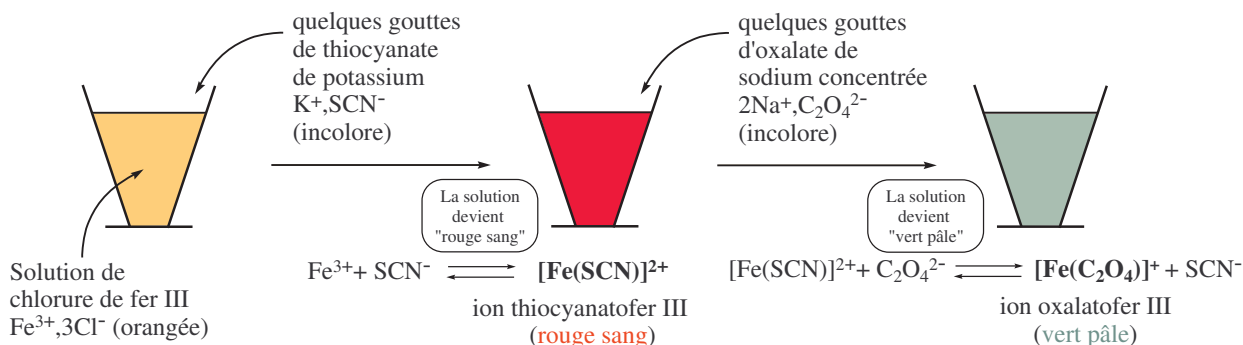


SA2 Équilibres de complexation



I Définitions

I.1 Ion complexe

◇ **Définition** : Un (ion) **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un **atome** ou d'un **cation métallique central** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands** (ou coordinats).

• **Atome central** : L'atome central est en général un élément de transition. Il doit accepter des doublets non liants, c'est-à-dire qu'il a des lacunes électroniques.

Exemple : $Cu^{2+}, Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ag^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} \dots$

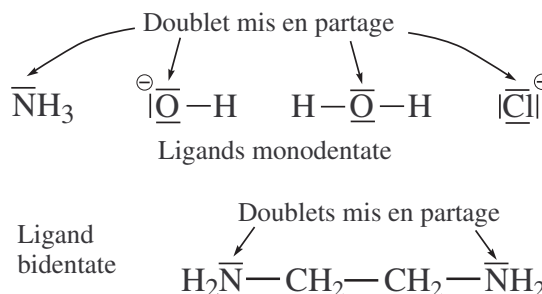
• **Ligand** : Le ligand doit posséder au moins un doublet non liant. En effet, **un doublet non liant du ligand peut donner une liaison covalente (doublet liant) avec l'atome central.**

- Un ligand **monodentate** est lié à l'atome central par une seule liaison.

Ex : molécule d'ammoniac, ion hydroxyde, molécule d'eau, on chlorure...

- Un ligand **polydentate** est lié à l'atome central par plusieurs liaisons.

Ex : l'éthane-1,2-diamine ou éthylènediamine (noté -en) est un ligand **bidentate** puisque ses deux doublets non liants peuvent donner deux doublets liants.



◇ **Définition** : L'indice de coordination est le nombre de liaisons simples formées par l'atome central avec les ligands.

I.2 Écriture d'un complexe

• **Ex1** : Soit le complexe diammineargent (I).

- On l'écrit en mettant des crochets : $[Ag(NH_3)_2]^+$

- L'atome central est l'argent.

- Il y a deux ligands NH_3 et la charge totale du complexe est $+e$.

- L'indice de coordination vaut 2 ici.

• **Ex2** : $[Ni(en)_3]^{2+}$:

- L'atome central est le nickel.

- Il y a 3 ligands en (éthylènediamine).

- La charge du complexe est $+2e$.

- L'indice de coordination vaut 6 ici (car le ligand -en est bidentate).

I.3 Nomenclature

• Ligand

- Le nom est dérivé du nom de la molécule ou de l'ion.

