

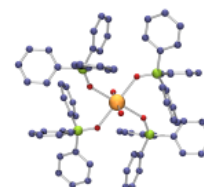
CHAPITRE 14 : COMPLEXATION

Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution orangée de chlorure de fer (III) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ajoutons quelques gouttes d'une solution incolore de thiocyanate de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: la solution reste limpide, mais prend une teinte rouge sang. Cette teinte est due à l'ion **thiocyanatofer (III)** $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ formé par la réaction d'équation : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Ajoutons à présent progressivement une solution concentrée incolore d'oxalate de sodium : la coloration rouge disparaît pour laisser place à une teinte vert-pâle due la présence des **ions oxalatofer (III)**

$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ résultant de la réaction d'équation : $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ + \text{SCN}^-$

$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ sont des exemples d'ions complexes (aussi appelé complexes).



I. PRESENTATION DES COMPLEXES

1. Définitions

Un **complexe** est un **édifice polyatomique** ML_n constitué d'un atome ou d'un **cation central M** entouré de n molécules ou ions **L** appelés **ligands**. Le complexe peut être chargé ou non.

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

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.

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

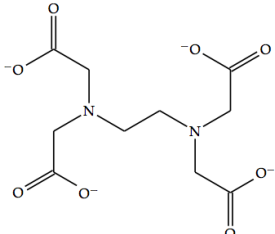
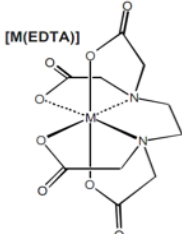
Les ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison sont appelés **monodentates** :

Exemples : Cl^- , CN^- , HO^- , H_2O , NH_3

Les autres sont dits **polydentates**.

Exemples :

Ligands polydentates classiques (doublets non liants = sites de coordination au métal M)		Exemple de complexe
	Ligand éthylènediamine (en) Bidentate	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$: ion triéthylènediamine cobalt (III)
	Ligand orthophénanthroline (ophen) Bidentate	$[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$: ion triorthophénanthroline fer (II)

	<p>Ligand éthylènediamine tétraacétate (EDTA)</p> <p>Hexadentate</p> <p>Noté Y^{4-}</p>	
---	--	---

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 :

- $[Ag(NH_3)_2]^{2+}$:
- $[Ni(en)_3]^{2+}$:
- $[MgY]^{2-}$:

Remarque : $IC \leq 6$

Méthode : Comment trouver la charge du métal (= son nombre d'oxydation) ?

→ en retirant tous les ligands et en prenant alors la charge du métal.

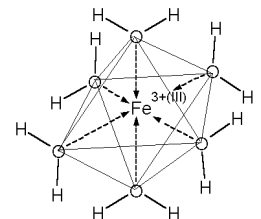
Exemple : dans le complexe $[Ag(NH_3)]^+$, le cation métallique Ag^+ (ion argent (I)) est associé au ligand ammine NH_3 .

2. Géométrie

On peut en général déterminer la géométrie des complexes à l'aide de la théorie V.S.E.P.R.

Exemple :

Géométrie de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$: ion hexaaquafer (III) autour de l'ion Fe^{3+} : de type AX_6 :
géométrie octaédrique.



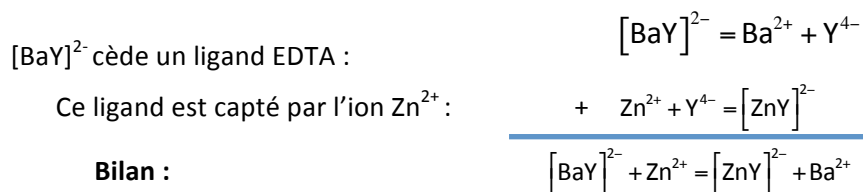
3. Réactions mettant en jeu des complexes

Quelques exemples :

- Formation d'un complexe : $Ag^+ + 3S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$

Remarque : Contrairement aux réactions acido-basique, il n'est pas nécessaire d'avoir deux couples pour observer une réaction mettant en jeu un complexe. En effet, la réaction de formation d'un complexe à partir de M et L est une réaction ayant une réalité physique contrairement à la « demi-équation » associée à un couple acidobasique. Le ligand peut exister libre dans l'eau.

