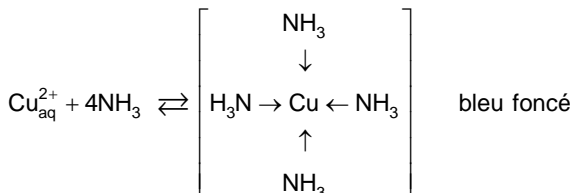
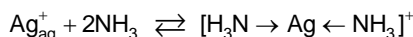


Les composés de coordination

I - Définition

Un composé de coordination résulte de l'association d'un cation métallique et d'anions (ou molécules) en nombre supérieur à celui fixé par la valence normale du cation.



- le cation est l'atome central,
- les molécules ou ions sont les *coordinats* (ou *ligands*),
- le nombre de liaisons formées par l'atome central est le *nombre de coordination*,
- l'ion complexe est en général coloré (cas des cations de transition 3d).

Composé	ion complexe	Charge	Composé type
$[Pt^{II}(NH_3)_4]Cl_2$	$[Pt^{II}(NH_3)_4]^{2+}$	+2	CaCl ₂
$[Pt^{II}(NH_3)_3]Cl$	$[Pt^{II}(NH_3)_3]^+$	+1	KCl
$[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt^{II}(NH_3)_2Cl_2]$	0	
$K[Pt^{II}(NH_3)Cl_3]$	$[Pt^{II}(NH_3)Cl_3]^-$	-1	KNO ₃
$K_2[Pt^{II}Cl_4]$	$[Pt^{II}Cl_4]^{2-}$	-2	K ₂ SO ₄

En solution aqueuse, la plupart des ions existent sous forme de complexes:

- $Co^{2+} \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{2+}$ rose
- $Al^{3+} \rightleftharpoons Al(H_2O)_6^{3+}$; $Al(OH)_4^-$ (ou AlO_2^-) dans $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ incolores
- les complexes se forment facilement pour les éléments 3d (surtout de ²⁴Cr à ³⁰Zn) et existent aussi pour les éléments post-transition comme Al, Ga, In - Sn, Pb - Bi..

Les études fondamentales sur la chimie de coordination sont dues à A. WERNER et S.M. JORGENSEN

II - Coordinats - Nomenclature.

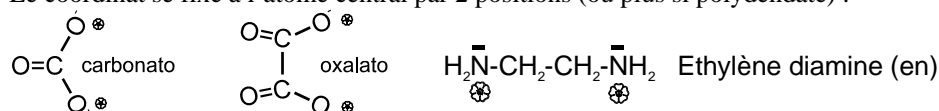
1. Monodentate.

Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central :

F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁻	CN ⁻	O ²⁻	O ₂ ²⁻
<i>fluoro</i>	<i>chloro</i>	<i>bromo</i>	<i>iodohydrido</i>		<i>cyano</i>	<i>oxo</i>	<i>peroxo</i>
OH ⁻	NH ₂ ⁻	NH ²⁻	NO ₂ ⁻	ONO ⁻	NH ₃	CO	NO
<i>hydroxo</i>	<i>amido</i>	<i>imido</i>	<i>nitronitrito</i>	<i>ammino</i>	<i>carbonyl</i>	<i>nitrosyl</i>	

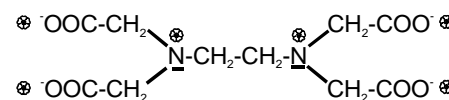
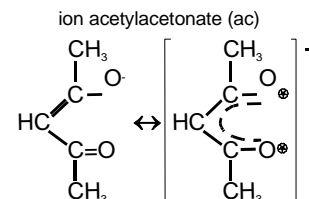
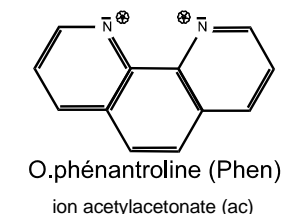
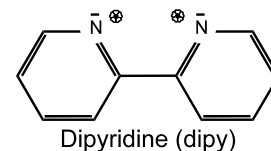
2. Bidentate, polydentate.

Le coordiant se fixe à l'atome central par 2 positions (ou plus si polydentate) :



L'ion éthylène diamine tétracétique (Y⁴⁻) est hexadentate mais il peut jouer le rôle de ligand penta (HY³⁻), tétradentate (H₂Y²⁻).

Les complexes formés avec des ligands polydentates sont appelés des chélates.

