

# EQUILIBRES DE COMPLEXATION



# 1. GENERALITES ET DEFINITIONS

## 1.1 Complexe

- Un complexe est une chimique  $ML_n$  dans laquelle un atome  $M$  ou un cation métallique  $M^{n+}$  est lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres  $L$ .
- L'atome  $M$  ou le cation métallique  $M^{n+}$  est appelé atome central ou ion central ;
- Les anions ou molécules  $L$  sont appelés ligands ou coordinats.



- Exemples de ligands :
- Molécules minérales :  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , ... ..
- Anions minéraux :  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $H_2PO_4^-$ , ... ..
- Exemples :  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Ag(NH_3)_2^+$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $F$
- $L$ : anion  $OH^-$  ou molécule  $NH_3$  ou molécule  $CO$
- ion central  $Zn^{2+}$  ou  $Ag^+$  ou atome central  $Fe$

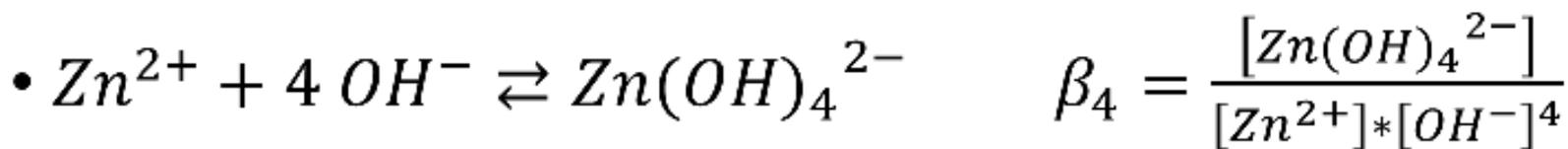
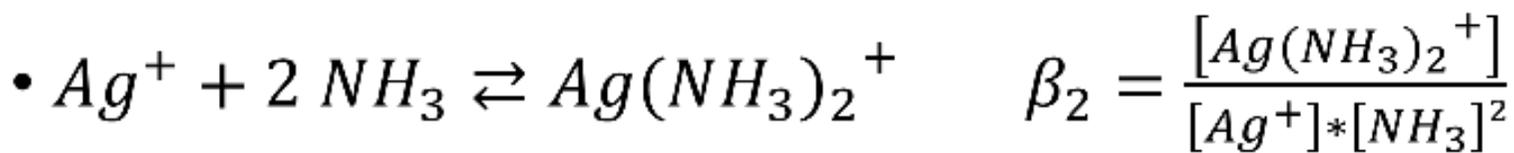


- La réaction qui conduit à la formation du complexe est appelée réaction de complexation :
- $M + nL \rightleftharpoons ML_n$
- *Exemple*
- $Ag^+ + 2 NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$
- $Zn^{2+} + 4 OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$



- **1.2 Constante de stabilité ou de formation du complexe**

- La constante d'équilibre qui correspond à la formation du complexe est appelée constante de stabilité ou de formation du complexe et noté  $\beta_n$



## • 1.3 Constante de dissociation

- La réaction de dissociation du complexe a pour constante la constante

de dissociation et notée  $K_d = \frac{1}{\beta_n}$ .

- On définit le  $pK_d = -\log K_d = \log^{(10)}(\beta_n)$



## 2. COMPLEXES SUCCESSIFS

### 2.1 Constante de formation successive

- Lorsqu'à une solution contenant l'ion central  $M$  on ajoute successivement le ligand  $L$ , il se forme successivement les complexes  $ML, ML_2, ML_3, \dots, ML_i, \dots, ML_n$  selon les équations-bilans
- $M + L \rightleftharpoons ML$
- $ML + L \rightleftharpoons ML_2$
- $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$
- $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$



- Chacune de ces réactions peut être caractérisée par une constante d'équilibre particulière, appelée constante de formation successive, notée  $K_{fi}$ .
- $K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$
- L'inverse de cette constante est appelée constante de dissociation successive, notée  $K_{di}$
- $K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$  et  $pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$



- Remarque : En additionnant les différentes réactions successives on obtient la réaction de formation du complexe :  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  de constante de formation  $\beta_n$ .
- $\beta_n = K_{f1} * K_{f2} * \dots * K_{fn}$
- $\log\beta_n = \log K_{f1} + \log K_{f2} + \dots + \log K_{fn}$