<p>- Pour les ligands anioniques, on rajoute la terminaison « o ».</p> <p>Exemples :</p> <p>Cl^- : chloro</p>	<p>F^- : fluoro</p> <p>H^- : hydruro</p> <p>CN^- : cyano</p> <p>OH^- : hydroxo</p> <p>SO_4^{2-} : sulfato</p>	<p>$S_2O_3^{2-}$: thiosulfato</p> <p>SCN^- : thiocyanato</p> <p>$C_2O_4^{2-}$: oxalato.</p>
---	--	--

<p>- Pour les ligands moléculaires, on conserve le nom de la molécule sauf exception.</p>	<p>Exceptions importantes :</p> <p>H_2O : aqua</p> <p>NH_3 : ammine</p> <p>CO : carbonyle</p>	<p>NO : nitrosyle</p>
--	--	------------------------------------

• **Complexes chargés positivement** : on associe le nom des ligands, en précisant leur nombre, avec le nom de l'ion central, suivi de son nombre d'oxydation en chiffres romains.

$[Ag(NH_3)_2]^+$: ion diammine argent (I)

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: ion tétrammine cuivre (II) (on a éliminé le « a » de « ammine »)

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$: ion tétraqua cuivre (II) (on a éliminé le « a » de « aqua »)

$[Fe(SCN)]^{2+}$: ion thiocyanato fer (III) : on a un ion Fe^{3+} et un ligand SCN^- , d'où un complexe chargé 2+.

• **Complexes chargés négativement** : on ajoute la terminaison « ate ».

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: ion hexacyanoferrate (III). On a un ion Fe^{3+} et 6 ligands CN^- .

$[Cu(F)_6]^{2-}$: ion hexafluorocuprate (IV). On a un ion Cu^{4+} et 6 ligands F^- .

• **Complexes neutres** : $[Fe(CO)_5]$: fer pentacarbonyle.

I.4 La liaison ion central - ligand

• Les liaisons entre l'ion central et les ligands sont des **liaisons de covalence**.

■ **Règle de Sidgwick (équivalent de la règle de l'octet)** : Les doublets d'électrons fournis par les ligands doivent permettre au métal formant l'ion central de tendre vers la structure électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

• **Exemple** : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

- Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. L'élément fer a 26 protons et 26 électrons. L'ion Fe^{2+} a le même numéro atomique. Il a 26 protons mais uniquement 24 électrons.

- Chaque doublet apporté par chaque ligand « aqua » fournit 2 électrons. Le fer a donc l'impression d'avoir en plus $6 \times 2 = 12$ électrons, soit un total de $24 + 12 = 36$.

- Il a donc la même structure électronique que le gaz rare Kr (krypton) qui suit le fer dans la classification périodique.

• **Attention !** cette règle n'est pas vérifiée pour de très nombreux complexes.

Exemple : $[Ag(NH_3)_2]^+$ est stable dans l'eau, contrairement à la règle de Sidgwick dont l'application *ici* conduirait à $[Ag(NH_3)_4]^+$, qui, en réalité, est peu stable en solution aqueuse.

I.5 Couple donneur/accepteur de ligand et analogie

Couple Donneur/Accepteur	Type d'équilibre	Particule échangée	Notation générique
Acide/Base	acidobasique	proton H^+	$\underbrace{AH}_{\text{acide}} \rightleftharpoons \underbrace{A^-}_{\text{base}} + \underbrace{H^+}_{\text{proton}}$
Complexe/Cation Complexe/Atome	complexation	ligand L	$\underbrace{ML}_{\text{complexe}} \rightleftharpoons \underbrace{M}_{\text{cation métallique}} + \underbrace{L}_{\text{ligand}}$

II Réactions de complexation et constantes d'équilibre

II.1 Constante de formation globale - Constante de dissociation globale

◇ **Définition** : La **constante de formation globale** du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction formant ML_n à partir de l'atome central et de n ligands. On « forme » donc « globalement » le complexe.

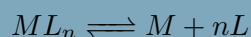


La constante d'équilibre est notée $\beta_n = K_{fg}$.

