

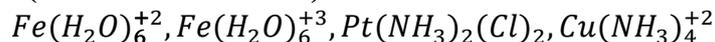
CHAPITRE III : LES ÉQUILIBRES DE COMPLEXATION

1- Définition d'un complexe :

Un complexe noté ML_n est un édifice poly atomique constitué par une entité centrale M (un atome ou un ion positif) entourée de n espèces L (des molécules ou des ions négatifs) appelées ligands ou coordinats.

Exemples :

Complexes homonucléaires (un seul atome central) :



Complexe binucléaire : $Fe_2(CO)_9$

RMQ :

- L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets d'électrons, c'est-à-dire posséder des lacunes ; c'est souvent un élément de transition : Cu^{2+} , Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co, Co^{2+} , Ni, Ni^{2+} ...
- La liaison entre l'entité centrale et les ligands est d'origine électrostatique : elle s'appelle liaison de coordination.
- Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet d'électrons libres :



- Le nombre de ligands attachés à l'entité centrale est appelé indice de coordination du complexe : par exemple l'indice de coordination du Fer dans le complexe $Fe(H_2O)_6^{+2}$ est 6.
- Les ligands qui ne sont liés à l'entité centrale que par une seule liaison sont dits monodentates (exemples : CN^- , H_2O).
- Les ligands qui sont liés à l'entité centrale par plusieurs liaisons sont dits polydentates (exemple : la molécule d'éthylènediamine $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ est un ligand bidentate).
- Lorsque le ligand est polydentate, on aura une structure enveloppante : le complexe formé porte le nom chélate.

2- Nomenclature des complexes

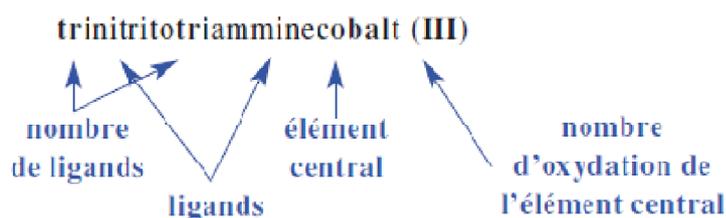
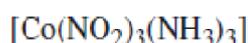
Le nom des complexes indique la nature de l'atome ou ion central, son nombre d'oxydation, la nature et le nombre de ligands ; il précise d'autre part si le complexe est une molécule neutre, un cation ou un anion. Les ligands sont classés par ordre alphabétique, les ions venant avant les espèces neutres.

Nom des ligands

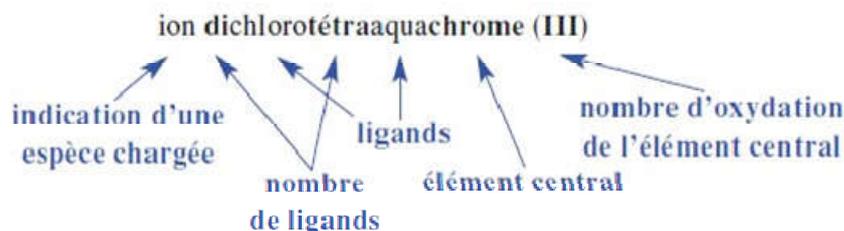
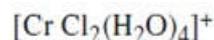
H ⁻	hydruro	OCN ⁻	cyanato	SO ₃ ²⁻	sulfito
O ²⁻	oxo	SCN ⁻	thiocyanato	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato
OH ⁻	hydroxo	NH ₂ ⁻	amido	ClO ₃ ⁻	chlorato
S ²⁻	thio	N ₃ ⁻	azido ou azoturo	ClO ₂ ⁻	chlorito
I ⁻	iodo	NHOH ⁻	hydroxylamido	O ₂ ²⁻	peroxo
Br ⁻	bromo	NO ₃ ⁻	nitrato	H ₂ O	aqua
Cl ⁻	chloro	NO ₂ ⁻	nitrito	NH ₃	ammine
F ⁻	fluoro	SO ₄ ²⁻	sulfato	CO	carbonyl
CO ₃ ²⁻	carbonato	NO	nitrosyl	CN ⁻	cyano
PO ₄ ³⁻	phosphato	<i>en</i>	éthylènediamine(*)	CH ₃ CO ₂ ⁻	acétato
C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato	C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻	phtalato	C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	salicylato

(*) H₂N-CH₂-CH₂-NH₂

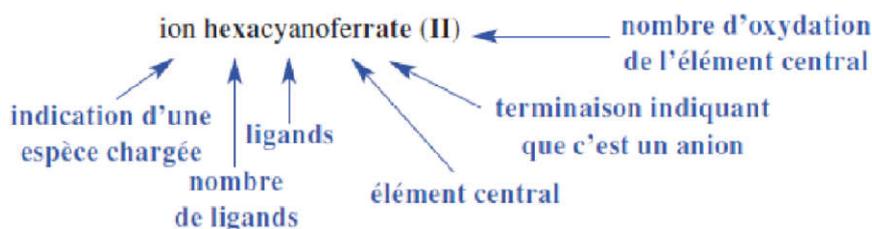
Nom d'un complexe moléculaire



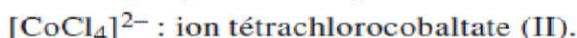
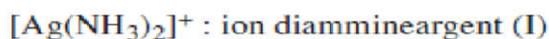
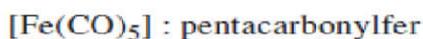
Nom d'un complexe cationique



Nom d'un complexe anionique



Exemples



3- Géométrie :

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

4- Couples donneur/accepteur – constantes de formation (de dissociation) :

4-1- Couple donneur/accepteur de ligand :

Donneur de ligand : le complexe C

Accepteur de ligand : 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 $C = M + nL$ ($C = ML_n$), où 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.

