
Réactions de complexation

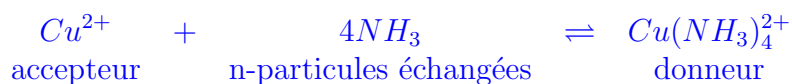
Table des matières

1	Présentation	2
1.1	Mise en évidence	2
1.2	Définition	2
1.3	Nomenclature	2
2	Equilbre global de complexation	3
2.1	Constante globale de formation	3
2.2	Constante globale de dissociation	4
3	Equilibres successifs de complexation	4
3.1	Constantes de formations ou dissociations succesives	4
3.1.1	Définition	4
3.1.2	Echelle de pK_d	5
3.1.3	Diagramme de prédominance	5
4	Réactions de complexation compétitives	7
4.1	Compétition entre deux ligand	7
4.2	Compétition entre deux ions métalliques	7
5	Influence du pH sur les équilibres de complexations	8

1 Présentation

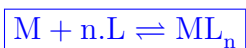
1.1 Mise en évidence

Lorsqu'on ajoute une solution de NH_3 aux ions Cu^{2+} , une coloration blue intense apparait dans le tube à essai. Cette coloration est due au formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$ selon la réaction :



1.2 Définition

Un complexe ML_n (composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'un cation où atome centrale M (ion d'un métal de transition) lié à un ensemble de molécules où d'anions appelés ligands L .



n : nombre entier

- Dans l'exemple de $Cu(NH_3)_4^{2+}$

Le cation central : Cu^{2+}

Le ligand : NH_3 avec $n = 4$

- Un complexe est un soluté où son activité est égale à sa concentration .

1.3 Nomenclature

La liaison entre le cation et le ligand est appelée liaison de coordination : le cation centrale possède des lacunes électroniques qui sont des susceptibles de recevoir les doublets électroniques des ligands .



C est dit atome coordinateur du ligand CN^-

- Les ligands sont soit des anions soit des molécules neutres possédant des doublets non liants

► Ligands anioniques

Ils comportent la terminaison O

Ligand	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	H^-
Nom	fluoro	chloro	bromo	iodo	oxo	hydro
Ligand	HO^-	S^{2-}	CN^-	SCN^-	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
Nom	hydroxo	thio	cyano	thiocyanato	sulfato	thiosulfato

► Ligands neutres

Le nom est le nom usuel de la molécule avec quelques exceptions

- exception

Ligand	H_2O	NH_3	CO
Nom	aqua	ammine (2m)	carbonyle

- **Cas usuel**

CH_3NH_2 : méthylamine

$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$: 1,2-diaminoéthane noté par (en)

- le nombre des ligands est précisé par le préfixe : **mono-di-tri-tétra-penta-hexa...**

- **Nomenclature des complexes**

- On indique le nombre et la nature des ligands dans le complexe puis l'atome où l'ion central puis un chiffre romain précisant son nombre d'oxydation .
- Si le complexe est positif ou neutre , on précise simplement le nom de l'élément

$Cu(NH_3)_4^{2+}$	tétramine cuivre (II)
$Ag(NH_3)_2^+$	diammine argent (I)
$Fe(CO)_5$	pentacarbonyle fer (0)
$Co(en)_3^{3+}$	tri(1,2-diaminoéthane) cobalt (III)
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	hexaqua fer (III)

- si le complexe est négatif on ajoute au nom de l'élément la terminaison **ate**

$Fe(CN)_6^{3-}$	hexacyano ferrate (III) (usage ferricyanure)
$Fe(CN)_6^{4-}$	hexacyano ferrate (II) (ferrocyanure)
$Pt(Cl)_6^{2-}$	hexachloro platinate (IV)

- **Remarque**

Dans le cas d'un complexe mixte , les ligands sont cités dans l'ordre alphabétique
 $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$: pentaqua hydroxo aluminium (III)

2 Equilibre global de complexation

2.1 Constante globale de formation

L'équilibre le plus général de formation globale d'un complexe s'écrit :



Il s'agit d'un couple : **donneur/accepteur** = ML_n/M

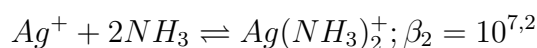
Définition : La constante de formation globale d'un complexe ML_n

$$\beta_n(T) = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

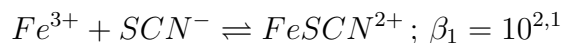
On dit aussi la constante de stabilité du complexe

