

**UNIVERSITE MOHAMMED V
DEPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTE DES SCIENCES
RABAT**

Année universitaire : 2014-2015

**Filière Science de la Matière Physique/Science de la Matière Chimie
(SMPC)**

Module : Chimie des Solutions

CHAPITRE II - REACTIONS DE COMPLEXATION

Réactions de Complexation

I- Généralités et définitions

1- Complexe

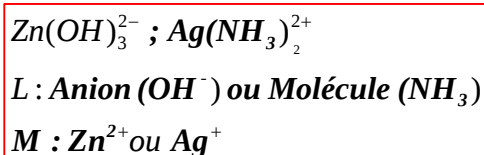
Un complexe est une espèce chimique (M_qL_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M^{n+}) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Si $q=1$, on a des complexes de type ML_n : Complexes monomères.

Exemple de ligands :

- Molécules minérales : CO ; H_2O ; NH_3
- Anions minéraux : Cl^- ; Br^- ; CN^- ; $H_2PO_4^-$
- Exemples:



Exemple de complexes ML_n

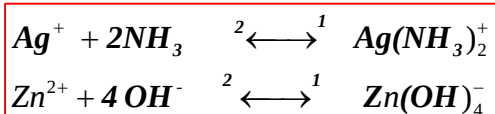
$n=1$ Complexe monodenté : $Ag(NH_3)^+$

$n=2$ Complexe bidenté : $FeCl_2^-$

$n>3$ Complexe polydenté : $FeCl_3^-$

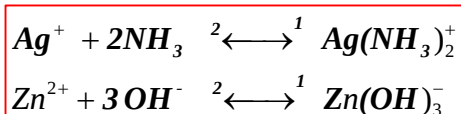
La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réaction de Complexation.

Exemple



2- Constante de Stabilité ou de formation

La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation qu'on note (β).

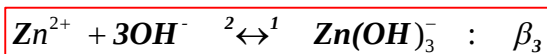


$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} ; K_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn^{2+}][OH^-]^3}$$

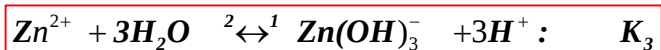
$$K_{3D} = \frac{1}{K_3} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^3}{[Zn(OH)_3^-]}$$

Exemple

La constante de formation de Zn(OH)_3^- étant égale à $\beta(\text{Zn(OH)}_3^-) = \beta_3 = 10^{-28,4}$ et correspond à la réaction :



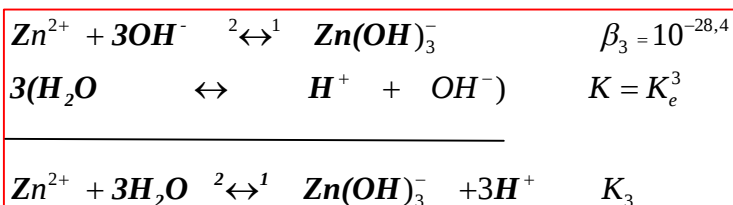
Déterminer la constante d'hydrolyse, K_3 , de l'ion Zn^{2+} qui correspond à la réaction suivante :



Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe Zn(OH)_3^- , qui n'est autre dans ce cas que K_3 , et la constante de formation $\beta_3(\text{Zn(OH)}_3^-)$.

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de Zn(OH)_3^- , est dont le ligand est H_2O ou OH^- .



On remarque que $K_3 = \beta_3 K_e^3$, d'où :

$$K_3 = \beta_3 K_e^3 = 10^{-28,4} 10^{-56} = 10^{-84,4}$$

Généralement K_3 est notée $^*\beta_3$ et correspond à la formation de l'hydroxyde Zn(OH)_3^- qui est accompagnée de la libération de l'ion H^+ . Ainsi on a :

$$^*\beta_l = \beta_l (K_e)^n$$

Avec $\beta_l = \prod_{x=1}^l K_x = \frac{[\text{Me(OH)}_l]^{(n-l)+}}{[\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^l}$, et $^*\beta_l = \prod_{x=1}^l ^*K_x = \frac{[\text{Me(OH)}_l]^{(n-l)+} [\text{H}^+]^l}{[\text{Me}^{n+}]}$

3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation (K_d) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$K_{2d} = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag(NH}_3)_2^+]}$$

$$K_{3d} = \frac{1}{\beta_3} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3}{[\text{Zn(OH)}_3^-]}$$

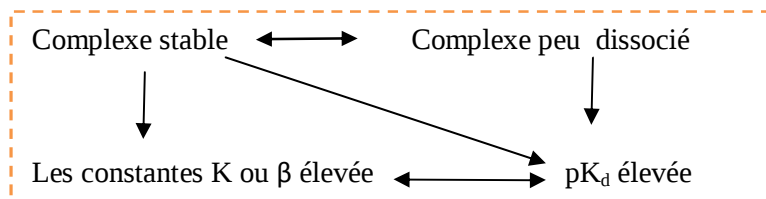
Par analogie avec les acides et les bases qui sont caractérisés par leurs pK_a ou pK_b , les complexes sont aussi caractérisés par leurs pK_d .

$$pK_{2d} = -\log K_{2d} = -\log\left(\frac{1}{K_2}\right) = \log K_2$$

d'où on a en général $\log K_n = pK_{nd}$, K_{nd} désigne la constante de dissociation

Lorsque la constante d'équilibre de complexation, K , est élevée, la constante de dissociation K_d est faible.