4-2- Constantes de formation (de dissociation) :

4-2-1- constante de formation (de dissociation) globale :

β_n : Constante de formation (de dissociation) globale du complexe ou constante de stabilité (plus β_n , est grande, plus le complexe est stable) associé à l'équilibre : $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

$$\beta_n(T) = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \text{ en exprimant les concentrations à l'équilibre en mol/l}$$

K_{dg} est la constante de dissociation du complexe associé à l'équilibre : $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

$$K_{dg} = \frac{1}{\beta_n} \text{ ou } pK_{dg} = -\text{Log}K_{dg} = \text{Log}\beta_n$$

Exemple :

Le complexe diamine argent (I) : $Ag(NH_3)_2^+$

L'équilibre de dissociation est : $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

Constante de dissociation est :

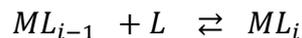
$$K_{dg} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Constante de formation :

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$$

4-2-2- 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 :



Analogie acide-base :

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

Couple ML/M :



$$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = \frac{1}{K_{d1}} \text{ et } pK_{d1} = -\text{Log}(K_{d1}) = \text{Log}(K_{f1})$$

Couple ML/ML_{i-1}

$$ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$$

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]} = \frac{1}{K_{di}} \quad \text{et} \quad PK_{di} = -\text{Log}(K_{di}) = \text{Log}(K_{fi})$$

Couple ML_n/ML_{n-1}

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$$

$$K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]} = \frac{1}{K_{dn}} \quad \text{et} \quad PK_{dn} = -\text{Log}(K_{dn}) = \text{Log}(K_{fn})$$

Relation entre les différentes constantes :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad \text{Soit} \quad \text{Log}(\beta_n) = \sum_{i=1}^n \text{Log}(K_{fi})$$

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

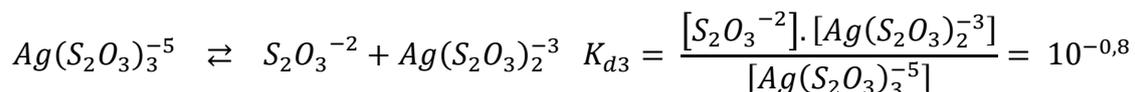
Relation entre K_{fk} , β_k et β_{k-1} :

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

On en déduit :

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

Par exemple l'ion argent Ag^+ donne avec le ligand thiosulfate $S_2O_3^{-2}$ trois complexes successifs :



Notons que l'ordre des indices affectés aux constantes de dissociation est l'inverse de l'ordre des indices affectés aux constantes successives d'acidité (K_{d3} correspondrait à K_{a1}).

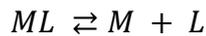
Enfin la constante de dissociation K_d définit ci-dessus vérifie :

$$K_d = \frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3^{-2}]^3}{[Ag(S_2O_3)_3^{-5}]} = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot K_{d3} = \text{constante de dissociation globale}$$

5- Diagrammes de prédominance (ou de distribution) :

5- 1- Diagramme de prédominance en fonction de $pL = -\log [L]$:

a- Cas d'un seul complexe :



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

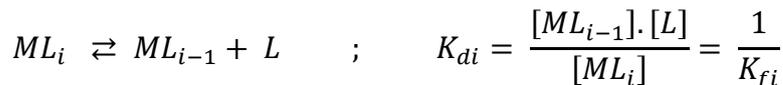
Si $pL > pK_d \Rightarrow [M] > [ML] \Rightarrow M$ est l'espèce prédominante

Si $pL < pK_d \Rightarrow [ML] > [M] \Rightarrow ML$ est l'espèce prédominante

Diagramme de prédominance :



b- Complexes successifs :



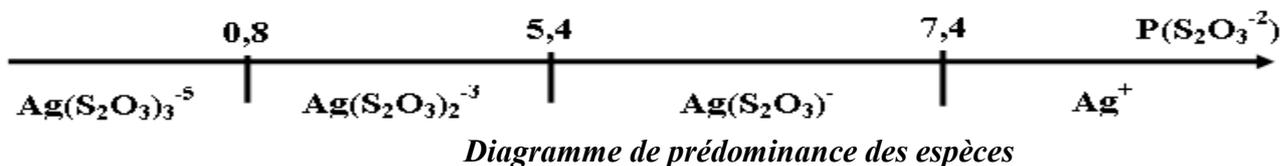
$$pL = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

D'où le diagramme de prédominance :



Exemple 1 :

Pour le système argent thiosulfate $Ag(S_2O_3)_3^{-5}$:



Exemple 2 :

Pour les ions complexes $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$, les tables donnent : $pK_{d1} = 4,1$; $pK_{d2} = 3,5$; $pK_{d3} = 2,9$ et $pK_{d4} = 2,1$.