- **Remarque**

- **Complexe parfait** : il s'agit d'un complexe très stable (dissociation négligeable)



- **Complexe imparfait** : il s'agit d'un complexe dont on ne peut négliger sa dissociation



2.2 Constante globale de dissociation



k_d : la constante de dissociation

$$k_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta_n}$$

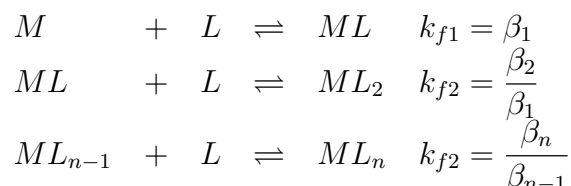
On définit $pk_d = -\log k_d$

3 Equilibres successifs de complexation

3.1 Constantes de formations ou dissociations successives

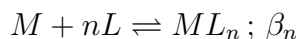
3.1.1 Définition

L'ion métallique se lie successivement à un nombre croissant de ligand L



$k_{f1}; k_{f2} \dots k_{fn}$ sont les constantes de formation ou de stabilité successives .

- **Relation entre β_n et k_{fi}**



On déduit

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n k_{fi} = \prod_{i=1}^n \frac{1}{k_{di}} = \frac{1}{k_d}$$

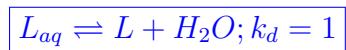
avec k_d la constante globale de dissociation

$$k_d = \prod_{i=1}^n k_{di}$$

3.1.2 Echelle de pk_d

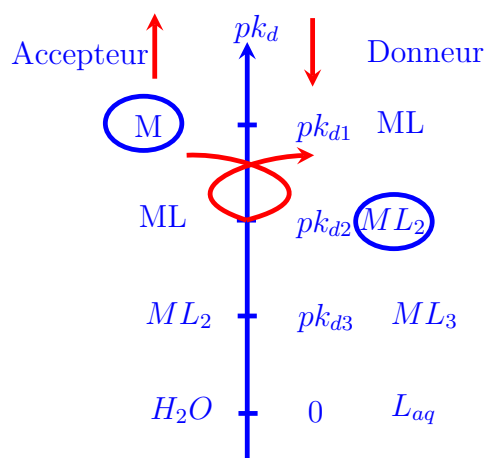
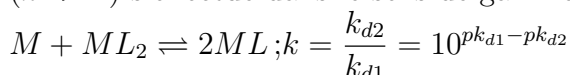
Il permet de classer la force des couples : donneur/accepteur

Le meilleur donneur ligand est le ligand solvaté . Par convention



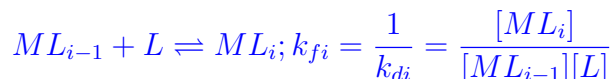
L_{aq}/H_2O

Une réaction thermodynamique favorisée ($k^0 > 1$) s'effectue dans le sens de gamma



3.1.3 Diagramme de prédominance

Considérons l'équilibre successif de formation suivante :

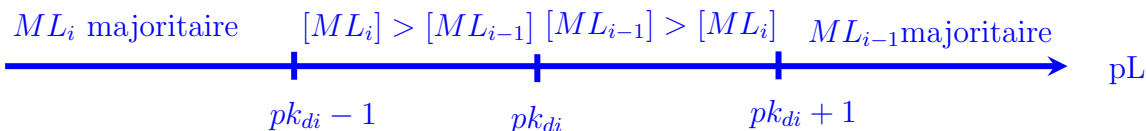


$$pL = -\log[L] = pk_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

$$pL = pk_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

$$pL = -pk_{fi} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

- si $[ML_{i-1}] = [ML_i] \Rightarrow pL = pk_{di}$
- si $[ML_{i-1}] > [ML_i] \Rightarrow pL > pk_{di}$
- si $[ML_{i-1}] \geq 10[ML_i] \Rightarrow pL \geq pk_{di} + 1$
- si $[ML_i] > [ML_{i-1}] \Rightarrow pL < pk_{di}$
- si $[ML_i] \geq 10[ML_{i-1}] \Rightarrow pL \leq pk_{di} - 1$