- Echange du ligand $EDTA Y^{4-}$ entre l'ion Zn^{2+} et le complexe $[BaY]^{2-}$:



II. CONSTANTES CARACTERISTIQUES

1. Constantes globales

Soit un complexe ML_n .

La **réaction de dissociation du complexe** : $ML_n = M + nL$ est caractérisée par la constante d'équilibre K_D , appelée **constante de dissociation globale du complexe**.

D'après la relation de Guldberg et Waage,



$$K_D = \frac{[M]_{eq} \cdot [L]_{eq}^n}{[ML_n]_{eq}}$$

On définit également $pK_D = -\log(K_D)$.

Propriétés :

- K_D (et pK_D) dépendent du complexe considéré et de la température.
- **Un complexe est d'autant plus stable** qu'il est peu dissocié, donc que la réaction de dissociation est peu avancée, donc que **K_D est petite, et pK_D grande.**

Exemples :

Réaction de dissociation	Constante de dissociation
$[Cu(NH_3)]^{2+} = Cu^{2+} + NH_3$	$K_D = \frac{[Cu^{2+}]_{eq} [NH_3]_{eq}}{[Cu(NH_3)^{2+}]_{eq}} = 10^{-4,1}$
$[Cu(NH_3)_2]^{2+} = Cu^{2+} + 2NH_3$	$K_D = \frac{[Cu^{2+}]_e [NH_3]_e^2}{[Cu(NH_3)_2^{2+}]_e} = 10^{-7,6}$
$[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe^{2+} + 6CN^-$	$K_D = \frac{[Fe^{2+}]_{eq} [CN^-]_{eq}^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]_{eq}} = 10^{-31}$

On peut également écrire la **réaction de formation** du complexe : $M + nL = ML_n$. La constante de cet équilibre est notée β_n et est appelée **constante de formation globale du complexe**.

D'après la relation de Guldberg et Waage,



$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M]_{eq} \cdot [L]_{eq}^n} =$$

Remarque : On a $\log(\beta_n) = -\log(K_D) = pK_D$

2. Constantes successives

Dans l'équilibre global $ML_n = M + nL$, n ligands sont cédés par le complexe ML_n .

Cette réaction correspond en fait à une suite **d'équilibres successifs dans lesquels un seul ligand L est cédé** :

- (n) $ML_n = ML_{n-1} + L$
- (n-1) $ML_{n-1} = ML_{n-2} + L$
-
- (2) $ML_2 = ML + L$
- (1) $ML = M + L$

Chacune de ces réactions **$ML_i = ML_{i-1} + L$** peut être caractérisée par une constante d'équilibre, notée K_{di} et appelée **constante de dissociation successive**.

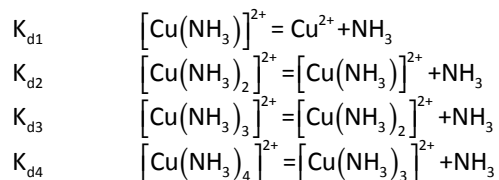
D'après la relation de Guldberg et Waage,



$$K_{di} = \frac{[ML_{i-1}]_{eq} \cdot [L]_{eq}}{[ML_i]_{eq}}$$

On définit également **$pK_{di} = -\log(K_{di})$** .

Exemples : Constantes de dissociation successives pour les complexes aminocuivre (II)



On peut également définir les **constantes de formations successives** K_{fi} , caractéristiques des réactions de formations successives : $\text{ML}_{i-1} + \text{L} = \text{ML}_i$.

