

Chapitre IV : Réaction de Complexation.

Introduction

Les complexes ont un grand intérêt en chimie du fait qu'ils confèrent au métal des propriétés particulières. Ils peuvent être des catalyseurs très performants (aussi bien en termes d'efficacité que de sélectivité et même stéréosélectivité, en fonction du ligand). Ils sont donc utilisés en chimie fine (à haute valeur ajoutée). Ils sont aussi très utilisés en chimie des solutions, par exemple pour solubiliser un métal contenu dans un minerai (exemple : l'or solubilisé comme un complexe cyanuré) ou caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré. Ils sont très souvent colorés, donc peuvent servir pour les dosages (cf TP).

Ils ont été découverts au XIX^{ème} siècle : leur structure intriguait alors beaucoup les chimistes car ils ont une valence assez variable ! On les a donc appelés « complexes ». Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination.

I Définitions

I.1 Ion complexe

♦ Définition : Un (ion) complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands (ou coordinats).

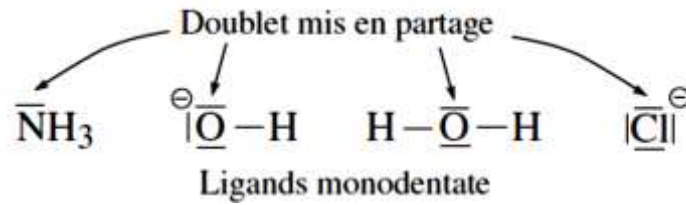
- Atome central : L'atome central est en général un élément de transition. Il doit accepter des doublets non liants, c'est-à-dire qu'il a des lacunes électroniques.

Exemple : Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...

- Ligand : Le ligand doit posséder au moins un doublet non liant. En effet, un doublet non liant du ligand peut donner une liaison covalente (doublet liant) avec l'atome central.

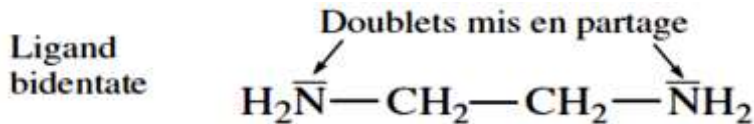
- Un ligand monodentate est lié à l'atome central par une seule liaison.

Ex : molécule d'ammoniac, ion hydroxyde, molécule d'eau, ion chlorure.



- Un ligand polydentate est lié à l'atome central par plusieurs liaisons.

Ex : l'éthane-1,2-diamine ou éthylène diamine (noté -en) est un ligand bidentate puisque ses deux doublets non liants peuvent donner deux doublets liants.



♦ Définition : L'indice de coordination est le nombre de liaisons simples formées par l'atome central avec les ligands.

La formule générale d'un complexe est $[M(L)_n]^p$ ou $M(L)_n^p$.

M : Métal central

L : ligand

n : indice de coordination

p : charge

I.2 Écriture d'un complexe

• Exemple 1 : Soit le complexe diammineargent (I).

- On l'écrit en mettant des crochets : $[Ag(NH_3)_2]^+$

- L'atome central est l'argent.

- Il y a deux ligands NH_3 et la charge totale du complexe est +e.

- L'indice de coordination vaut 2 ici.

• Exemple 2 : $[Ni(en)_3]^{2+}$:

- L'atome central est le nickel.

- Il y a 3 ligands en (éthylène diamine).

- La charge du complexe est +2e.

- L'indice de coordination vaut 6 ici (car le ligand -en est bidentate)

I.3 Nomenclature

• Ligand

- Le nom est dérivé du nom de la molécule ou de l'ion.

