

TRANSFORMATIONS CHIMIQUES EN SOLUTION AQUEUSE : RÉACTIONS DE COMPLEXATION

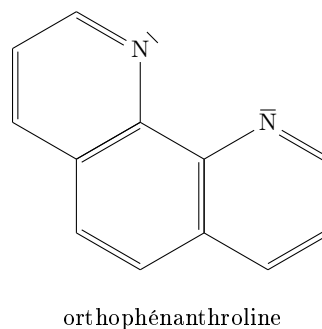
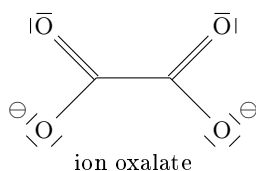
1 ÉQUILIBRES DE COMPLEXATION

1.1 Structure et nomenclature d'un complexe

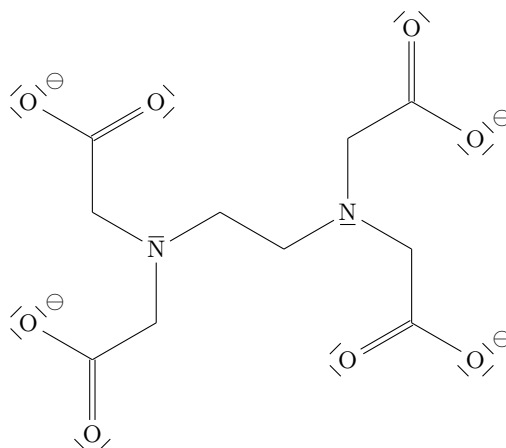
Un **complexe** est un édifice polyatomique formé d'un **centre métallique** souvent cationique autour duquel sont liés (coordinés) des anions ou molécules appelés **ligands**. Ce sont souvent des doublets électroniques non liants situés sur le ligand qui assurent la liaison métal/ligand.

Si le ligand n'est lié au métal que par un atome, le ligand est qualifié de **monodente** (ou **monodentate**). C'est le cas des molécules d'eau H_2O , d'ammoniac NH_3 ou des halogènes (F, Cl, Br, I), par exemple. Si le ligand est lié au métal par plusieurs atomes, celui-ci est qualifié de **polydente** (ou **polydentate**) ; on peut préciser le nombre d'atomes du ligand liés au métal par un préfixe :

- Un ligand **bidentate** est lié au métal par deux atomes.
- Un ligand **tridentate** est lié au métal par trois atomes.
- Un ligand **tétradentate** est lié au métal par quatre atomes.
- Un ligand **pentadentate** est lié au métal par cinq atomes.
- Un ligand **hexadentate** est lié au métal par six atomes.



Exemples de ligands bidentes : les atomes d'oxygènes négatifs et les atomes d'azotes se fixent au métal par le biais d'un doublet non liant.



Ligand hexadentate éthylènediaminetétracétate Y^{4-} : les atomes d'oxygènes négatifs et les atomes d'azotes se fixent au métal par le biais d'un doublet non liant.

Nomenclature :

- Les ligands anioniques portent une terminaison "o", tandis que les ligands moléculaires conservent le nom de la molécule.

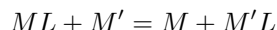
H ⁻	hydruro	CN ⁻	cyano
F ⁻	fluoro	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
Cl ⁻	chloro	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato
Br ⁻	bromo	SCN ⁻	thiocyanato
I ⁻	iodo	HO ⁻	hydroxo
H ₂ O	aqua	NO	nitrosyle
CO	carbonyle	NH ₃	ammoniac

- Le nom du complexe **neutre** ou **cationique** est obtenu en écrivant le nom du métal, précédé du nom des ligands avec leur multiplicité. S'il y a des ligands différents, ils sont indiqués par ordre alphabétique. Le nombre d'oxydation (charge du centre métallique lorsqu'il est considéré comme un cation seul) du centre métallique est indiqué en chiffres romains.
- Le nom d'un complexe **anionique** obéit aux mêmes règles mais un suffixe "ate" est ajouté au nom du centre métallique.
 - [Fe(H₂O)₆]²⁺ : hexaaquafer(II)
 - [Fe(CN)₆]³⁻ : hexacyanoferrate(III)
 - [Al(OH)₄]⁻ : tetrahydroxoaluminate(III)
 - [Fe(CO)₅] : pentacarbonylfer(0)
 - [Fe(H₂O)₅OH]⁺ : pentaquahydroxofer(II)

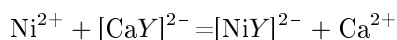
1.2 Couples donneur/accepteur

Les réactions faisant intervenir des complexes peuvent être interprétées de deux manières : soit comme un **échange de métal**, soit comme un **échange de ligand**.

