

COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE

I - DEFINITIONS ET NOMENCLATURE

1. COMPLEXE

Un complexe (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'une entité centrale atome ou ion positif, à laquelle sont liés des molécules ou des ions négatifs désignés par ligands (ou coordinats).

• L'entité centrale doit pouvoir accepter des doublets d'électrons (liaison de coordination) : elle doit donc posséder des lacunes électroniques.

Ex: Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , ...

• Un ligand doit posséder au moins un doublet d'électrons libres. S'il est lié par une liaison de coordination à l'entité centrale, il est dit monodentate. Dans le cas contraire, il est polydentate.

Exemples: H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , OH^- , SO_3^{2-} , ...

L'indice de coordination (ou coordinence) d'un complexe, est le nombre de liaisons engagées entre l'entité centrale et les ligands.

2. NOMENCLATURE

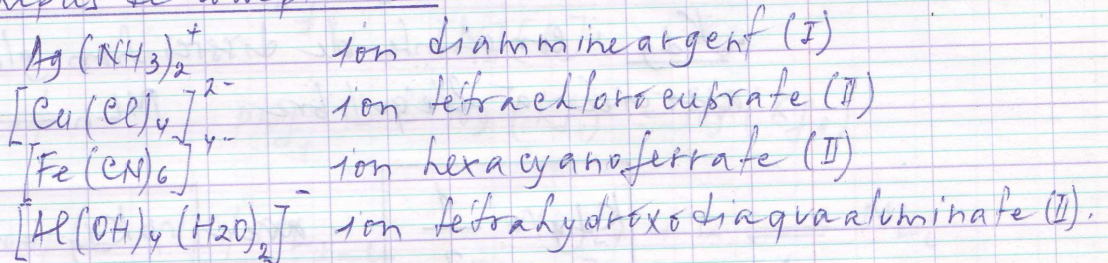
Le nom du complexe dépend de la charge globale qu'il porte. On donne dans l'ordre indiqué :

• Complexe positif ou neutre : préfixe grec indiquant le nombre de ligands + nom du ligand (ou des ligands par ordre alphabétique en donnant la priorité aux ligands anioniques) avec la terminaison o (sauf exceptions : H_2O - aqua, NH_3 - ammine) + nom de l'élément métallique central + charge de cet élément

en chiffres romains.

• Complexe négatif : même nomenclature mais le nom de l'élément métallique est suivi du suffixe -ate.

Exemples de complexes :



3. GEOMETRIE

La structure spatiale d'un complexe dépend de l'indice de coordination. Elle peut souvent être prévue à l'aide de la méthode VSEPR.

II - COUPLES DONNEUR / ACCEPTEUR - CONSTANTES DE FORMATION (DE DISSOCIATION)

1) COUPLE DONNEUR / ACCEPTEUR DE LIGANDS.

Donneur de ligands : le complexe C

Accepteur de ligands : l'entité centrale M

Particule échangée(s) : le(s) ligand(s) L

Couple C (donneur) / M (accepteur) : équation bilan de

l'échange $C = M + L$ ($C = ML$) ou $C = M + nL$

($C = ML_n$) ; on n désigne le nombre de ligands.

Analogie acide-base : C joue le rôle de l'acide, M celui de la base et L celui du proton pour les réactions acido-basiques.

2) CONSTANTES DE FORMATION (DE DISSOCIATION)

a) Constante de formation (de dissociation) globale

• B_n : constante de formation globale du complexe ou constante de stabilité (plus B_n est grande, plus le complexe est stable) associé à l'équilibre



$$\beta_n(T) = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

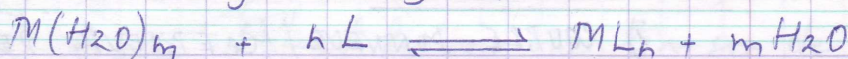
en exprimant les concentrations à l'équilibre en mole/l

• K_{dg} : constante de dissociation globale du complexe, associée à l'équilibre $ML_n \rightleftharpoons M + nL$

$$K_{dg} = \frac{1}{\beta_n}$$

$$\text{avec } pK_{dg} = -\log K_{dg} = \log(\beta_n)$$

Remarque On travaille en solution aqueuse, l'accepteur de ligand M en présence d'eau conduit à la formation de complexe hydraté : $M(H_2O)_m$. En présence d'un ligand L, on a compétition entre les ligands L et H_2O suivant la réaction d'échange de ligand

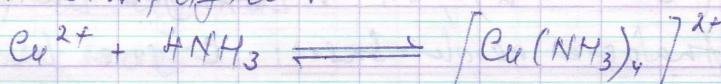


La constante de formation β_n - sus-entendu en solution aqueuse - du complexe ML_n , a bien la forme donnée car l'activité de l'eau est égale à 1.

