

Complexes en solution

1. Généralités sur les complexes

1.1. Définition

1.2. Formule chimique d'un complexes

1.3. Nomenclature des complexes

2. Solubilité et dissociation des complexes

Complexes en solution

Généralités sur les complexes

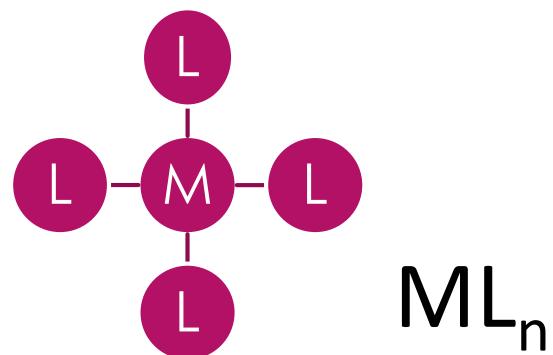
Définition

Un **complexe ML_n** (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'une **entité centrale M**, atome ou ion métallique positif, à laquelle sont liés par coordination (liaison dative) des molécules neutres ou des ions négatifs (anions) désignés par **ligands (ou coordinats) L**.

Complexes en solution

Généralités sur les complexes

Couple (Donneur/Accepteur) (Acide / Base)	Type d'équilibre Acidobasique	Particule échangée Proton H ⁺	Réaction $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
(Complexe / Element central)	Complexation	Ligand L	$ML \rightleftharpoons M + L$



Complexes en solution

Généralités sur les complexes

Formule d'un complexe

La formule chimique d'un complexe s'écrit entre crochets en respectant l'ordre suivant :

[atome central - ligand anioniques - ligands neutres] charge éventuelle

Exemples : $[\text{Cu}(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$

Complexes en solution

Généralités sur les complexes

Le complexe peut être neutre : $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$,
cationique : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+}$, ou anionique : $[\text{AlF}_6]^{3-}$.

Dans les deux derniers cas, il possède un contre-ion ; la formule du complexe comprend alors d'abord le cation, puis l'anion : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ ou $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Complexes en solution

Généralités sur les complexes

Nomenclature des complexes

- **Le ligand** : pour les molécules neutres ou cations leurs noms restent inchangés exceptés pour : H₂O (aqua), CO (carbonyl), NO (nitrosyl) et NH₃(ammine). Pour les ligands anioniques on rajoute la terminaison « o » : CN⁻ : cyano, F⁻ : fluoro, OH⁻ : hydroxo, SCN⁻ : thiocyanato....
- Les ligands anioniques sont cités avant les ligands neutres ou cationiques.
- Les ligands minéraux sont cités avant les ligands organiques.
- Les ligands de même nature apparaissent dans l'ordre alphabétique.

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H_2O	Aqua	OCN^-	Cyanato	ClO_2^-	Chlorito
O^{2-}	Oxo	SCN^-	Thiocyanato	PO_4^{3-}	Phosphato
O_2^{2-}	Peroxo	NH_2^-	Amido	H^-	Hydruro
OH^-	Hydroxo	SO_3^{2-}	Sulfito	CO_3^{2-}	Carbonato
S^{2-}	Thio	SO_4^{2-}	Sulfato	CO	Carbonyl
I^-	Iodo	NO_3^-	Nitrato	CN^-	Cyano
Br^-	Bromo	NO_2^-	Nitrito	CH_3COO^-	Acétato
Cl^-	Chloro	NO	Nitrosyl	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
F^-	Fluoro	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfato	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Etylènediamine (en)
NH_3	Ammine	ClO_3^-	Chlorato	Y^{4-}	Ethylène diamine tétra acétato (EDTA)

Complexes en solution

Généralités sur les complexes

- On a trois types de complexes :
- Complexe neutre :
préfixe multiplicatif- ligands+ élément central+ nombre d'oxydation en chiffres romains de l'atome central.



Complexes en solution

Généralités sur les complexes

- **Complexe chargé positivement :**

**ion-préfixe multiplicatif-ligands+ élément central
+ (nombres d'oxydation en chiffres romains)**



Complexes en solution

Généralités sur les complexes

- Complexe chargé négativement :

Ion - préfixe multiplicatif-ligands + élément central + suffixe «ate»
+(n.o en chiffres romains)



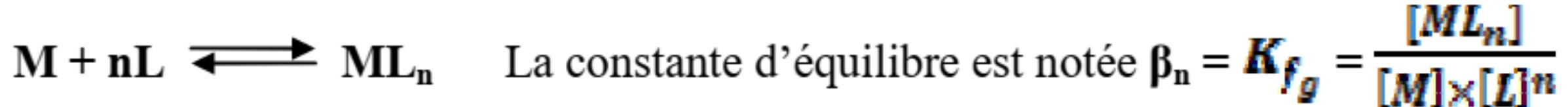
Préfixe multiplicatif : quand plusieurs ligands identiques sont liés au métal central, on utilise les préfixes devant le nom du ligand : di, tri, tétra, hexa, hepta, octa.....

