de culture d'algues, daphnies...
- Modèle de l'ion libre (FIAM) de F. M. Morel (1984)
- Cas des complexes lipophiles: CH_3Hg^+ (Minamata)

2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

■ Modèle de l'ion libre

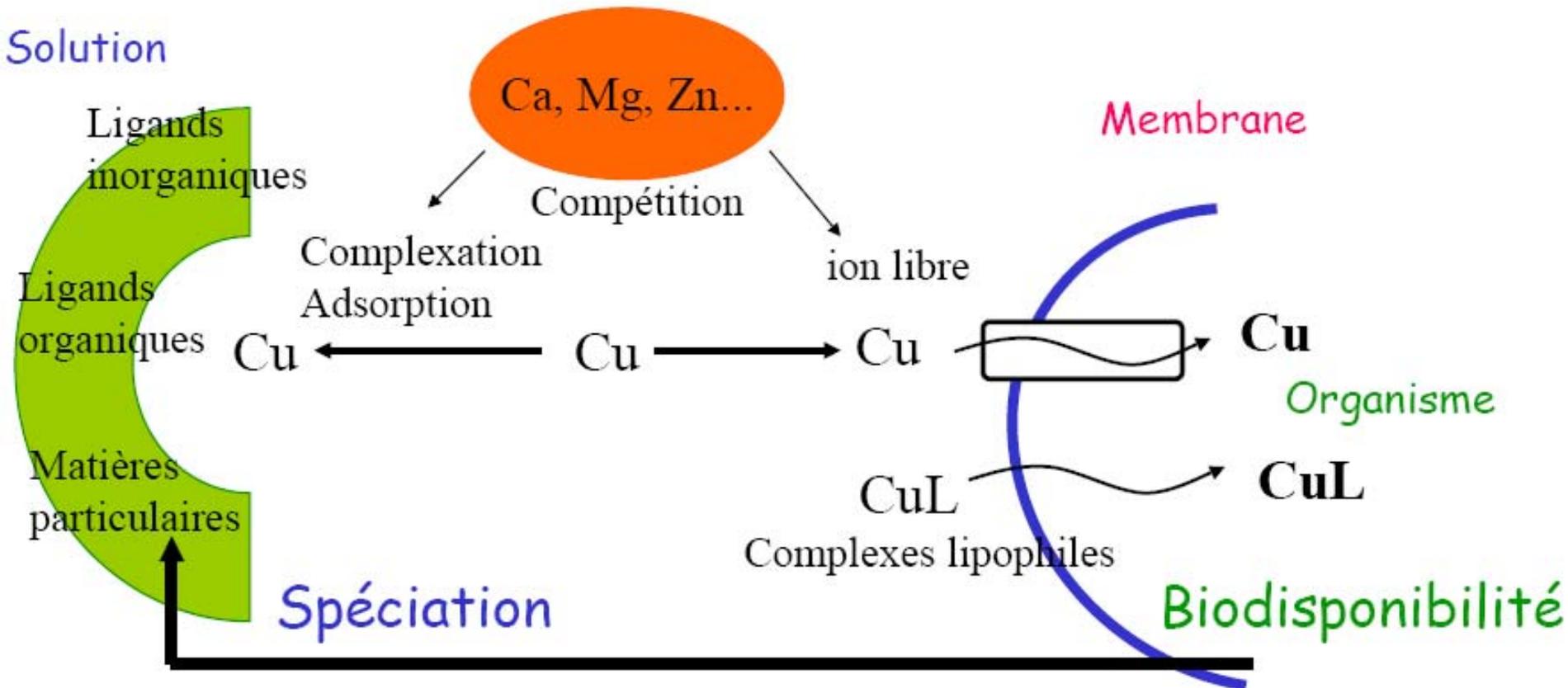
La concentration en métal total n'est généralement pas le paramètre explicatif de la toxicité

⇒ Effet biologique généralement (souvent!) **proportionnel à la concentration en ion libre** (modèle de l'ion libre, Morel, 1984).