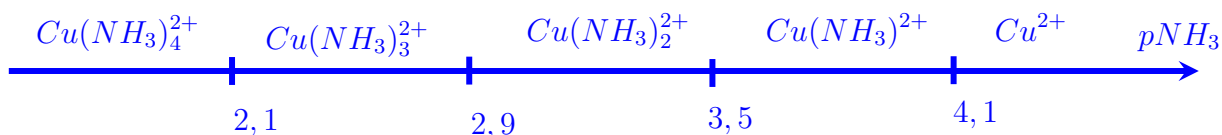


► Cas de complexes successifs stables

Les pk_{di} sont décroissantes lorsque i passe de 1 à n . Dans ce cas chacune des espèces ML_i et M présentent un domaine de prédominance propre sur un axe gradué en pL .

• **Exemple** : Complexes du cation Cu^{2+} avec les ligands de NH_3

$$pk_{d1} = 4, 1; pk_{d2} = 3, 5; pk_{d3} = 2, 9; pk_{d4} = 2, 1$$



- **Remarque** : Il existe une zone de majorité si $pk_{di} - 1 - pk_{di} > 2$

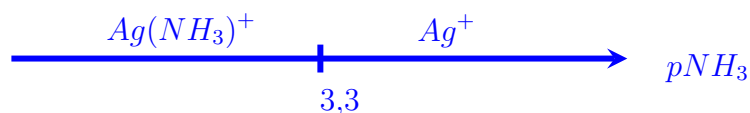
► **Cas des complexes instables**

Les pk_{di} ne décroissent pas lorsque i passe de 1 à n , certaines espèces sont instables (elles ne peuvent jamais être majoritaires) .

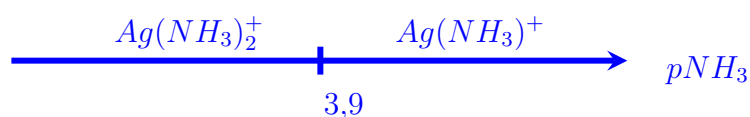
- **Exemples** : Complexes de Ag^+ avec les ligands de NH_3

$$pk_{d1} = 3,3 ; pk_{d2} = 3,9$$

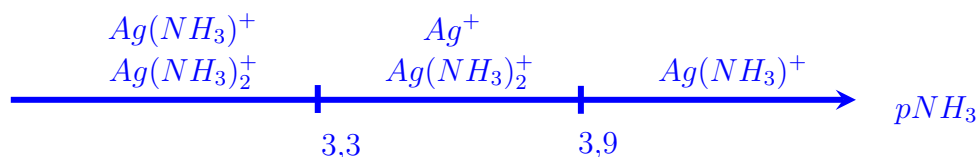
- Pour le couple $Ag(NH_3)^+/Ag^+$: $pk_{d1} = 3,3$



- Pour le couple : $Ag(NH_3)_2^+/Ag(NH_3)^+$: $pk_{d2} = 3,9$



On obtient le diagramme



On constate que $Ag(NH_3)^+$ ayant des D.P. disjoints donc $Ag(NH_3)^+$ est instable, il se transforme en Ag^+ et $Ag(NH_3)_2^+$ selon la réaction



On peut prévoir cette réaction à partir de la règle de gamma .

Les seules espèces qui sont majoritaires sont : $Ag(NH_3)_2^+$ et Ag^+

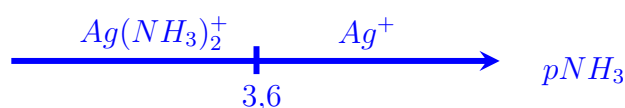


$$k_d = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} \frac{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = k_{d1} \cdot k_{d2}$$

$$k_d = 10^{-3,3} \cdot 10^{-3,9} = 10^{-7,2}$$

$$pk_d = 2pNH_3 - \log \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]} \text{ donc}$$

$$pNH_3 = 3,6 + \frac{1}{2} \frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

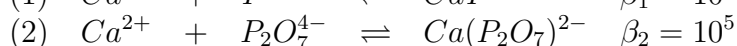
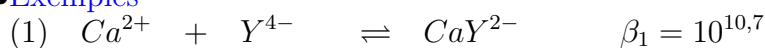


4 Réactions de complexation compétitives

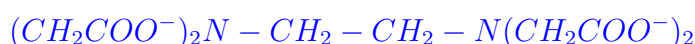
4.1 Compétition entre deux ligand

Il s'agit de la compétition entre deux ligands pour un même ion central. La comparaison des constantes de stabilité nous permet de prévoir aisément la R.P dans le cas des concentrations usuelles.

