

# 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

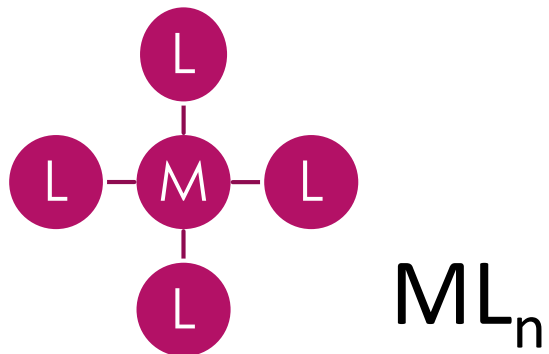
### Définition

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)	Type d'équilibre	Particule échangée	Réaction
(Acide / Base)	Acidobasique	Proton $H^+$	$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$
(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



# 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 :  $\text{H}_2\text{O}$  (aqua),  $\text{CO}$  (carbonyl),  $\text{NO}$  (nitrosyl) et  $\text{NH}_3$  (ammine). Pour les ligands anioniques on rajoute la terminaison « o » :  $\text{CN}^-$  : cyano,  $\text{F}^-$  : fluoro,  $\text{OH}^-$  : hydroxo,  $\text{SCN}^-$  : 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 <sub>2</sub> O	Aqua	OCN <sup>-</sup>	Cyanato	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Chlorito
O <sup>2-</sup>	Oxo	SCN <sup>-</sup>	Thiocyanato	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Phosphato
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Peroxo	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amido	H <sup>-</sup>	Hydruro
OH <sup>-</sup>	Hydroxo	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfito	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonato
S <sup>2-</sup>	Thio	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato	CO	Carbonyl
I <sup>-</sup>	Iodo	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato	CN <sup>-</sup>	Cyano
Br <sup>-</sup>	Bromo	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Acétato
Cl <sup>-</sup>	Chloro	NO	Nitrosyl	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalato
F <sup>-</sup>	Fluoro	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Thiosulfato	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Etylènediamine (en)
NH <sub>3</sub>	Ammine	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Chlorato	Y <sup>4-</sup>	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)



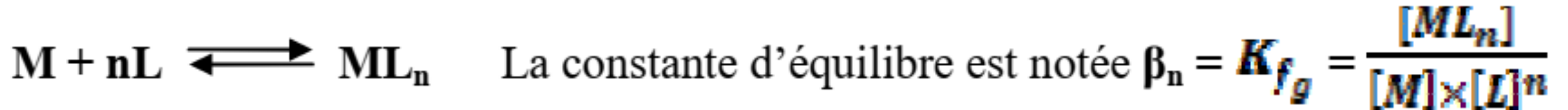
**Préfixe multiplicatif :** quand plusieurs ligands identiques sont liés au métal central, on utilise les préfixes devant le nom du ligand : di, tri, tétra, hexa, hepta, octa.....

# 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  $ML_n$ .

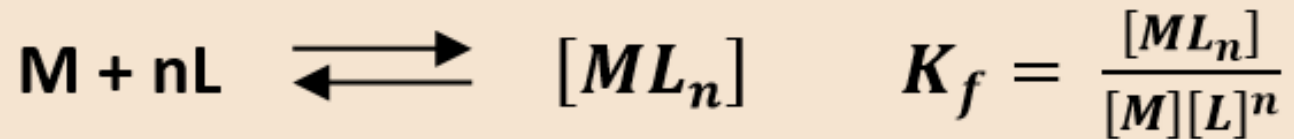


# Complexes en solution

## Stabilité et dissociation des complexes

### Constante de stabilité (formation ou de complexation):

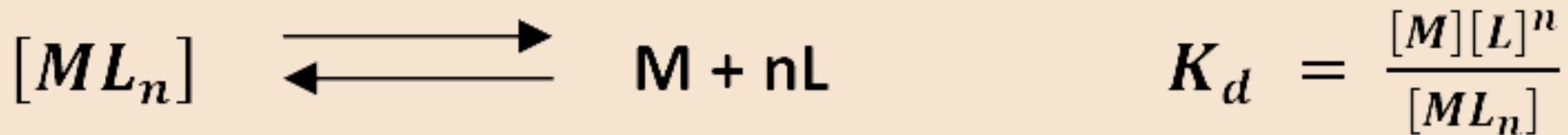
en solution aqueuse, la réaction de complexation est une réaction d'échange de ligands entre le donneur L et l'accepteur M.



