

# EQUILIBRE DE COMPLEXATION

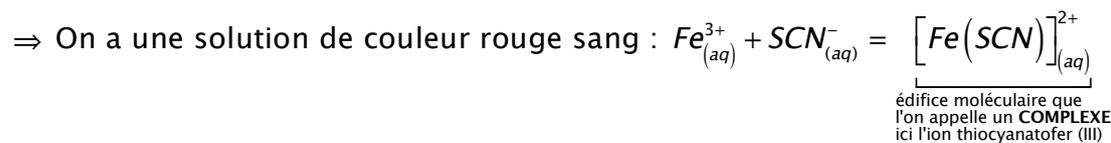
En biologie, les complexes (édifices polyatomiques) interviennent dans de nombreux processus : transport du dioxygène par l'hémoglobine du sang, synthèse de la chlorophylle. Ils sont très utilisés dans l'industrie pétrochimique et pharmaceutique.

## I - MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE

### Expérience 1:

On mélange

- Une solution aqueuse de thiocyanate de potassium  $KSCN_{(aq)}$  (on a les ions  $K^+_{(aq)}$  et  $SCN^-_{(aq)}$  en solution) sans couleur.
- Une solution aqueuse de chlorure de fer (III)  $FeCl_{3(aq)}$  (on a les ions  $Fe^{3+}_{(aq)}$  et  $Cl^-_{(aq)}$  en solution) de couleur orangé.

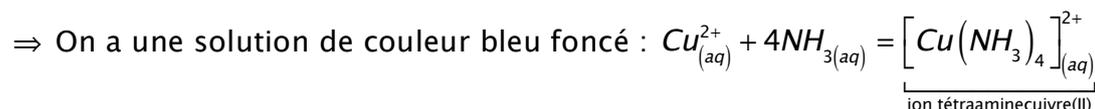


C'est le complexe qui est responsable de la couleur (les complexes ont des propriétés optiques remarquable, rôle dans les pierres précieuses).