Exemple



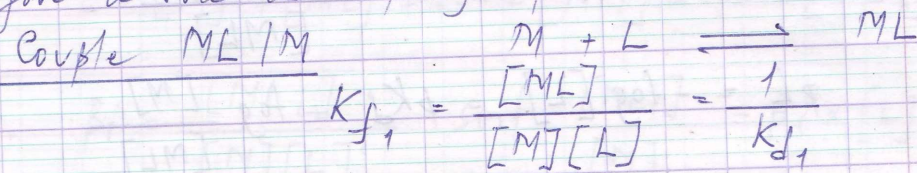
notation simplifiée :



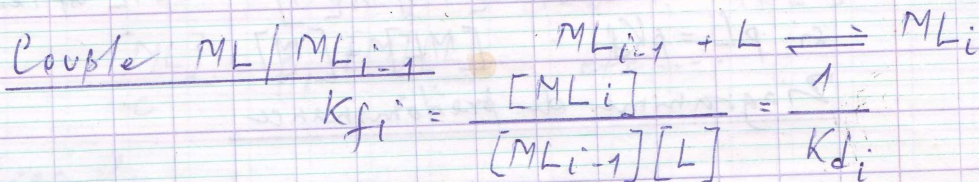
b/ Complexes successifs - constantes de formation (de dissociation) successives.

Lorsqu'un ion ou un atome peut former avec un type de ligand plusieurs complexes : $ML_1, ML_2, \dots, ML_i, \dots, ML_n$, on définit n constantes de formation (ou de dissociation) successives associées aux couples mettant en jeu l'échange d'un ligand ML_i / ML_{i-1} , c'est-à-dire associées aux équilibres successifs $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$

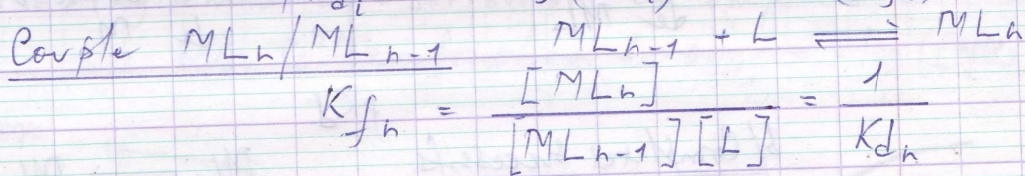
Analogie acide-base ML_i accepteur et donneur de ligand
 joue le rôle des ampholytes pour les réactions acido-basiques.



et $pK_{d1} = -\log(K_{d1}) = \log(K_{f1})$



$pK_{di} = -\log(K_{di}) = \log(K_{fi})$



$pK_{dn} = -\log(K_{dn}) = \log(K_{fn})$

e/ Relations entre les différentes constantes

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \text{ soit } \log(\beta_n) = \sum_{i=1}^n \log(K_{fi})$$

$$pK_{dg} = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

* Relation entre K_{fk} , β_k
 et β_{k-1}

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi} \quad \beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi}$$

On en déduit:

$$K_{fk} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} \text{ soit } pK_{dk} = \log(K_{fk}) = \log(\beta_k) - \log(\beta_{k-1})$$

III - DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE (OU DE DISTRIBUTION).