2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

■ Spéciation et biodisponibilité des métaux



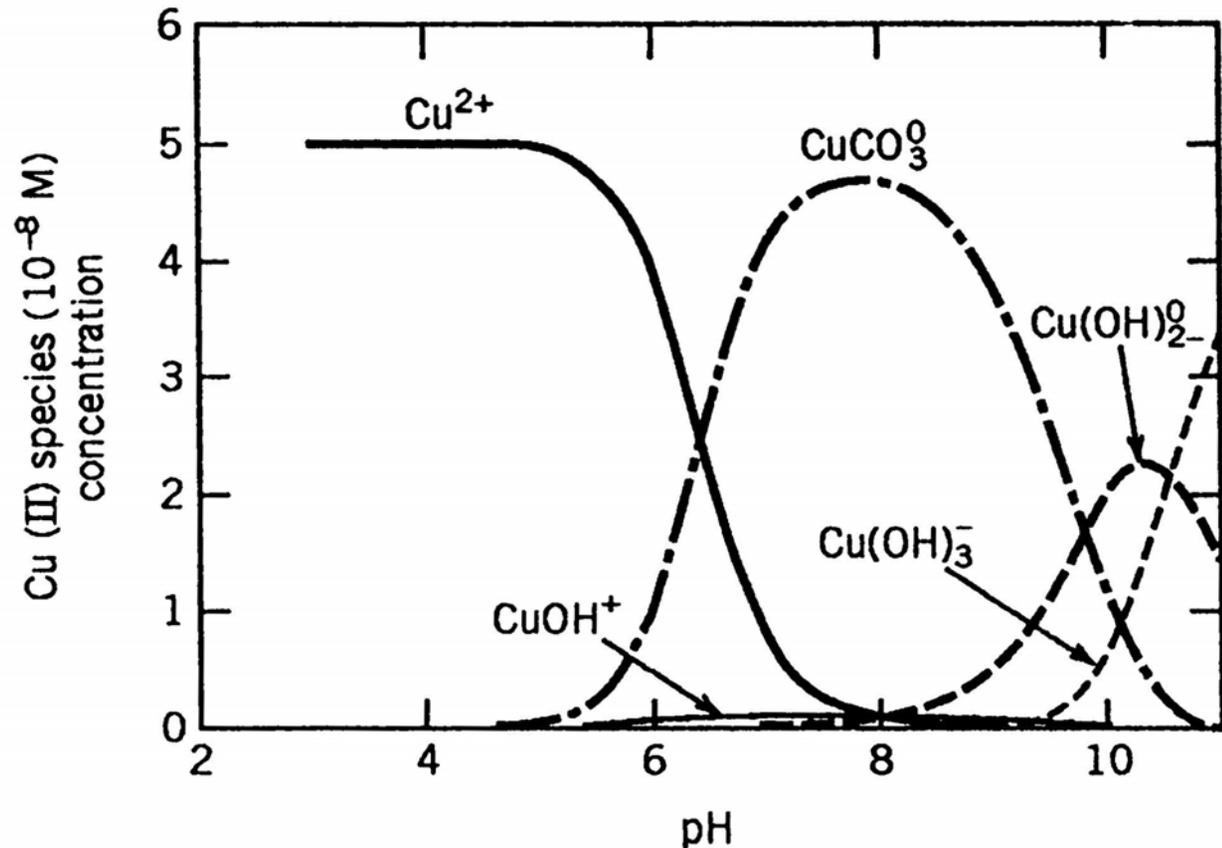
2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

■ Importance de la spéciation des métaux

- ⇒ Méthodes de séparation et quantification des différentes formes physico-chimiques des métaux
 - Particulaires
 - Colloïdal
 - Dissous libre
 - Dissous complexé (cationique, anionique ou neutre) selon la force du complexe: stable ou labile
- ⇒ Prévision par le calcul des concentrations des diverses formes des métaux: voir § 2.7.

2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

- Calcul des concentrations de 50 nM Cu dans eau douce avec $C_T = 2 \text{ mM}$



2.4.3. Spéciation des ions métalliques et toxicité

■ Des questions ?



