LES RÉACTIONS DE COMPLEXATION

1 LES COMPLEXES.

2 NOMENCLATURE DES COMPLEXES

3 GÉOMÉTRIE DES COMPLEXES.

4 LES CONSTANTES DE DISSOCIATION ET DE FORMATION.

5 PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES COMPLEXES.

1. LES COMPLEXES
1.1 DÉFINITIONS

Définition :

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.

Exemples :

- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- $[HgI_4]^{2-}$
- $[Fe(CO)_5]$

Que peut on dire de la charge d'un complexe ?

- Un complexe peut être chargé positivement, négativement ou être neutre.
- La charge globale est indiquée en haut à droite de la formule.

1.2 LES LIGANDS

Dans les complexes cités ci-dessus, les ligands sont respectivement :

NH_3, I^-, et CO.

Définition :

> Un ligand est un ion ou une molécule liée à un atome ou un ion central dans un complexe.

Exemples de Ligands : NH_3, I^-, H_2O, CN^-.

Représenter les formules de Lewis de ces ligands.

Que remarque-t-on de commun à tous ces composés ?

Le méthane peut il être un Ligand ?

Conclusion :

Les ligands sont des anions ou molécules possédant au moins un doublet électronique externe.

Le méthane ne peut pas être un ligand.

Les ligands entourant l'atome central peuvent être tous identiques ou différents. Dans ce cas le complexe est dit Mixte.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un seul doublet est *monodentate*.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de deux doublets est bidentate.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets est polydentate.

1.3 INDICE DE COORDINATION

Le nombre de ligands liés à l'atome ou l'ion central est appelé *indice de coordination* ou *coordinance*. L'indice de coordination ne dépend que du métal central.

Formule générale d'un complexe : $[M(L)_n]^p$ ou $M(L)_n^p$.

Définir :

M : Métal central

L : Ligand

n : Indice de coordination

p : Charge globale

Exemples : Donner les différentes coordinances.

- $Fe(CN)_6^{4-}$ Coordinance : 6
- $Cu(NH3)_4^{2+}$ Coordinance : 4
- $Cu(H2O)_6^{2+}$ Coordinance : 6

1.4 CHARGE D'UN COMPLEXE

La charge d'un complexe est égale à la somme des charges du métal (ou ion) central et des ligands.

Exercice 1 :

Soit le complexe $Fe(CN)_6^{3-}$.

L'ion cyanure est l'ion CN^-, en déduire la charge de l'ion fer.

Exercice 1 :

Soit le complexe $Fe(CN)_6^{3-}$.

L'ion cyanure est l'ion CN^-, en déduire la charge de l'ion fer.

La charge de l'ion fer est +3 (Fe^{3+}) :

$-3 = 6x(-1) +3$

2. NOMENCLATURE

1. On nomme les ligands puis le métal central.
2. Le nom d'un ligand neutre est conservé. (Sauf « aqua » pour H_2O et « ammine » pour NH_3)
3. Le nom d'un ligand négatif se termine par la lettre « o ». (ex : chloro ou cyano)
4. Le nombre de ligands est précisé par un préfixe : di, tri, tétra, penta, hexa…
5. Si le complexe a une charge nulle ou positive, l'ion ou l'atome central a le nom de l'élément correspondant.
6. Si le complexe est chargé négativement, on ajoute la terminaison « ate » au nom de l'élément central correspondant.
7. Le nom du complexe se termine par le nombre de charges portées par le métal central (son nombre d'oxydation).

Exemples :

$Fe(CO)_5$: pentacarbonylfer (0)

$Cu(NH_3)_4^{2+}$: cation tétraamminecuivre (II)

$Fe(CN)_6^{3-}$: hexacyanoferrate (III)

Exercice 2 : Nommez les complexes suivants :

$Al(H_2O)_6^{3+}$:

$Ag(Cl)^{2-}$:

$Cu(H_2O)_6^{2+}$:

$Ni(CN)_4^{2-}$:

Exemples :

$Fe(CO)_5$: pentacarbonylfer (0)

$Cu(NH_3)_4^{2+}$: cation tétraamminecuivre (II)

$Fe(CN)_6^{3-}$: hexacyanoferrate (III)

Exercice 2 : Nommez les complexes suivants :