# Complexes en solution

## Stabilité et dissociation des complexes

### Constante de dissociation :



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

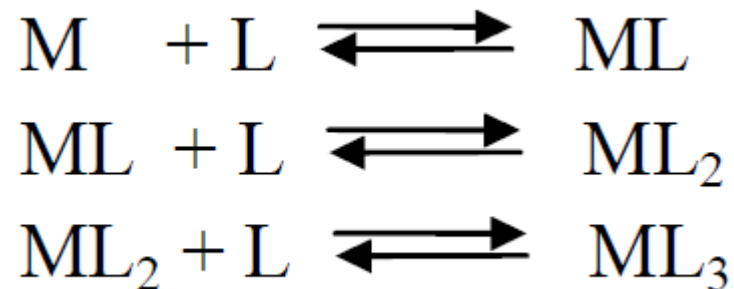
$$pK_D = -\log K_D = \log \beta_n$$

**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 :



$K_{f_1}$   
 $K_{f_2}$   
 $K_{f_3}$

**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  $\beta_n$

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

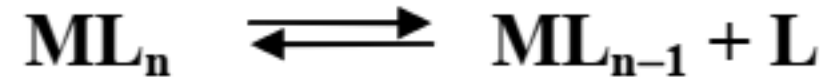


# Complexes en solution

## Réactions de complexation et constantes d'équilibre

### Constante successive de dissociation

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



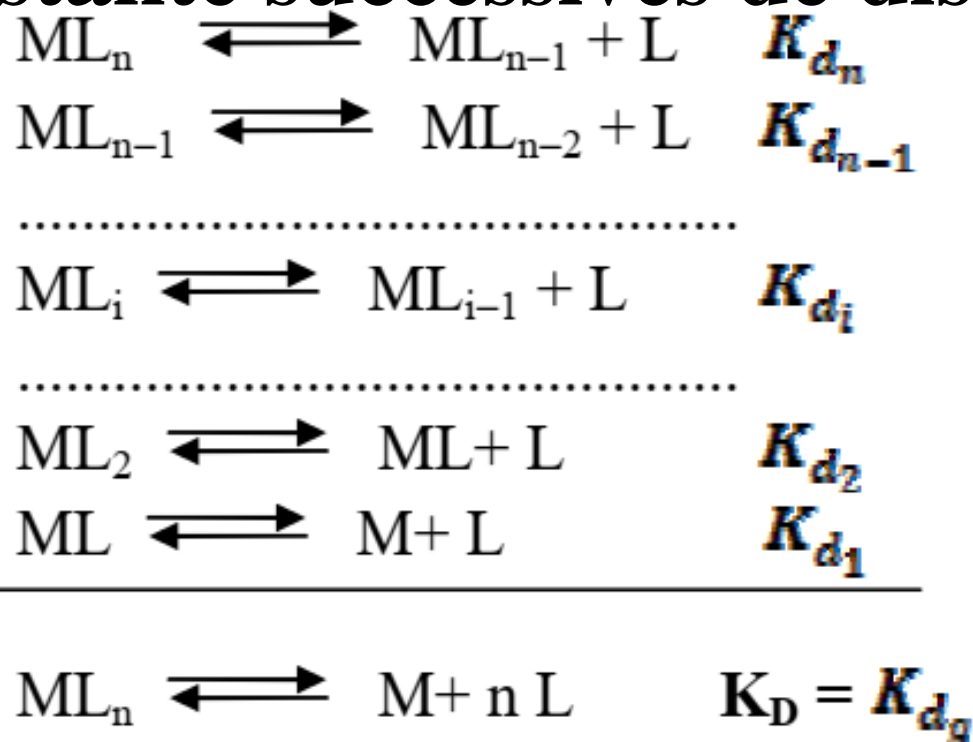
$$K_{d_n} = \frac{[ML_{n-1}] \times [L]}{[ML_n]} = \frac{1}{K_{f_n}}$$

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 $\beta_n$ et les $K_{f1}$ et $K_{di}$ :

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

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

$$\beta_1 = K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}} ; \beta_2 = K_{f1} \times K_{f2} = \frac{1}{K_{d1} \times K_{d2}} ; \beta_i = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fi} = \frac{1}{K_{d1} \times K_{d2} \times \dots \times K_{di}}$$

$$\beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fi} \times \dots \times K_{fn} = \frac{1}{K_{d1} \times K_{d2} \times \dots \times K_{di} \times \dots \times K_{dn}}$$

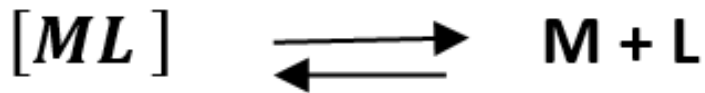
On peut trouver aussi:  $\beta_n = \beta_{n-1} \times K_{fn} = \frac{\beta_{n-1}}{K_{dn}} \Rightarrow pK_{dn} = \log \beta_n - \log \beta_{n-1}$