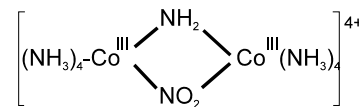


Ethylène diamine tétracétique (EDTA)

3. Nomenclature:

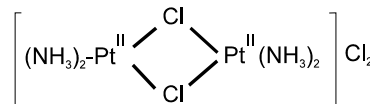
- anion:** [nom des ligands] [nom du métal] + suffixe "ate" nombre d'oxydation
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion hexacyanoferrate (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hexacyanoferrate (III) de potassium
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ion hexacyanoferrate (II) $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ hexafluoronickelate (IV) de potassium

- cation ou neutre** [nom des ligands] [nom du métal] nombre d'oxydation
 $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ ion chloropenta ammino platine (IV)
 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ chlorure de dichlorotetra aquo chrome (III)



- Lorsqu'il existe un pont entre les cations, on précise le coordinat qui constitue le pont en le faisant précéder de la lettre μ .

- \diamond cation tétra ammino cobalt (III) μ -amido μ -nitro tétra ammino cobalt (III)
- \diamond chlorure de di μ -chlorodi [ammine platine (II)]



III - Nombre de coordination.

- Les nombres de coordination les plus courants sont 2, 4 et 6. Les coordinations 3,5,7, 8 et 9 existent.
- Peu de métaux possèdent le même nombre de coordination dans tous les complexes: c'est le cas de Co^{3+} où $n=6$: dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$
- Le nombre de coordination varie avec la nature du coordinat, en particulier avec sa taille (n diminue si la taille augmente).

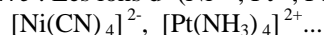
Exemples: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{NiF}_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Nombre de coordination = 2

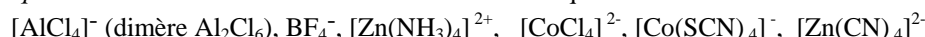
Complexe linéaire: L1-M-L2 comme $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ aussi Cu^{I} , Au^{I}

Nombre de coordination = 4 2 possibilités

Plan carré: Les ions d^8 (Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Rh^+ , Ir^+) sont favorables à ce type de coordinence.



Tétraédrique: Se rencontre surtout avec les éléments autres que les éléments de transition:



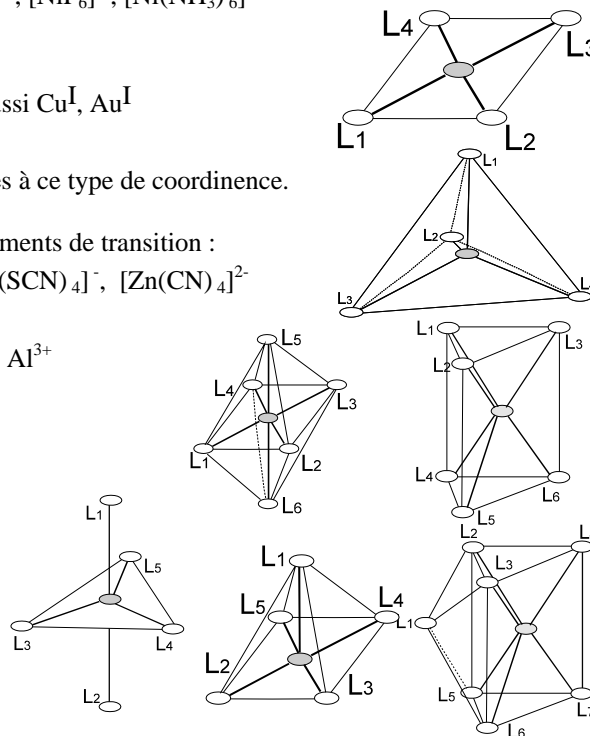
Nombre de coordination = 6 C'est le plus répandu

Octaédrique: Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Al^{3+}

Prismatique: très rare

Autres nombres de coordination

- 3 : trigonale, très rare
- 5 : bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée : $\text{Ni}(\text{CN})_5^-$
- 7 : dans l'état solide bipyramide à base pentagonale ZrF_7^{2-} , NbF_7^{2-}
- 8 : dans l'état solide cube, anti-prisme, dodécaèdre
- 9 : dans l'état solide prisme trigonal tricappé LaF_9^{6-}

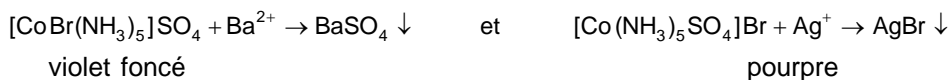


IV - Isomérisie.