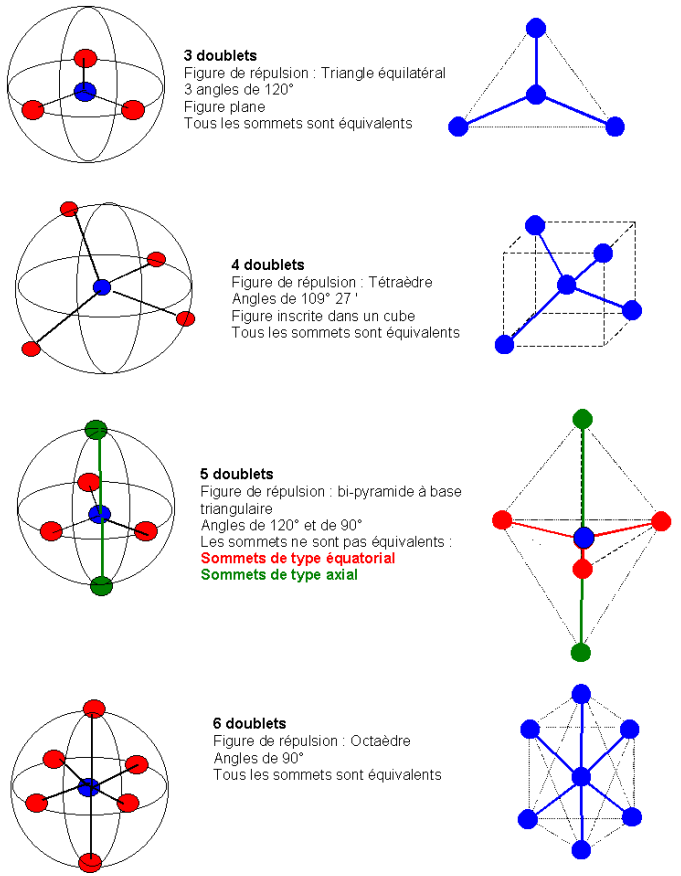
$Al(H_2O)_6^{3+}$: : cation hexaaquaaluminium (III)

$Ag(Cl)^{2-}$: anion dichloroargentate (I)

$Cu(H_2O)_6^{2+}$: cation hexaaquacuivre (II)

$Ni(CN)_4^{2-}$: anion tetracyanonickelate (II)

3 GÉOMÉTRIE DES COMPLEXES.



On applique les règles de *Gillespie*, c'est-à-dire la *méthode VSEPR*. (Vue au chapitre II du cours de chimie)

Cette méthode a ses limites, concernant les complexes, mais les autres théories ne seront pas abordées ici.

4. LES CONSTANTES DE FORMATION ET DISSOCIATION

En solution un complexe est toujours en équilibre avec les ions ou molécules à partir desquels il est formé. On peut donc écrire une équation bilan exprimant cet équilibre.

Ex : $Cu(NH_3)_4^{2+}{}_{(aq)} \leftrightarrows Cu^{2+}{}_{(aq)} + 4\ NH_{3\ (aq)}$

La constante de dissociation, K_D, est la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe. Elle est donc définie à l'état final, état d'équilibre.

Soit dans l'exemple ci-dessus :

$$K_D = \frac{[Cu^{2+}]_{EF} \cdot [NH_3]^4_{EF}}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_{EF}}$$

Les complexes les plus stables, donc les moins dissociés sont ceux dont la constante est la plus petite.

pK_D :

$$pK_D = -\ \mathrm{Log}\ K_D$$

Plus le pK_D est élevé plus le complexe est stable.

On définit la ***constante de formation*** d'un complexe K_f .

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

Soit dans l'exemple ci-dessus :

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_{EF}}{[Cu^{2+}]_{EF} \cdot [NH_3]_{EF}^4}$$

Remarque : $pK_f = -\text{Log } K_f$.

Exercice n°3

Ecrire les équations bilans des réactions de dissociation des complexes ci-dessous et en déduire les expressions littérales des K_D.

1. Cation diammineargent (I)
2. Anion tétrachlorocuivrate (II)

Exercice n°3

Ecrire les équations bilans des réactions de dissociation des complexes ci-dessous et en déduire les expressions littérales des K_D.

Cation diammineargent (I)

$Ag(NH_3)_2 \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$

$K_D = [Ag^+] \cdot [NH_3]^2 / [Ag(NH_3)_2]$

Anion tétrachlorocuivrate (II)

$Cu(Cl)_4^{2-} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4\ Cl^-$

$K_D = [Cu^{2+}] \cdot [Cl^-]^4 / [Cu(Cl)_4^{2-}]$

Exercice n°4

Le complexe tetracyanonickelate (II) est en solution avec une concentration de 0.10 $mol.L^{-1}$; la concentration en ions Ni^{2+} libre est de $2,0.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$.