- Cette constante d'équilibre est sans unité et **ne** dépend que de la température. On donne très souvent les tables à 25°C .
- Si dans le même exercice, on définit les complexes ML_1, ML_2, \dots , on ne pourra pas utiliser la notation K_{fg} pour ces complexes. On utilisera la notation $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$.
- À l'équilibre, le quotient de la réaction $Q_{\text{éq}}$ de formation globale du complexe ML_n est égal à β_n :

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

◇ **Définition** : On peut définir la **constante de dissociation globale** du complexe ML_n . C'est la constante d'équilibre de la réaction dissociant le complexe en M et n ligands.



La constante d'équilibre, notée $K_D = K_{dg}$, est appelé constante de dissociation globale.

Rq : Comme les deux équilibres précédents correspondent à deux équilibres inverses l'un de l'autre, on a une relation immédiate entre $K_{fg} = \beta_n$ et K_{dg} :

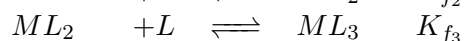
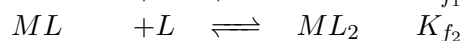
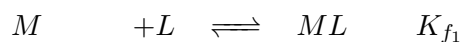
$$K_D = \frac{1}{\beta_n} \quad \text{avec :} \quad K_D = \frac{[M]_{\text{éq}} \cdot [L]_{\text{éq}}^n}{[ML_n]_{\text{éq}}} = 10^{-pK_D} \quad \text{et} \quad pK_D = -\log K_D = \log \beta_n$$

■ **Propriété** : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation globale est élevée (ou que sa constante de dissociation globale est faible).

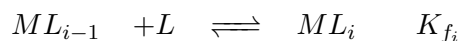
En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $\beta_n > 10^4$ environ (tout dépend de la précision recherchée).

II.2 Constantes de formation successive

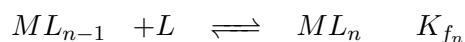
On considère les réactions suivantes où on fixe successivement les ligands :



...



...



◇ **Définition** : Les constantes des équilibre successifs, notées K_{f_i} , sont appelées **constantes de formation successive**.

On remarque que si on fait la somme de toutes les réactions précédentes, on a :

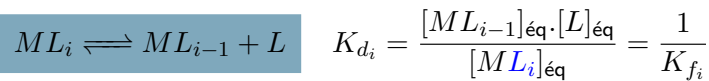


On en déduit immédiatement que : $\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times \dots \times K_{f_i} \times \dots \times K_{f_n}$
Soit :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i}$$

II.3 Constantes de dissociation successive

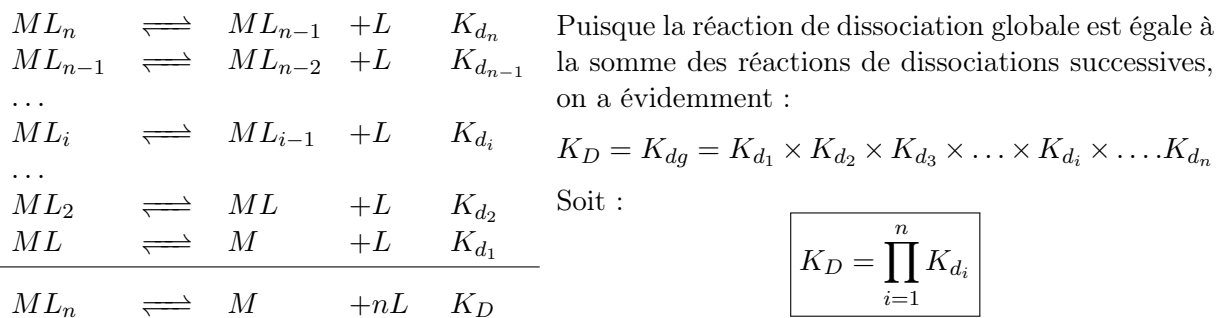
◇ **Définition** : La réaction de dissociation du complexe ML_i est la réaction inverse sa réaction de formation ($ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$) :



La constante d'équilibre, notée K_{d_i} , est la **constante de dissociation successive**.