1. Isomérisie d'hydratation.

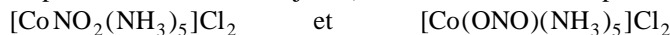
CrCl ₃ , H ₂ O existe sous 3 formes		
C1	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$	chlorure de hexa aquo chrome (III) violet
C2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}] \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$	chlorure de chloropenta aquo chrome (III) monohydraté (vert clair)
C3	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl}, 2 \text{H}_2\text{O}$	chlorure de dichlorotetra aquo chrome (III) dihydraté (vert foncé)
On peut vérifier l'existence de chaque forme en analysant les ions Cl^- libres dans la solution		
$\text{C1} + 3 \text{AgNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgCl}$		ou 4 ions $[\text{Cr}]^{3+}$, 3 Cl^-
$\text{C2} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow 2 \text{AgCl}$		ou 3 ions $[\text{Cr}]^{2+}$, 2 Cl^-
$\text{C3} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}$		ou 4 ions $[\text{Cr}]^+$, Cl^-

2. Isomérisation.

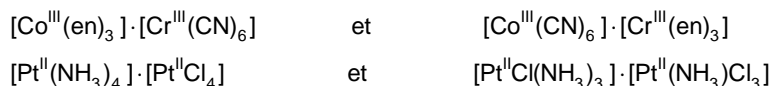


3. Isomérisation de structure.

-NO₂ : *nitro* si la fixation est par l'azote ou -ONO : *nitroso* si la fixation se fait par l'oxygène
exemple: chlorure de nitro pentammine cobalt III (jaune) et chlorure de nitroso pentammine cobalt III (rouge).



4. Isomérisation de coordination (le cation et l'anion sont complexes).

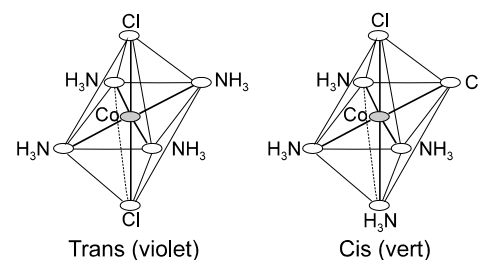
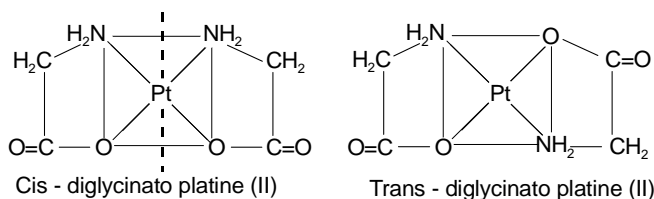
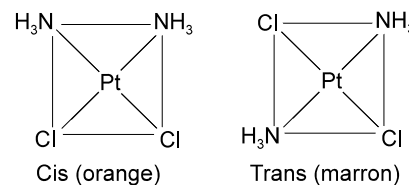


5. Isomérisation géométrique :

Elle conduit aux formes "cis" et "trans" et se rencontre dans les complexes plans carrés et octaédriques.

- Complexe plan carré: (ex : dichlorodiammine platine II)

- ◇ avec 4 ligands différents, on obtient 3 isomères (chaque ligand peut-être en position trans par rapport aux autres ligands).
- ◇ Avec un ion bidentate dissymétrique, on peut avoir l'isomérisation géométrique: comme pour le diglycinate de platine II et l'isomérisation optique pour l'isomère trans.



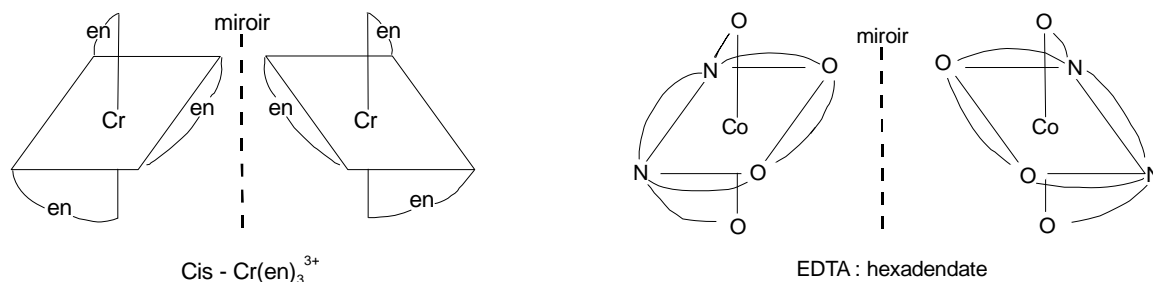
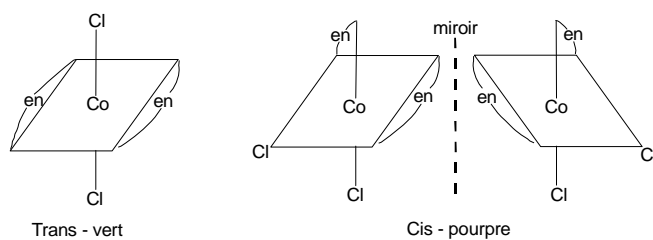
- Pour un complexe octaédrique, (ex : dichloro tetrammine cobalt III).

Avec 6 coordonnés différents, il existe en théorie 15 isomères géométriques possibles.