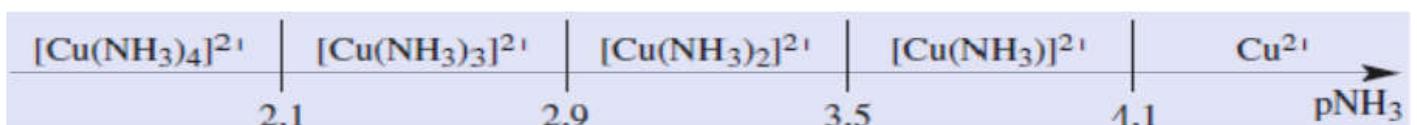
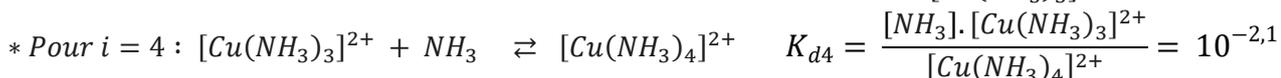
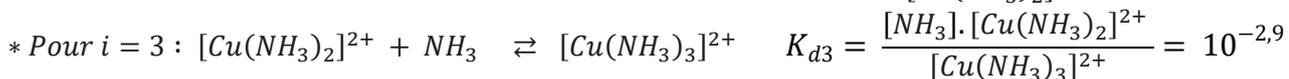
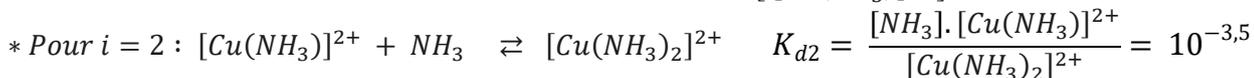
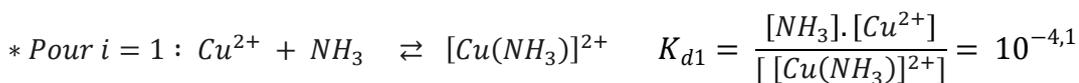


Diagramme de prédominance des espèces

RMO :

Dans un diagramme de prédominance, plus pL est grand, plus la concentration en ligand L est faible et moins l'ion métallique est complexé. C'est pourquoi le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de pL .

5-2- Diagramme de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$

Considérons un cation métallique, noté M , donnant avec le ligand L un seul complexe ML selon la réaction d'équation : $M + L \rightleftharpoons ML$

De constante de dissociation K_d telle que :

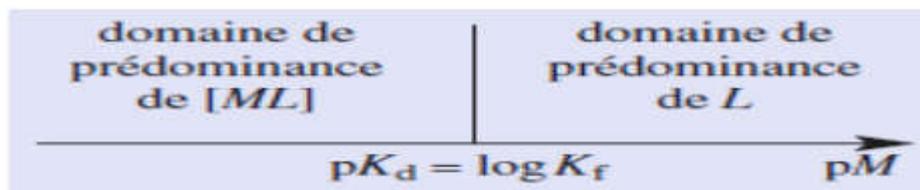
$$K_d = \frac{[M].[L]}{[ML]} \Rightarrow [M] = \frac{K_d.[ML]}{[L]}$$
$$\Rightarrow pM = pK_d + \log \left(\frac{[L]}{[ML]} \right)$$

Lorsque $pM = pK_d$, $[L] = [ML]$

Lorsque $pM > pK_d$, $[L] > [ML]$, L est l'espèce prédominante.

Lorsque $pM < pK_d$, $[L] < [ML]$, ML est l'espèce prédominante.

Il est possible de tracer un diagramme de prédominance pour des couples donneur accepteur de cations métalliques en fonction de $pM = -\log [M]$



Domaine de prédominance en fonction de $pM = -\log [M]$

De tels diagrammes sont très utiles pour étudier les complexations compétitives de plusieurs ligands pour un même cation métallique ou certains titrages complexométriques.

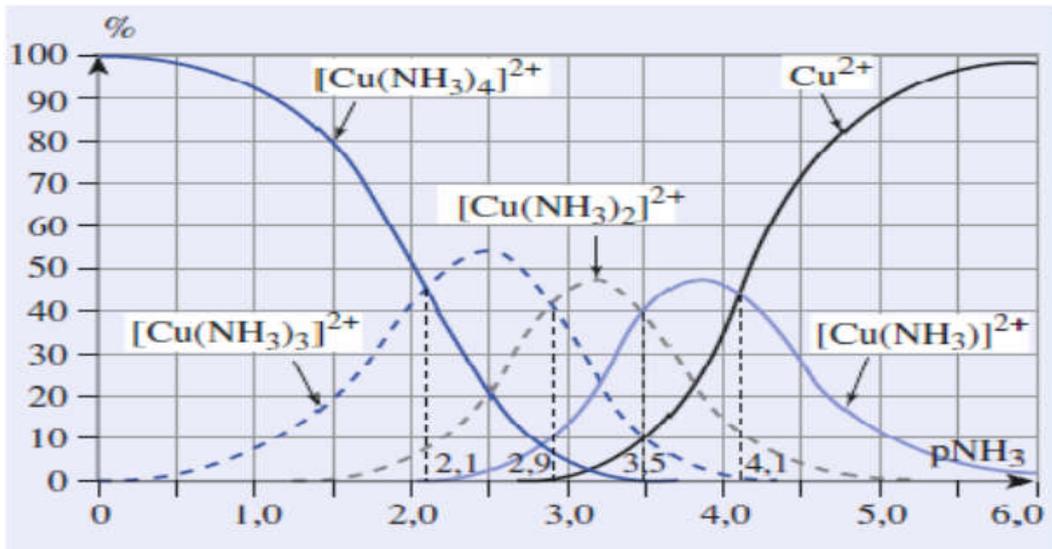
5-3- Diagrammes de distribution des espèces :