Complexes en solution

Réactions de complexation et constantes d'équilibre

Constante globale de formation

Définition : La constante globale de formation du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction formant ML_n à partir de l'atome central M et de n ligands L . On « forme » donc « globalement » le complexe ML_n .



Complexes en solution

Stabilité et dissociation des complexes

Constante de stabilité (formation ou de complexation):

en solution aqueuse, la réaction de complexation est une réaction d'échange de ligands entre le donneur L et l'accepteur M.



Complexes en solution

Stabilité et dissociation des complexes

Constante de dissociation :



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

On note que

$$K_d = \frac{1}{K_f}$$



Complexes en solution

Réactions de complexation et constantes d'équilibre

Constante globale de formation

Remarque : Comme les deux équilibres précédents correspondent à deux équilibres inverses l'un de l'autre, on a une relation immédiate entre $K_{fg} = \beta_n$ et K_{dg} :

$$K_D = \frac{1}{\beta_n}$$

avec :

$$K_D = \frac{[M] \times [L]^n}{[ML_n]} = 10^{-pK_D}$$

et

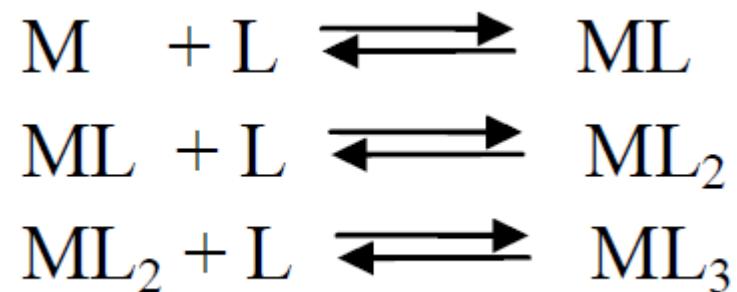
$$pK_D = -\log K_D = \log \beta_n$$

Propriété : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante globale de formation est élevée (ou que sa constante de dissociation globale est faible). En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $\beta_n > 10^4$.

Complexes en solution

Constantes successives de formation

On considère les réactions suivantes où on fixe successivement les ligands :



Définition : Les constantes des équilibre successifs, notées K_{f_i} , sont appelées constantes successive de formation.

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times \dots \times K_{f_i} \times \dots \times K_{f_n}$$

$$\beta_n = \prod_i^n K_{f_i}$$

Complexes en solution

Constantes successives de formation

Définition : Les constantes des équilibre successifs, notées K_{f_i} , sont appelées constantes successive de formation.

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times \dots \times K_{f_i} \times \dots \times K_{f_n}$$

Constantes globale
de formation β_n

$$\beta_n = \prod_i^n K_{f_i}$$

Complexes en solution

Réactions de complexation et constantes d'équilibre

Constante successives de dissociation

Définition : La réaction de dissociation du complexe ML_i est la réaction inverse de sa réaction de formation ($ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$) :

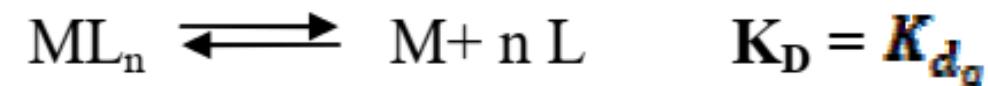
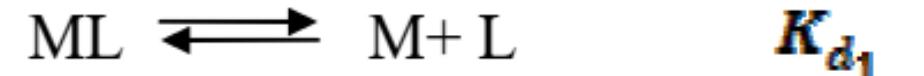
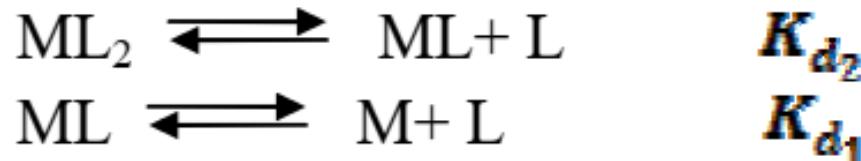
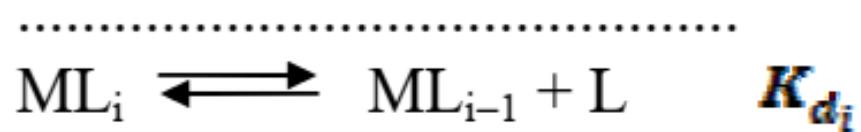
$$K_{d_n} = \frac{[ML_{n-1}] \times [L]}{[ML_n]} = \frac{1}{K_{f_n}}$$