Considérons le complexe noté ML . M désigne le centre métallique, et L désigne un ligand. Si ML réagit avec un centre métallique M' , on peut écrire l'équation suivante :

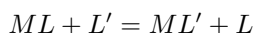


Dans ce cas il s'agit d'un échange de métal : le centre métallique est modifié au sein du complexe. On peut considérer également qu'il s'agit d'un **transfert de ligand** entre le complexe ML **donneur de ligand** et le centre métallique M' **accepteur de ligand**. Les couples donneurs/accepteurs engagés dans la réaction sont : ML/M et $M'L/M'$. **Le métal du complexe est échangé, lorsque le ligand est transféré.** C'est le cas, par exemple, dans la réaction suivante (Y^{4-} est le ligand **éthylènediaminetétracétate**) :

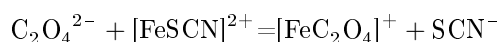


Il s'agit d'un transfert de ligand Y^{4-} du donneur $[CaY]^{2-}$ vers l'accepteur Ni^{2+} : le complexe a subi un échange de métal.

Envisageons maintenant la réaction entre le complexe ML et le ligand L' :



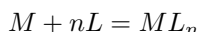
Ici le complexe subit un **échange de ligand** : le métal est transféré d'un donneur ML vers un accepteur L' . Les couples donneur/accepteurs engagés dans la réaction sont : ML/L et ML'/L' . Par exemple, l'ion Fe^{3+} peut former des complexes avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ et les ions thiocyanate SCN^{-} :



Il s'agit d'un transfert du centre métallique Fe^{3+} du donneur $[FeSCN]^{2+}$ vers l'accepteur $C_2O_4^{2-}$: le complexe a subi un échange de ligand.

1.3 Constantes d'équilibre

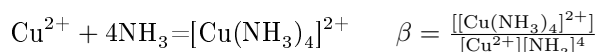
La réaction de formation d'un complexe ML_n à partir du centre métallique et de chacun des ligands isolés est appelée **réaction globale de formation** :



À cet équilibre, on associe la **constante globale de formation**, notée β :

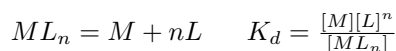
$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Exemple : La réaction de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ s'écrit :

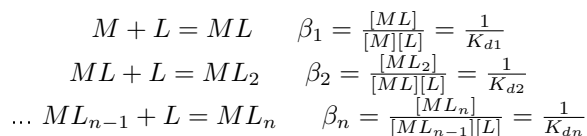


Remarques :

- De façon réciproque, la réaction de destruction d'un complexe ML_n en un centre métalliques M et les ligands isolés nL est appelée **réaction de dissociation globale**, et on lui attribue une **constante globale de dissociation** K_d :



- On définit la grandeur $\text{p}K_d = -\log(K_d) = \log(\beta)$.
- En complexation, on définit également des **équilibres successifs de formation ou de dissociation** ne faisant intervenir qu'un ligand L isolé :



- La relation entre la **constante globale de formation** et les **constantes successives de formation** est :

$$\beta = \prod_{i=1}^n \beta_i$$

soit, en passant au logarithme :

$$\log \beta = \sum_{i=1}^n \log \beta_i = \sum_{i=1}^n \text{p}K_{di}$$

De manière analogue au pH, on définit le pL d'une solution par :

$$\text{p}L = -\log(a_L)$$

Puisque l'on est en solution aqueuse suffisamment diluée, l'activité des ligands L est égale à leur concentration divisée par $c^0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut donc écrire :

$$\text{p}L = -\log([L])$$

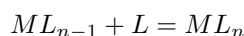
On a donc la relation suivante :

$$\text{p}L = \text{p}K_{d1} + \log \left(\frac{[M]}{[ML]} \right)$$

1.4 Diagrammes de prédominance

Un complexe ML_n peut échanger son centre métallique M ou un ligand L . Suivant la nature de l'échange, un **diagramme de prédominance** est gradué en $\text{p}M = -\log[M]$ ou en $\text{p}L = -\log[L]$.