1/ DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE

a/ Cas d'un seul complexe



$$K_d = \frac{[M] \cdot [L]}{[ML]}$$

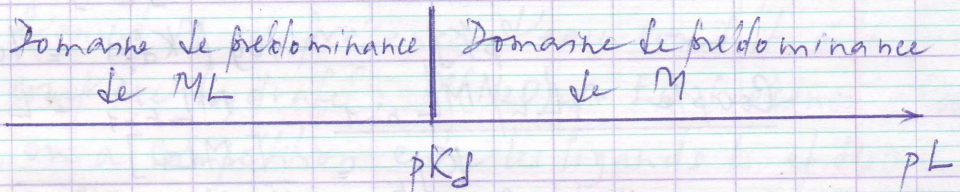
$$pL = -\log [L] = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

si $pL > pK_d$ $[M] > [ML]$ M est l'espèce prédominante

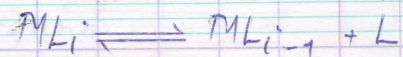
si $pL < pK_d$ $[ML] > [M]$ ML est l'espèce prédominante

si $pL = pK_d$ $[ML] = [M]$

Diagramme de prédominance



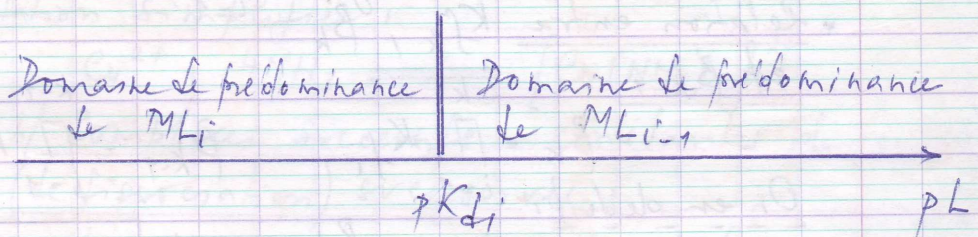
b/ Complexes successifs



$$K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}] \cdot [L]}{[ML_i]} = \frac{1}{K_{f_i}}$$

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

d'où le diagramme de prédominance



2/ DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION DES ESPÈCES

Comme pour les acides, il est possible de tracer des diagrammes de distribution des espèces. En désignant par c la concentration en entité M initialement introduite dans la solution (quelque soit la forme), la conservation du radical M et l'écriture des constantes

globales de formation β_i conduisent à:

$$c = [M] + [ML] + \dots + [ML_i] + \dots + [ML_n]$$

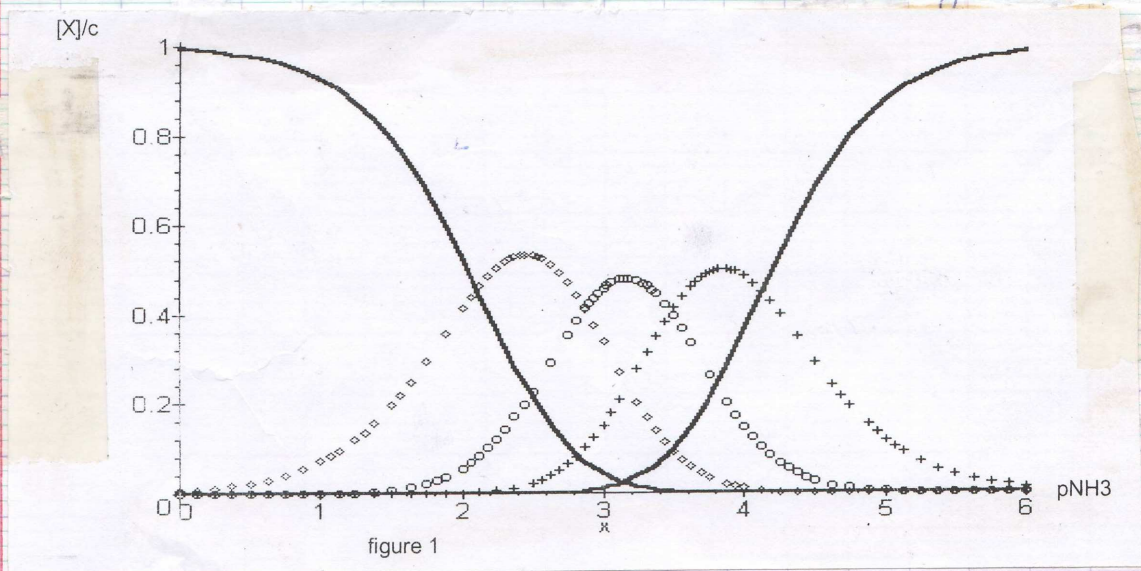
$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad \text{soit} \quad \frac{[ML_i]}{[M]} = \beta_i \times [L]^i$$

$$\text{Soit} \quad \frac{[M]}{c} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_i[L]^i + \dots + \beta_n[L]^n} \quad \text{et}$$