■ **IMPORTANT** : On utilise très souvent cette réaction et sa constante.

Il faut retenir que K_{d_i} est la constante associée à la réaction de dissociation du complexe $n^{\circ}i$: $ML_i \rightarrow$ **On enlève un seul ligand !!!**... alors que pour une constante de dissociation *globale*, on enlève **tous** les ligands (cf. §II.1).



II.4 Lien entre les constantes usuelles

■ **En pratique** : Dans les exercices, on donne souvent les β_i ou les $K_{d_i} = 10^{-pK_{d_i}}$.
→ Il faut savoir donner directement la relation entre toutes ces constantes d'équilibre.

$$\beta_1 = \frac{1}{K_{d_1}} ; \beta_2 = \frac{1}{K_{d_1} \cdot K_{d_2}} ; \dots ; \beta_i = \frac{1}{K_{d_1} \cdot K_{d_2} \dots K_{d_i}} ; \dots ; \beta_n = \frac{1}{K_{d_1} \cdot K_{d_2} \dots K_{d_i} \dots K_{d_n}}$$

$$K_D(ML_i) = \underbrace{K_{d_1} \times K_{d_2} \times K_{d_3} \times \dots \times K_{d_{i-1}}}_{K_D(ML_{i-1})} \times K_{d_i}$$

Comme

$$K_D(ML_i) = \frac{1}{\beta_i} \quad \text{et} \quad K_D(ML_{i-1}) = \frac{1}{\beta_{i-1}}$$

on en déduit :

$$\frac{1}{\beta_i} = \frac{1}{\beta_{i-1}} \cdot K_{d_i} \Leftrightarrow K_{d_i} = \frac{\beta_{i-1}}{\beta_i} \Leftrightarrow pK_{d_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$

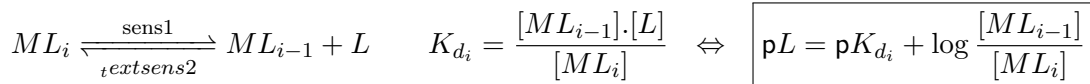
III Diagramme de prédominance

III.1 Domaines de prédominance de ML_i et ML_{i-1}

Pour trouver la frontière entre ML_i et ML_{i-1} , il faut écrire la réaction chimique entre ces deux espèces. On donne très souvent dans les exercices β_i ou K_{d_i} .

Si l'énoncé donne uniquement les β_i , il faut être capable d'en déduire les K_{d_i} en utilisant les relations du paragraphe précédent.

Il faut écrire la réaction entre les deux espèces :