• **Ligands Anioniques** : ils reçoivent le suffixe « o » :

H ⁻	<u>Hydruo</u>	PO ₄ ³⁻	Phosphato	SO ₄ ²⁻	Sulfato
O ²⁻	<u>Oxo</u>	C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato	C ₆ H ₄ (COO) ₂ ²⁻	Phthalato
OH ⁻	<u>Hydroxo</u>	OCN ⁻	Cyanato	SO ₃ ²⁻	Sulfito
S ²⁻	<u>Thio</u>	SCN ⁻	<u>Thiocyanato</u>	S ₂ O ₃ ²⁻	Thiosulfato
I ⁻	<u>Iodo</u>	NH ₂ ⁻	Amido	ClO ₃ ⁻	Chlorato
Br ⁻	<u>Bromo</u>	N ₃ ⁻	Azido ou azoturo	ClO ₂ ⁻	Chlorito
Cl ⁻	<u>Chloro</u>	NHOH ⁻	Hydroxylamido	O ₂ ²⁻	Peroxo
F ⁻	<u>Fluoro</u>	NO ₃ ⁻	Nitrato	CN ⁻	<u>Cyano</u>
CO ₃ ²⁻	Carbonato	NO ₂ ⁻	Nitrito	CH ₃ CO ₂ ⁻	Acétato
				C ₆ H ₄ (OH)COO ⁻	Salicylato

• **Molécules ou cations** : nom inchangé

exemple : CH₃NH₂ : (ligand) méthylamine

• **Exceptions** :

H₂O : aqua

NH₃ : ammine

CO : carbonyle

- Pour les **ligands moléculaires**, on conserve le nom de la molécule sauf exception.

Exceptions importantes :

H₂O : aqua

NH₃ : ammine

CO : carbonyle

NO : nitrosyle

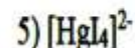
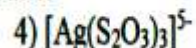
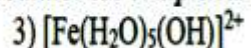
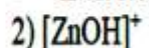
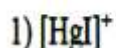
• **Complexe positif ou neutre** :

[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	ion hexaaquachrome(III)
[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ³⁺	ion tétraamminediaquacobalt(III)
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	ion hexaaquacuire(II)
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	ion diammineargent(I)
[Fe(CO) ₅]	Pentacarbonylefer(0)
[Co(en) ₃] ³⁺	ion tri (1, 2-diaminoéthane)cobalt(III)
[Pt (Cl) ₂ (NH ₃) ₂]	ion diamminedichloroplatine(II)

• **Complexe négatif** : on ajoute la terminaison "ate"

[AlCl ₄] ⁻	ion tétrachloroaluminate(III)
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺	ion hexaaquacuire(II)
[AlF ₆] ³⁻	ion hexafluoroaluminate(III)

• **Exercice** : nommer les complexes suivants



I.4 La liaison ion central – ligand

• Les liaisons entre l'ion central et les ligands sont des liaisons de coordination qui une fois établies sont indiscernables des liaisons de valence.

- Règle de Sidgwick (équivalent de la règle de l'octet) :

Les doublets d'électrons fournis par les ligands doivent permettre au métal formant l'ion central de tendre vers la structure électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

- Exemple : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

- Le numéro atomique du fer est $Z = 26$. L'élément fer a 26 protons et 26 électrons. L'ion Fe^{2+} a le même numéro atomique. Il a 26 protons mais uniquement 24 électrons.

- Chaque doublet apporté par chaque ligand « aqua » fournit 2 électrons. Le fer a donc l'impression d'avoir en plus $6 \times 2 = 12$ électrons, soit un total de $24 + 12 = 36$.

- Il a donc la même structure électronique que le gaz rare Kr (krypton) qui suit le fer dans la classification périodique.

- Attention ! cette règle n'est pas vérifiée pour de très nombreux complexes.

Exemple : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est stable dans l'eau, contrairement à la règle de Sidgwick dont l'application ici conduirait à $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$, qui, en réalité, est peu stable en solution aqueuse.

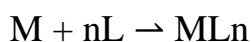
I.5 Couple donneur/accepteur de ligand et analogie

Couple Donneur/Accepteur	Type d'équilibre	Particule échangée	Notation générique
Acide/Base	acidobasique	proton H^+	$\underbrace{AH}_{\text{acide}} \rightleftharpoons \underbrace{A^-}_{\text{base}} + \underbrace{H^+}_{\text{proton}}$
Complexe/Cation Complexe/Atome	complexation	ligand L	$\underbrace{ML}_{\text{complexe}} \rightleftharpoons \underbrace{M}_{\text{cation métallique}} + \underbrace{L}_{\text{ligand}}$

II Réactions de complexation et constantes d'équilibre

II.1 Constante de formation globale - Constante de dissociation globale.