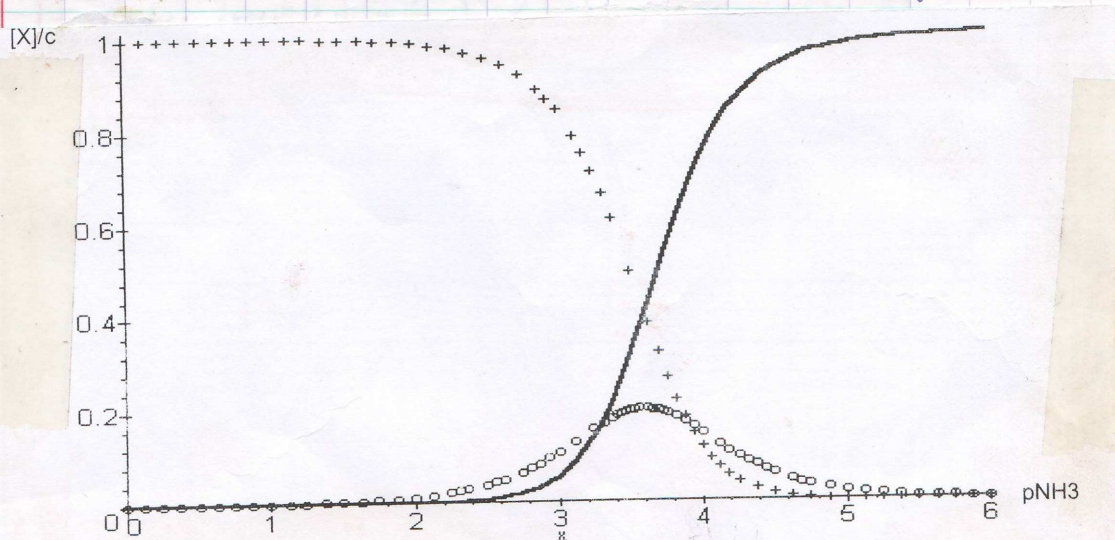
$$\frac{[ML]}{c} = \beta_1 \frac{[M][L]}{c} \quad \text{etc.} \dots$$

Exemples

1. Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de $pNH_3 = -\log([NH_3])$. Figure 1.



2. Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de $pNH_3 = -\log([NH_3])$.



IV - PREVISION DES REACTIONS DE COMPLEXATION

Même principe que pour les réactions acido-basiques.

- Faire le bilan des espèces en présence
- Ecrire les équations bilan des réactions entre ces espèces, calculer leur constante d'équilibre et prendre en compte des réactions dans l'ordre décroissant de leur constante
 - Dissociation du complexe
 - Formation du complexe
 - Compétition entre deux ligands : ML_1 en présence de L_2 .
 - Compétition entre deux accepteurs : M_1L_n en présence de M_2 .
- La notion de réaction prépondérante est toujours valable.

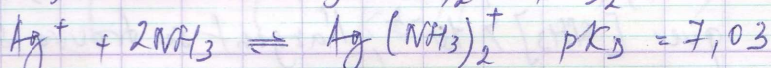
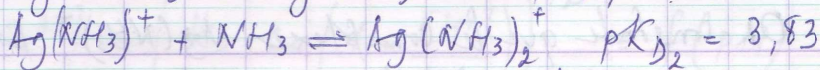
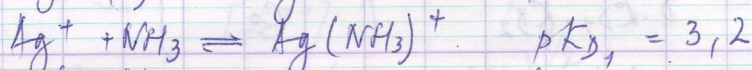
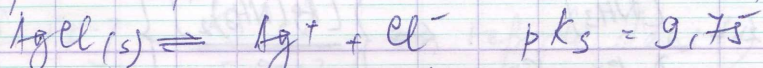
Remarque. L'utilisation des diagrammes de prédominance est toujours judicieuse pour la prévision des réactions et la vérification des hypothèses.

