

## Les réactions de complexation

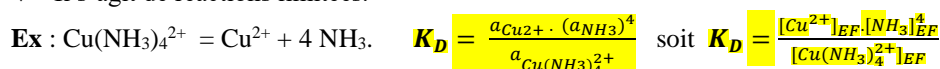
### I Les complexes.

⚡ Il est impératif de beaucoup s'entraîner sur des exercices pour assimiler ce chapitre.

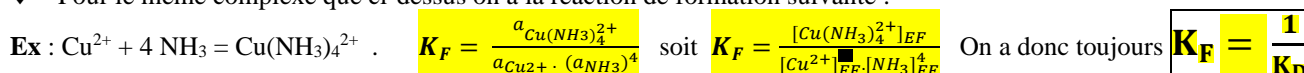
- ◆ Un **complexe** est un édifice **polyatomique** formé d'un **atome ou d'un cation central** auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands**.
- ◆ Ex :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ou  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Les deux notations sont possibles. Cation central :  $\text{Cu}^{2+}$ , ligands :  $\text{NH}_3$ .
- ◆ Un complexe peut être chargé positivement, négativement ou être neutre.
- ◆ Un **ligand** est un ion ou une molécule liée à un atome ou un ion central dans un complexe.
- ◆ Les **ligands** possèdent au moins un **doublet non liant** qui permet de faire une **liaison de coordination** avec l'atome ou ion central du complexe.
- ◆ Formule générale d'un complexe :  $[\text{M}(\text{L})_n]^p$  ou  $\text{M}(\text{L})_n^p$ . M représente l'atome ou ion central, L les ligands, **n est l'indice de coordination (nombre de ligands liés à l'atome ou ion central)** et **p est la charge globale du complexe (charge de l'ion central + somme des charges des ligands)**.
- ◆ **Nomenclature des complexes** : voir cours. Cette nomenclature n'est pas exigible à l'examen.
- ◆ Ex :  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  : tetracyanonickelate (II).  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  : tétraamminecuivre (II).  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  diammineargent (I)
- ◆ **Géométrie des complexes** : Pour connaître la géométrie d'un complexe on utilise les règles **VSEPR** vues au chapitre « la liaison chimique ». On se limitera à l'étude de complexes de type  **$\text{AX}_n$** .

### II Constante de dissociation, $K_D$ et constante de formation $K_F$ .

- ◆ La constante de dissociation,  $K_D$ , est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe.
- ◆ Il s'agit de réactions limitées.



- ◆ **Rappel** : l'activité du solvant est égale à 1. Donc  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  dans les solutions aqueuses.
- ◆ On définit le  $\text{p}K_D$  :  **$\text{p}K_D = -\text{Log}(K_D)$** .
- ◆ Plus le  $K_D$  est faible et plus le complexe est stable.
- ◆ Plus le  $\text{p}K_D$  est élevé et plus le complexe est stable.
- ◆ On utilise également la constante de formation,  $K_F$ , elle est la constante de l'équilibre de formation du complexe.
- ◆ Pour le même complexe que ci-dessus on a la réaction de formation suivante :



- ◆ On définit le  $\text{p}K_F$  :  **$\text{p}K_F = -\text{Log}(K_F)$** .
- ◆ Plus le  $K_F$  est élevé et plus le complexe est stable.
- ◆ Plus le  $\text{p}K_F$  est faible et plus le complexe est stable.

### Remarque pour la résolution des exercices :

- ◆ Si  $K_F > 10^3$  la réaction de formation du complexe peut être considérée comme totale.

- On écrit l'équation et son tableau d'avancement, puis on détermine « x » à l'aide du réactif en défaut en utilisant la méthode d'une réaction totale (faire éventuellement deux hypothèses, comme appris en cours de seconde).
- On détermine ainsi en état final les concentrations des diverses espèces chimiques sauf celle du réactif en défaut.  
⚡ Attention aux éventuels problèmes dus à un volume total différent de 1L.
- On calcule ensuite la concentration du réactif en défaut à l'aide de  $K_F$  ou de  $K_D$  et on vérifie que cette concentration en état final est bien proche de zéro comme écrit dans le tableau d'avancement en 1.

### Exercice type : 16 p 97

### III Propriétés et applications des complexes

#### a. Considérations qualitatives.

- ◆ **Influence de la formation d'un précipité** : Un complexe peut être détruit par formation d'un précipité. L'inverse est également vrai. **Le plus stable l'emporte sur le moins stable.**
- ◆ **Influence de la formation d'un complexe.** Un complexe peut disparaître au profit d'un autre, c'est toujours **le plus stable qui est formé au détriment du moins stable.**
- ◆ **Influence du pH.** Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.

#### b. Etude quantitative. (niveau BTS)

- ◆ Afin de résoudre quantitativement l'influence d'un autre équilibre (acidité, précipitation, complexation...) sur un équilibre de complexation il faut d'abord écrire **la réaction prépondérante** qui est une combinaison linéaire des deux équilibres ainsi que **son tableau d'avancement.**
- ◆ On détermine ensuite la constante d'équilibre de la réaction prépondérante  **$K_{RP}$**  en fonction des constantes d'équilibres des autres équilibres.
- ◆ L'écriture de  $K_{RP}$  en fonction des données du tableau d'avancement permet ensuite d'établir **une équation** qui peut être résolue à l'aide **d'approximations.**

**Exercice type** : sur le site internet.

#### c. Applications.

- ◆ De nombreux complexes sont colorés, on emploie cette propriété dans les **dosages spectrophotométriques.**
- ◆ On réalise également des **dosages complexométriques** où l'apparition d'une couleur ou une décoloration due à un complexe indique l'équivalence.