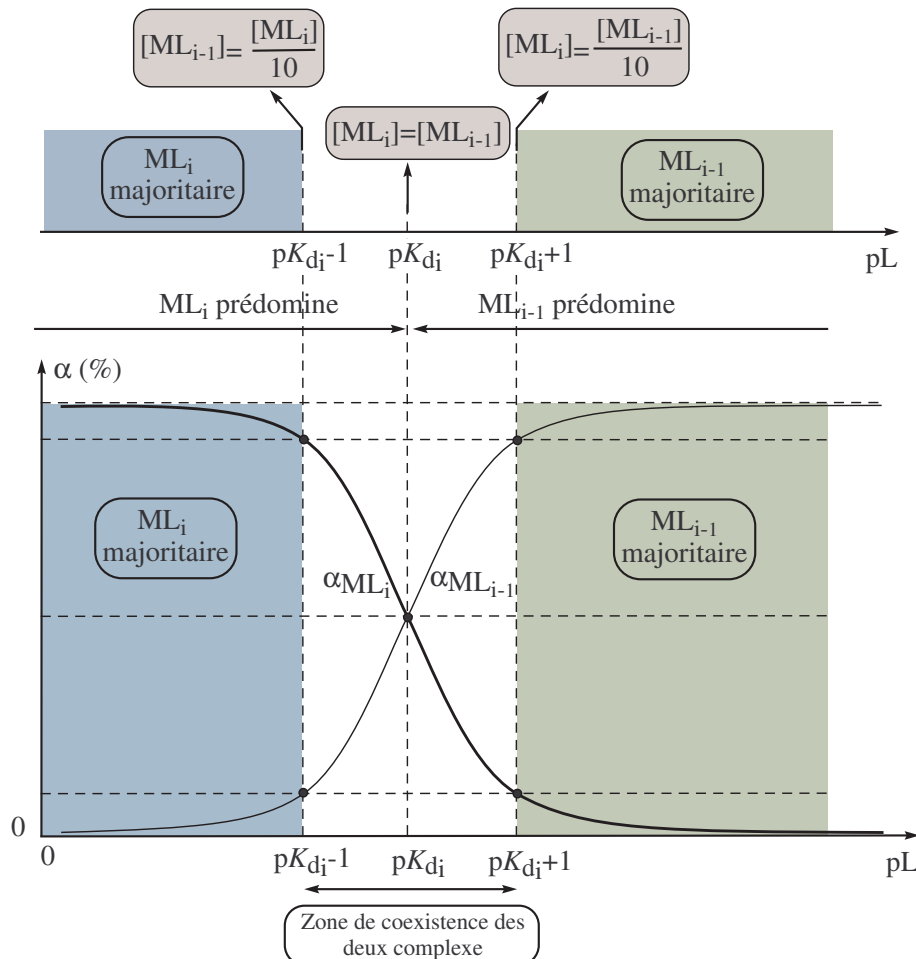


• **Sur la frontière**, on a $[ML_i] = [ML_{i-1}]$, soit : $\boxed{pL = pK_{d_i}}$

• On part d'un système à l'équilibre à la frontière. On a donc autant de $[ML_i]$ que de $[ML_{i-1}]$. On imagine qu'on ajoute le ligand L . Alors $pL = -\log[L]$ diminue.

On a alors un quotient de réaction qui devient supérieur à la constante d'équilibre $Q > K_{d_i}$. Le système est donc hors équilibre et évolue dans le sens 2 (vers la gauche).

→ On a donc formation de ML_i et disparition de ML_{i-1} : on en conclut que ML_i prédomine.



• On dit que le complexe ML_i **prédomine** sur le complexe ML_{i-1} lorsque :

$$[ML_i] > [ML_{i-1}] \Leftrightarrow pL < pK_{d_i}$$

• On dit que le complexe ML_i est **majoritaire** par rapport au complexe ML_{i-1} lorsque :

$$[ML_i] > 10.[ML_{i-1}] \Leftrightarrow \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow pL < pK_{d_i} - 1$$

• On dit que le complexe ML_{i-1} **prédomine** sur le complexe ML_i lorsque :

$$[ML_{i-1}] > [ML_i] \Leftrightarrow pL > pK_{d_i}$$

- On dit que le complexe ML_{i-1} est **majoritaire** par rapport au complexe ML_i lorsque :

$$[ML_{i-1}] > 10 \cdot [ML_i] \Leftrightarrow \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} > 10 \Leftrightarrow pL > pK_{d_i} + 1$$

On cherche le plus souvent les domaines de prédominance en fonction de $pL = -\log[L]$.

La méthode est de chercher la frontière en écrivant que $[ML_i] = [ML_{i-1}]$ puis d'en déduire le domaine de prédominance d'une espèce.

Il faut savoir refaire la démonstration en s'adaptant à l'exercice car on peut nous demander de graduer l'axe en pL ou en pML_{i-1} .

Le résultat final n'est pas à retenir car il n'est pas aussi simple que pour les couples acide/base. Il faut donc refaire très rapidement la démonstration à chaque fois.