LES COMPLEXES ET LA PRECIPITATION

DISSOLUTION D'UN PRECIPITE PAR COMPLEXATION

Exemple du chlorure d'argent en milieu ammoniacal (argenti-ammines)

Si on ajoute à un précipité de chlorure d'argent AgCl, une quantité suffisante de NH_3 aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble



Solubilité. On peut étudier la variation de la solubilité s du chlorure d'argent avec la concentration en NH_3 .

La solubilité s est égale à $[\text{Ag}^+]_{\text{totale}}$ (concentration d'argent non précipité sous toutes ses formes) et on a $[\text{Cl}^-]$:

$$s = [\text{Ag}^+]_{\text{totale}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} \right) = [\text{Cl}^-]$$

$$s^2 = [\text{Ag}^+]_{\text{totale}} \cdot [\text{Cl}^-] = \underbrace{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}_{K_s} \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}} \right)$$

$$\log s = \frac{1}{2} \left(\log \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{K_s [\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}} \right) - pK_s \right)$$

On trace $\log s = f(p\text{NH}_3)$.

On constate bien que plus la concentration en NH_3 augmente (plus $p\text{NH}_3$ diminue) plus la solubilité d'AgCl augmente.

On peut ainsi évaluer la quantité de NH_3 nécessaire à la dissolution d'une masse donnée de AgCl:

A.N.: pour $p\text{NH}_3 = 0$ ($[\text{NH}_3] = 1 \text{ mole/l}$) $s = 0,04 \text{ mole/l}$

Étude des coefficients de formation des complexes:

$pK_{D1} = 3,2$ $pK_{D2} = 3,83$ A.N.: $c_0 = 10^{-2} \text{ mole/l}$

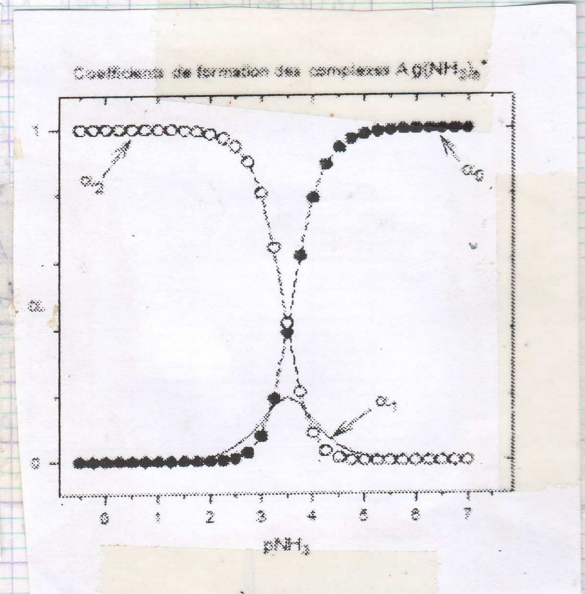
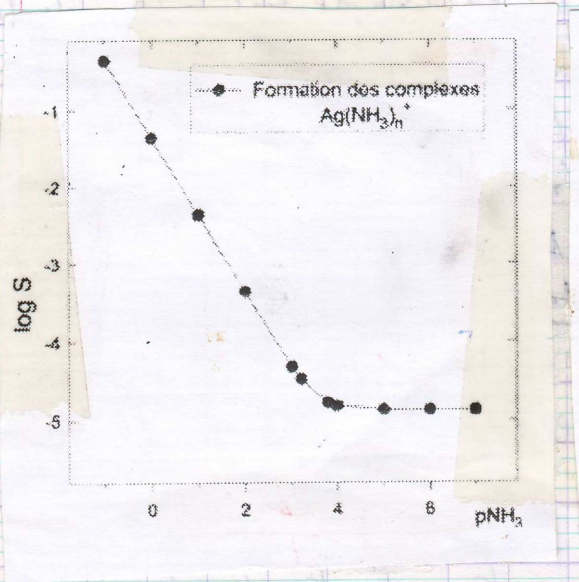
$$\text{ici } D = 1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{D} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0} \right\}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{NH}_3]}{D \cdot K_{D1}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{c_0} \right\}$$