$\text{Log } \beta_1 = pK_{d1} ; \text{Log } \beta_2 = pK_{d1} + pK_{d2} ; \text{Log } \beta_3 = pK_{d1} + pK_{d2} + pK_{d3} ; \dots$

# 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

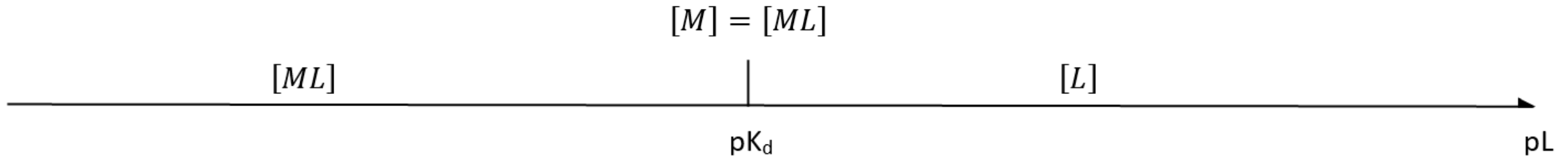
Si  $[M] = [ML] \Rightarrow pL = pK_d$  :  $[M] = [ML]$

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

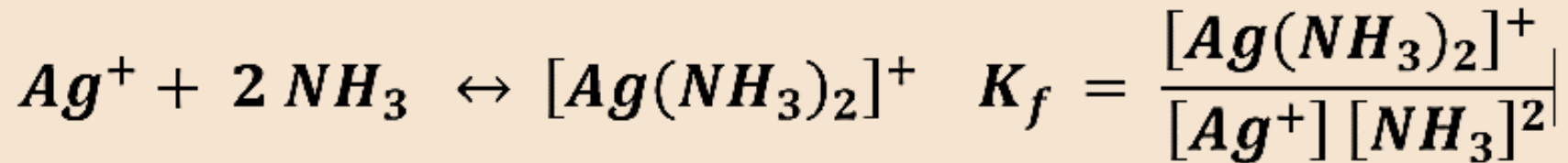
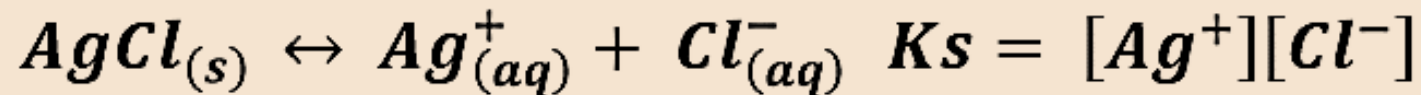


# Complexes en solution

## Influence de la complexation sur la précipitation

### Influence de la complexation sur la précipitation:

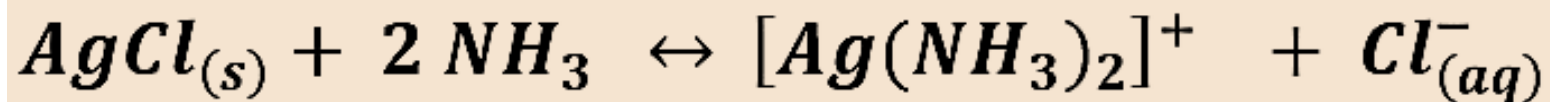
Prenons à titre d'exemple, le cas du chlorure d'argent AgCl en milieu ammoniacal. Les deux équilibres suivants ont lieu en solution :



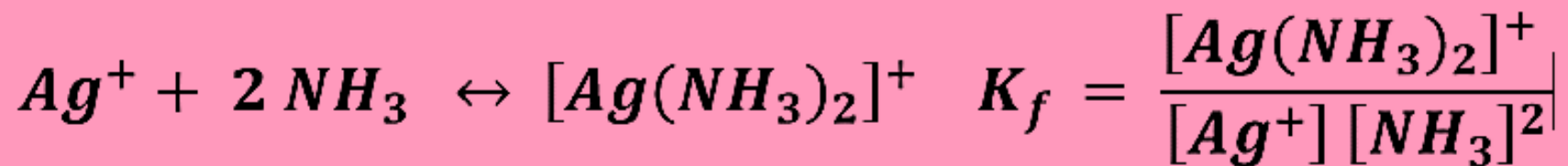
# Complexes en solution

## 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.

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

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  $\beta_n > 10^4$ .