### Expérience 2:

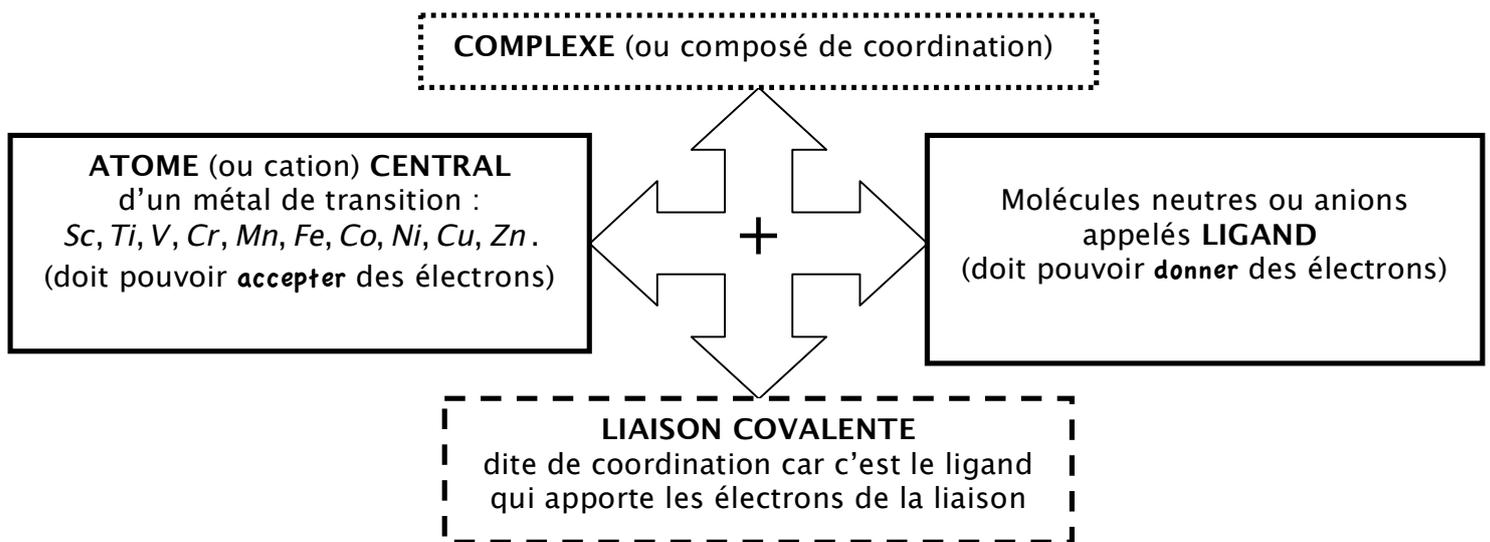
On mélange

- Une solution d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac)  $NH_{3(aq)}$  sans couleur.
- Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II)  $CuSO_{4(aq)}$  (on a les ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  et  $SO_{4(aq)}^{2-}$  en solution) bleu pâle.



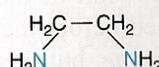
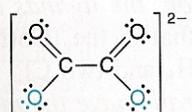
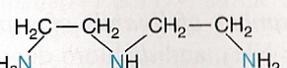
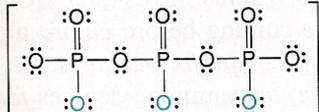
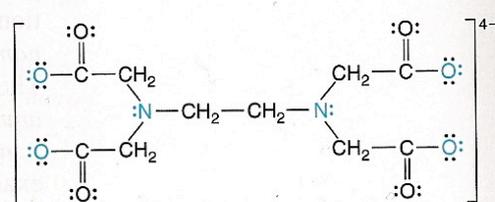
## II - LA STRUCTURE DES COMPLEXES (en bref)

### 2-1 Structure



### 2-2 Exemple de ligands

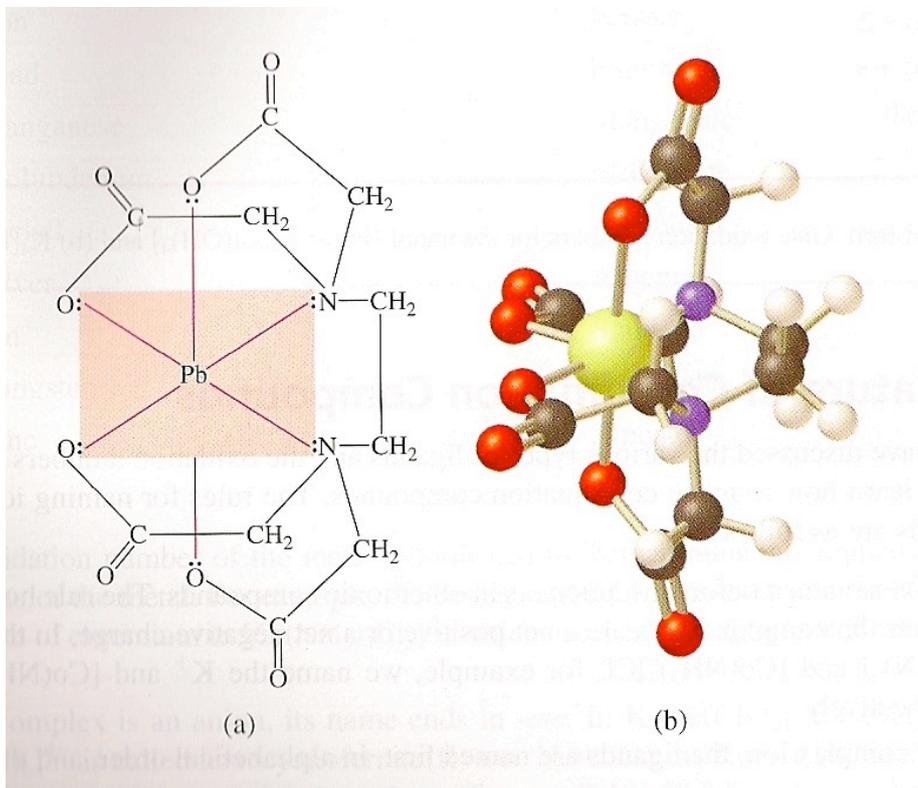
**Table 23.7 Some Common Ligands in Coordination Compounds**