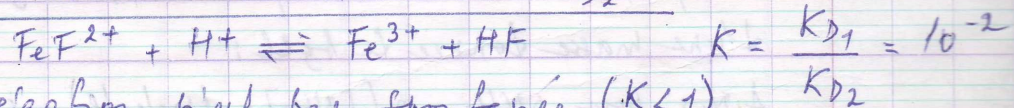
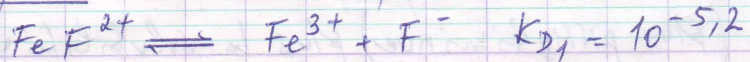
$$\alpha_2 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{D \cdot K_{D1} \cdot K_{D2}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c_0} \right\}$$

On constate que le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ participe peu ; dès que $[\text{NH}_3] > 10^{-2}$, l'argent se trouve sous la forme $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.



INFLUENCE DU PH SUR LA COMPLEXATION

Exemple Soit le complexe FeF^{2+} en milieu acide



La réaction n'est pas spontanée ($K < 1$) dans le sens gauche \rightarrow droite. En milieu HF aqueux, tous Fe^{3+} seront naturellement complexés en FeF^{2+} .

Soit $c_0 = [\text{FeF}^{2+}]$ la concentration de départ.

* $c_0 = [\text{FeF}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}]$ soit
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \quad (1)$$

Si le complexe est stable (pK_D élevé) : $[\text{FeF}^{2+}] \approx c_0$ donc
$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]} \approx \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{c_0}$$

Soit $[\text{F}^-] \approx \frac{K_D \cdot c_0}{[\text{Fe}^{3+}]}$, on reporte dans (1) :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left(K_D \cdot c_0 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \right)^{1/2} = f(\text{pH})$$

Discussion.

• $\text{pH} < \text{p}K_a$ le milieu est acide ($[\text{H}^+]/K_a \gg 1$).
Alors $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0 \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$ soit

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_D + \log c_0 - \text{pH})$$

• $\text{pH} > \text{p}K_a$ si le pH est assez élevé ($1 \gg [\text{H}^+]/K_a$)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0} \text{ soit } \log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\log c_0 - \text{p}K_D) = \text{cte}$$

• $\text{pH} = \text{p}K_a$ $[\text{H}^+]/K_a = 1$ et $[\text{Fe}^{3+}] \approx \sqrt{2K_D \cdot c_0}$

Soit $\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\log c_0 - \text{p}K_D + 0,301) \approx \text{cte}$ décalée de
de la valeur précédente 0,301.

* L'influence de l'acidité se traduit par le biais d'une constante conditionnelle K'_D

Soit c_F la concentration en fluor sous ses formes non complexées (exceptée FeF^{2+}).

$$c_F = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

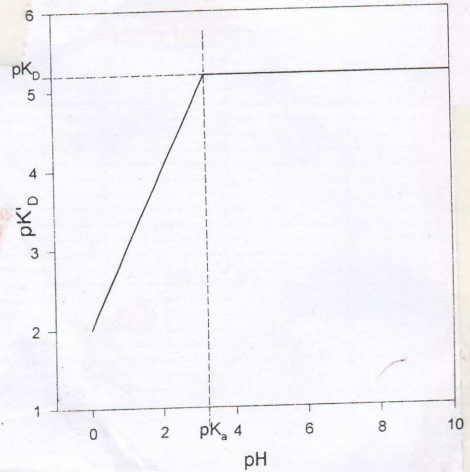
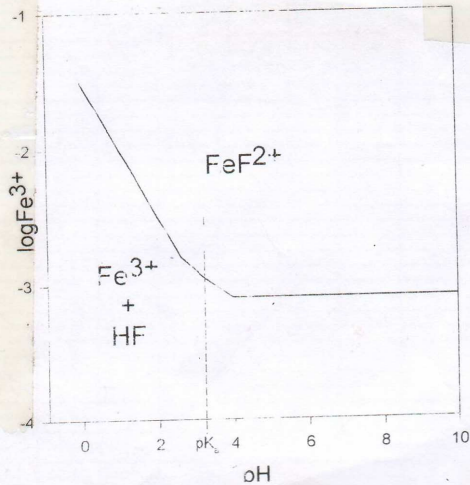
$$K'_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot c_F}{[\text{FeF}^{2+}]} = K_D \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) = K_D \cdot f(\text{pH})$$

On trace alors $pK_D' = f(\text{pH})$.