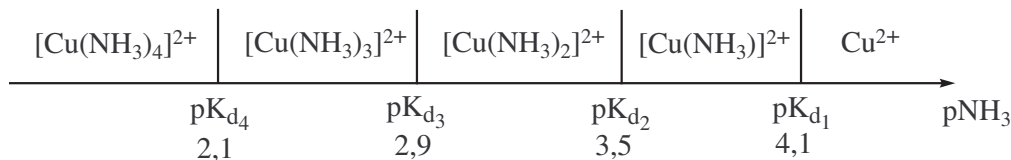
III.2 Diagramme de prédominance avec des complexes successifs

a) Cas du cuivre avec l'ammoniac

- On donne les constantes de dissociation successives du complexe $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$:

$$pK_{d_1} = 4,1 \quad ; \quad pK_{d_2} = 3,5 \quad ; \quad pK_{d_3} = 2,9 \quad ; \quad pK_{d_4} = 2,1$$

- D'après le paragraphe précédent, on en déduit le diagramme de prédominance :



◆ **Q** : sous quelle forme se trouve le cuivre (II) lorsqu'on impose une concentration d'ammoniac libre égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'ions Cu^{2+} ?

Rép : Imposer $[NH_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ revient à imposer $pNH_3 = -\log[NH_3] = 1 < 2,11$

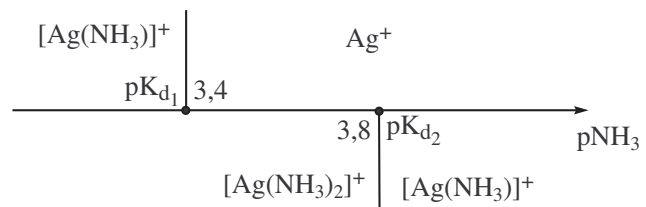
D'après le diagramme de prédominance ci-dessus, le cuivre (II) se trouve sous la forme $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

b) Cas de l'argent avec l'ammoniac

- On donne les constantes de dissociation successives des complexes $[Ag(NH_3)]^+$ et $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$pK_{d_1} = 3,3 \quad \text{et} \quad pK_{d_2} = 3,9$$

- On en déduit le diagramme de prédominance.



c) Conclusion

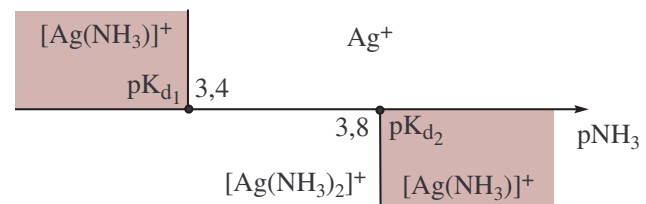
Sur les deux exemples précédents, on constate que :

- les K_{d_i} ne sont pas toujours rangés par ordre croissant ; dit autrement, les pK_{d_i} ne sont pas toujours rangés par ordre décroissant¹
- Certains complexes peuvent avoir des **domaines de prédominance disjoints**.

C'est le cas pour le complexe

$[Ag(NH_3)]^+$:

Cela signifie que ce complexe n'est **pas stable** en solution aqueuse : $[Ag(NH_3)]^+$ **se dismute** en solution aqueuse : il réagit avec lui-même pour donner Ag^+ et $[Ag(NH_3)_2]^+$.

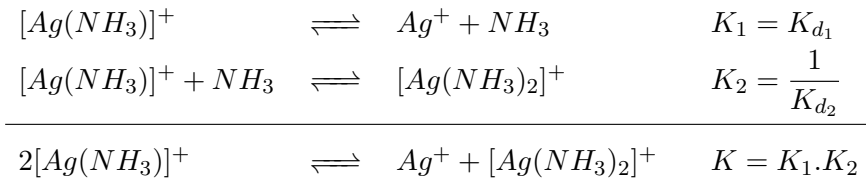


→ Il ne faut donc pas s'étonner si les énoncés de problèmes ne donnent pas toutes les constantes de dissociation successives des complexes !

1. Alors que pour les couples acide/base successifs d'un polyacide, les pK_{a_i} sont *toujours* rangés dans le même ordre

◆ **Q** : Quelle est la constante de la réaction de dismutation de l'ion $[Ag(NH_3)]^+$? Quel est le couple de complexation stable en solution aqueuse ammoniacale pour l'ion Ag^+ ? En déduire le diagramme de prédominance correspondant.