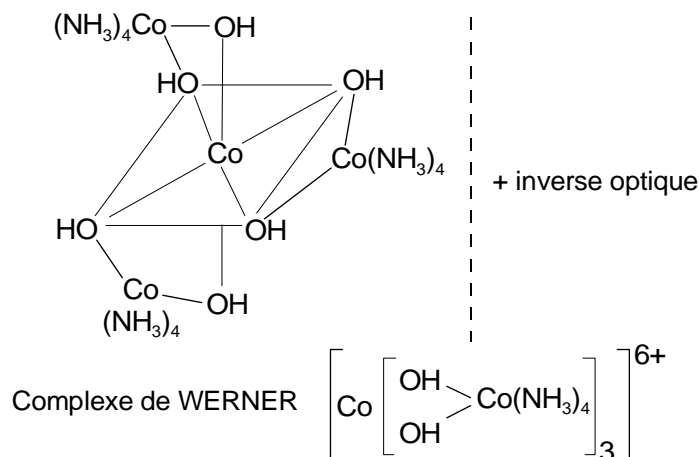
6. Isomérisation optique

Si un complexe ne possède ni centre de symétrie, ni plan de symétrie, son image dans un miroir est différente (non superposable).

- ◇ Des isomères optiques font tourner le plan de polarisation de la lumière de manière différente.



- ◇ Le complexe de WERNER (cation tri [tetrammine - μ dihydroxo cobalt III] cobalt III) est entièrement inorganique.

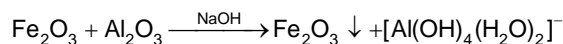


- ◇ Le mélange en proportion égale des isomères optiques est le racémique.

V - Utilisation des complexes.

- En métallurgie: précipitation d'une espèce et maintien de l'autre en solution.

Exemple de la séparation Fer/Aluminium dans le traitement des bauxites:

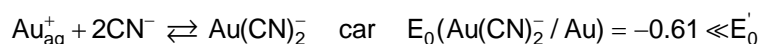
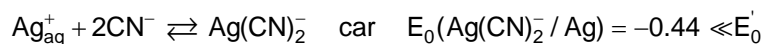


- En photographie : La couche sensible contient des halogénures d'argent (AgBr, AgCl):

◇ l'image latente résultant de l'exposition est révélée par un réducteur (hydroquinone): $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ (noircissement)

◇ l'excès d'halogénures d'argent (non exposés et non révélés) est éliminé par complexation (complexe soluble) c'est la fixation : $\text{AgBr}_s + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_{\text{aq}}^{3-} + \text{Br}_{\text{aq}}^-$

- Récupération des métaux nobles : En présence d'air ($E_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} \Rightarrow E'_0 = 0.81$ à pH = 8), les métaux nobles Ag, Au, sont oxydés et complexés par les ions cyanures :



- Pigments de coloration

Le ferrocyanure ferrique de potassium ($\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, bleu de prusse) est utilisé comme pigment.

- Bains de galvanoplastie: les métaux à déposer de manière électrochimique sont d'abord maintenus en solution concentrée sous forme de complexes : $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{4-}$

- Chimie anti-tumorale (cancer): Utilisation du complexe Cis- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (le Trans est inactif). Son activité est liée à un échange possible des ligands Cl^- (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN responsable de la reproduction cellulaire.

- Traitement de l'empoisonnement par l'ingestion de plomb - *saturnisme* - (peintures, eau): peut-être traité par utilisation du complexe Ca-EDTA (CaY^{2-}): $\text{Ca} - \text{EDTA}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Pb} - \text{EDTA}^{2+}$ (passe dans les urines). Attention: l'EDTA seul est un poison car il complexe le calcium de l'organisme.

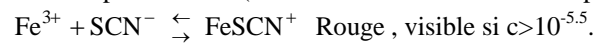
- Les composés naturels :

◇ Lhème combiné à la globine et l'eau forme un complexe octaédrique du fer (hémoglobine) qui est un constituant essentiel du sang (échanges O_2/CO_2): $\text{hemoglobine} - \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{hemoglobine} - \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. L'eau et l'oxygène peuvent être remplacés par CN^- et CO formant des complexes plus stables (rapidement mortels).

◇ La chlorophylle est un complexe du magnésium.

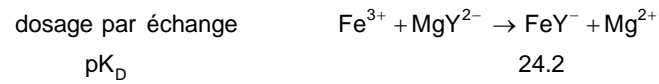
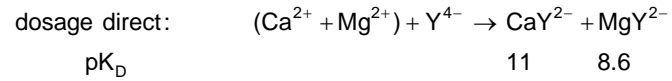
- Chimie analytique :

- ◇ formation de complexe coloré (on suit la variation de densité optique à la longueur d'onde d'absorption)



- ◇ masquage de cation: $\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion ferricyanure $\text{pK}_D = 31$, Fe^{3+} est masqué vis à vis des ions thiocyanates ($\text{pK}_D=3.1$)

- ◇ réaction de complexation : utilisation d'agents chélatants (EDTA) pour doser les cations en solution :

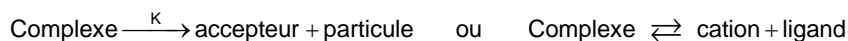


Dans chaque cas, il faut trouver un indicateur coloré pour voir la fin de réaction.