• $\text{pH} > \text{p}K_a$ $1 \gg \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ alors $pK_D' \approx pK_D$

• $\text{pH} < \text{p}K_a$ $1 \ll \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ alors $pK_D' \approx \text{pH} + pK_D - pK_a$

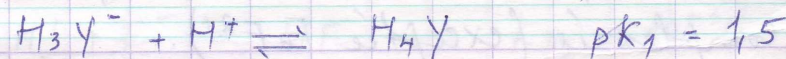
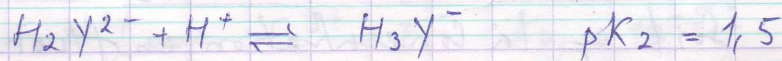
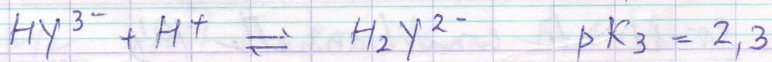
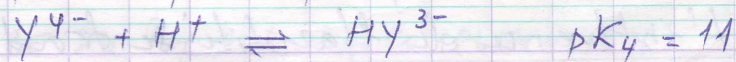
et $pK_D' \approx \text{pH} + 2,10$



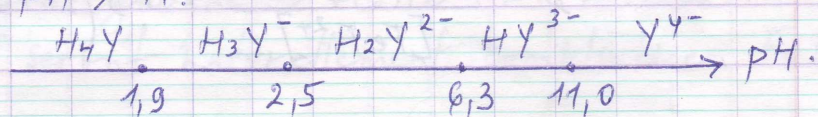
EXEMPLE 2.

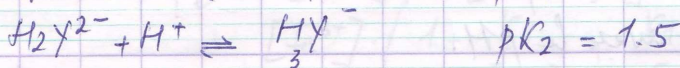
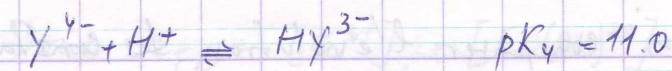
Constante conditionnelle de l'EDTA
EDTA (Y^{4-}).

En fonction du pH , les différents équilibres d'acidité de l'EDTA vont participer :



Les différents domaines de prédominance sont représentés, l'espèce complexante Y^{4-} n'existe que pour $\text{pH} > 11$.





$$c_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

$$c_Y = [Y^{4-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \right)$$

$G_Y(pH)$

$$c_Y = [Y^{4-}] \cdot G_Y(pH)$$

* On considère le cas du Fe^{3+} ($pK_D = 25,1$), on définit la constante conditionnelle $K'_D = \frac{c_Y \cdot [Fe^{3+}]}{[FeY^-]} = K_D \cdot f(pH)$, pour tracer

$pK'_D = f(pH)$, on opère par approximations successives

• $pH > 11,0$ Y^{4-} prédomine :

$$177 \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$$

alors $G_Y(pH) \approx 1,0$ et $pK'_D = pK_D$.

• $6,5 < pH < 11,0$ HY^{3-} prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]}{K_4} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]}{K_4} \quad \text{donc}$$

$$pK'_D = pK_D + pH - pK_4 = 14,1 + pH.$$

• $2,5 < pH < 6,3$ H_2Y^{2-} prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} \quad \text{donc}$$

$$pK'_D = pK_D + 2pH - pK_4 - pK_3 = 7,8 + 2pH.$$

• $1,9 < pH < 2,5$ H_3Y^- prédomine

$$G_Y(pH) = \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2}$$

$$\text{donc} \quad pK'_D = pK_D + 3pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 = 5,3 + 3pH$$

• $pH < 1,9$ H_4Y prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \quad \text{donc} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$$

$$\text{donc} \quad pK'_D = pK_D + 4pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 - pK_1 = 3,1 + 4pH.$$

On peut ainsi comparer l'évolution des constantes de dissociation avec le pH.