Ligand Type	Examples
Monodentate	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ water $:\text{NH}_3$ ammonia $:\ddot{\text{F}}:^-$ fluoride ion $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ chloride ion $[:\text{C}\equiv\text{N}:]^-$ cyanide ion $[:\ddot{\text{S}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}:]^-$ thiocyanate ion $[:\ddot{\text{O}}-\text{H}]^-$ hydroxide ion $[:\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:]^-$ nitrite ion
Bidentate	 ethylenediamine (en)  oxalate ion
Polydentate	 diethylenetriamine  triphosphate ion  ethylenediaminetetraacetate ion ( $\text{EDTA}^{4-}$ )

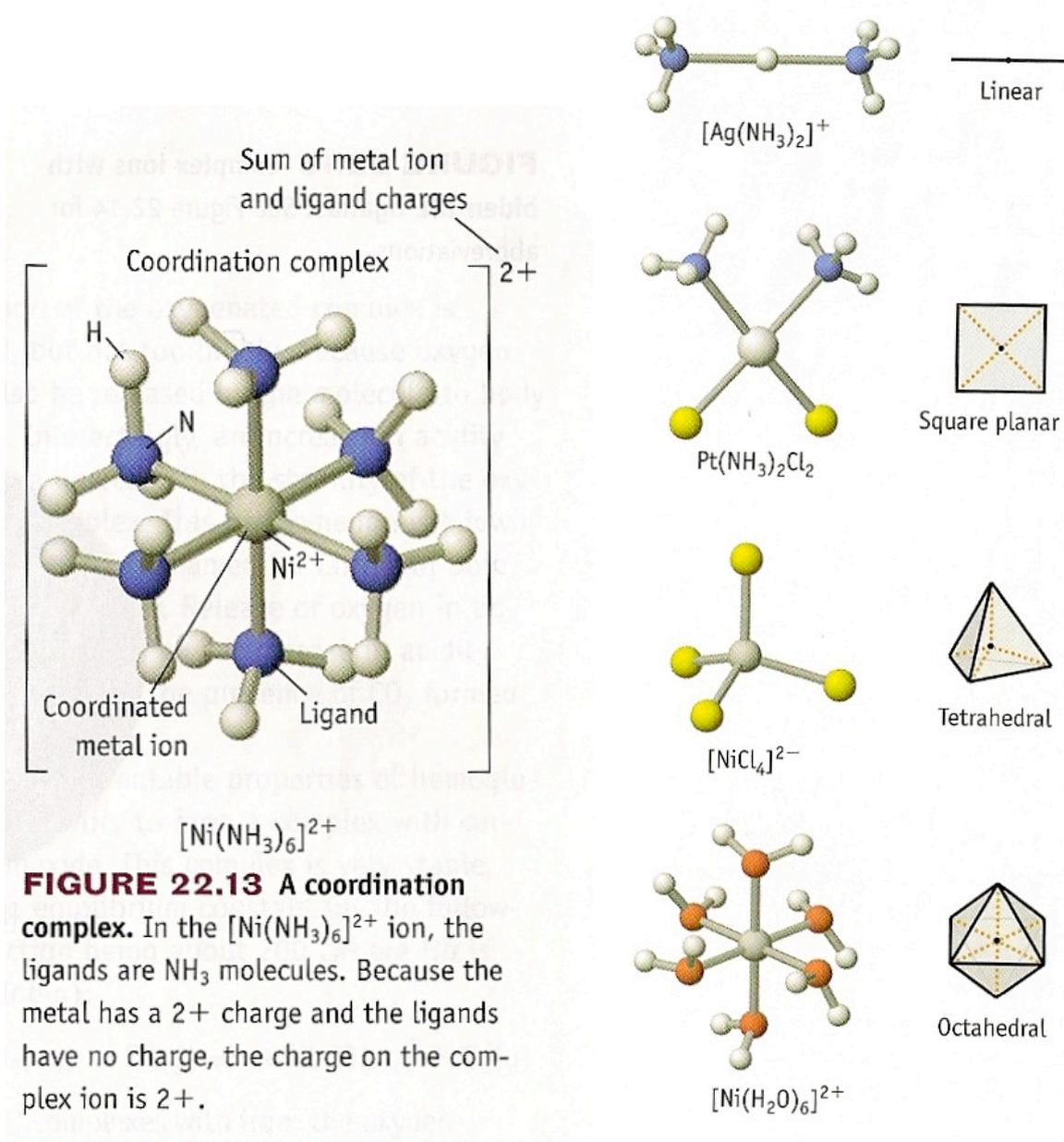
Un ligand est dit **monodentate** s'il se lie une fois avec l'atome centrale, **bidentate** s'il se lie deux fois etc...