Les complexes en chimie analytique.

I - Constante de dissociation.

- Un complexe est défini comme un accepteur de particule.



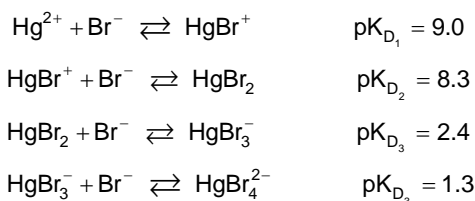
$$K_D = \frac{[\text{cation}] \cdot [\text{ligand}]}{[\text{Complexe}]} = \text{Cste de dissociation} ; \quad K_{\text{formation}} = \frac{1}{K_D}$$

$$pK_D = -\log K_D = \log K_{\text{formation}}$$

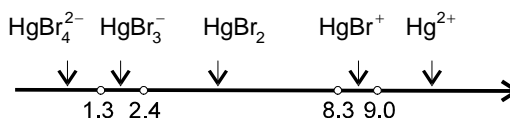
- Plus pK_D est grand plus le complexe est stable.
- Exemple : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$ $K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-31}$, Constante de dissociation globale
- Parallèle avec les acides où H^+ est le cation, A^- le ligand et K_a est équivalent au K_D .

II - Constantes de dissociation successives.

L'addition d'un agent complexant sur un cation provoque la formation d'une série de complexes caractérisés par leur constantes successives :



Domaine de prépondérance :



$$c = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgBr}_2] + [\text{HgBr}_3^-] + [\text{HgBr}_4^{2-}]$$

- ⊕ Si $p\text{Br}^- > 9.0$ Hg^{2+} est majoritaire
- ⊕ Si $p\text{Br}^- = 4.0$ HgBr_2 est majoritaire

$$c \approx [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgBr}_2] = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{Br}^-]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}}\right)$$

$$c \approx [\text{Hg}^{2+}] \cdot \left(1 + \frac{10^{-8}}{10^{-9} \cdot 10^{-8.3}}\right) = [\text{Hg}^{2+}] \cdot 10^{9.3}$$

$$\text{soit } [\text{Hg}^{2+}] = c \cdot 10^{-9.3}$$

$$\text{si } c = 10^{-2}\text{M} \quad [\text{Hg}^{2+}] = 10^{-11.3} \quad \text{négligeable devant } [\text{HgBr}_2]$$

- ⊕ Si $p\text{Br}^- = 1.0$ et $c = 10^{-2}\text{M}$ alors $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-23}$ (HgBr_4^{2-} majoritaire)

- Plus la concentration en agent complexant libre est grande, plus la concentration du cation est faible.
- Les complexes se détruisent par dilution en suivant la loi de dilution d'Ostwald:

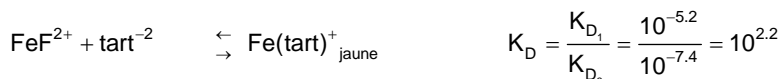
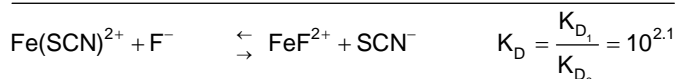
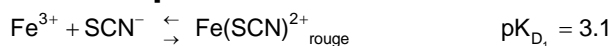
$$\left\{ \begin{array}{ccc} & \text{AX} & \rightleftharpoons \text{A} + \text{X} \\ t=0 & c & \\ t & c(1-\alpha) & c\alpha \quad c\alpha \end{array} \right\} \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_D}{c}$$

Pour les complexes précédents, on peut calculer que pour :

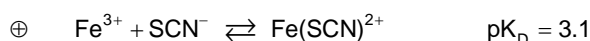
$$\diamond c = 10^{-1}, \text{ on a } 50\% \text{ de } \text{HgBr}_4^{2-}, 40\% \text{ de } \text{HgBr}_3^- \text{ et } 10\% \text{ de } \text{HgBr}_2.$$

$$\diamond c = 10^{-3}, \text{ on a } 2\% \text{ de } \text{HgBr}_4^{2-}, 74\% \text{ de } \text{HgBr}_3^- \text{ et } 24\% \text{ de } \text{HgBr}_2.$$

III - Déplacement de complexe.