2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles

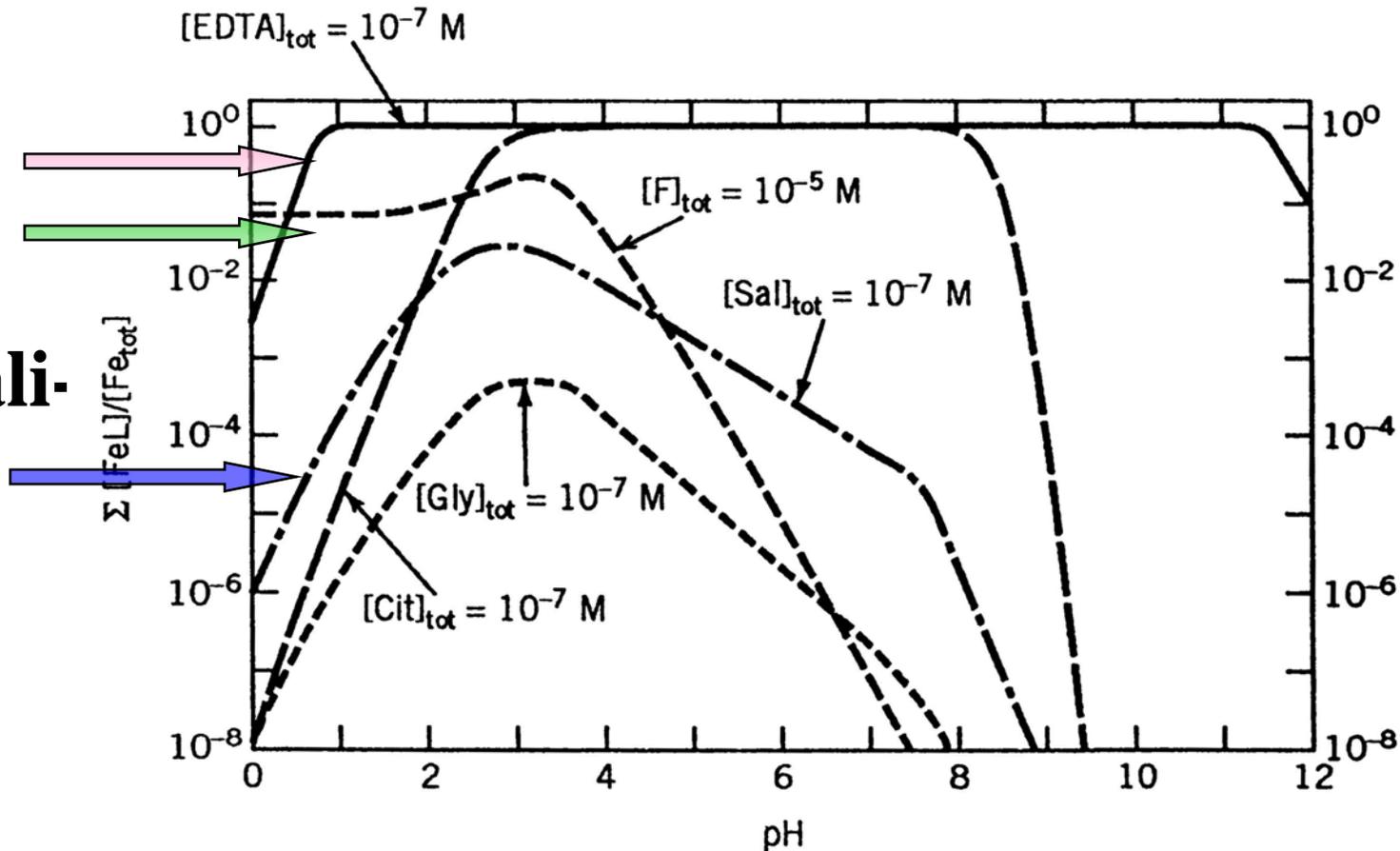
■ Stabilité des complexes métalliques

- ⇒ Monodentate < polydentate
- ⇒ Ligand monodentate: F^-
- ⇒ Ligand bidentate: salicylate
- ⇒ Ligand tridentate: citrate
- ⇒ Ligand hexadentate: EDTA

■ Exemple de 10 nM Fe III ou 10 nM Cu II à pH fixé: quelle fraction est complexée?