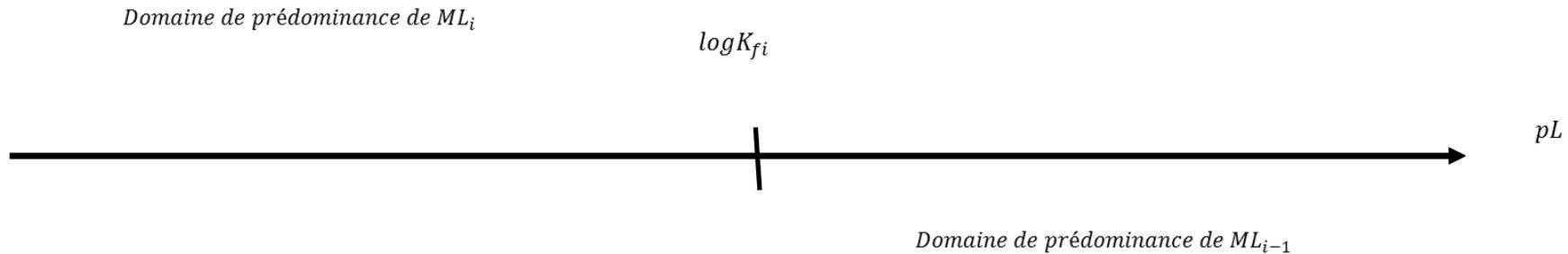


## • 2.2 Domaines de prédominance

- Comme pour les couples acides bases il est possible de tracer un diagramme de prédominance pour les couples donneur de ligands-accepteur de ligands en fonction de  $pL = -\log[L]$ .
- Considérons la réaction de formation du complexe  $ML_i$  selon l'équation :
- $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$
- $K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$  soit  $\log K_{fi} = -\log[L] + \log \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$  qui peut s'écrire :
- $pL = \log K_{fi} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$



- Si  $pL > \log K_{fi}$  alors  $[ML_{i-1}] > [ML_i]$ ,  $ML_{i-1}$  prédomine .
- Si  $pL < \log K_{fi}$  alors  $[ML_{i-1}] < [ML_i]$ ,  $ML_i$  prédomine.



## Exercice : complexes ammoniac-cuivre (II)

On considère les complexes  $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$  avec  $i = 1, 2, 3, 4$ . On donne:

$$\log K_f \left( [Cu(NH_3)]^{2+} \right) = 4,1 ; \log K_f \left( [Cu(NH_3)_2]^{2+} \right) = 7,6$$

$$\log K_f \left( [Cu(NH_3)_3]^{2+} \right) = 10,5 ; \log K_f \left( [Cu(NH_3)_4]^{2+} \right) = 12,6.$$

a) Déterminer  $K_{f_1}, K_{f_2}, K_{f_3}, K_{f_4}$ .

b) Tracer le diagramme de prédominance.

### Remarque

Lorsqu'un complexe appartient à deux domaines disjoints, il est instable. Il se dismute.

Exemple : Les complexes de l'ion argent (I) avec l'ammoniac, où  $\log K_{f_1} = 3,3$  et  $\log K_{f_2} = 3,9$



# 3. COMPLEXATIONS COMPÉTITIVES

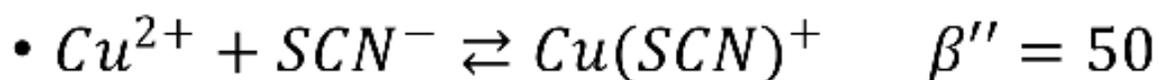
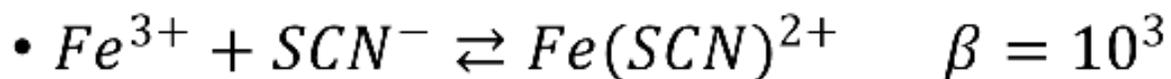
## 3.1 Compétitions entre deux ligands

- Deux ligands différents peuvent réagir avec le même ion central.
- Exemple :
- $Fe^{3+} + SCN^{-} \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} \quad \beta = 10^3$
- $Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Fe(C_2O_4)^+ \quad \beta' = 2,5 \cdot 10^9$
- $Fe(C_2O_4)^+$  est un complexe plus stable que  $Fe(SCN)^{2+}$ .
- Si à une solution contenant l'ion  $Fe(SCN)^{2+}$  on ajoute des ions  $C_2O_4^{2-}$  le premier complexe est détruit et il se forme  $Fe(C_2O_4)^+$  selon l'équation :
- $Fe(SCN)^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Fe(C_2O_4)^+ + SCN^{-}$ .
- la constante de cette réaction est:  $K = \frac{\beta'}{\beta}$ .



## • 3.2 Compétitions entre deux ions centraux

• Deux ions centraux peuvent réagir avec le même ligand :



•  $Cu(SCN)^{+}$  est moins stable que  $Fe(SCN)^{2+}$