- Le complexe de pK_D le plus élevé déplace les autres complexes.
- Exercice:** Dans une solution $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{M}$, on verse $[\text{SCN}^-] = 0.1 \text{M}$. Le complexe rouge ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $pK_D = 3.1$) se forme. Sachant que cette coloration est visible si $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \geq 10^{-5.5}$ combien d'ions F^- doit-on ajouter pour faire disparaître la coloration rouge ? ($pK_D(\text{FeF}^{2+}) = 5.2$)

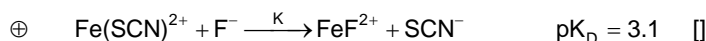


$$c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-3}$$

$$c_{\text{SCN}^-} = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-1}$$

$$\text{mais } [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \approx 10^{-3} \quad \text{d'où } [\text{SCN}^-] = 10^{-1} - 10^{-3} \approx 10^{-1}$$

$$\text{et } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_D \cdot [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{SCN}^-]} \approx \frac{10^{-3.1} \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} \approx 10^{-5.1}$$



$$K = \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} = 10^{2.1} = \frac{[\text{FeF}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] \cdot [\text{F}^-]}$$

⊕ A l'équilibre:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] + [\text{FeF}^{2+}] = 10^{-3} \quad \text{comme } [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-5.5}$$

$$\text{alors } [\text{FeF}^{2+}] \approx 10^{-3} \quad \text{et } [\text{Fe}^{3+}] \approx \varepsilon$$

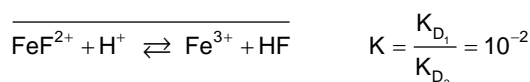
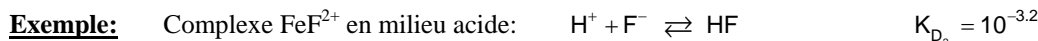
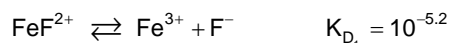
$$\text{mais } [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-1} \quad \text{donc } [\text{SCN}^-] \approx 10^{-1}$$

$$\oplus \quad \text{On reporte dans K: } [\text{F}^-]_{\text{libre}} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-1}}{10^{-5.5} \cdot 10^{2.1}} = 10^{0.6} = 0.32$$

$$[\text{F}^-]_{\text{total}} = [\text{F}^-]_{\text{libre}} + [\text{FeF}^{2+}] = 0.32 - 10^{-3} \approx 0.32$$

Il faut ajouter 0.32 moles d'ions F^-/l pour faire disparaître la couleur rouge.

IV - Influence du pH sur la complexation.



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

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

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

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

soit $[\text{F}^-] \approx \frac{K_D \cdot c_0}{[\text{Fe}^{3+}]}$ on reporte dans {1} : $[\text{Fe}^{3+}] = \left\{ K_D \cdot c_0 \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \right\}^{1/2} = f(\text{pH})$

- ◇ $\text{pH} < \text{p}K_a$ Le milieu est acide ($[\text{H}^+]/K_a \gg 1$),

alors $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0 \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$ 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 ($1 \gg [\text{H}^+]/K_a$),

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

- ◇ $\text{pH} = \text{p}K_a$ $[\text{H}^+]/K_a = 1$ et $[\text{Fe}^{3+}] \approx \sqrt{2K_D \cdot c_0}$ soit $\log[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2}(\log c_0 - \text{p}K_D + 0.301) = \text{Cste}$ décalée de 0.301 de la valeur précédente.

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

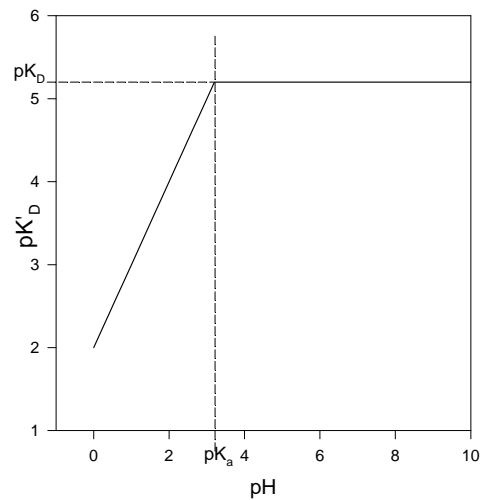
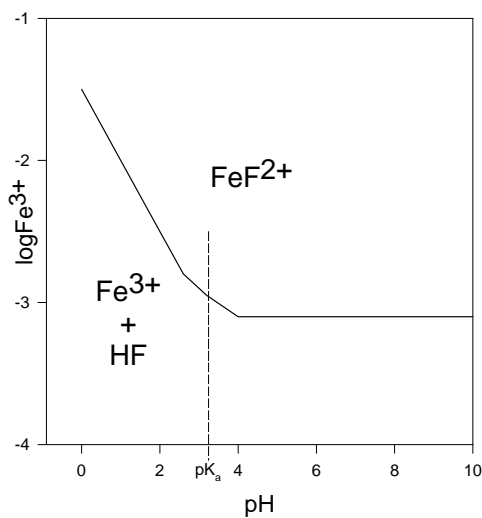
Soit c_F , la concentration en fluor sous ses formes non complexées (excepté FeF^{2+}) :