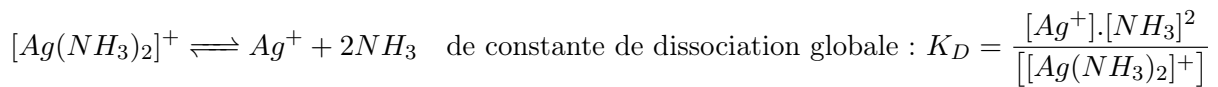
Rép : D'après de qui précède, $Ag(NH_3)^+$ étant instable en solution aqueuse ammoniacale :



La réaction de dismutation est (faiblement) avancée dans le sens 1 puisque :

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{K_{d_1}}{K_{d_2}} = 10^{pK_{d_2} - pK_{d_1}} \simeq 10^{0,4} = 2,5 > 1$$

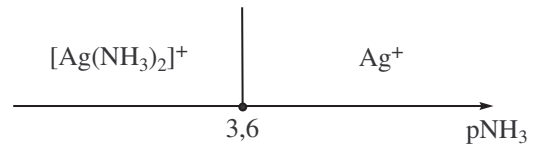
Le couple donneur/accepteur (de ligand NH_3) stable en solution est donc $[Ag(NH_3)_2]^+ / Ag^+$
 L'équilibre de complexation correspondant est :



$$\text{Or : } K_D = \frac{1}{\beta_2} = K_{d_1} \cdot K_{d_2} = 10^{-(pK_{d_1} + pK_{d_2})} = 10^{-7,2} \Leftrightarrow \begin{cases} pK_D = 7,2 \\ pNH_3 = \frac{pK_D}{2} + \log \frac{[Ag^+]}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} \end{cases}$$

Soit le diagramme de prédominance ci-contre, puisque

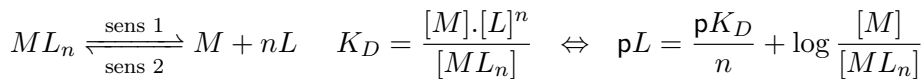
$$\frac{pK_D}{2} = \frac{pK_{d_1} + pK_{d_2}}{2} = 3,6$$



III.3 Domaine de prédominance entre M et ML_n

Dans certains exercices, on donne la constante de dissociation globale $K_{dg} = K_D$ du complexe ML_n sans donner aucun renseignement sur les autres complexes.

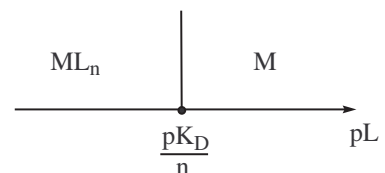
→ Il faut donc écrire la réaction entre M et ML_n et chercher la frontière.



- Sur la frontière : $[ML_n] = [M]$, donc $pL = \frac{pK_D}{n}$ (*)
- Pour savoir où se trouve le domaine de prédominance du complexe, on peut utiliser (*) ou bien effectuer le raisonnement suivant :

On part d'un système à l'équilibre à la frontière. On a donc autant de ML_n que de M . On ajoute L , $pL = -\log[L]$ diminue.

On a alors un quotient de réaction qui devient supérieur à la constante de dissociation globale : $Q > K_D$. Le système est donc hors équilibre et évolue dans le sens 2 (vers la gauche).