### 2-3 Exemple de complexes et leur géométrie

On trouve de nombreux complexes en biochimie (la chimie de la vie). Par exemple dans la protéine d'hémoglobine qui transporte l'oxygène dans le sang, on trouve un complexe avec le cation central. Les figures ci-dessous donnent des exemples de complexes dont l'EDTA qui est très connu et que l'on retrouvera en TP. Suivant le nombre de ligands liés à l'atome central, le complexe peut avoir une géométrie linéaire, plan carré, tétraédrique, octaédrique etc... (voir figures ci-dessous).



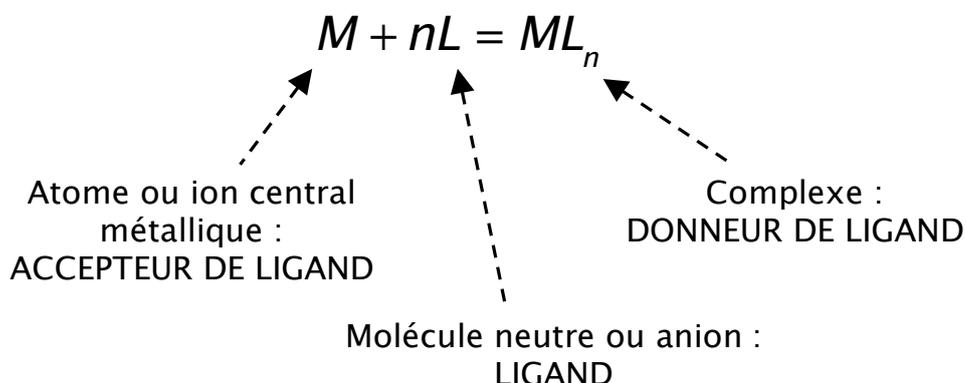
**Figure 22.4** (a) EDTA complex of lead. The complex bears a net charge of  $2^-$  because each O donor atom has one negative charge and the lead ion carries two positive charges. Only the lone pairs that participate in bonding are shown. Note the octahedral geometry about the  $Pb^{2+}$  ion. (b) Molecular model of the  $Pb^{2+}$ -EDTA complex. The light green sphere is the  $Pb^{2+}$  ion.



### III - EQUILIBRE DE COMPLEXATION, CONSTANTES ASSOCIEES

#### 3-1 Couple accepteur/donneur

On écrit de la façon suivante la réaction de formation d'un complexe de la façon suivante :



#### ANALOGIE AVEC LES AUTRES EQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE

Equilibre	D (donneur)	A (accepteur)	X (particule échangée)
Acide-base	Acide	Base	$H^+$
Exemple	$CH_3CO_2H$	$CH_3CO_2^-$	$H^+$
Oxydoréduction	Réducteur	Oxydant	$e^-$
Exemple	$Ag_{(s)}$	$Ag^+$	$e^-$
Complexation	$ML_n$	$M$	$nL$ (Ligand)
Exemple	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+}$	$4NH_3$
Précipitation	précipité	cation	Anion
Précipitation	$AgCl_{(s)}$	$Ag^+$	$Cl^-$

#### 3-2 Constante globale de formation du complexe

On a un couple accepteur/donneur ( $M / ML_n$ ) et l'équilibre associé  $M + nL = ML_n$ . La constante d'équilibre de cette équilibre est appelée **constante globale de formation du complexe** et notée  $\beta_n$  :

$$M + nL = ML_n \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \text{constante globale de formation du complexe}$$

Nous n'avons pas noté les  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les concentrations sont calculées à l'équilibre.

### 3-3 Constante globale de dissociation du complexe

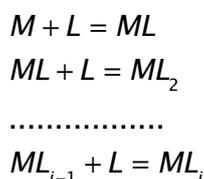
Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissociation du complexe :

$$ML_n = M + nL \quad K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta_n} = \text{constante globale de dissociation du complexe}$$

Comme pour les autres constantes d'équilibre, on travaille souvent en échelle log. On aura alors  $pK_d = -\log K_d = \log \beta_n$ . Toutes les constantes ne dépendent bien sûr que de la température.