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



5/9

La constante d'équilibre est notée $\beta_n = K_{fg}$.

- Cette constante d'équilibre est sans unité et ne dépend que de la température. On donne très souvent les tables à 25°C.
- Si dans le même exercice, on définit les complexes ML_1, ML_2, \dots . On ne pourra pas utiliser la notation K_{fg} pour ces complexes. On utilisera la notation $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$
- À l'équilibre, le quotient de la réaction Q_{eq} de formation globale du complexe ML_n est égal à β_n :

$$Q_{eq} = \beta_n = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M]_{eq} \cdot [L]_{eq}^n}$$

♦ Définition : On peut définir la constante de dissociation globale du complexe ML_n . C'est la constante d'équilibre de la réaction dissociant le complexe en M et n ligands.



La constante d'équilibre, notée $K_D = K_{dg}$, est appelé constante de dissociation globale.

Rq : 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} :

$$\boxed{K_D = \frac{1}{\beta_n}} \quad \text{avec :} \quad \boxed{K_D = \frac{[M]_{eq} \cdot [L]_{eq}^n}{[ML_n]_{eq}} = 10^{-pK_D}} \quad \text{et} \quad \boxed{pK_D = -\log K_D = \log \beta_n}$$

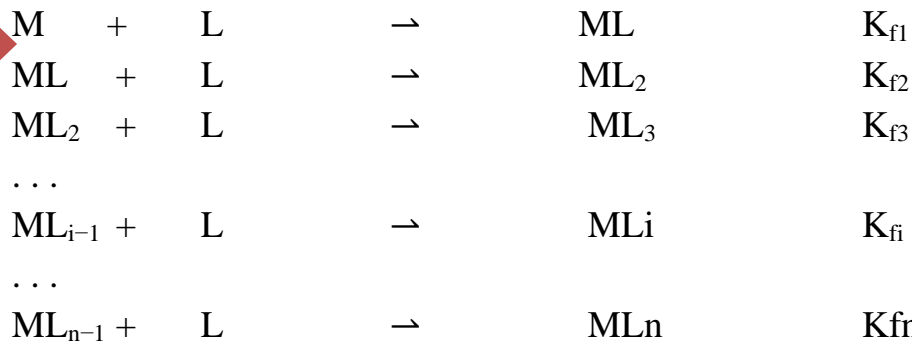
Propriété : Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de formation globale est élevée (ou que sa constante de dissociation globale est faible). En pratique, la réaction de formation d'un complexe peut être considérée comme totale si $\beta_n > 10^4$ environ (tout dépend de la précision recherchée).

II.2 Constantes de formation successive

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

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

6/9



On remarque que si on fait la somme de toutes les réactions précédentes, on a :



On en déduit immédiatement que : $\beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times \dots \times K_{fi} \times \dots \times K_{fn}$
 Soit :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

II.3 Constantes de dissociation successive

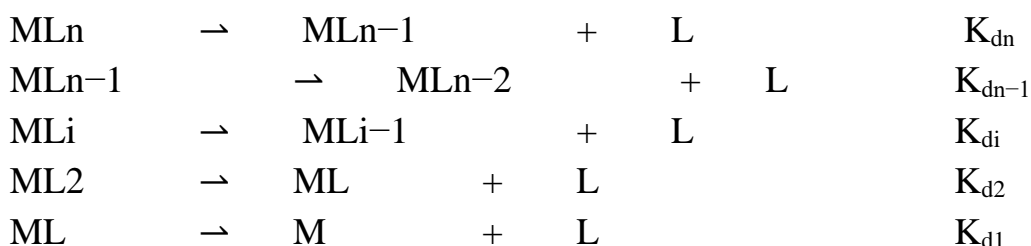
♦ Définition : La réaction de dissociation du complexe ML_i est la réaction inverse sa réaction de formation ($\text{ML}_{i-1} + \text{L} \rightarrow \text{ML}_i$) :

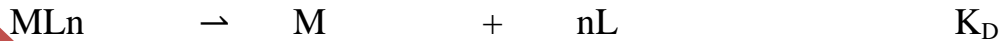


$$K_{di} = \frac{[\text{ML}_{i-1}]_{\text{eq}} \cdot [\text{L}]_{\text{eq}}}{[\text{ML}_i]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_{fi}}$$