Le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.

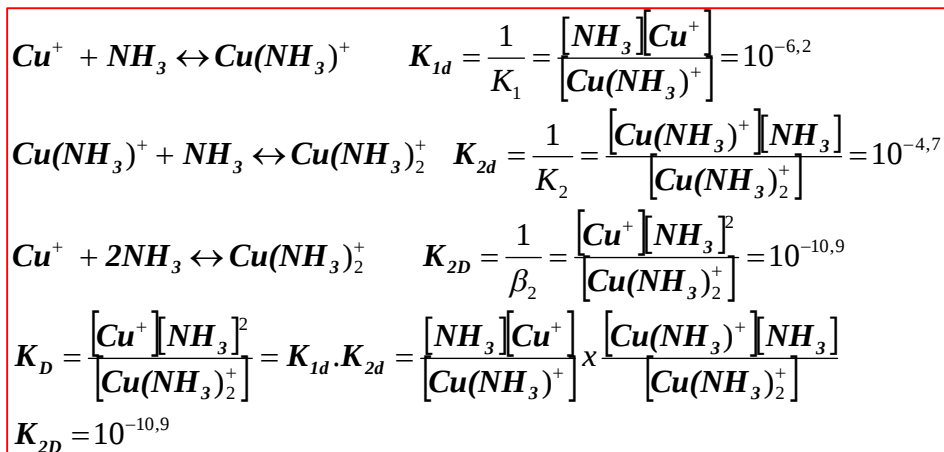


II- Complexes Successifs

1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L), M^{n+} peut former plusieurs complexes ML_n ($n > 1$) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs. Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

Exemple



Les constantes K_{1d} et K_{2d} sont dites constantes de dissociations successives ou partielles. Les constantes K_i sont des constantes de complexation successives (ou cumulatives).

La constante K_D est dite constante de dissociation globale.

Remarque

- La constante de formation (β_2) est égale à l'inverse de la constante (K_D) de dissociation globale.
- K_2 ne peut être considéré comme une constante de formation (β), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

$$\text{La constante de formation est : } \beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\text{La constante de formation conditionnelle est : } K = \frac{[ML]}{[M^*][L^*]}$$

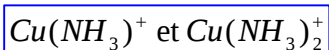
$[M^*]$: Concentration totale de M non lié à L

$[L^*]$: Concentration totale de L non lié à M

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute NH_3 à une solution de Cu^+ , on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants :



La concentration de Cu^+ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ et de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ dépend de $[\text{NH}_3]$.

$$K_{1d}(\text{Cu}(\text{NH}_3)^+) = \frac{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow$$

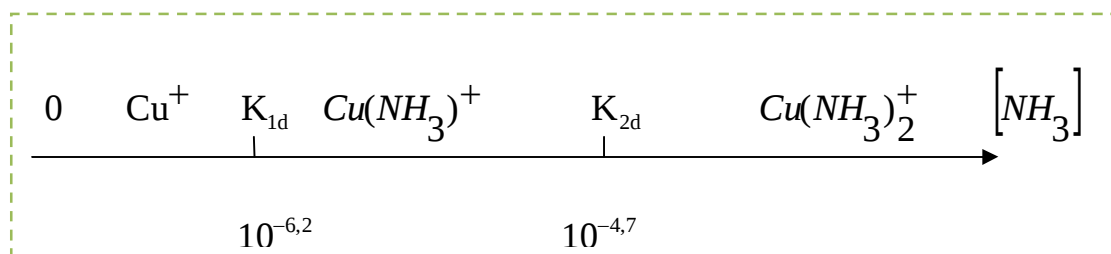
$$\frac{K_{1d}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{1d} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Cu}^+]$$

on dit que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$ prédomine

$$\frac{K_{2d}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{2d} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] > [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$$

on dit que $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:



Remarque: Le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ prédomine pour des valeurs de $[\text{NH}_3]$ élevées

IV- Prévion des réactions

1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple: Fe^{3+} en présence de I^- et Br^-

Lorsque les ligands I^- et Br^- sont présents à des concentrations identiques, Fe^{3+} réagit avec l'anion qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles:



C'est le complexe le plus stable (peu dissocié, pK_d le plus élevé) qui est formé. Il correspond à FeI^{2+} dont $\text{pK}_d(\text{FeI}^{2+}) = 2,85$.

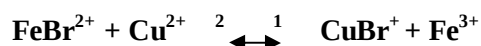
2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple: Br^- en présence de Fe^{3+} et de Cu^{2+}

$\text{pK}_d(\text{CuBr}^+) = -0,07$, $\text{pK}_d(\text{FeBr}^{2+}) = -0,15$

C'est CuBr^+ qui se forme:



La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer Fe(III) qui est initialement complexé sous forme de FeBr^{2+} , on ajoute Cu^{2+} qui est plus actif vis-à-vis de Br^- que Fe^{3+} .

%