### 3-4 Constantes de formation successives et constantes de dissociation successives

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand  $L$ . Il se forme successivement les complexes  $ML$ ,  $ML_1$  etc... :



Pour chaque étape, on définit la constante d'équilibre suivante :

$$ML_{i-1} + L = ML_i \quad K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = \text{constantes de formation successive}$$

On peut aussi définir :

$$ML_i = ML_{i-1} + L = \quad K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}][L]}{[ML_i]} = \frac{1}{K_{f_i}} = \text{constantes de dissociation successive}$$

On a les relations suivantes simples entre les différentes constantes d'équilibre introduite :

$$\begin{aligned} \beta_n &= \prod_{i=1}^n K_{f_i} & p\beta_n &= \sum_{i=1}^n pK_{f_i} \\ K_d &= \prod_{i=1}^n K_{d_i} & pK_d &= \sum_{i=1}^n pK_{d_i} \end{aligned}$$

Le tableau ci-dessous donne quelque valeur de  $\beta_n$  pour divers complexe. Il faut noter que, très souvent,  $\beta_n \gg 1$ . On dit que la réaction de formation des complexes est **quantitative**, la réaction associée est totale.

Complexe	$\beta_n$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$4,0 \times 10^{12}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{31}$
$[Fe(SCN)]^{2+}$	$1,0 \times 10^3$

#### IV - DIAGRAMME DE PREDOMINANCE EN FONCTION DE $pL = -\log[L]$

Soit une solution contenant l'atome (ou ion) central métallique. On ajout progressivement le ligand L. Il se forme successivement les complexes  $ML$ ,  $ML_2$  etc... On s'intéresse à la formation du

complexe  $ML_i$  suivant  $ML_{i-1} + L = ML_i$ . On a  $K_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}$ . On prend  $-\log$  de chaque côté, en

notant comme d'habitude  $pL = -\log[L]$ , on arrive à :

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

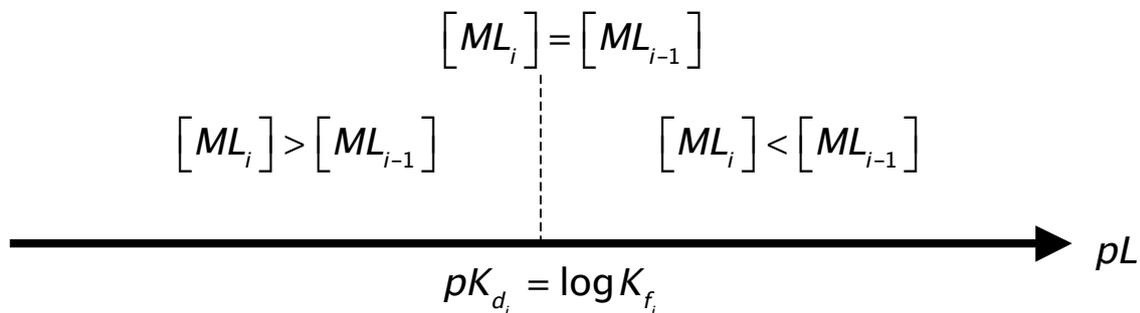
On notera l'analogie avec la relation de Henderson-Hasselbalch pour les équilibres acidobasiques. En raisonnant sur la relation précédente, on a :

$$\text{si } pL = pK_{d_i} \Rightarrow [ML_i] = [ML_{i-1}]$$

$$\text{si } pL > pK_{d_i} \Rightarrow [ML_i] < [ML_{i-1}] \quad ML_{i-1} \text{ est l'espèce prédominante}$$

$$\text{si } pL < pK_{d_i} \Rightarrow [ML_i] > [ML_{i-1}] \quad ML_i \text{ est l'espèce prédominante}$$

On représente ces résultats sur un **diagramme de prédominance**.



Dans un diagramme de prédominance, plus  $pL$  augmente, plus  $[L]$  diminue et moins l'ion métallique est complexé. Le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de  $pL$ .