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation (+ tableau d'avancement). V = 1L.
2. Calculer la concentration en ion cyanure et en déduire K_D, pK_D , K_f et pK_f .

Exercice n°4

Le complexe tetracyanonickelate (II) est en solution avec une concentration de 0.10 mol.L^{-1} ; la concentration en ions Ni^{2+} libre est de 2.10^{-7} mol.L^{-1}.

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation. V = 1L

	$Ni(CN)_4^{2-}$	⇄ Ni^{2+}	+ 4 CN^-
EI	0,10	0	0
EF	0,10 - x	x	4x

D'après l'énoncé, x = 2.10^{-7} mol (avec V=1L) donc :

$[Ni(CN)_4^{2-}] \approx 0,10$ mol.L^{-1} ; $[Ni^{2+}] = 2.10^{-7}$ mol.L^{-1} ;

$[CN^-] = 8.10^{-7}$ mol.L^{-1}

1. Calculer la concentration en ion cyanure et en déduire K_D, pK_D , K_f et pK_f .

$K_D = [Ni^{2+}] . [CN^-]^4 / [Ni(CN)_4^{2-}] = 8,2.10^{-31}$

$K_F = 1 / K_D = 1,2\ 10^{30}$, $pK_D = 30,1$ et $pK_F = - 30,1$

5. PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES COMPLEXES
5.1 COMPLEXATION ET PRÉCIPITATION

Un complexe peut être détruit par formation d'un précipité.

Exemple Le complexe diammineargent (I) et le précipité d'iodure d'argent.

Ecrire les deux équilibres (formation du précipité et complexation) et interpréter.

(1) $Ag(NH_3)_2^+{}_{(aq)} \rightleftarrows Ag^+{}_{(aq)} + 2\ NH_3{}_{(aq)}$

(2) $Ag^+{}_{(aq)} + I^-{}_{(aq)} \rightleftarrows AgI_{(s)}$

Au fur et à mesure où AgI se forme , Ag^+ disparaît et l'équilibre (1) est déplacé dans le sens 1 donc le complexe se dissocie.

Un complexe peu stable peut être remplacé par un complexe plus stable.

Un précipité peut être dissous par formation d'un complexe. Il suffit que le complexe soit plus stable que le précipité.

5.2 COUPLAGE COMPLEXATION - ACIDOBASICITÉ

Dans certains cas, le ligand présente un caractère basique dans l'eau.

Ex : Dans $Ag(NH_3)_2^+$, Le ligand NH_3 est une base.

Il en découle diverses propriétés.

5.2.1 UN COMPLEXE À LIGAND BASIQUE EST DÉTRUIT EN MILIEU ACIDE.

Exercice 5:

Soit le complexe $Ag(NH_3)_2^+$.

1. Écrire l'équation de dissociation du complexe (1) ainsi que l'expression de K_D.
2. Écrire la réaction qui a lieu entre le ligand et H_3O^+ (2) puis l'expression du Ka de NH_4^+/NH_3.
3. En déduire la réaction prépondérante qui a lieu lorsqu'on met le complexe en milieu acide (aide: cette réaction est obtenue en faisant (1)+2x(2)).
4. En déduire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction prépondérante puis la calculer.

Données : $K_D = 10^{-7.2}$ et $Ka = 10^{-9.2}$.

(1) $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows$ + $K_D =$

(2) + $\rightleftarrows$ +

RP: + $\rightleftarrows$ + +

$K_A =$ $K_{RP} =$

Rapport entre K_{RP}, K_A et K_D : $K_{RP} =$ =

Conclusion :

(1) $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$

$K_F = [Ag^+].[NH_3] / [Ag(NH_3)_2^+]$

(2) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$

$K_A = [NH_3].[H_3O^+] / [NH_4^+]$

RP: $Ag(NH_3)_2^+ + 2\ H_3O^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_4^+ + 2\ H_2O$

Les NH_3 se sont simplifiés. Et, avec $a_{H2O} = 1$

$$K_{RP} = [Ag^+].[NH_4^+]^2 / [Ag(NH_3)_2^+].[H_3O^+]^2$$

Multiplier, en haut et en bas, par $[NH_3]^2$ pour trouver la suite.

Rapport entre K_{RP}, K_A et K_D :

$K_{RP} = K_F / K_A^2 = 1{,}6\ 10^{11}$

Conclusion : En milieu acide, le complexe est complètement détruit.