Les constantes d'équilibre, notée K_{d_i} , sont les constantes successives de dissociation.

Complexes en solution

Réactions de complexation et constantes d'équilibre

Constante successives de dissociation



Puisque la réaction globale de dissociation est égale à la somme des réactions de dissociations successives, on a évidemment :

$$K_D = K_{d_g} = K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i} \times \dots \times K_{d_n}$$

Soit :

$$K_{d_g} = K_D = \prod_{i=1}^n K_{d_i}$$

Complexes en solution

Réactions de complexation et constantes d'équilibre

Relation entre β_n et les K_{f_1} et K_{d_i} :

En pratique : Dans les exercices, on donne souvent les β_n ou les $K_{d_i} = 10^{-pK_{d_i}}$.

Il faut savoir donner directement les relations entre toutes ces constantes d'équilibre.

$$\beta_1 = K_{f_1} = \frac{1}{K_{d_1}} ; \beta_2 = K_{f_1} \times K_{f_2} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2}} ; \beta_i = K_{f_1} \times K_{f_2} \times \dots \times K_{f_i} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i}}$$

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times \dots \times K_{f_n} \times \dots \times K_{f_n} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2} \times \dots \times K_{d_i} \times \dots \times K_{d_n}}$$

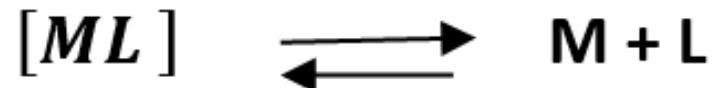
$$\text{On peut trouver aussi: } \beta_n = \beta_{n-1} \times K_{f_n} = \frac{\beta_{n-1}}{K_{d_n}} \Rightarrow pK_{d_n} = \log \beta_n - \log \beta_{n-1}$$

$$\text{Log } \beta_1 = pK_{d_1} ; \text{ Log } \beta_2 = pK_{d_1} + pK_{d_2} ; \text{ Log } \beta_3 = pK_{d_1} + pK_{d_2} + pK_{d_3} ; \dots$$

Complexes en solution

Stabilité et dissociation des complexes

Domaine de prédominance



$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \Rightarrow pK_d = -\log [L] - \log \frac{[M]}{[ML]}$$

$$\Rightarrow pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

Si $[M] > [ML] \Rightarrow pL > pK_d$: M est prédominant

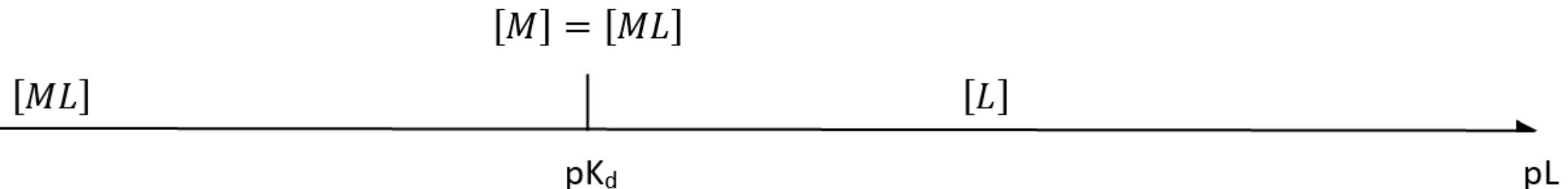
Si $[M] = [ML] \Rightarrow pL = pK_d$: $[M] = [ML]$

Si $[M] < [ML] \Rightarrow pL < pK_d$: ML est prédominant

Complexes en solution

Stabilité et dissociation des complexes

Domaine de prédominance



$$\Rightarrow pL = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

Si $[M] > [ML] \Rightarrow pL > pK_d$: M est prédominant
Si $[M] = [ML] \Rightarrow pL = pK_d$: $[M] = [ML]$
Si $[M] < [ML] \Rightarrow pL < pK_d$: ML est prédominant

Complexes en solution

Influence du pH sur la stabilité des complexes

Influence de la complexation sur la précipitation

Constantes successives de formation

Complexes en solution

Influence du pH sur la stabilité des complexes

Influence du pH sur la stabilité des complexes :

le pH a une influence sur la stabilité des complexes formés à partir des espèces acido-basique : $M_{(aq)}^{n+} + A_{(aq)}^- \leftrightarrow [MA]_{(aq)}^{n-1}$

L'ion A^- est une base qui provient d'un acide faible HA.