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 concentration du radical M et l'écriture des constantes globales de formation β_i conduisent à :

$$C = [M] + [ML] + \dots + [ML_i] + \dots + [ML_n]$$
$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M].[L]^i} \text{ soit } \frac{[ML_i]}{[M]} = \beta_i.[L]^i \text{ alors: } [ML_i] = [M].\beta_i.[L]^i$$
$$\text{soit } \frac{[M]}{C} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_i[L]^i \dots + \beta_n[L]^n} \text{ et } \frac{[ML]}{C} = \frac{[M]}{C} \beta_i.[L]. \dots \text{ ect}$$

Exemple :

Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion cu^{2+} en fonction de $p_{NH_3} = -\log([NH_3])$



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

6- Prédiction des réactions 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 leurs constantes 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 notation des réactions prépondérantes est toujours valable.

Remarque :

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

7 - Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation :

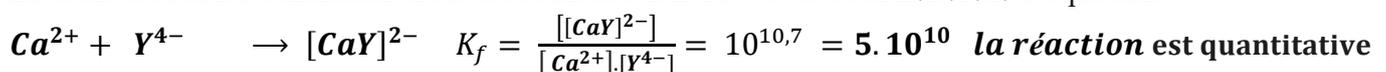
Montrons, sur quelques exemples, comment on détermine la composition à l'équilibre d'une solution à partir des constantes globales de formation des complexes et de la composition initiale.

7-1- Formation d'un seul complexe :

Exemple : Un litre de solution est préparé par dissolution de $n_0 = 0,1$ mol de chlorure de calcium et d'une quantité n d'éthylènediaminetétraacétate de sodium ($4 \text{Na}^+ + \text{Y}^{4-}$). Quel est, en ne considérant que les réactions de complexation, l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

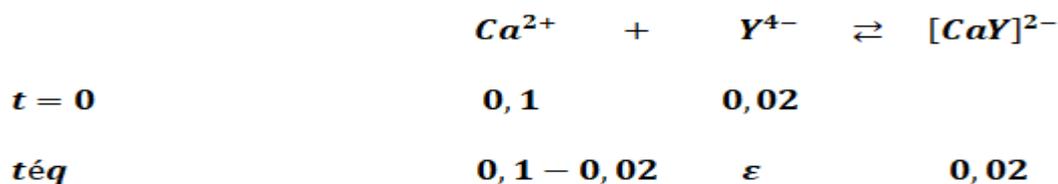
a) $n = 0,02$ mol ? b) $n = 0,1$ mol ? c) $n = 0,15$ mol ? Donnée : $pK_d ([\text{CaY}]^{2-}) = 10,7$.

La seule réaction à considérer est la réaction de l'ion Ca^{2+} avec l'ion E.D.T.A. d'équation :



Étudions les trois cas (toutes les concentrations étant en mol. L⁻¹) :

■ $n_0 > n$, Ca^{2+} est en excès (solution a) :

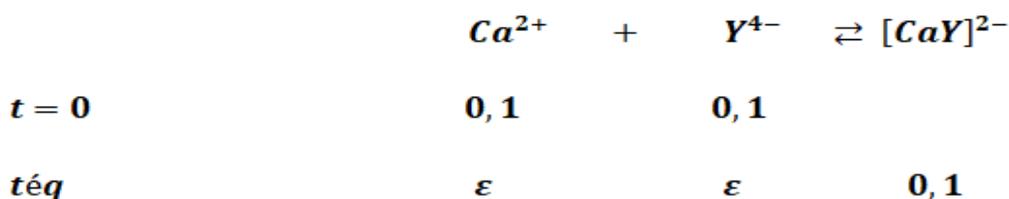


La réaction étant quantitative, le réactif limitant, ici Y^{4-} , disparaît quasi totalement, d'où :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = 0,08 \text{ M}; [[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}} = 0,02 \text{ M} \text{ et } [\text{Y}^{4-}]_{\text{éq}} = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}}}{K_f [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}} = \frac{0,02}{5 \cdot 10^{10} \cdot 0,08} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$P[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}(5 \cdot 10^{-12}) = 11,3$$

■ $n_0 = n$, Ca^{2+} et Y^{4-} sont en proportions stœchiométriques (solution b) :

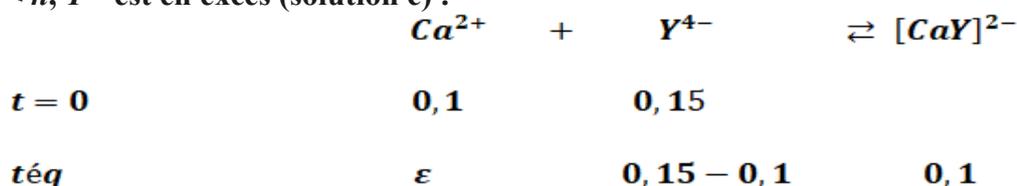


La réaction étant quantitative, les deux réactifs disparaissent quasi totalement, d'où :

$$[[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ M} \text{ et } [\text{Y}^{4-}]_{\text{éq}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = \varepsilon = \sqrt{\frac{[[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}}}{K_f}} = \sqrt{\frac{0,1}{5 \cdot 10^{10}}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$P[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}(1,4 \cdot 10^{-6}) = 5,85$$

■ $n_0 < n$, Y^{4-} est en excès (solution c) :



Ca^{2+} est le réactif limitant, il disparaît quasi totalement ; d'où :

$$[[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ M} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = \varepsilon = \frac{[[\text{CaY}]^{2-}]_{\text{éq}}}{K_f [\text{Y}^{4-}]_{\text{éq}}} = \frac{0,1}{5 \cdot 10^{10} \cdot 0,05} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ M}; [\text{Y}^{4-}]_{\text{éq}} = 0,05 \text{ M}$$

$$P[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}(0,05) = 1,3$$

Le digramme de prédominance présenté ci-dessous donne la position, en $P[\text{Y}^{4-}] = -\text{Log}[\text{Y}^{4-}]$, des trois solutions étudiées, ce qui permet de vérifier la validité de l'hypothèse relative à la quantitativité de la réaction considérée.