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles: 10 nM Fe III complexé

0,1 μM
EDTA
10 μM F^-
0,1 μM sali-
cylate
0,1 μM
glycine
0,1 μM

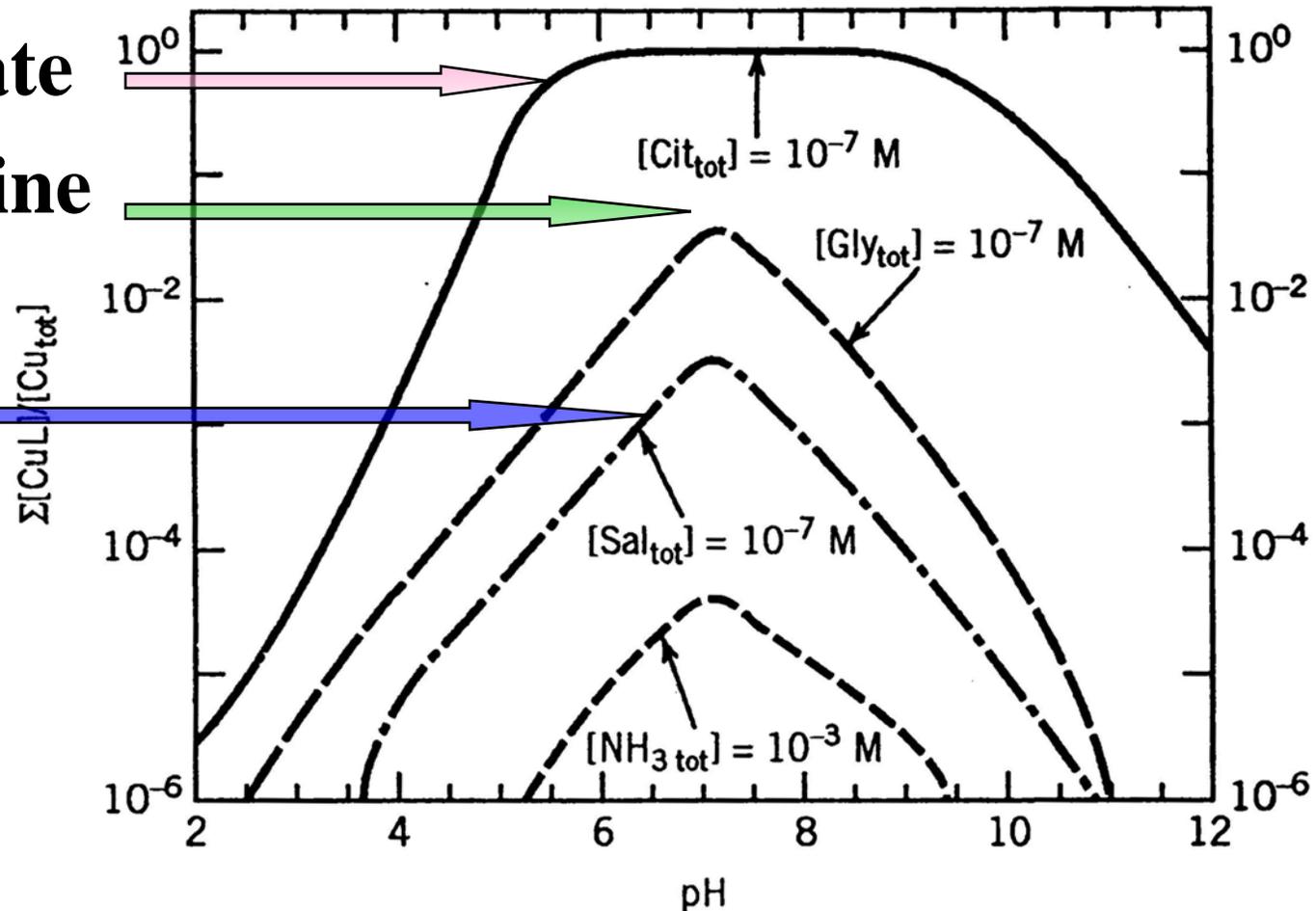


citrate à pH fixé

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles: 10 nM Cu II complexé

0,1 μM citrate
0,1 μM glycine
0,1 μM salicylate
1 mM NH_3

à pH fixé



2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles: modélisation

■ Modélisation des eaux douces à 25°C

- ⇒ Carbonates: $C_T = 2 \text{ mM}$
- ⇒ $[\text{SO}_4^{2-}]_T = 0,3 \text{ mM}$
- ⇒ $[\text{Cl}^-]_T = 0,25 \text{ mM}$
- ⇒ $[\text{Ca}^{2+}]_T = 1 \text{ mM}$
- ⇒ $[\text{Mg}^{2+}]_T = 0,3 \text{ mM}$
- ⇒ $[\text{Na}^+]_T = 0,25 \text{ mM}$
- ⇒ Solution saturée en oxygène
- ⇒ $I = 5 \text{ mM}$

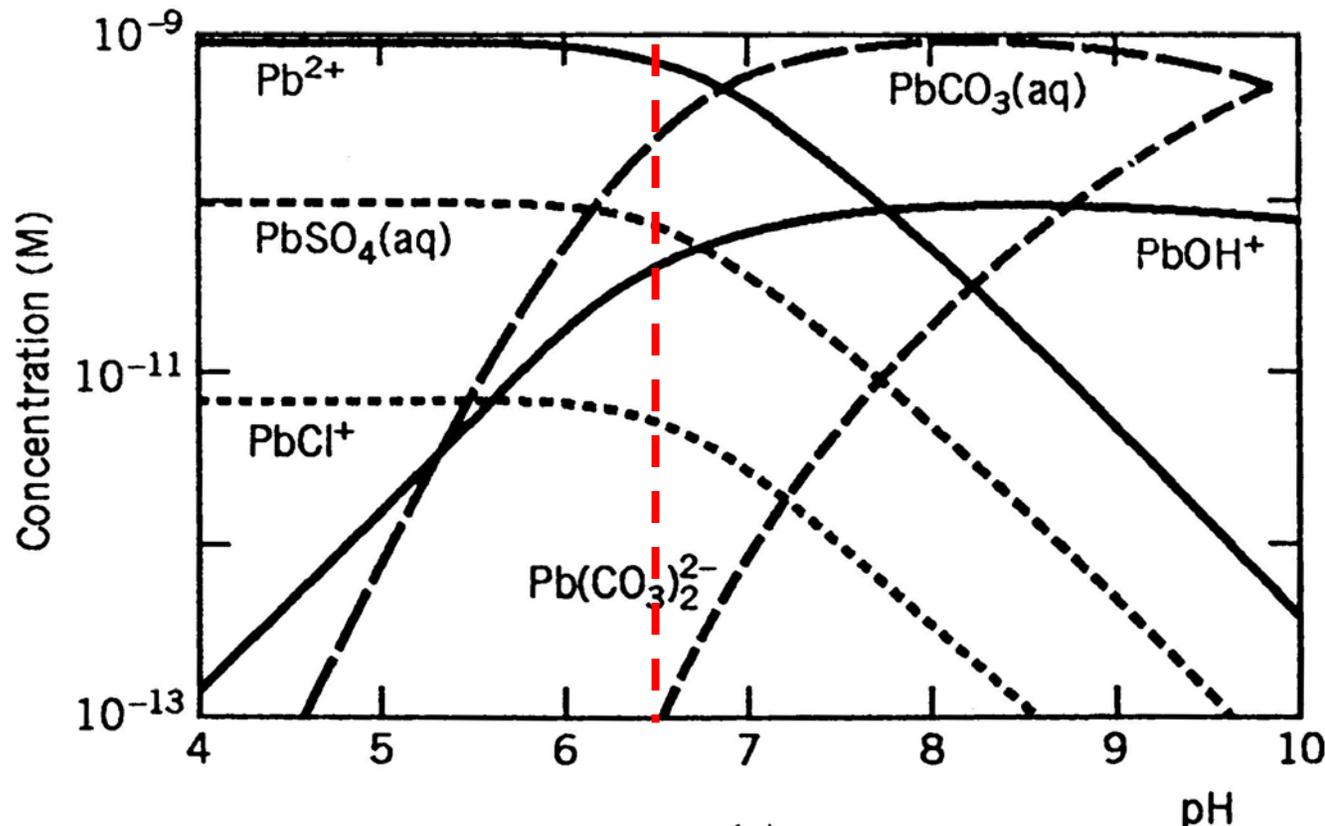
■ Quelle distribution des formes libres & complexées ?