Complexes en solution

Influence du pH sur la stabilité des complexes

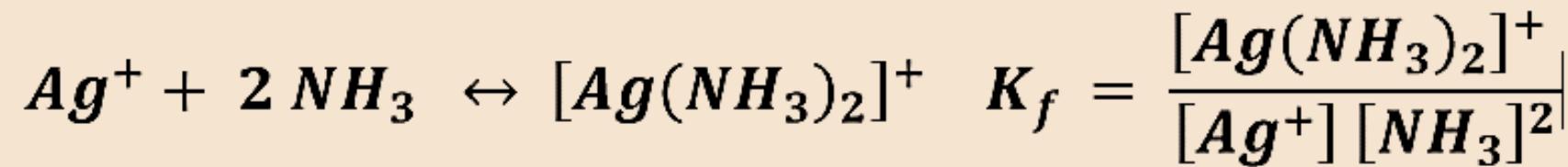
- Si $\text{pH} > pK_a + 1$ l'espèce majoritaire est A^- , on peut dire que le complexe $[MA]^{n-1}$ est plus stable lorsqu'on augmente le pH.
- Si $\text{pH} < pK_a - 1$ l'espèce majoritaire est HA . En milieu acide la concentration de A^- va diminuer car on aura la transformation de la base A^- en HA . Le complexe formé sera dissocié pour compenser la concentration de la base A^- consommée (Lechâtelier).

Complexes en solution

Influence de la complexation sur la précipitation

Influence de la complexation sur la précipitation:

Prenons à titre d'exemple, le cas du chlorure d'argent AgCl en milieu ammoniacal. Les deux équilibres suivants ont lieu en solution :



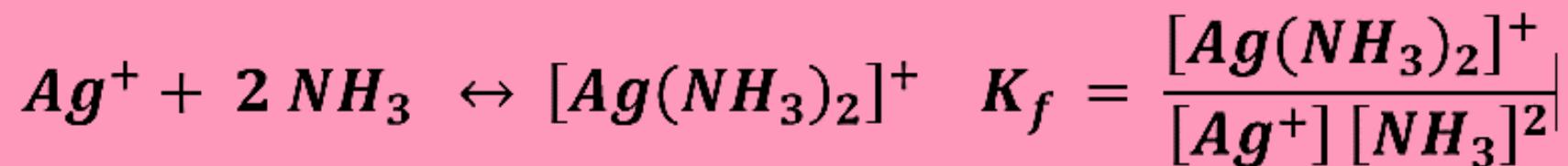
Complexes en solution

Influence de la complexation sur la précipitation

D'où la réaction globale :



$$K = K_f \times K_s$$



Complexes en solution

Influence de la complexation sur la précipitation

Ainsi, il est possible de dissoudre un précipité par formation d'ions complexes.

On peut écrire :

$$S(\text{AgCl}) = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

D'après les relations donnant K_s et K_f , on peut écrire :

$$S(\text{AgCl}) = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \left(1 + K_f [\text{NH}_3]^2 \right) = \frac{K_s}{S} \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \right) \Rightarrow S^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \right)$$

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + K_f [\text{NH}_3]^2 \right)} = \sqrt{K_s} \sqrt{\left(1 + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_d} \right)}$$

Complexes en solution

Influence de la complexation sur la précipitation

Cette expression peut être généralisée à n'importe quel halogénure d'argent en présence d'un complexant X.

$$S = \sqrt{K_s} \sqrt{\left(1 + \frac{[X]^2}{K_d}\right)} = \sqrt{K_s} \sqrt{\left(1 + K_f [X]^2\right)}$$

Cette relation montre que la solubilité d'un sel augmente avec la complexation. On peut donc dissoudre un précipité par formation d'un complexe.

Complexes en solution

Constantes successives de formation

Propriété : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante globale de formation est élevée (ou que sa constante de dissociation globale est faible). En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $\beta_n > 10^4$.