Pour Ca^{2+} à $\text{pH} = 2,5$ $\text{pK}'_D \approx -1,6$ (CaY^{2-} , $\text{pK}_D = 10,7$)

Pour Fe^{3+} à $\text{pH} = 2,5$ $\text{pK}'_D = 12,8$

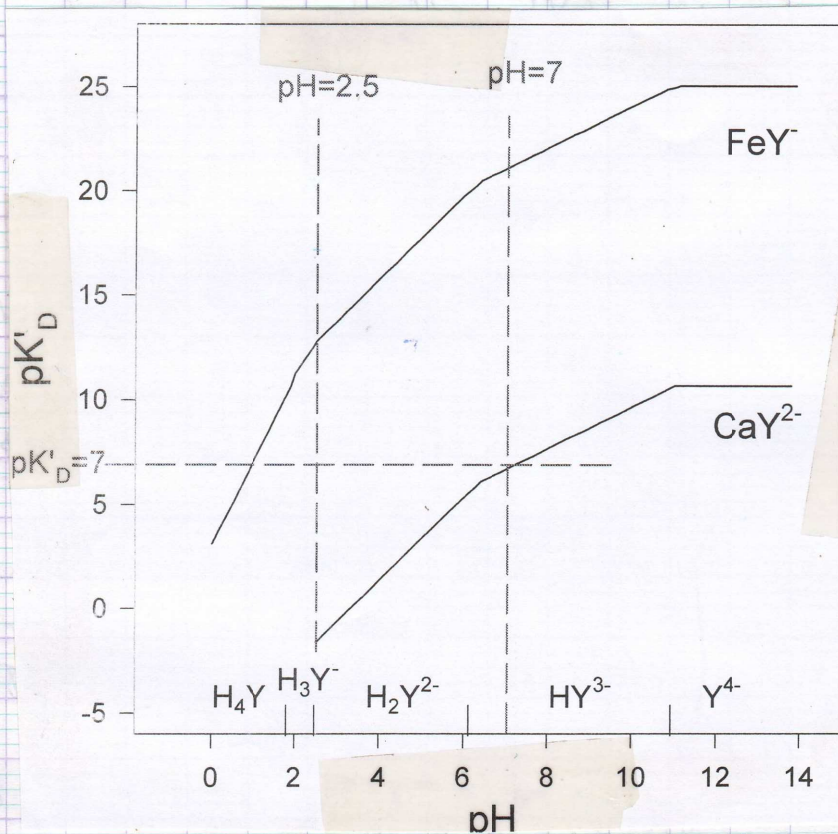
À $\text{pH} = 2,5$, le fer est donc encore plus complexé alors que le calcium ne l'est plus du tout. On peut donc doser le mélange Fer/Calcium à $\text{pH} = 2,0$, seul Fe^{3+} est dosé.

Pour avoir un dosage quantitatif, il faut avoir $\text{pK}'_D > 7,0$

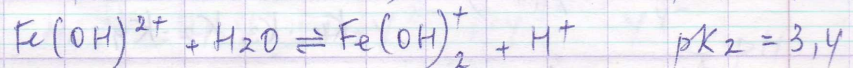
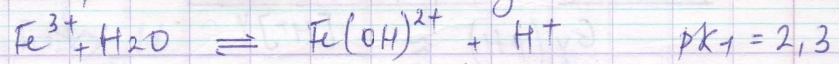
$K_S \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-37}$, si $c = 0,1 \text{M}$ ↓ à $\text{pH} = 2,0$

$K_S \text{Ca}(\text{OH})_2 = 10^{-5}$, si $c = 0,1 \text{M}$ ↓ à $\text{pH} = 12,0$

Figure -



Lorsque plusieurs réactions concurrentielles existent, on peut en tenir compte dans la constante conditionnelle. Par exemple les ions Fe^{3+} réagissent avec l'eau :



$$\text{Donc } c_{Fe} = \frac{[Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)} = f'_{Fe}(pH)$$

$$\text{Soit } c_{Fe} = [Fe^{3+}] \cdot f'(pH)$$

$$\text{Donc } K_D = K_D \cdot f'_{Fe}(pH) \cdot G_y(pH)$$