La constante d'équilibre, notée K_{di} , est la constante de dissociation successive

IMPORTANT : On utilise très souvent cette réaction et sa constante. Il faut retenir que K_{di} est la constante associée à la réaction de dissociation du complexe n^{oi} : $\text{ML}_i \rightarrow$ On enlève un seul ligand !!! . . . Alors que pour une constante de dissociation globale, on enlève tous les ligands





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

$$K_D = K_{dg} = K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} \times \dots \times K_{di} \times \dots \times K_{dn}$$

Soit :

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

II.4 Lien entre les constantes usuelles.

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

Il faut savoir donner directement la relation entre toutes ces constantes d'équilibre.

$$\beta_1 = \frac{1}{K_{d1}} ; \beta_2 = \frac{1}{K_{d1} \cdot K_{d2}} ; \dots ; \beta_i = \frac{1}{K_{d1} \cdot K_{d2} \dots K_{di}} ; \dots ; \beta_n = \frac{1}{K_{d1} \cdot K_{d2} \dots K_{di} \dots K_{dn}}$$

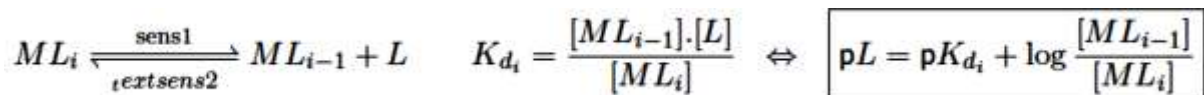
$$K_D(ML_i) = \underbrace{K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} \times \dots \times K_{di-1}}_{K_D(ML_{i-1})} \times K_{di}$$

III Diagramme de prédominance

III.1 Domaines de prédominance de ML_i et ML_{i-1}

Pour trouver la frontière entre ML_i et ML_{i-1} , il faut écrire la réaction chimique entre ces deux espèces. On donne très souvent dans les exercices β_i ou K_{di} . Si l'énoncé donne uniquement les β_i , il faut être capable d'en déduire les K_{di} en utilisant les relations du paragraphe précédent.

Il faut écrire la réaction entre les deux espèces :