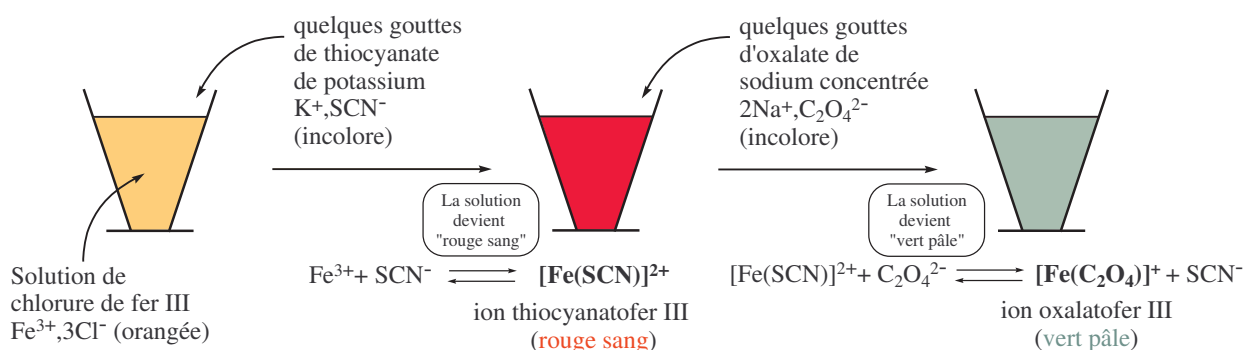


→ On a donc formation de ML_n et disparition de M : ML_n prédomine lorsque $pL < pL_{\text{frontière}}$.

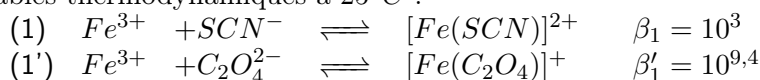
IV Complexation compétitive

IV.1 Expérience

On revient sur l'introduction de ce cours :



- Dans un tube à essais contenant 1 mL de chlorure de fer (III) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on verse une solution du thiocyanate de potassium $KSCN$ à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en excès. La solution est limpide et prend une couleur **rouge sang**. On a la formation du complexe thiocyanato fer (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$.
- On verse alors une solution d'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$. On observe la disparition de la couleur rouge sang et apparition d'une couleur **vert pâle** du au complexe d'oxalato fer (III).
- Tables thermodynamiques à $25^\circ C$:



IV.2 Interprétation de l'expérience

a Première partie de l'expérience

- **Espèces introduites** : Fe^{3+} et SCN^- .

Rq 1 : Il est inutile d'écrire l'eau car il n'y a pas de réaction chimique avec l'eau.

Hypothèse : On néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau par rapport aux autres réactions.

Rq2 : De même, on ne mentionne ni K^+ ni Cl^- dans le raisonnement car ce sont des ions indifférents. On dit aussi « ions spectateurs ».

- **Réactions possibles** : (1) $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+} \quad \beta_1 = 10^3$

Comme la constante de la réaction est importante, la réaction est (quasi)totale. Le réactif limitant est Fe^{3+} initialement présent en solution en quantité $n_0 = 0,1 \times 10^{-3} = 0,1 \text{ mmol}$.

b Deuxième partie de l'expérience

- **Espèces présentes à la fin de la première expérience** : $[Fe(SCN)]^{2+}$, SCN^- et $C_2O_4^{2-}$.

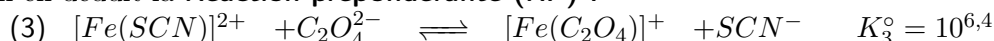
- **Réactions possibles** :

$$\begin{cases} (2) & [Fe(SCN)]^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^- & K_2^\circ = \frac{1}{\beta_1} = 10^{-3} \\ (3) & \text{réaction entre } [Fe(SCN)]^{2+} \text{ et } C_2O_4^{2-} & K_3^\circ = ? \end{cases}$$

La réaction (3) s'obtient par combinaison linéaire : (3) = (1') - (1).

On en déduit : $K_3^\circ = \frac{\beta'_1}{\beta_1} = 10^{6,4}$

- On en déduit la **Réaction prépondérante (RP)** :



Conclusion : Comme $K_3^\circ > 1$, on peut conclure que le complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ est plus stable que $[Fe(SCN)]^{2+}$. $K_3^\circ \geq 10^3$: réaction (quasi)totale.

2. Attention aux espèces introduites : $KSCN$ est une poudre. Quand on la met dans l'eau, elle se dissout totalement dans l'eau sauf si l'énoncé fournit le produit de solubilité (voir chapitre précipités). Il faut donc écrire K^+ et SCN^- et non $KSCN$.