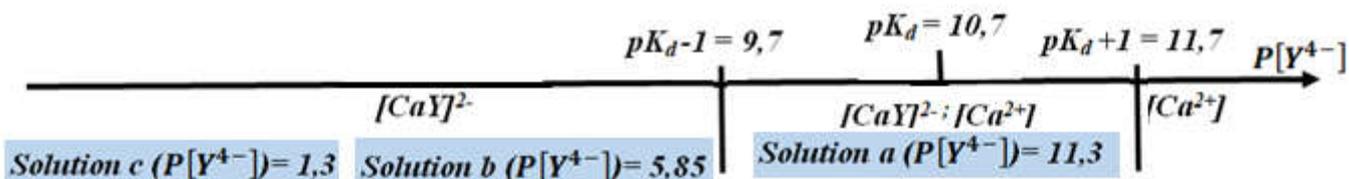


Diagramme de prédominance pour le système $\text{Ca}^{2+} / \text{CaY}^{2-}$

8- Facteurs influençant la stabilité d'un complexe :

Considérons un ion central M donnant avec le ligand L un complexe $[ML_p]$. Ce complexe peut être totalement ou partiellement détruit:

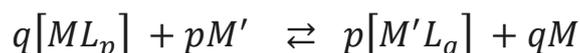
- Sous l'action d'un autre ligand L' , susceptible de donner avec M un complexe $[ML'_q]$ plus stable que $[ML_p]$.
- Sous l'action d'un autre ion central M' susceptible de donner avec L un complexe $[M'L_q]$ plus stable que $[ML_p]$.
- Sous l'action d'un acide HA susceptible de protoner le ligand L : $L + H^+ \rightarrow LH^+ + A^-$ et donc de provoquer la dissociation du complexe $[ML_p]$.

Étudions ces trois cas à l'aide d'exemples. Nous verrons au chapitre 4 le cas où le cation M ou le ligand L participe également à des réactions de précipitation.

8-1- Compétition entre complexe d'un même ligand :

Soit un ligand L , susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec l'ion central M de constante globale K_f , et le complexe $[M'L_q]$, avec l'ion central M' de constante globale K'_f .

Si l'on ajoute une solution contenant l'ion central M' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



De constante d'équilibre :

$$K = \frac{[M]^q \cdot [M'L_q]^p}{[ML_p]^q \cdot [M']^p} = \frac{(K'_f)^p}{(K_f)^q}$$

Si K est nettement supérieur à 1 et si l'ion central M' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pL facilitent l'étude de tels systèmes.

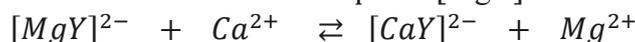
Application N°1:

L'ion $E.D.T.A.$ Y^{4-} donne des complexes avec l'ion calcium ($\log K_f([CaY]^{2-}) = 10,6$) et avec l'ion magnésium ($\log K'_f([MgY]^{2-}) = 8,7$). À 10 mL de solution contenant le complexe $[MgY]^{2-}$ à 0,2 M, on ajoute 10 mL de solution de chlorure de calcium à 0,2M. Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

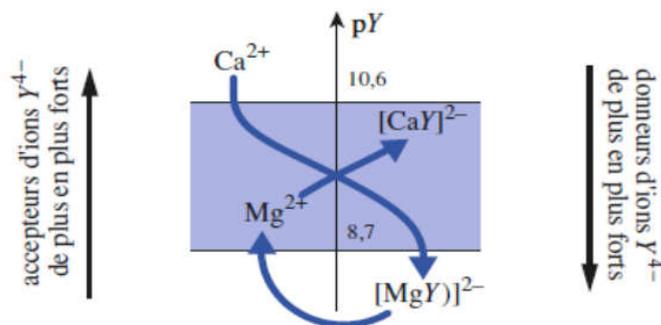
Corrigé :

L'ion Ca^{2+} donne avec Y^{4-} un complexe plus stable que l'ion Mg^{2+} , c'est le plus fort accepteur d'ions Y^{4-} des deux cations en compétition.