---

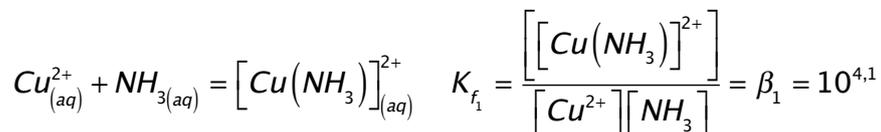
### Exemple : complexes ammoniac-cuivre (II)

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

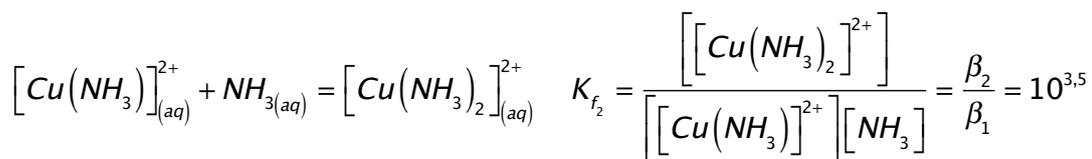
$\log \beta_1 = 4,1$ ;  $\log \beta_2 = 7,6$ ;  $\log \beta_3 = 10,5$ ;  $\log \beta_4 = 12,6$ .

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

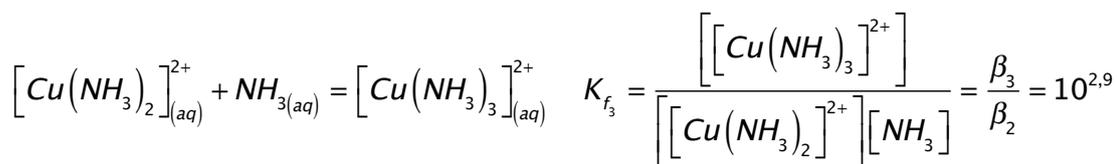
• Pour  $i = 1$



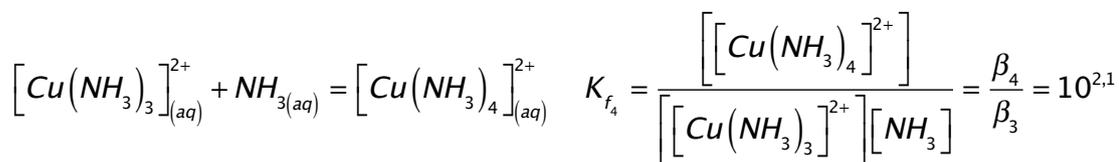
• Pour  $i = 2$



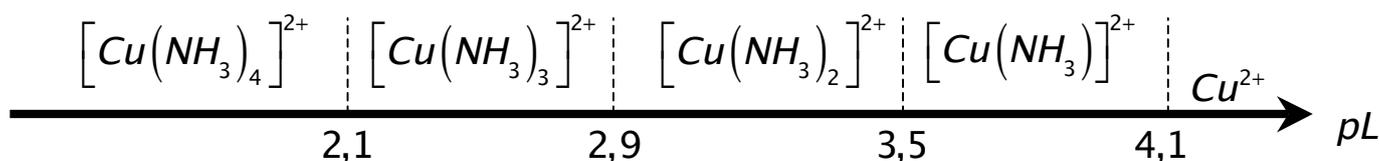
• Pour  $i = 3$



• Pour  $i = 4$

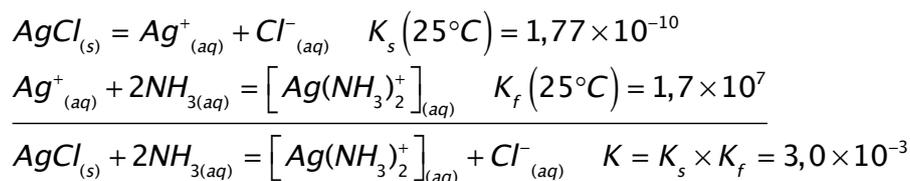


b) Diagramme de prédominance.