Par exemple, K_{f2} est relative à la réaction $\text{ML} + \text{L} = \text{ML}_2$ et $K_{f2} = \frac{[\text{ML}_2]_{eq}}{[\text{ML}]_{eq} \cdot [\text{L}]_{eq}} = \frac{1}{K_{d2}}$

3. Lien entre constantes globales et successives

La constante de dissociation globale K_D n'est bien sûr pas indépendante des constantes de dissociation successives K_{di} .



Exemple : On donne les constantes de dissociation successives pour les complexes de l'ion cuivre II avec le ligand NH_3 : $pK_{d1}=4,1$; $pK_{d2}=3,5$; $pK_{d3}=2,9$. Quelle est la valeur de la constante de dissociation globale K_D du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, et sa constante de formation globale β_3 ?

En pratique, puisque toutes ces constantes sont liées entre elle, les énoncés ne les donneront pas toutes ! Il faut donc savoir les déduire les unes des autres. On pourra toujours retrouver la valeur d'une constante utile en fonction des constantes données dans l'énoncé.

Généralisation : Pour un complexe ML_n , on a

Passage des constantes successives aux constantes globales	$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$	Forme logarithmique $pK_D = \log \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{di}$
Passage des constantes globales aux constantes successives	$K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$	Forme logarithmique $pK_{di} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$

Ces relations peuvent être démontrées par récurrence.

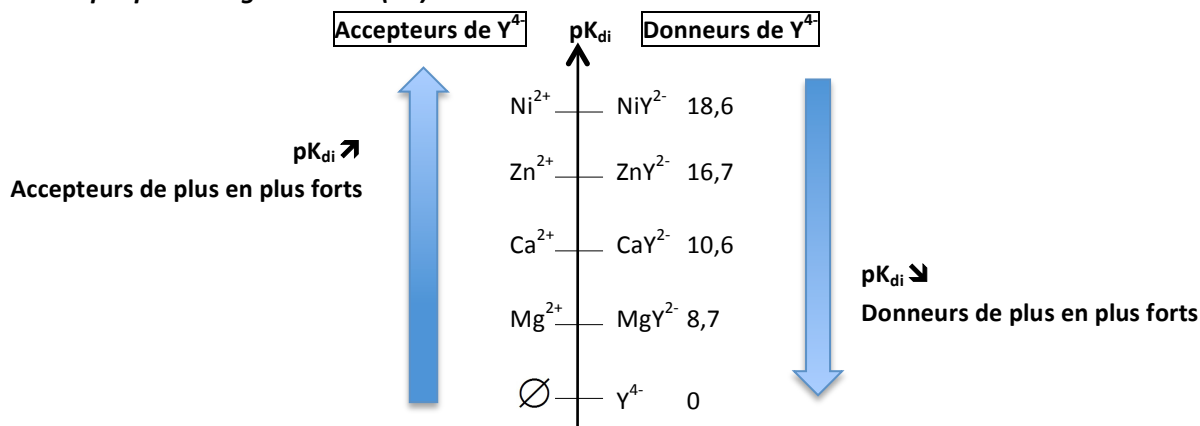
4. Couple donneur/accepteur

Dans la réaction $ML_i = ML_{i-1} + L$, ML_i est un **donneur de ligands L**, alors que ML_{i-1} est un **accepteur de ligands**.

ML_i et ML_{i-1} forment donc un couple donneur-accepteur de ligands : ML_i / ML_{i-1} . Ce couple peut être caractérisé par pK_{Di} (ou K_{Di}), constante de la réaction associée : $ML_i = ML_{i-1} + L$.

On remarque ici une analogie avec les couples acide/base, qui sont respectivement donneur et accepteur de proton H^+ , et qui sont caractérisés par leur pK_A .

Exemple pour le ligand EDTA (Y^{4-}) :



Attention : le meilleur donneur de ligand est le ligand lui même.