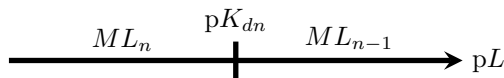
Considérons d'abord l'équilibre suivant :



On a alors la relation suivante pour pL :

$$pL = pK_{dn} + \log \left(\frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]} \right)$$

- Si $pL > pK_{dn}$, alors $[ML_{n-1}] > [ML_n]$: il s'agit du **domaine de prédominance** de ML_{n-1} .
- Si $pL < pK_{dn}$, alors $[ML_{n-1}] < [ML_n]$: il s'agit du **domaine de prédominance** de ML_n .



Remarques :

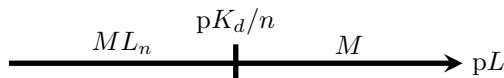
- Pour considérer une espèce prédominante par rapport à l'autre, il faut que sa concentration soit dix fois supérieure à l'autre. Comme pour les équilibres acido-basiques, on considère donc que pour avoir une prédominance il faut s'éloigner de pK_{dn} de une unité de pL :
 - Si $pL \geq pK_{dn} + 1$, ML_{n-1} prédomine.
 - Si $pL \leq pK_{dn} - 1$, ML_n prédomine.
- Si l'on considère un complexe ML_n coexistant avec un centre métallique M , on a la relation :

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

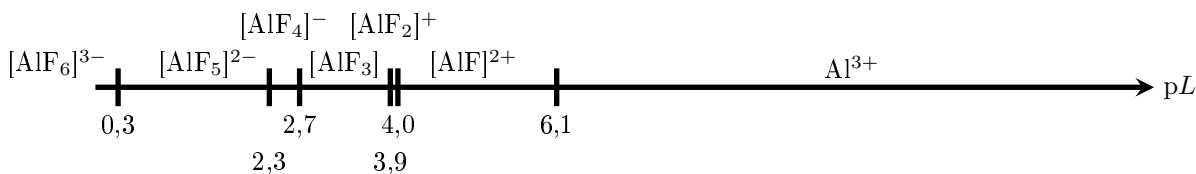
Or $\log([L]^n) = n \log([L])$, et $pK_d = \log \beta$, donc

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

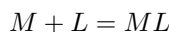
Le diagramme de prédominance a donc pour frontière $\frac{1}{n} pK_d$:



Exemple : Diagramme de prédominance de l'ion Al^{3+} en présence d'ions fluorure F^- . Il se forme les complexes $[AlF]^{2+}$, $[AlF_2]^+$, $[AlF_3]$, $[AlF_4]^-$, $[AlF_5]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$. Les pK_{di} successifs de formation sont $pK_{d1} = 6,1$; $pK_{d2} = 4,0$; $pK_{d3} = 3,9$; $pK_{d4} = 2,7$; $pK_{d5} = 2,3$; $pK_{d6} = 0,3$.



Considérons maintenant l'équilibre suivant :



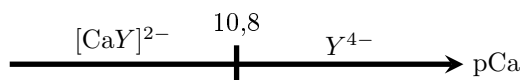
On a alors la relation suivante pour pM :

$$pM = pK_d + \log \left(\frac{[L]}{[ML]} \right)$$

- Si $pM > pK_d$, alors $[L] > [ML]$: il s'agit du **domaine de prédominance** du ligand isolé L .
- Si $pM < pK_d$, alors $[L] < [ML]$: il s'agit du **domaine de prédominance** du complexe ML .

Notons qu'ici encore, pour avoir une espèce prédominante, il faut s'écarter du pK_d d'au moins une unité de pM .

