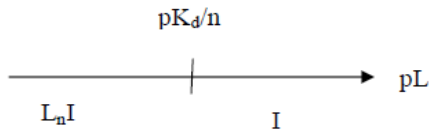


## II.4. Diagramme de prédominance des espèces

La forme logarithmique de la constante de dissociation est :

$$pL = \frac{1}{n} \left( pK_d + \log \frac{[I]}{[L_n I]} \right)$$

D'où le diagramme de prédominance des espèces (comme en acido-basique) :



Si on gradue un axe en  $pL = -\log[L]$ ;

- Pour  $pL = pK_d/n$  on a  $[I] = [L_n I]$
- $pL > pK_d/n$  on a  $[I] > [L_n I]$ ; on définit le domaine de prédominance de l'accepteur I.
- par contre, si  $pL < pK_d/n$ ,  $[L_n I] > [I]$ ; on définit la prédominance du complexe  $L_n I$ .

**Remarque:** on peut poursuivre l'analogie plus loin; un acide est d'autant plus faible que son  $pK_a$  est plus grand. Pour un complexe; un complexe est d'autant plus stable que son  $pK_d$  est plus grand; un complexe très stable, très peu dissocié c'est un complexe parfait.

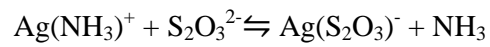
## II.5 Facteurs influençant la stabilité d'un complexe

### II.5.1 Compétition entre complexes d'un même ion central

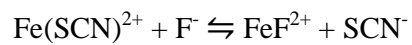
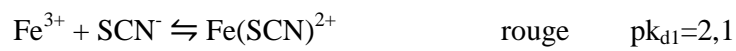
#### Exemple 1:

$Ag^+$  avec différents ligands  $S_2O_3^{2-}$  et  $NH_3$ . D'après les valeurs de  $pK_i$ ; les complexes sont de plus en plus stable dans l'ordre de  $Ag(NH_3)^+$  (3,3) ;  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$  (8,8) et  $Ag(S_2O_3)^-$  (13,5)

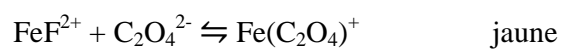
**Remarque :** ajoutons au complexe  $Ag(NH_3)^+$ , le ligand  $S_2O_3^{2-}$ ; le complexe  $Ag(S_2O_3)^-$  étant plus stable que  $Ag(NH_3)^+$ . La réaction prépondérante sera :



**Exemple 2:**



$$K_d = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{2,1}$$

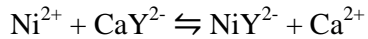


$$K_d = \frac{K_{d1}}{K_{d3}} = 10^{2,2}$$

Le complexe de  $pK_d$  le plus élevé déplace les autres complexes.

## II.5.2 Compétitions entre complexes d'un même ligand

Considérons les complexes entre l'EDTA ( $Y^{4-}$ ) et les cations métalliques ;

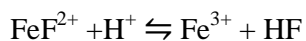


$$K = \frac{K_{dCa}}{K_{dNi}} = \frac{10^{-10,6}}{10^{-18,6}} = 10^8 \gg 1$$

Le complexe  $CaY^{2-}$  ( $pK_{dCa}=10,6$ ) est moins stable que le complexe  $NiY^{2-}$  ( $pK_{dNi}=18,6$ ); le nickel déplace donc l'EDTA du complexe  $CaY^{2-}$ .

## II.6. Influence du pH

**Exemple :** complexe  $FeF^{2+}$  en milieu acide ;



$$K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{-2}$$

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

Soit  $c_0 = [FeF^{2+}]$  la concentration de départ :

$$c_0 = [FeF^{2+}] + [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] + [FeF^{2+}]$$

$$\text{Soit } [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] = [F^-] (1 + [H^+] / K_a)$$

Si le complexe est stable ( $pK_d$  élevé) :  $[FeF^{2+}] = c_0$  d'où

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][F^-]}{[FeF^{2+}]} = \frac{[Fe^{3+}][F^-]}{c_0}$$

Soit :

$$[F^-] = \frac{K_d c_0}{[Fe^{3+}]}$$

On reporte dans 1:

$$[Fe^{3+}] = \left\{ K_d c_0 \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \right\}^{1/2} = f(pH)$$

ü  $pH < pK_a$  le milieu est acide ( $[H^+]/K_a \gg 1$ ) alors  $[Fe^{3+}] = (K_d c_0 [H^+]/K_a)^{1/2}$  soit

$$\log [Fe^{3+}] = 1/2(pK_a - pK_d + \log c_0 - pH)$$

ü  $pH > pK_a$  si le pH est assez élevé ( $1 \gg [H^+]$ ) ;  $[Fe^{3+}] = (K_d c_0)^{1/2}$  soit

$$\log [Fe^{3+}] = 1/2(\log c_0 - pK_d) = \text{cst}$$

ü  $pH = pK_a$ ;  $[H^+]/K_a = 1$  et  $[Fe^{3+}] = 2K_d c_0^{1/2}$  soit  $\log [Fe^{3+}] = (\log c_0 - pK_d + 0,301) = \text{cst}$  ; constante décalé de 0,301 de la constante précédente.