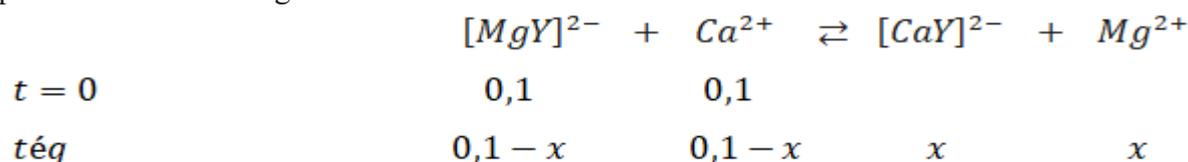
La réaction qui se produit est la réaction entre le complexe $[MgY]^{2-}$ et l'ion calcium:



De constante d'équilibre : $K = \frac{([CaY]^{2-}) \cdot ([Mg^{2+}])}{([MgY]^{2-}) \cdot ([Ca^{2+}])} = \frac{10^{10,6}}{10^{8,7}} = 10^{1,9} = 79$ La réaction n'est pas quantitative



Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.



$$K = \frac{([CaY]^{2-}) \cdot ([Mg^{2+}])}{([MgY]^{2-}) \cdot ([Ca^{2+}])} = \frac{x^2}{(0,1 - x)^2} \Rightarrow x = 9 \cdot 10^{-2} M$$

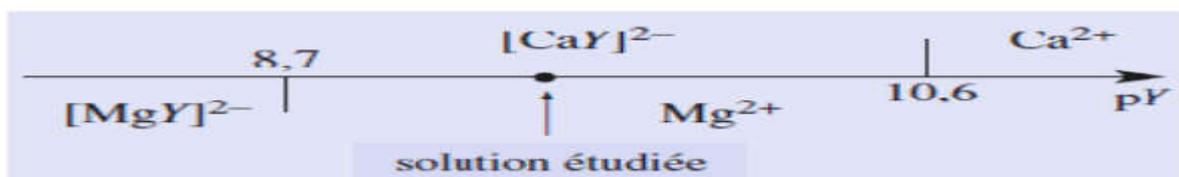
à l'équilibre : $[CaY]^{2-}_{\text{éq}} = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} = 9 \cdot 10^{-2} M$; $[MgY]^{2-}_{\text{éq}} = [Ca^{2+}]_{\text{éq}} = 10^{-2} M$

La concentration en ion Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation de l'un des complexes, par exemple :

$$k_d = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[MgY^{2+}]} = 10^{-8,7} \Rightarrow [Y^{4-}] = \frac{[MgY^{2+}] \cdot 10^{-8,7}}{[Mg^{2+}]} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-8,7}}{9 \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-10} M$$

$$\Rightarrow PY = 9,65$$

En reportant, sur le diagramme de prédominance suivant en $pY = -\log [Y^{4-}]$, le point représentatif de la solution, il est possible de vérifier la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue.



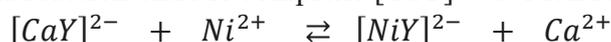
Application N°2:

L'ion *E.D.T.A.* Y^{4-} donne des complexes avec l'ion calcium ($\log K_f([CaY]^{2-}) = 10,6$) et avec l'ion magnésium ($\log K_f([NiY]^{2-}) = 18,7$). À 10 mL de solution contenant le complexe $[CaY]^{2-}$ à 0,2 M, on ajoute 10 mL de solution de chlorure de Nickel à 0,2M. Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

Corrigé :

L'ion Ni^{2+} donne avec Y^{4-} un complexe plus stable que l'ion Ca^{2+} , c'est le plus fort accepteur d'ions Y^{4-} des deux cations en compétition.

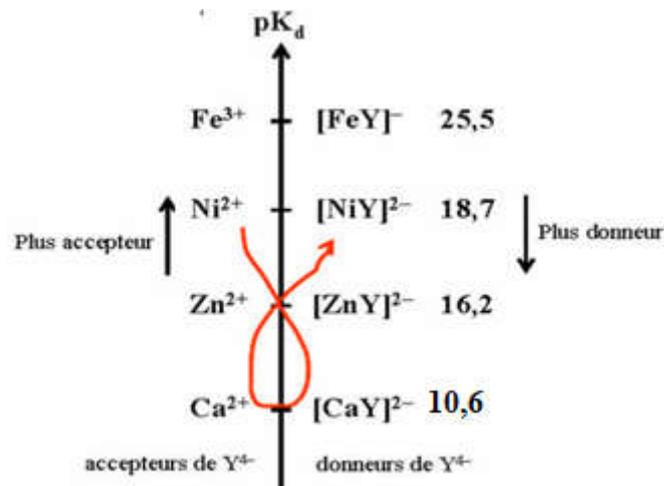
La réaction qui se produit est la réaction entre le complexe $[CaY]^{2-}$ et l'ion Nickel :



De constante d'équilibre :

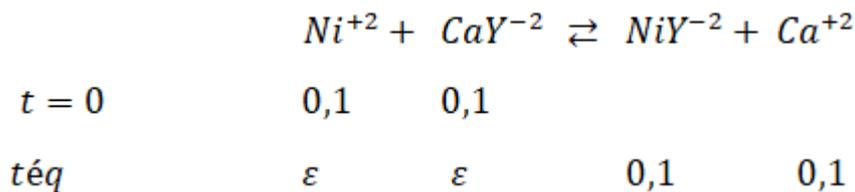
$$K = \frac{([NiY]^{2-}) \cdot ([Ca^{2+}])}{([CaY]^{2-}) \cdot ([Mg^{2+}])} = \frac{10^{10,6}}{10^{18,7}} = 10^{8,1} \quad \text{La réaction est quantitative}$$

Il est possible d'édifier une échelle de pKd comparable à une échelle de Pka renseignant sur la stabilité relative des complexes ion métallique-EDTA



Echelle de pKd des complexes ion métallique-EDTA

Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.