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles : modélisation

■ Modélisation 1 nM Pb II dans eau douce à 25°C

⇒ à pH fixé

**Complexation
si pH > 6,5**

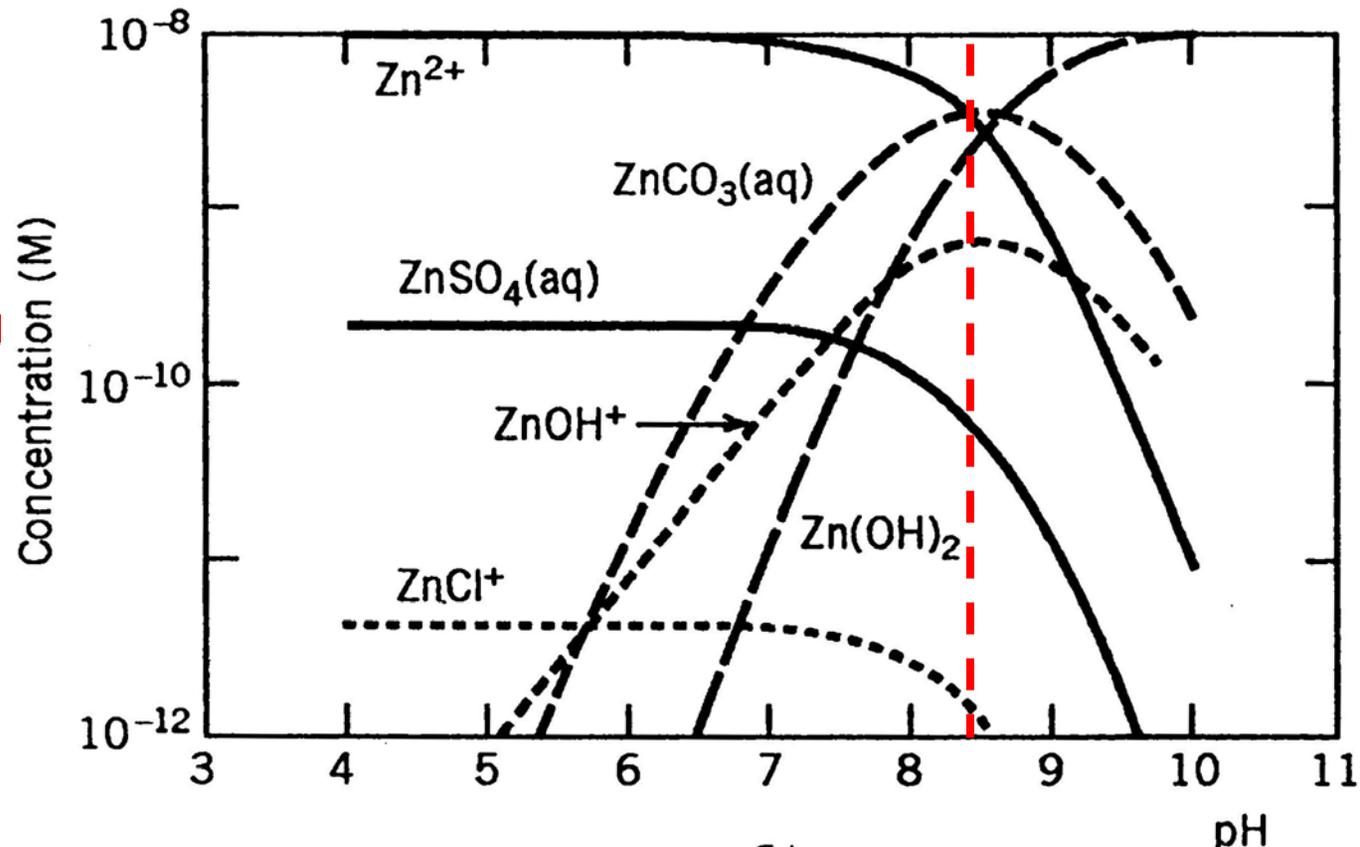


2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles : modélisation

■ Modélisation 10 nM Zn dans eau douce à 25°C

⇒ à pH fixé

**Complexation
si pH > 8,5**



2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles : modélisation à pH8

Métal	$[Me^{n+}] / Me_T$	Complexes majeurs
Na, K	1,00	
Ca, Mg	0,94	$CaSO_4$, $MgSO_4$
Al III	10^{-9}	$Al(OH)_3$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
Cu II	10^{-2}	$CuCO_3$, $Cu(OH)_2$
Zn II	0,4	$ZnCO_3$
Cd II	0,5	$CdCO_3$
Pb II	$5 \cdot 10^{-2}$	$CdCO_3$

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles

- **La distribution en métal libre ou complexé dépend très fortement**
 - ⇒ Du métal
 - ⇒ De la concentration totale du métal
 - ⇒ Du pH
 - ⇒ Du complexant minéral
 - ⇒ Du complexant organique: matière humique, rejets anthropiques
- **Mêmes facteurs que pour la formation de précipités**

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles

- **La distribution en métal libre ou complexé agit très fortement**
 - ⇒ Sur leur effet sur les organismes vivants : biodisponibilité des métaux libres Me^{n+} ou faiblement complexés
- **Mêmes effet lors de la formation de précipités**
 - ⇒ Métaux particuliers beaucoup moins toxiques que les métaux dissous !
- **La mesure de métaux 'totaux' n'a que peu d'intérêt environnemental !**

2.4.4. Complexation dans les eaux naturelles



■ Des questions ?