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

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

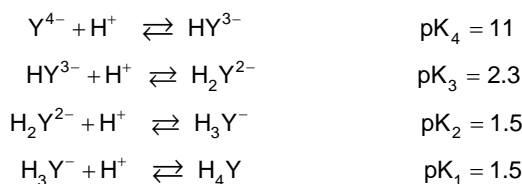
On trace alors $\text{p}K'_D = f(\text{pH})$:

- ◇ $\text{pH} > \text{p}K_a$ $1 \gg \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ alors $\text{p}K'_D \approx \text{p}K_D$
- ◇ $\text{pH} < \text{p}K_a$ $1 \ll \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ alors $\text{p}K'_D = \text{pH} + \text{p}K_D - \text{p}K_a$ et $\text{p}K'_D = \text{pH} + 2$

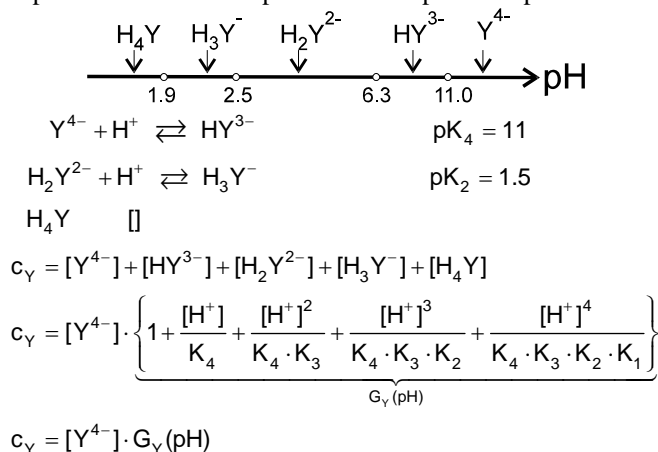


- Constante conditionnelle de l'EDTA (Y^{4-}).

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 $pH > 11$.



- * On considère le cas de 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 :

◇ $pH > 11$ Y^{4-} prédomine : $1 \gg \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$ alors $G_Y(pH) \approx 1$ et $pK'_D = pK_D$

◇ $6.5 < pH < 11$: HY^{3-} prédomine, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]}{K_4}$ et $K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]}{K_4}$ d'où $pK'_D = pK_D + pH - pK_4 = 14.1 + pH$

◇ $2.5 < pH < 6.3$: H_2Y^{2-} prédomine, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3}$ et $K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^2}{K_4 \cdot K_3}$ d'où $pK'_D = pK_D + 2pH - pK_4 - pK_3 = 7.8 + 2pH$

◇ $1.9 < pH < 2.5$: H_3Y^- prédomine et $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2}$ et $K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2}$ d'où $pK'_D = pK_D + 3pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 = 5.3 + 3pH$

◇ $pH < 1.9$: H_4Y prédomine, $G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$ et $K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$ d'où $pK'_D = pK_D + 4pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 - pK_1 = 3.1 + 4pH$

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

Pour Ca^{2+} à $pH=2.5$ $pK'_D=-1.6$ (CaY^{2-} , $pK_D=10.7$)

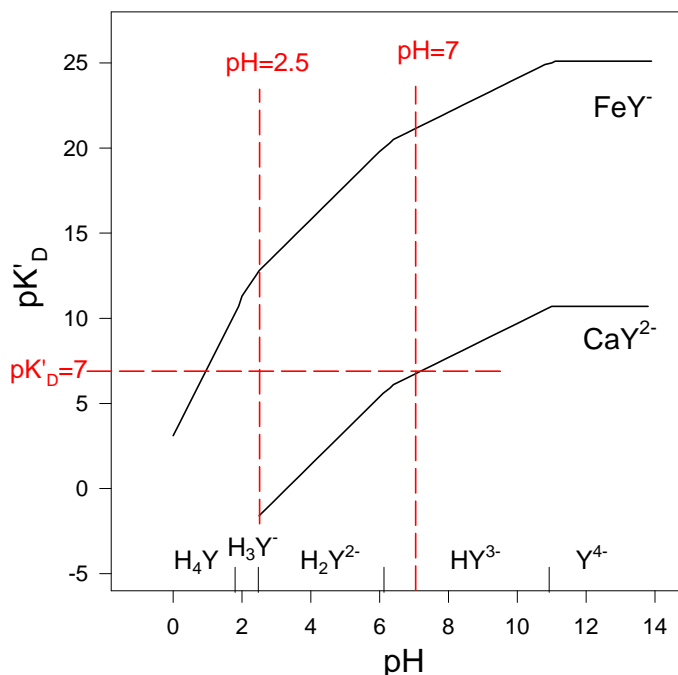
Pour Fe^{3+} à $pH=2.5$ $pK'_D=12.8$

A $pH=2.5$, le fer est donc encore très complexé alors que le calcium ne l'est plus du tout. On peut donc doser le mélange Fer/Calcium à $pH=2$, seul Fe^{3+} est dosé.

