

Constantes de formation des complexes

Définition :

Un complexe est une association entre un atome ou un ion central (acide de Lewis, c.a.d. accepteur de doublets) et un ou plusieurs ligands (base de Lewis c.a.d. donneur de doublets).

Pour la nomenclature des complexes, Cf. le lexique de chimie minérale.

Caractérisation :

Prenons comme exemple les trois complexes formés par l'ion oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et l'ion fer (III) :

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ oxalato fer(III) ; $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ dioxalato ferrate (III) et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ trioxalato ferrate (III).

La stabilité d'un complexe est caractérisé par une constante d'équilibre. Il y a trois points de vues différents. Illustrons les avec le complexe trioxalato ferrate(III).

On peut prendre comme référence la formation de ce complexe à partir du complexe précédent le dioxalato ferrate(III) :

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ on parle alors de **constante de formation successive**. Ici on la note K_3 . L'indice 3 signifiant que c'est le complexe à 3 oxalate. $K_3 = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] / ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] * [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-])$

On peut prendre comme référence la formation de ce complexe à partir des "constituants élémentaires" : l'ion fer (III) et le ligand :

$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ on parle alors de **constante de formation**. On la note β_3 . L'indice 3 signifiant que c'est le complexe à 3 oxalate. $\beta_3 = [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] / ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 * [\text{Fe}^{3+}])$.

On peut prendre comme référence la destruction de ce complexe en "constituants élémentaires". On écrit alors :

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ on parle alors de **constante de stabilité ou de dissociation**. On la note K_{d3} . $K_{d3} = ([\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 * [\text{Fe}^{3+}]) / [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]$

On donne les valeurs de K_3 et de β_3 à l'aide de leur log en base 10. On donne la valeur de K_{d3} via son colog : $\text{p}K_{d3}$. **Je rappelle qu'en chimie p veut dire - Log base 10 de**

Si on étudie les trois complexes, il faut disposer d'un jeu de constantes suffisant : les trois $\text{p}K_d$ ou les trois $\text{Log } \beta$ ou les trois $\text{Log } K_i$.

Relation entre ces constantes :

Remarquez que $\text{p}K_{d3} = \text{Log } \beta_3$ car $\beta_3 = 1/K_{d3}$.

Le lien entre une constante K_i et une constante β_i est plus subtil : $\beta_i = K_1 * K_2 * \dots * K_i$ ce qui donne en log :

$\text{Log } \beta_i = \text{Somme des Log de } K_i \text{ de } 1 \text{ à } i \text{ et } \text{Log } K_i = \text{Log } \beta_i - \text{Log } \beta_{i-1}$.

Il est donc primordial de bien comprendre quelle convention de constantes utilise un sujet avant de ce lancer dans les "calculs". En général, le sujet donne le bilan exact auquel une constante de se réfère afin d'éviter les ambiguïtés.

Vous remarquerez que les $\text{Log } K_i$ sont les mieux adaptées au tracé des diagrammes de prédominances en fonction de $-\text{Log}$ (concentration en ligand), alias $\text{p}(\text{Ligand})$. Sur un axe gradué en $\text{p}(\text{Ligand})$, les frontières entre les différents complexes et l'ion central sont en effet les valeurs des $\text{Log } K_i$.

Ici : $\text{Log } \beta_1 = 8$; $\text{Log } \beta_2 = 14.3$ et $\text{Log } \beta_3 = 18.5$.

Ce qui donne $\text{Log } K_1 = \text{Log } \beta_1 = 8$; $\text{Log } K_2 = \text{Log } \beta_2 - \text{Log } \beta_1 = 6.3$ et $\text{Log } K_3 = \text{Log } \beta_3 - \text{Log } \beta_2 = 4.2$.