5.2.2 UN ACIDE FAIBLE DEVIENT PLUS FORT APRÈS COMPLEXATION DE SA BASE CONJUGUÉE

Exercice 6 :

Soit le complexe $Ag(CN)_2^-$ de $pK_D = 20,7$

et le couple HCN/CN^- dont $pK_A = 9,2$

Donc si on met l'acide HCN en présence d'ions Ag^+, la complexation de sa base conjuguée lui donnera le comportement d'un acide plus fort.

1. Écrire l'équation de formation du complexe (1) ainsi que l'expression de K_f .
2. Écrire la réaction de mise en solution de HCN (2) puis l'expression de son Ka.
3. En déduire la réaction prépondérante qui a lieu lorsqu'on met l'acide en solution en présence d'ions Ag^+(aide: choisir des coefficients judicieux pour les réactions (1) et (2) puis faire la somme).
4. En déduire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction prépondérante puis la calculer.

(1) + = K_f =

(2) + = +

RP: + + = +

K_A = K_{RP} =

Rapport entre K_{RP}, K_A et K_D : K_{RP} = =

<u>Conclusion</u> : S'agit-il d'un équilibre ou d'une réaction totale?
HCN est-il plus dissocié que s'il était dans l'eau pure?

(1) $Ag^+ + 2\ CN^- = Ag(CN)_2^-$

$K_f = [Ag(CN)_2^-] / [Ag^+].[CN^-]^2$

(2) $HCN + H_2O = CN^- + H_3O^+$

$K_A = [CN^-].[H_3O^+] / [HCN]$

On fait (1) + 2x(2) pour simplifier les CN^-

RP: $Ag^+ + 2\ HCN + 2\ H_2O = Ag(CN)_2^- + 2\ H_3O^+$

Avec $a_{H2O} = 1$

$K_{RP} = [Ag(CN)_2^-].[H_3O^+]^2 / [Ag^+].[HCN]^2$

On multiplie en haut et en bas par $[CN^-]^2$ pour obtenir:

Rapport entre K_{RP}, K_A et K_D : $K_{RP} = K_F . K_A^2 = 2.10^2$

Conclusion : La réaction est limitée ($K_{RP} < 10^4$)

HCN est plus dissocié que s'il était dans l'eau pure, car $K_{RP} > K_A$.

Remarque :

- Les ligands sont en général des bases faibles. L'approximation classique consiste à négliger la réaction d'hydrolyse de la base.

5.3 APPLICATIONS

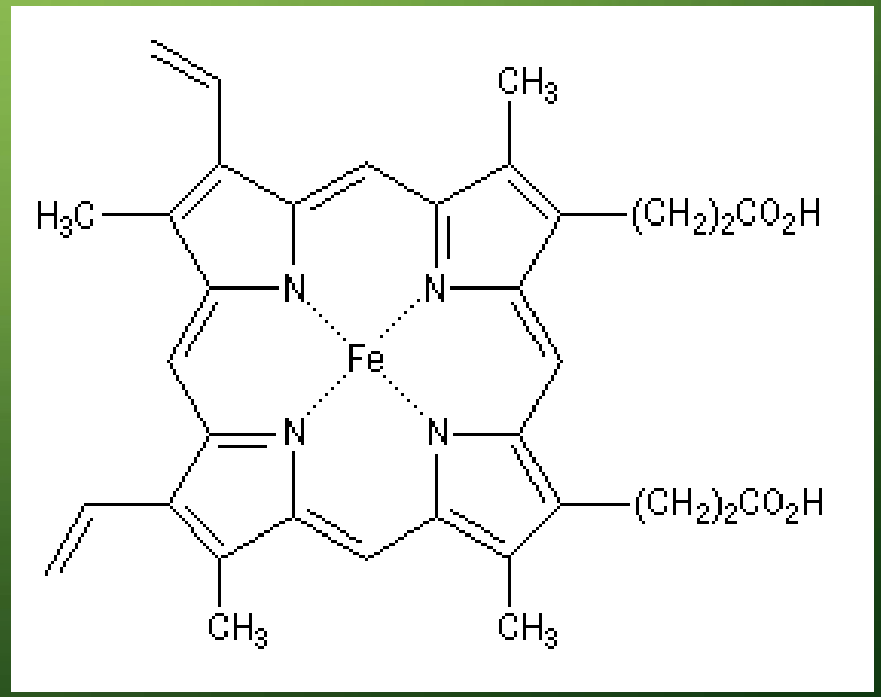
De nombreux complexes sont colorés, on emploie cette propriété dans les dosages *spectrophotométriques*.