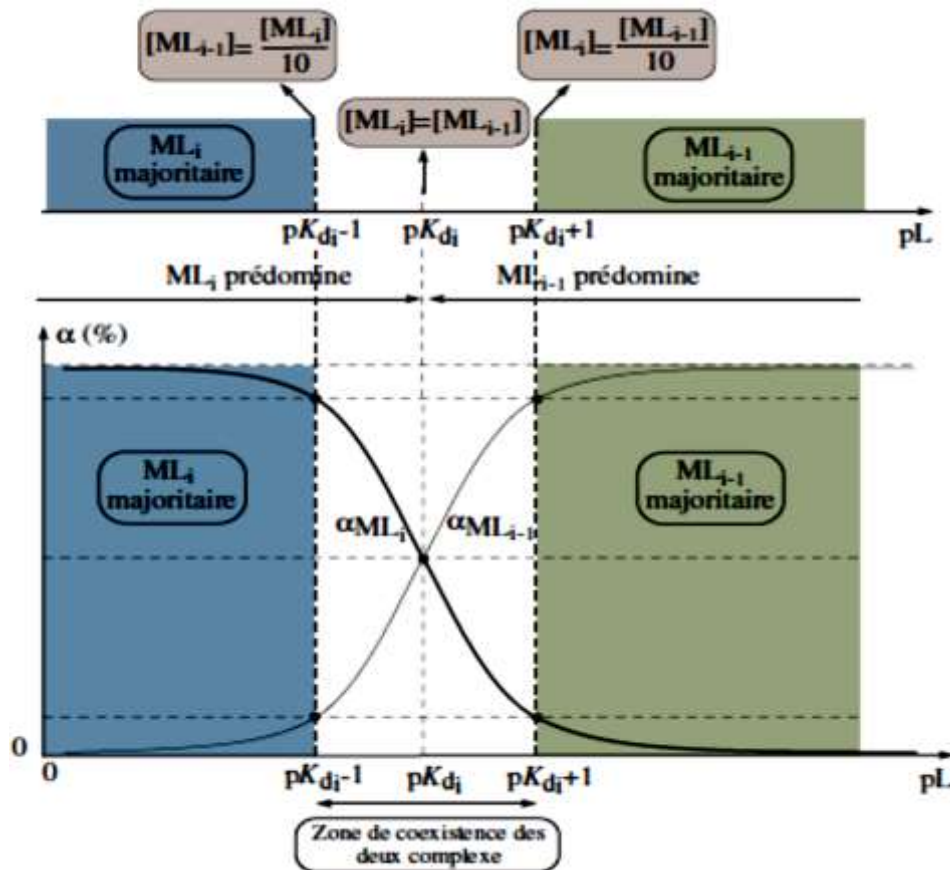


- Sur la frontière, on a $[ML_i] = [ML_{i-1}]$, soit : $pL = pK_{di}$
- On part d'un système à l'équilibre à la frontière. On a donc autant de $[ML_i]$ que de $[ML_{i-1}]$.

On imagine qu'on ajoute le ligand L. Alors $pL = -\log[L]$ diminue.

8/9

On a alors un quotient de réaction qui devient supérieur à la constante d'équilibre $Q > K_d$. Le système est donc hors équilibre et évolue dans le sens 2 (vers la gauche). → On a donc formation de ML_i et disparition de ML_{i-1} : on en conclut que ML_i prédomine.



- On dit que le complexe ML_i **prédomine** sur le complexe ML_{i-1} lorsque :

$$[ML_i] > [ML_{i-1}] \Leftrightarrow pL < pK_{d_i}$$

- On dit que le complexe ML_i est **majoritaire** par rapport au complexe ML_{i-1} lorsque :

$$[ML_i] > 10.[ML_{i-1}] \Leftrightarrow \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow pL < pK_{d_i} - 1$$

- On dit que le complexe ML_{i-1} **prédomine** sur le complexe ML_i lorsque :

$$[ML_{i-1}] > [ML_i] \Leftrightarrow pL > pK_{d_i}$$

- On dit que le complexe ML_{i-1} est **majoritaire** par rapport au complexe ML_i lorsque :

$$[ML_{i-1}] > 10.[ML_i] \Leftrightarrow \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} > 10 \Leftrightarrow pL > pK_{d_i} + 1$$

III.2 Diagramme de prédominance avec des complexes successifs : Cas du cuivre avec l'ammoniac

EXERCICE D'APPLICATION

1- Montrer que β_k et β_{k-1} vérifient :

$$pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}$$

2- L'ion Cu^{2+} donne quatre complexes avec NH_3 et on donne :

$$\log \beta_1 = 4.13 ; \log \beta_2 = 7.61 ; \log \beta_3 = 10.78 ; \log \beta_4 = 12.59$$

Tracer le diagramme de prédominance correspondant.

3- Dans une solution de Cu^{2+} , on impose une concentration de NH_3 libre est égale à 0.1 mol.l^{-1} sous quelle forme se trouve le cuivre(II) ?

Réponse

1-On a :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi} = K_{fk} \times \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi} \Rightarrow \beta_k = K_{fk} \times \beta_{k-1}$$

$$\Rightarrow \log \beta_k - \log \beta_{k-1} = \log K_{fk}$$

$$\Rightarrow pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}$$

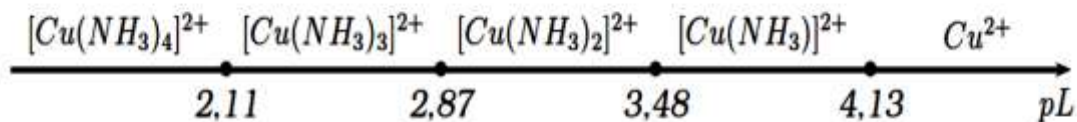
Remarque : Cette relation est valable si $k > 1$

$$2- pK_{d1} = \log \beta_1 = 4,13$$

$$- pK_{d2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 3,48$$

$$- pK_{d3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 2,87$$

$$- pK_{d4} = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 2,11$$



3- $[NH_3] = 0.1 \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow pL = 1$; or d'après le D.P le cuivre se trouve sous la forme de $CuL_4^{2+} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$