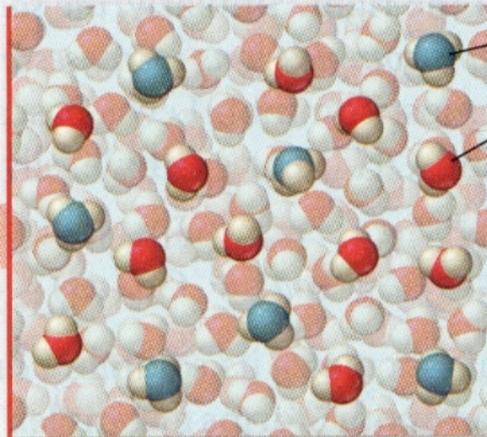
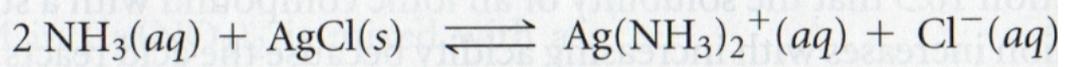
## V - L'EFFET D'UN COMPLEXE SUR LA SOLUBILITE

On considère une solution de chlorure d'argent saturé, on a l'équilibre  $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$  avec  $K_s(25^\circ C) = 1,77 \times 10^{-10}$ . On ajoute de l'ammoniac dans la solution précédente. On observe la dissolution du chlorure d'argent. L'ammoniac forme un complexe avec le cation  $Ag^+_{(aq)}$  selon  $Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} = [Ag(NH_3)_2^+]_{(aq)}$  avec  $K_f(25^\circ C) = 1,7 \times 10^7$ . La grande valeur de  $K_f$  diminue de façon importante la concentration des ions  $Ag^+_{(aq)}$  en solution et par conséquent conduit à la dissolution de  $AgCl_{(s)}$ . Les deux équations de réaction précédentes peuvent s'ajouter pour donner :



On a  $\frac{K}{K_s} = 1,7 \times 10^7$ . L'ajout d'ammoniac augmente la solubilité du chlorure d'argent de 17 millions, ainsi ce dernier qui est quasi-insoluble devient relativement soluble. La figure ci-dessous illustre ce phénomène.

# Complex Ion Formation

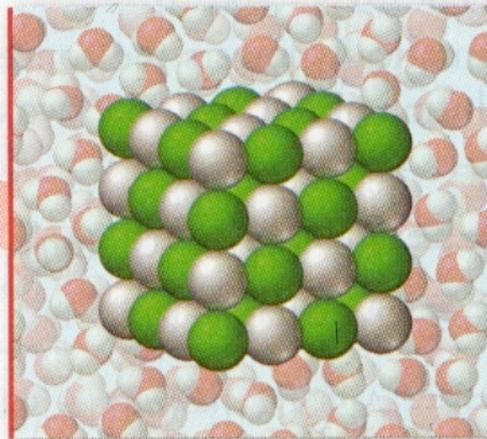


NH<sub>3</sub>

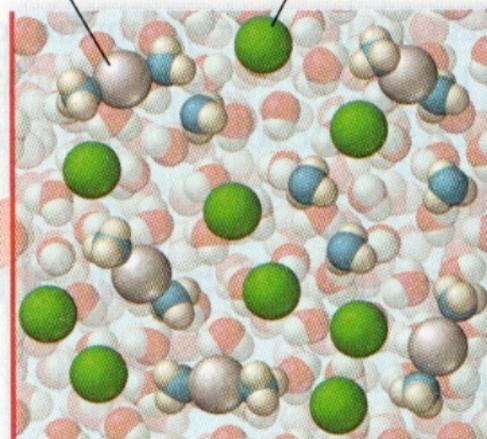
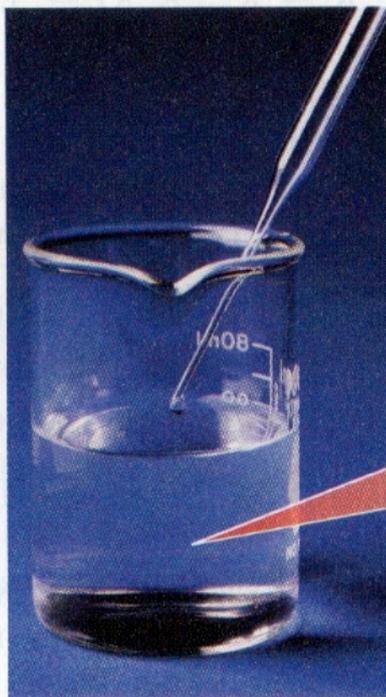
H<sub>2</sub>O

NH<sub>3</sub>(aq)

+



AgCl(s)



Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

Cl<sup>-</sup>

Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq)

+

Cl<sup>-</sup>(aq)