On réalise également des dosages *complexométriques* où l'apparition d'une couleur ou une décoloration due à un complexe indique l'équivalence.

5.4 EXEMPLES DE COMPLEXES AUX PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES REMARQUABLES

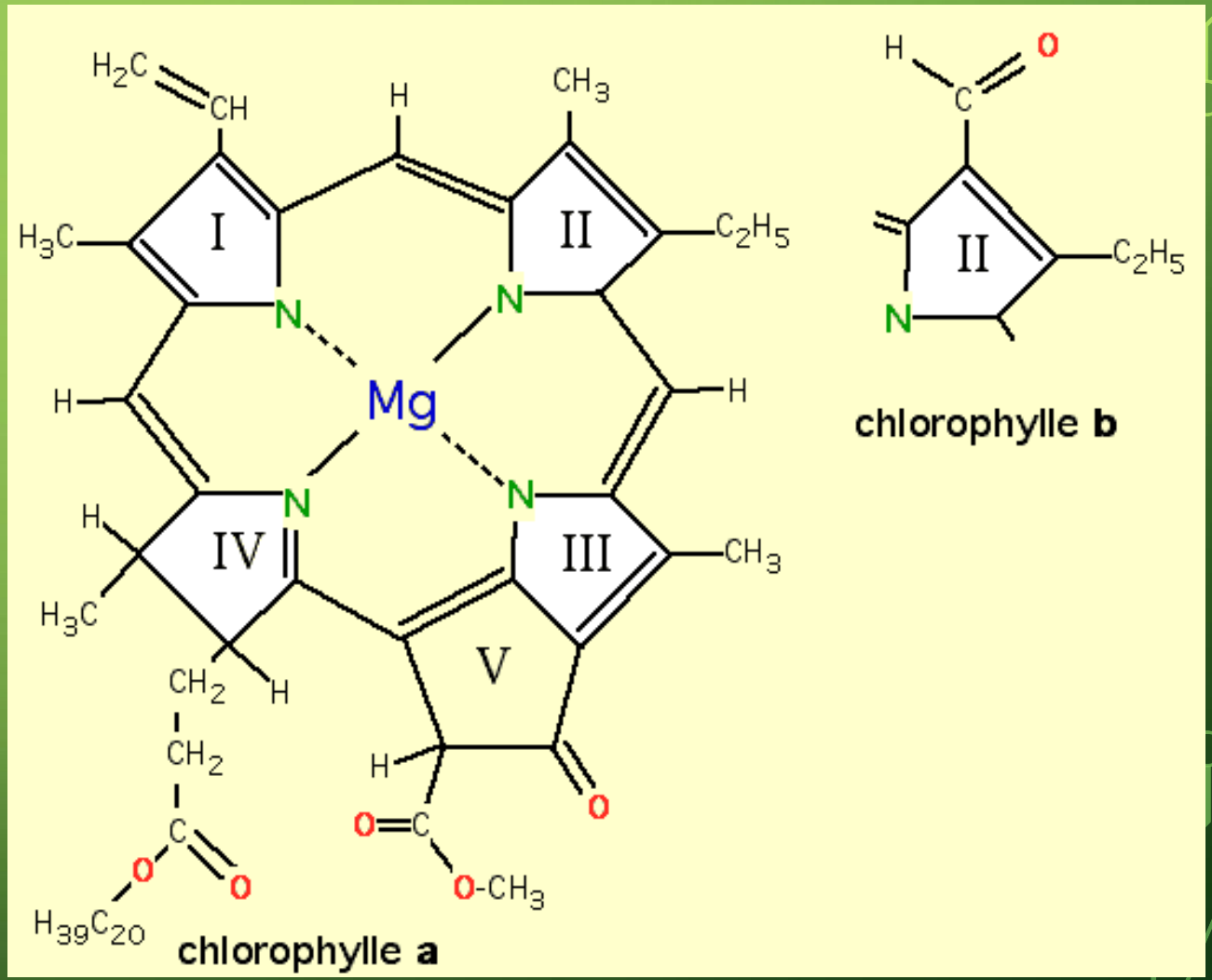
L'hémoglobine est un complexe dont l'ion central est Fe^{2+} ; il est lié à un ligand tétradentate, la molécule de protoporphyrine (schéma), et à un autre ligand : la molécule de globine.

L'ensemble, appelé hémoglobine, sert à transporter le dioxygène dans le sang.



La Chlorophylle est un complexe, c'est le pigment vert des plantes et également la substance qui permet la photosynthèse.

L'ion central est l'ion Mg^{2+}.



FIN