III. DIAGRAMME DE PREDOMINANCE DES COMPLEXES

1. Potentiel ligand pL

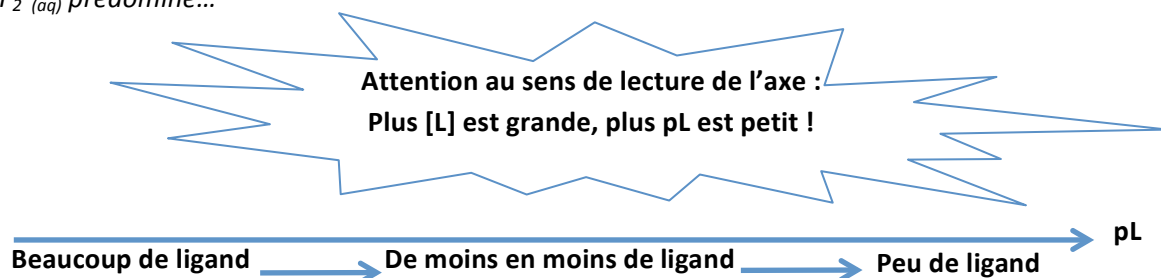
Tout comme la concentration en ions H^+ influence les équilibres acido-basiques, la concentration en ligand L influence les équilibres de complexation. Par analogie avec le pH, on définit le potentiel ligand pL comme :

Par définition : $pL = -\log a(L)$

La concentration en ligands L étant toujours supposée faible, on a : $pL = -\log [L]$

Pour des complexes successifs, il s'agira d'indiquer sur un diagramme **la forme prédominante (0 ligand, 1 ligand, 2 ligands...) en fonction de pL**.

Exemple : le diagramme de prédominance des complexes fluorofer(III) indiquera les valeurs de $pF = -\log([F])$ pour lesquelles la forme $Fe^{3+}_{(aq)}$ libre prédomine, celles pour laquelle la forme $FeF^{2+}_{(aq)}$ prédomine, celles pour laquelle la forme $FeF_2^{+}_{(aq)}$ prédomine...



2. Tracé de diagrammes de prédominance



Exemple 1 : Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{CaY}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ sachant que $\text{pK}_{\text{D1}}=10,6$.

Méthode :

- 1) Tracé qualitatif du diagramme de prédominance en fonction de $\text{pY}=-\log[\text{Y}^{4-}]$
- 2) Recherche de la valeur de $\text{pY}_{\text{frontière}}$:
 - a) Ecriture du bilan de la réaction permettant de passer de CaY^{2-} à Ca^{2+} et détermination de sa constante d'équilibre.
 - b) Ecriture de la relation de **Guldberg et Waage** associée à cette réaction à l'équilibre
 - c) Utilisation de la convention à la frontière : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{frontière}} = [\text{CaY}^{2-}]_{\text{frontière}}$



Exemple 2 : On constate expérimentalement que lorsqu'on met en présence des ions nickel II et des ions chlorure, seul le complexe NiCl_4^{2-} est observé. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de pCl .

Données : Réaction de formation globale $\text{Ni}^{2+} + 4\text{Cl}^- = [\text{NiCl}_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{31,4}$.



Exemple 3 : Tracer le diagramme de prédominance pour les ions complexes formés à partir du cation Fe^{3+} et du ligand F^-

Données : Constantes de dissociation successives : $pK_{D1}=6$; $pK_{D2}=4,7$; $pK_{D3}=3$; $pK_{D4}=2,4$

3. Dismutation d'un complexe instable



Exemple :

Faire un essai de tracé du diagramme de prédominance des ions complexes formés à partir du cation Ag^+ et du ligand NH_3 .