à l'équilibre : $[NiY]^{2-}_{\text{éq}} = [Ca^{2+}]_{\text{éq}} = 0,1 M$; $[CaY]^{2-}_{\text{éq}} = [Ni^{2+}]_{\text{éq}} = \varepsilon$

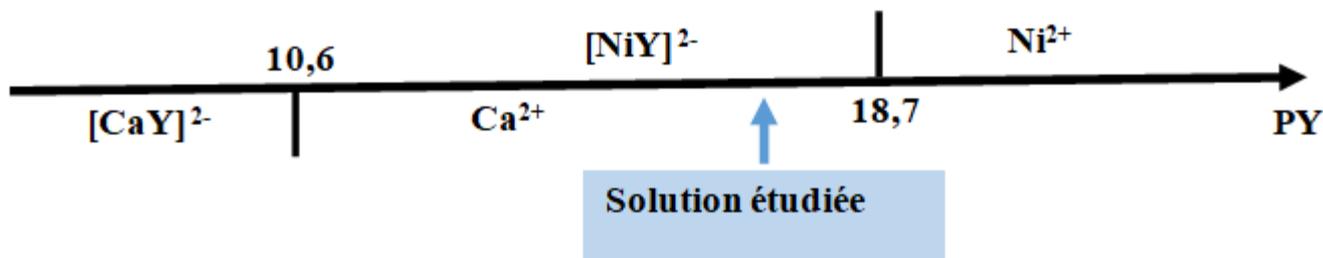
$$K = \frac{(0,1) \cdot (0,1)}{(\varepsilon) \cdot (\varepsilon)} = 10^{8,1} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{8,1}}} = 10^{-5,05} M$$

La concentration en ion Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation de l'un des complexes, par exemple :

$$k_d = \frac{[Ni^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[NiY^{2+}]} = 10^{-18,7} \Rightarrow [Y^{4-}] = \frac{[NiY^{2+}] \cdot 10^{-18,7}}{[Ni^{2+}]} = \frac{(0,1) \cdot 10^{-18,7}}{10^{-5,05}} = 10^{-14,65} M$$

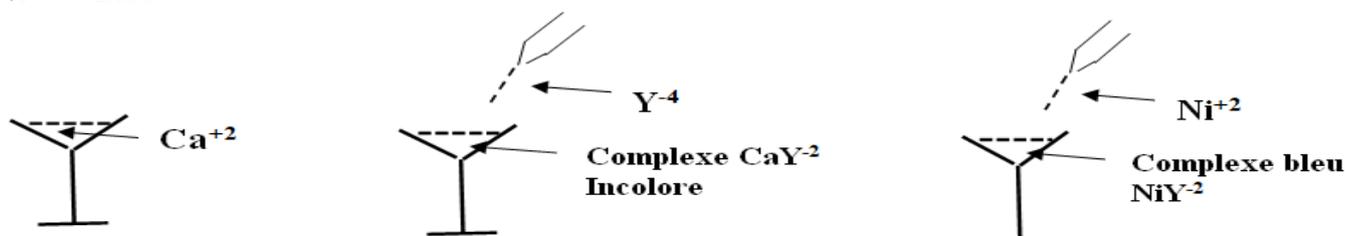
$$\Rightarrow PY = 14,65$$

En reportant, sur le diagramme de prédominance suivant en $pY = -\log [Y^{4-}]$, le point représentatif de la solution, il est possible de vérifier la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue.



CaY^{-2} : Incolore

NiY^{-2} : Bleu



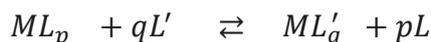
Stabilité des complexes ion métallique-EDTA

Conclusion : Lorsque deux complexes de formules analogues entrent en compétition, le complexe qui se forme est celle qui a la constante de formation plus grande (pKd plus grande).

8-2- Compétition entre complexes d'un même ion centrale:

Soit un ion central M, susceptible de donner le complexe $[ML_p]$ avec le ligand L de constante de dissociation globale K_{dL} et le complexe $[ML'_q]$ avec le ligand L' de constante de dissociation globale $K_{dL'}$.

Si l'on ajoute une solution contenant le ligand L' à une solution contenant le complexe $[ML_p]$, il s'établit l'équilibre :



De constante d'équilibre :

$$K = \frac{[ML'_q] \cdot [L]^p}{[ML_p] \cdot [L']^q} = \frac{K_{dL'}}{K_{dL}}$$

Si K est nettement supérieur à 1 et si le ligand L' est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe $[ML_p]$ est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de pM facilitent l'étude de tels systèmes.

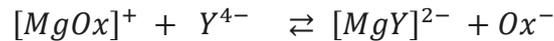
Application N°1 :

L'ion magnésium Mg^{2+} donne avec l'ion oxinate, noté Ox^- , un complexe $[MgOx]^+$ ($Pkd_1 = 4,7$) et avec l'ion E.D.T.A., noté Y^{4-} , un complexe $[MgY]^{2-}$ ($Pkd_2 = 8,7$). À 10 mL de solution contenant l'ion oxinatomagnésium (II) $[MgOx]^+$ à 0,2 M, on ajoute 10 mL de solution d'E.D.T.A. à 0,2M.

Déterminer la composition de la solution

Corrigé :

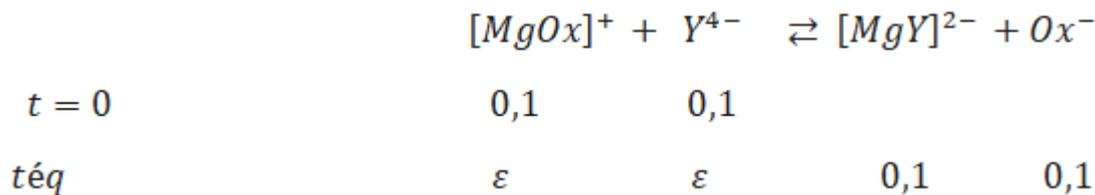
D'après les valeurs des constantes de dissociation des deux complexes, le complexe $[MgY]^{2-}$ est plus stable que $[MgOx]^+$. La réaction prépondérante est la réaction entre l'ion oxinatomagnésium (II) et l'ion $E.D.T.A. Y^{4-}$.