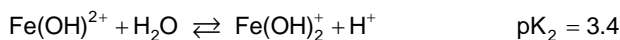
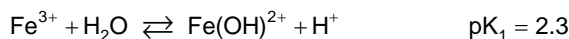
Pour avoir un dosage quantitatif, il faut avoir $pK'_D > 7$.

$$K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = 10^{-37}, \text{ si } c = 0.1\text{M} \quad \downarrow \text{ à pH} = 2$$

$$K_{s(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 10^{-5}, \text{ si } c = 0.1\text{M} \quad \downarrow \text{ à pH} = 12$$



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

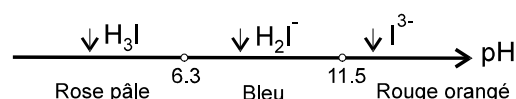


$$\text{donc } c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \underbrace{\left\{ 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\}}_{f_{\text{Fe}}(\text{pH})}$$

$$\text{soit } c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot f(\text{pH}) \quad \text{donc } K'_D = K_D \cdot f_{\text{Fe}}(\text{pH}) \cdot G_Y(\text{pH})$$

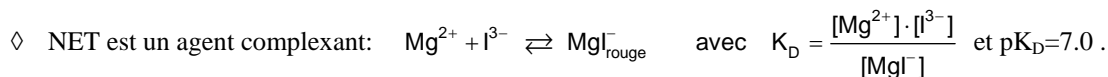
V - Indicateurs de complexation.

Un indicateur de complexation est à la fois un indicateur de pH et de concentration.



• Exemple: Dosage de Mg^{2+} par Y^{4-} (pour MgY^{2-} $\text{p}K_D=8.6$) avec le Noir Eriochrome T (N.E.T.) comme indicateur.

◇ NET est un acide faible H_2I^- , c'est un indicateur d'acidité:



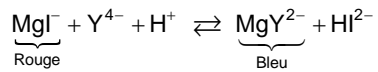
On trace le diagramme de prépondérance $\text{pMg}^{2+}=f(\text{pH})$ ou $\text{pM}=f(\text{pH})$.

* $\text{pH} > 11.5$ $[\text{MgI}^-] = [\text{I}^{3-}]$ pour $\text{pMg}^{2+} = \text{p}K_D = 7.0$

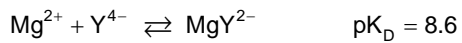
* $6.3 < \text{pH} < 11.5$ $\text{Mg}^{2+} + \text{HI}^{2-} \rightleftharpoons \text{MgI}^- + \text{H}^+$ avec $K = \frac{[\text{MgI}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HI}^{2-}]} = \frac{10^{-11.5}}{10^{-7}} = 10^{-4.5}$
 donc $[\text{MgI}^-] = [\text{HI}^{2-}]$ pour $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{H}^+] \cdot 10^{4.5}$ ou $\text{pMg}^{2+} = \text{pH} - 4.5$

* $\text{pH} < 6.3$ $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{MgI}^- + 2\text{H}^+$ avec $K = \frac{[\text{MgI}^-] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{I}^-]} = \frac{10^{-17.8}}{10^{-7}} = 10^{-10.8}$
 donc $[\text{MgI}^-] = [\text{H}_2\text{I}^-]$ pour $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{H}^+]^2 \cdot 10^{10.8}$ ou $\text{pMg}^{2+} = 2\text{pH} - 10.8$

◇ Conclusion: A $\text{pH}=10$, le virage de l'indicateur se fait du rouge au bleu et la concentration en Mg^{2+} est $10^{-5.5}$.



Dosage :



$$\text{à pH} = 10 \quad \text{p}K'_D = 8.6 - 11 + \text{pH} = 7.6$$

Il y a déplacement du complexe

($\text{p}K'_{D(\text{MgY}^{2-})} = 5.49$ à $\text{pH} = 10$).

$$K'_D = K_D \cdot f(\text{pH}) = K_D \cdot \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-11.5}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-17.8}} \right\}$$

$$\text{à pH} = 10 \quad K'_D = 32.6 K_D \quad \text{d'où} \quad \text{p}K'_D = \text{p}K_D - 1.51 = 5.49$$

Lors d'un dosage, le pH de la solution doit être tamponné et le plus basique possible pour que $\text{p}K'_D$ soit le plus élevé possible (limite de précipitation des hydroxydes).

- Lors d'un dosage complexométrique, le pH de la solution doit être :

- ◇ Le plus basique possible pour que $\text{p}K'_D$ soit le plus élevé possible (mais limitation par le pH de précipitation des hydroxydes),
- ◇ tamponné pour que l'indicateur de virage change de couleur nettement.