• **Exemples**



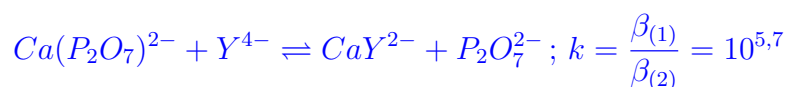
• **ion N-tétraacétate-1,2diaminoéthane(EDTA)**



Cet ion est noté dans la suite par Y^{4-}

H_4Y : acide éthylènediaminetétracétique

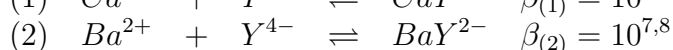
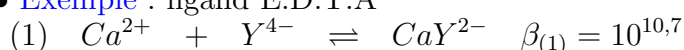
- Si l'on met en présence simultanément Ca^{2+} , Y^{4-} et $P_2O_7^{4-}$, la R.P.Q sera (1) car $\beta_{(1)} \gg \beta_{(2)}$. Le complexe diphosphatocalcium (II) ne se formera qualitativement que si Ca^{2+} est en excès par rapport à Y^{4-} selon (2)
- Si on met en présence initialement Ca^{2+} et $P_2O_7^{4-}$, la réaction (2) sera quasi-totale et l'ion Ca^{2+} sera dissimulé dans le complexe $Ca(P_2O_7)^{2-}$. Lorsqu'on ajoute Y^{4-} il provoque la destruction du complexe suivant la réaction



4.2 Compétition entre deux ions métalliques

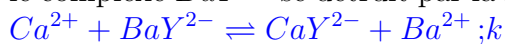
Il s'agit de la compétition entre divers cations (ions métalliques) pour un même ligand

• **Exemple** : ligand E.D.T.A

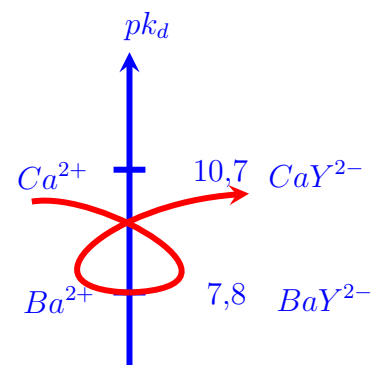


En utilisant l'échelle de pk_d :

le complexe BaY^{2-} se détruit par la réaction



$$k = \frac{k_{d2}}{k_{d1}} = 10^{pk_{d1} - pk_{d2}} = 10^{2,9}$$

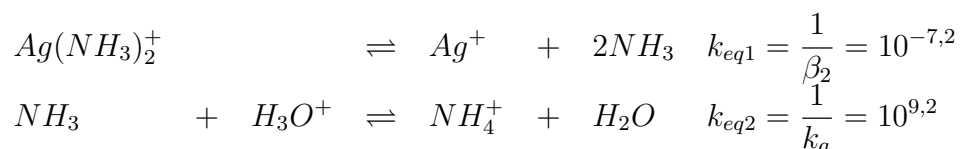


Conclusion : Lorsque deux complexes de formules analogues entrent en compétition, le complexe qui se forme est celle qui a la constante de formation plus grande.

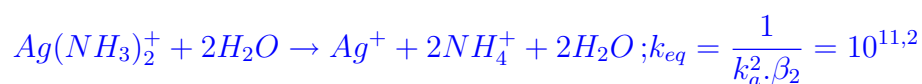
5 Influence du pH sur les équilibres de complexations

- Un complexe à ligand basique se détruit en milieu acide .

Exemple :



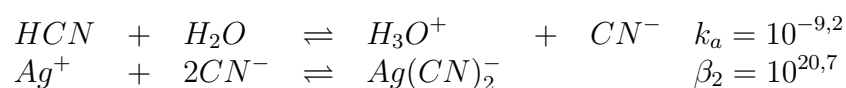
La réaction R.P bilan



La réaction est quasi-totale \Rightarrow destruction du complexe

- Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée .

Exemple :



la R.P