De constante d'équilibre :

$$K = \frac{([MgY]^{2-}) \cdot [Ox^-]}{([MgOx]^+) \cdot [Y^{4-}]} = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-8,7}} = 10^4 \text{ la réaction est quantitative}$$

Faisons le bilan de cette réaction qui est quantitative en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange :



A l'équilibre : $([MgY]^{2-})_{\text{éq}} = [Ox^-]_{\text{éq}} = 0,1M$; $([MgOx]^+)_{\text{éq}} = [Y^{4-}]_{\text{éq}} = \varepsilon$

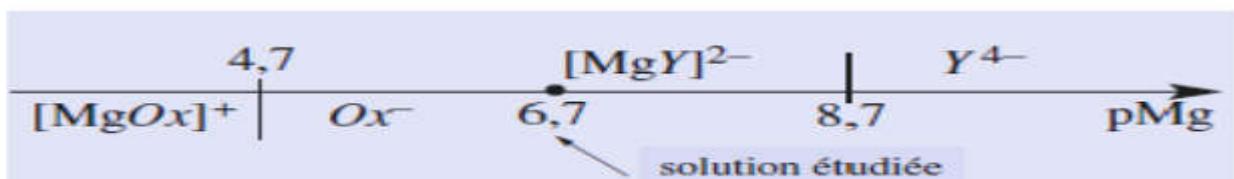
$$K = \frac{([MgY]^{2-}) \cdot [Ox^-]}{([MgOx]^+) \cdot [Y^{4-}]} = \frac{(10^{-2})}{\varepsilon^2} = 10^4 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^4}} = 10^{-3}M$$

La concentration en ion Mg^{2+} peut se déterminer à l'aide de la constante de formation de l'un ou des deux complexes; par exemple :

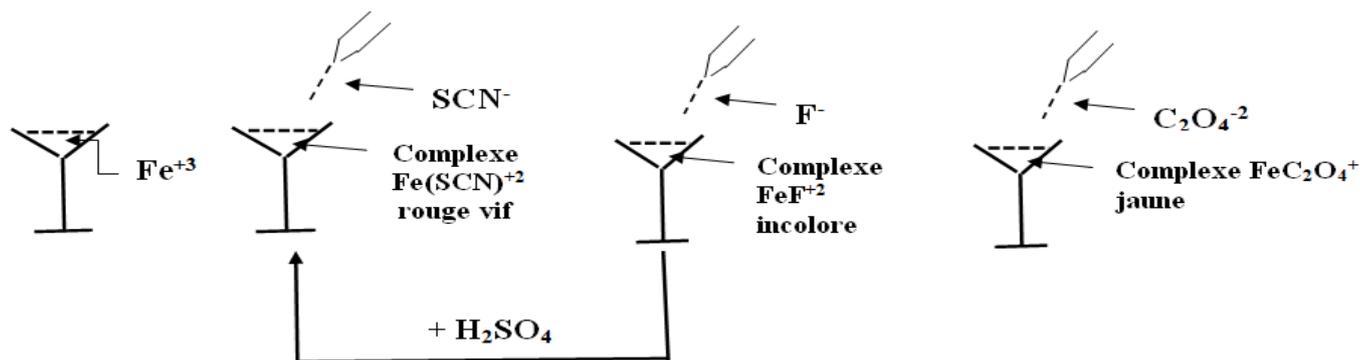
$$K_{d1} = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [Ox^-]}{([MgOx]^+)} = 10^{-4,7} = \frac{[Mg^{2+}] \cdot (0,1)}{(10^{-3})} \Rightarrow [Mg^{2+}] = 10^{-6,7}M$$

$$pMg = 6,7$$

En reportant, sur le diagramme de prédominance suivant en $pMg = -\log [Mg^{2+}]$, le point représentatif de la solution, nous vérifions la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue.

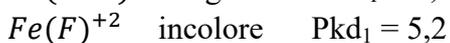


Exemple pratique :



Passage entre complexes de fer (III)

Avec chacun de ces ligands, c'est le complexe monocoordonné le plus stable ; l'évolution de couleur observée correspond bien à un déplacement des complexes par ordre de stabilité.



8-3- Influence du pH:

Expérience : à la solution incolore obtenue précédemment par addition du F^- à l'ion thiocyanato Fer III, ajoutant de l'acide sulfurique ; la couleur rouge de $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$ réapparaît.

Les ions ferriques donnent en présence d'ions F^- trois complexes successif : $\text{Fe}(\text{F})_3$ ($\text{pKd}_3 = 2,9$) ; FeF_2^+ ($\text{pKd}_2 = 3,9$) ; FeF^{+2} ($\text{pKd}_1 = 5,2$).

Si on ajoute de H_2SO_4 , l'équilibre : $\text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ se trouve déplacé vers le sens direct, la quantité de F^- diminue donc les complexes fluorés se dissocient et comme il reste en solution des ions SCN^- , de nouveau apparaît FeSCN^{+2} .