2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles

■ Intérêt environnemental

⇒ Bonne qualité écologique de la Directive Cadre sur l'Eau (2000)

■ Deux approches complémentaires

⇒ Tests écotoxicologiques (plusieurs) sur

- Algues
- Daphnies
- Poissons...

⇒ Quantification des métaux diffusant à travers une membrane artificielle: Diffusive Gel Technique (DGT)

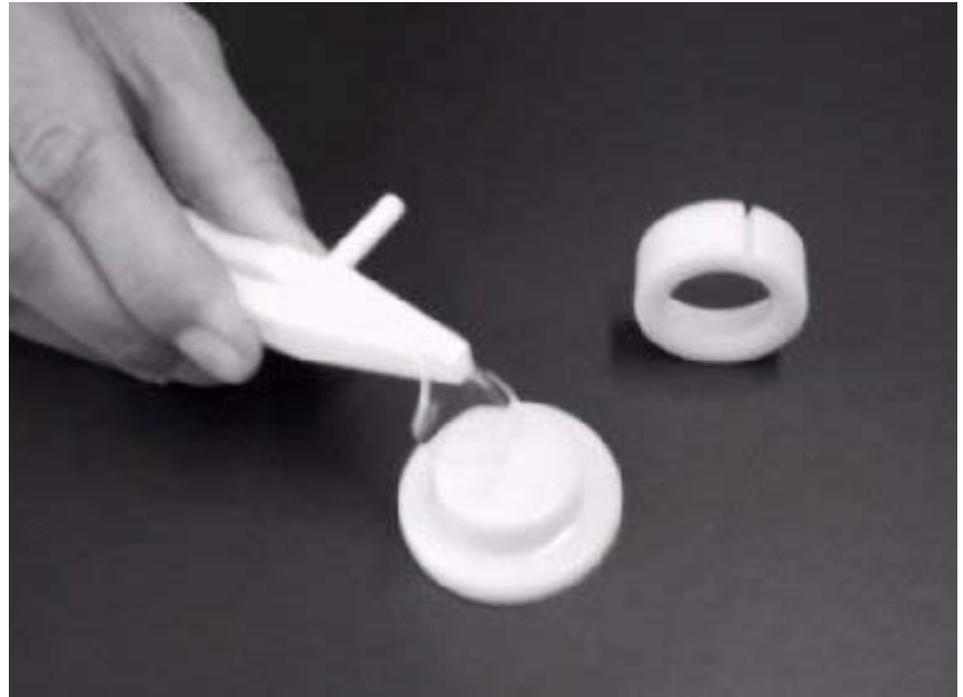
2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT

■ DGT

⇒ Diffusive gel technique

⇒ Dispositif d'accumulation

- Mesure de métaux dissous, libres



MH Tusseau,
Cemagref, 2003

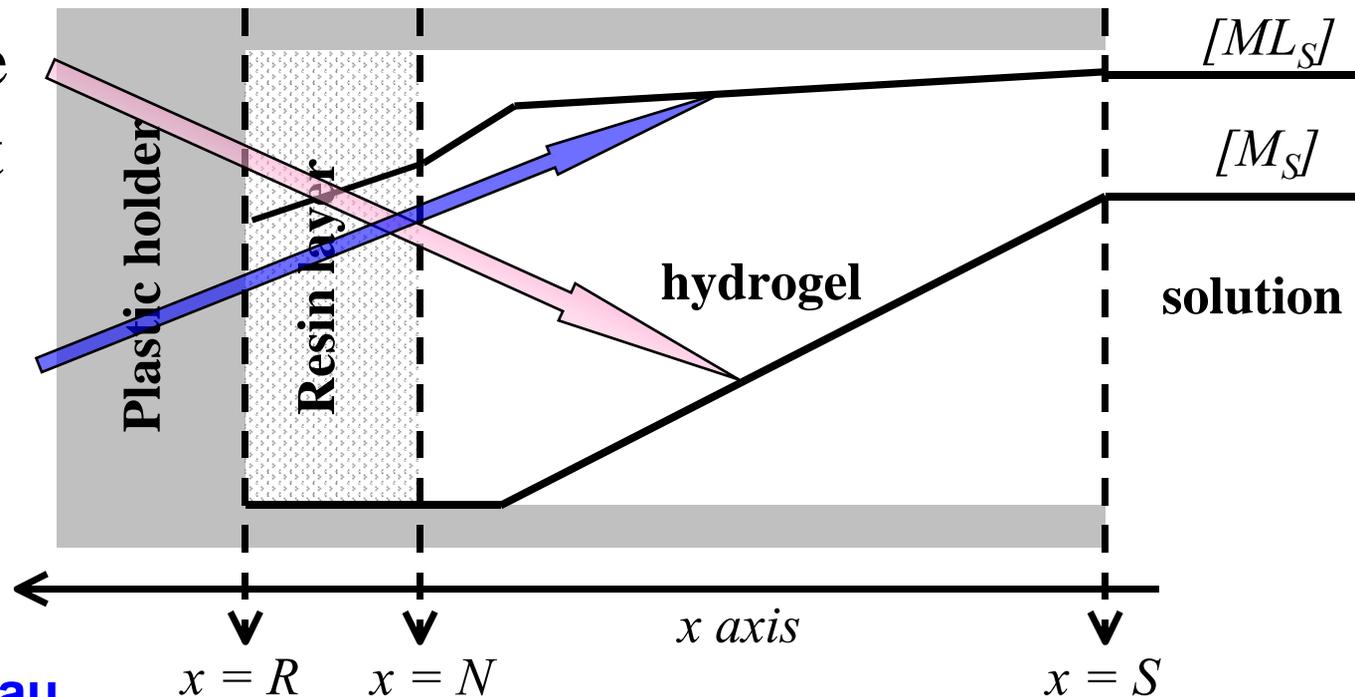
2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT