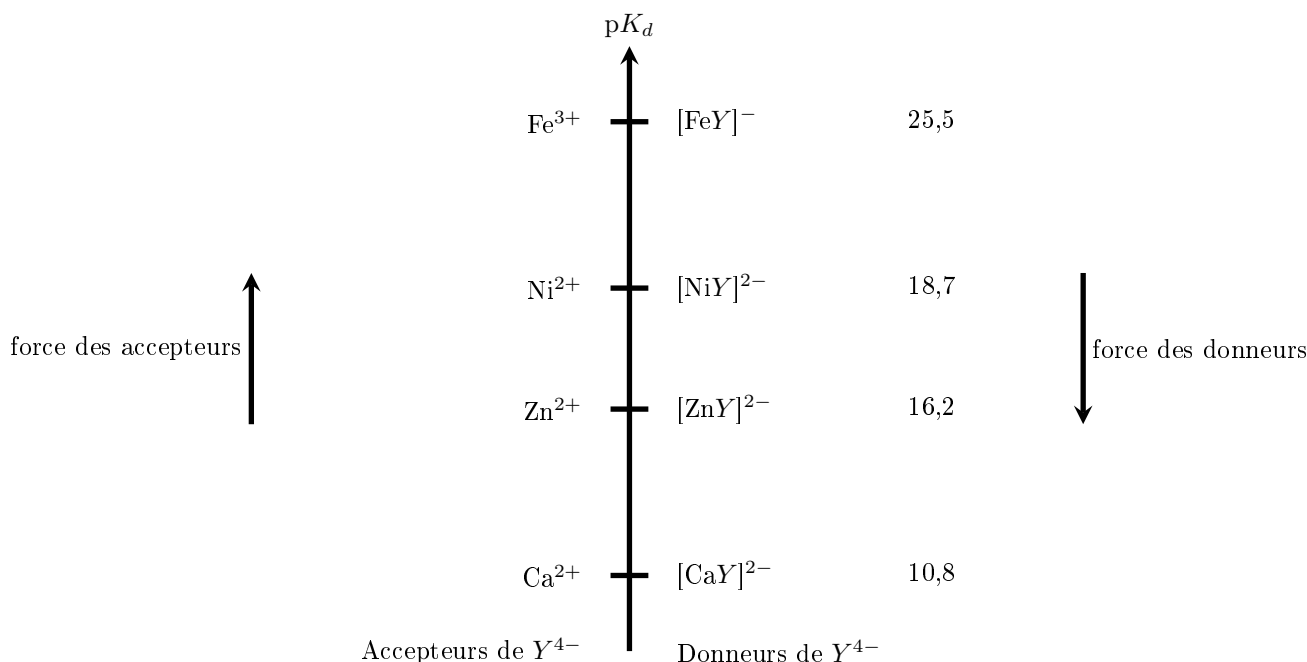
Exemple : Diagramme de prédominance de l'ion éthylènediaminetétracétate Y^{4-} en présence d'ions calcium Ca^{2+} . $[CaY]^{2-}/Y^{4-}$: $pK_d = 10,8$.



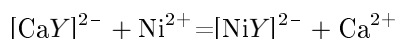
1.5 Transfert de ligand

Une réaction de transfert de ligand peut avoir lieu entre deux couples accepteur/donneur de ligands du type ML_n/ML_{n-1} . On peut prévoir quantitativement le sens de ce transfert : le transfert de ligand L a toujours lieu du donneur le plus fort (celui qui donne le plus facilement des ligands) vers l'accepteur le plus fort (celui qui accepte le plus facilement les ligands).

Considérons les couples mettant en jeu le ligand éthylènediaminetétracétate Y^{4-} ($[CaY]^{2-}/Ca^{2+}$; $[NiY]^{2-}/Ni^{2+}$; $[ZnY]^{2-}/Zn^{2+}$; $[FeY]^{-}/Fe^{3+}$). Traçons, comme nous l'avons fait pour les couples acido-basiques, une échelle de pK_d :



Ainsi, si le complexe $[CaY]^{2-}$ incolore est mis en présence d'ions Ni^{2+} , la solution prend une couleur bleue (le complexe $[NiY]^{2-}$ est bleu). En effet, on voit sur l'échelle de pK_d que le complexe calcique est un bon donneur de ligand Y^{4-} , tandis que l'ion Ni^{2+} est un bon accepteur. La réaction s'écrit :

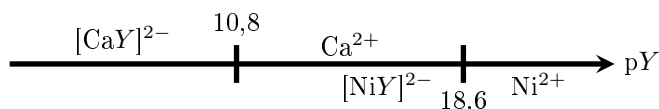


La constante d'équilibre K^0 de la réaction est :

$$K^0 = \frac{[NiY]^{2-}[Ca^{2+}]}{[CaY]^{2-}[Ni^{2+}]} = \frac{\beta([NiY]^{2-})}{\beta([CaY]^{2-})} = \frac{10^{18,6}}{10^{10,8}} = 10^{7,8} \gg 1$$

Il s'agit d'une réaction très quantitative, ce qui explique la destruction du complexe calcique et la formation du complexe de nickel, et donc l'apparition de la couleur bleue.