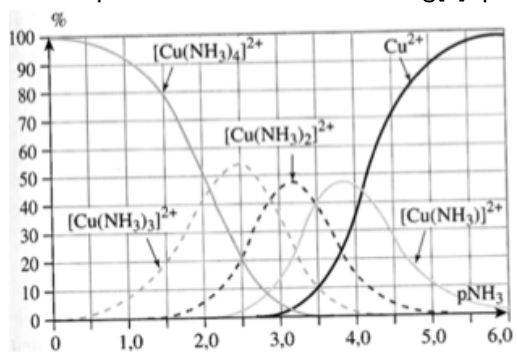
Données : $pK_{D1}=3,3$; $pK_{D2}=3,9$.

2) Ecrire la réaction de dismutation du complexe amineargent (I). Calculer sa constante d'équilibre, et vérifier la prévision qualitative de la question 1.

3) Tracer le diagramme de prédominance des ions complexes formés à partir du cation Ag^+ et du ligand NH_3 en ne faisant apparaître **que les espèces qui prédominent effectivement**.

4. Courbes de distribution

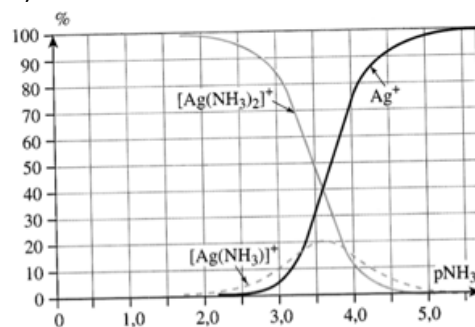
Les « différentes formes » sont ici les complexes successifs pouvant se former à partir de l'ion (l'atome) central. On donne leur répartition en fonction de $-\log[L]=pL$ (avec L le ligand).



Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de $p\text{NH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$.



Commentaires :



Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de $p\text{NH}_3 = -\log[\text{NH}_3]$. L'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ n'est jamais l'espèce prédominante.



Commentaires :

IV. COMPOSITION D'UNE SOLUTION SIEGE D'EQUILIBRES DE COMPLEXATION

1. Cas de la formation d'un complexe



Exercice : Un litre de solution est préparé par dissolution de $n_0=0,10$ mol de chlorure de calcium (Ca^{2+} , 2Cl^-) et d'une quantité $n=0,02$ mol d'EDTA Y^{4-} . Quelle est la composition de la solution à l'état final ? *Donnée : $[\text{CaY}]^{2-}$: $\log \beta_1=10,7$*

2. Cas où plusieurs complexes sont susceptibles de se former avec le même ligand



Exercice : On mélange 10mL de solution de MgY^{2-} à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 10mL de solution de Ca^{2+} à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire l'état final du système.

Données : $\text{CaY}^{2-}/\text{Ca}^{2+}$: $pK_D=10,6$; $\text{MgY}^{2-}/\text{Mg}^{2+}$: $pK_D'=8,7$.

3. Compétition entre deux ligands pour un même cation central

Exercice : On mélange 10mL de solution de MgOx^+ à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 10mL de solution de Y^{4-} à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Ecrire la réaction d'échange de ligand. Calculer sa constante.
- 2) En déduire l'état final du système.

Données : $\text{MgOx}^+/\text{Mg}^{2+} : pK_D=4,7$; $\text{MgY}^{2-}/\text{Mg}^{2+} : pK_D'=8,7$.

4. Influence du pH sur la stabilité des complexes

Tout ligand possède des propriétés acido-basiques : L est la base d'un couple HL^+/L .

Exemple : le ligand NH_3 est la base du couple NH_4^+/NH_3 .

La modification du pH aura donc une influence sur la concentration du complexe en solution.



Exercice : On dispose de 10 mL d'une solution de complexe $[CeF]^{2+}$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans dilution une quantité n d'acide fort HCl jusqu'à ce que 50% du complexe soit détruit.

Données : $pK_{D1}([CeF]^{2+}/Ce^{3+})=4,1$; $pK_A(HF/F)=3,2$.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation du complexe sous l'effet des ions hydronium H_3O^+ . Calculer sa constante.
- 2) Donner la composition finale de la solution, ainsi que le pH final.
- 3) En déduire la valeur de n .