■ DGT

⇒ Dispositif d'accumulation sur résine chélatante

Me^{n+} diffuse facilement

MeL diffuse lentement



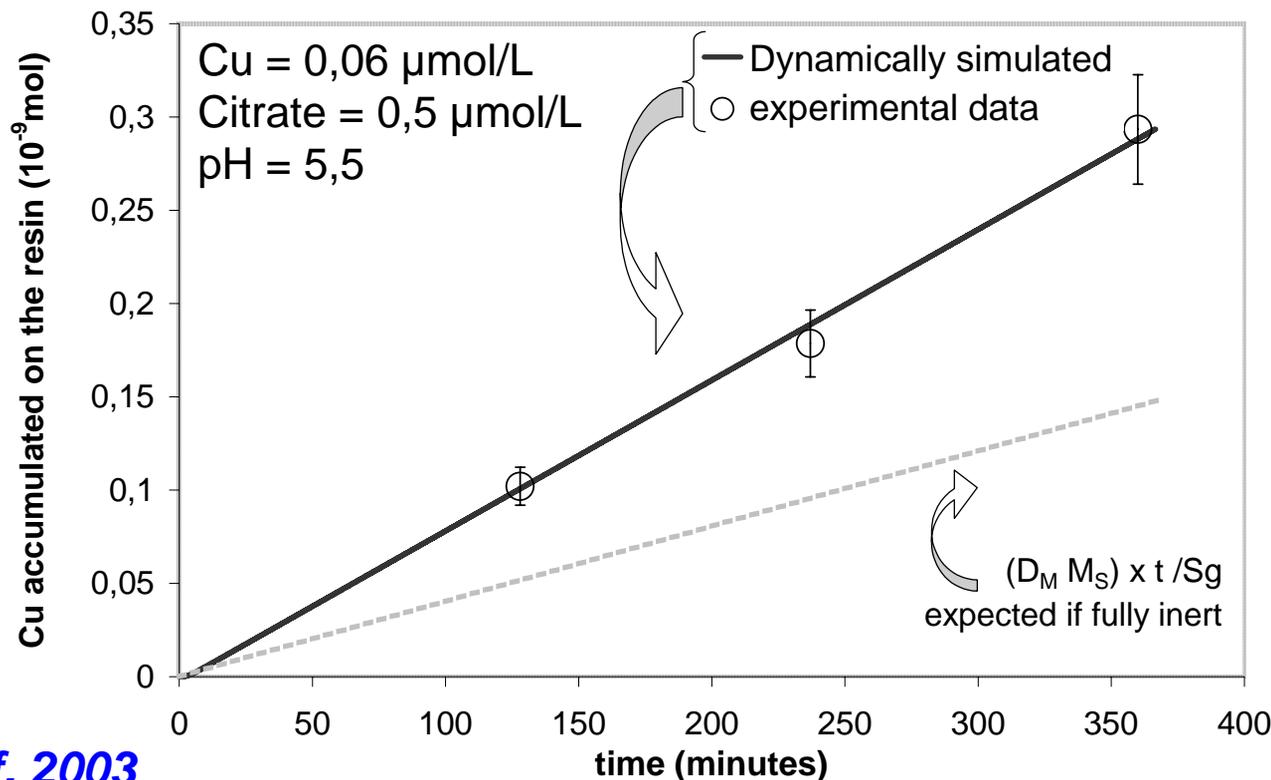
MH Tusseau,
Cemagref, 2003

2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT

■ Complexe **labile**: accumulation de Cu-citrate

⇒ DéTECTÉ
par DGT
= Cu_T

⇒ $[Cu]_{DGT}$
= $[Cu]_{dissous}$
Cu libre +
Cu labile



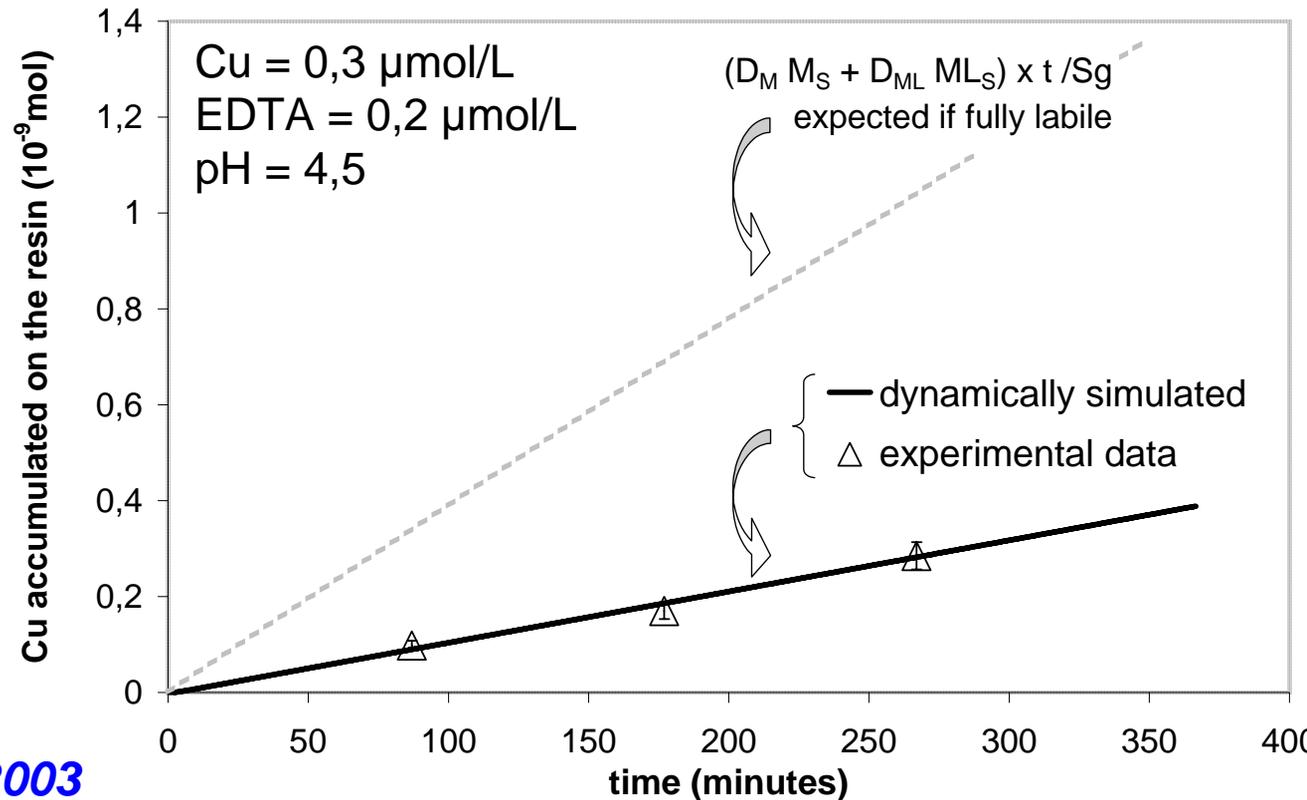
MH Tusseau, Cemagref, 2003

2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT

■ Complexe **inerte**: accumulation de Cu-EDTA

⇒ DéTECTÉ
par DGT
 $\ll \text{Cu}_T$

⇒ $[\text{Cu}]_{\text{DGT}}$
 $= [\text{Cu}^{2+}]$
Cu libre
seulement



MH Tusseau, Cemagref, 2003

2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles: DGT

■ Mesure des métaux accumulés dans la résine du dispositif DGT

- ⇒ Mesure intégrante et analyse facilitée
- ⇒ Bonne corrélation avec tests écotoxicologiques
- ⇒ Utilisation dans des milieux divers
 - Rivières, lacs
 - Eaux usées: station d'épuration (R. Buzier, 2005)
 - Sédiments, sols saturés...
- ⇒ Nécessite une optimisation des conditions expérimentales

2.4.5. Détermination des métaux biodisponibles



■ Des questions ?



2.4.6. Conclusion

■ Complexation ou chélation

⇒ Type de réaction très général

- Inclut les réactions acide-base, formation d'hydroxydes, carbonates, fluorures, sulfures

⇒ Assez facile à modéliser pour les complexes minéraux

- Réactions bien définies : stœchiométrie

- Constantes thermodynamiques connues

2.4.6. Conclusion

■ Complexation ou chélation

⇒ Assez difficile à modéliser pour les complexes organique

- Grand nombre de complexants possibles
 - Monomères (EDTA, NTA, citrate, acides aminés)
 - Polymères: acides humiques, fulviques
- Réactions mal définies : stœchiométrie inconnue pour les polymères
- Constantes thermodynamiques peu connues

2.4.6. Conclusion

■ Complexation ou chélation : extension aux particules

⇒ Cas des réactions d'échange d'ions

⇒ Cas des réactions d'adsorption

⇒ Somme des 2 types de réaction = **Sorption**

○ Quelques illustrations au § 2.5

2.4. Complexation, chélation

■ Des questions ?