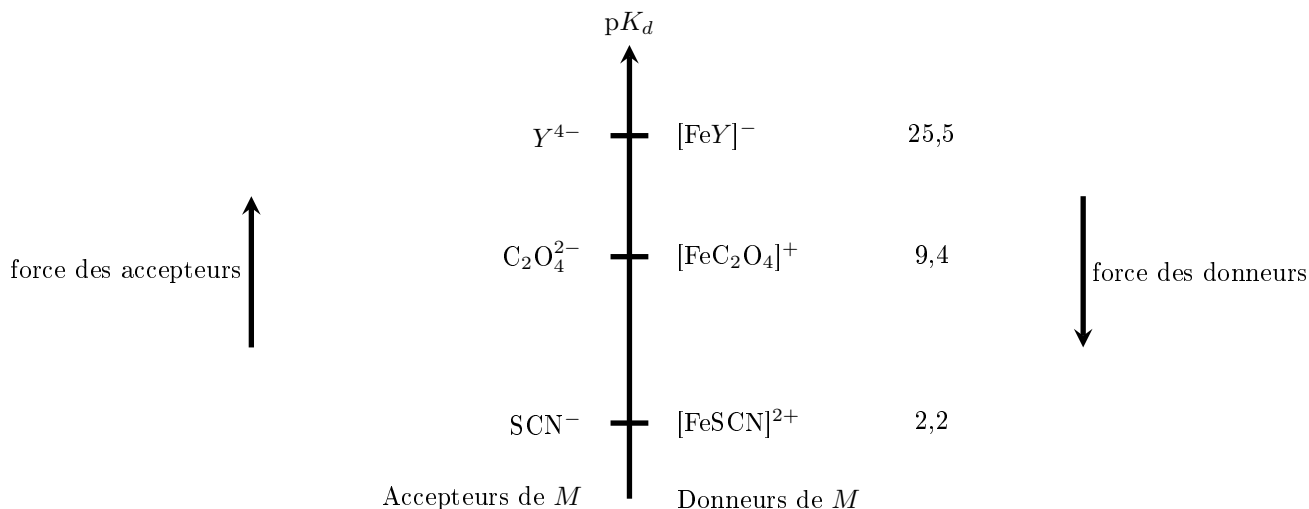
Remarque : On peut également montrer ce résultat grâce au tracé d'un diagramme de prédominance. Il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces $[CaY]^{2-}$ et Ni^{2+} . Ces deux espèces réagissent donc pour former $[NiY]^{2-}$ et Ca^{2+} pour lesquels il existe un domaine de stabilité commun.



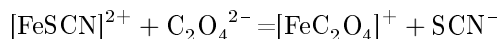
1.6 Transfert de centre métallique

Envisageons maintenant un transfert de centre métallique M entre différents ligands L . On considère donc ici des couples de types ML/L . Plus la constante de formation β du complexe est élevée, plus le ligand L est accepteur de métal M . Au contraire, plus la constante de formation β est faible, plus le complexe ML est donneur de métal M .

Considérons les couples de l'ion calcium Fe^{3+} ($[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $[\text{FeSCN}]^{2+}/\text{OH}^-$; $[\text{FeY}^-]/\text{Y}^{4-}$). Traçons une échelle de $\text{p}K_d$:



Ainsi, si le complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ rouge est mis en présence d'ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, la couleur rouge de la solution disparaît. En effet, on voit sur l'échelle de $\text{p}K_d$ que le complexe thiocyanatofer(II) est un bon donneur de métal Fe^{3+} , tandis que le ligand oxalate est un bon accepteur de Fe^{3+} . La réaction s'écrit :



La constante d'équilibre K^0 de la réaction est :

$$K^0 = \frac{[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+[\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}]^{2+}[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{\beta([\text{FeC}_2\text{O}_4]^+)}{\beta([\text{FeSCN}]^{2+})} = \frac{10^{9,4}}{10^{2,2}} = 10^{7,2} \gg 1$$

Il s'agit d'une réaction très quantitative, ce qui explique la destruction du complexe thiocyanato et la formation du complexe de oxalato, et donc la disparition de la couleur rouge.

Remarque : On peut également montrer ce résultat grâce au tracé d'un diagramme de prédominance. Il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces $[\text{FeSCN}]^{2+}$ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Ces deux espèces réagissent donc pour former $[\text{FeC}_2\text{O}_4]^+$ et SCN^- pour lesquels il existe un domaine de stabilité commun.

