



LES RÉACTIONS DE COMPLEXATION

1 LES COMPLEXES.

2 NOMENCLATURE DES COMPLEXES

3 LES CONSTANTES DE DISSOCIATION ET DE FORMATION.

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 :

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- $[\text{HgI}_4]^{2-}$
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

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 par une ou des liaisons de coordination (cas général).

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 **monodenté**.

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de deux doublets est **bidenté** (en général, ils proviennent de deux atomes distincts) .

Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de plusieurs doublets **polydenté** (en général, ils proviennent d'atomes distincts).

EXERCICE 1 :

Le complexe hexaaquanickel II est représenté ci-contre :

1. Donner la nature des ligands et du cation central.

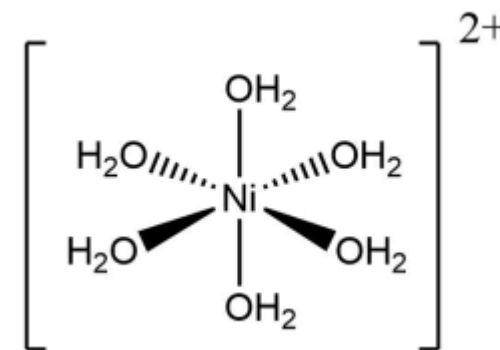
Cation central : ion Ni^{2+} ; ligands : H_2O

2. Quel est le site de coordination de chacun des ligands ?

Chacun des ligands se lie au cation central par son atome d'oxygène qui engage un de ses doublets non liants dans une liaison de coordination avec Ni^{2+} .

3. Les ligands sont-ils monodentés ou polydentés ?

Les ligands sont monodentés, ils ne font qu'une liaison avec le cation central.



EXERCICE 2:

L'hémoglobine est un complexe dont l'ion central est Fe^{2+} ; il est lié à un ligand, 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.

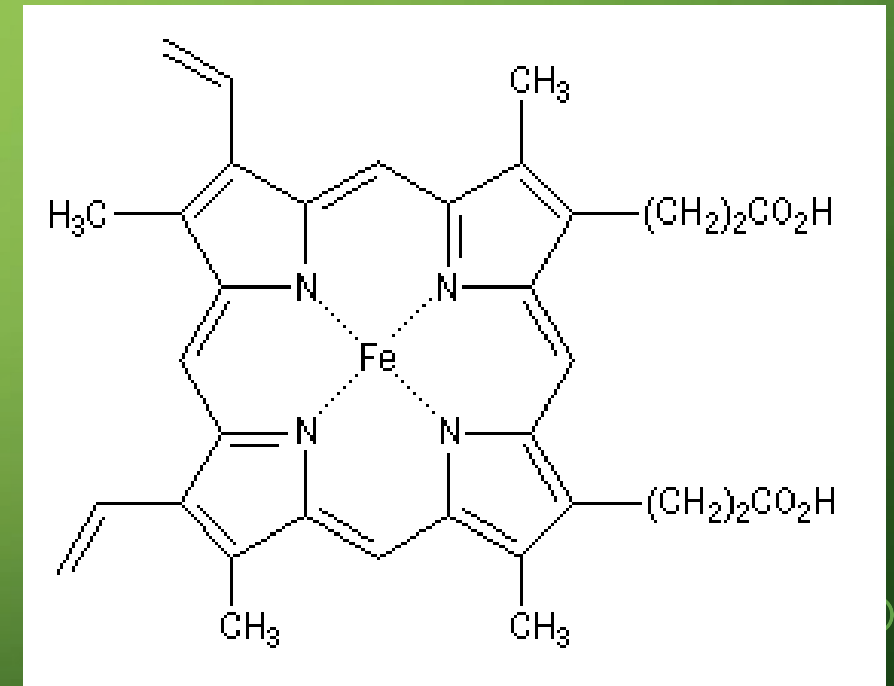
1. Repérer les sites de coordination du ligand.

2. Indiquer si ce ligand est monodenté ou

Polydenté (préciser).

Les atomes d'azote liés au cation fer II constituent les sites de coordination du ligand (protoporphyrine).

Ce ligand est polydenté, il est tétradenté.



1.3 INDICE DE COORDINATION

Le nombre d'atomes donneurs 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. Il est égal au nombre de ligands s'ils sont tous monodentés.

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

Définir :

M :

Métal central

L :

Ligand

n :

Nombre de ligands

p :

Charge globale

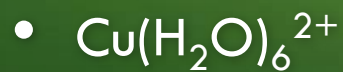
Exemples : Donner les différentes coordinances.



Coordinance : 6



Coordinance : 4



Coordinance : 6

Si le ligand est polydenté, il faut en tenir compte :

« en » est l'éthylènediammine qui est bidenté.

$Pt(en)_2^{2+}$: coordinance 4 ; Pt est lié à 4 atomes différents.

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 3 :

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

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

$$\text{On a } q(\text{Fe}^{x+}) + 6q(\text{CN}^-) = -3$$

$$\text{Soit } q(\text{Fe}^{x+}) = -3 - 6q(\text{CN}^-) = -3 - 6 \times (-1) = +3$$

La charge de l'ion fer est +3, il s'agit de l'ion Fe^{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 :

$\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonylfer (0)

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: cation tétraamminecuivre (II)

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

Exercice 2 : Nommez les complexes suivants :

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: cation hexaaquaaluminium (III)

$\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$: anion dichloroargentate (I)

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: cation hexaaquacuivre (II)

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

3. 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.



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 :

$$K_D = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{EF} \cdot [\text{NH}_3]_{EF}^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{EF}}$$

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

$\text{p}K_D$:

$$\text{p}K_D = - \text{Log } K_D$$

Plus le $\text{p}K_D$ 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 :

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

On a également :

$$pK_f = - \text{Log } K_f$$

Exercice n°4

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°4

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

Cation diammineargent (I)



$$K_D = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$$

Anion tétrachlorocuivrate (II)



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

Exercice n°5

Le complexe tetracyanonickelate (II) est en solution avec une concentration de 0.10 mol.L^{-1} ; la concentration en ions (cation central) libre est de $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ligands sont les anions cyanure (CN^-)

1. Déterminer la nature et la charge du cation central.
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation (+ tableau d'avancement). $V = 1 \text{ L}$.
3. Calculer la concentration en ion cyanure et en déduire K_D , $\text{p}K_D$, K_f et $\text{p}K_f$.

Exercice n°5

1. Le cation central est l'ion Ni^{2+} , il porte deux charges positives.
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation. $V = 1\text{ L}$

	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	+ 4 CN^-
EI	$n_0 = 0,10$	0	0
EF	$n_0 - x$	x_f	$4x_f$

D'après l'énoncé, $x_f = 2 \cdot 10^{-7}$ mol (avec $V=1\text{ L}$) donc :

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

$$[\text{CN}^-] = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Calculer la concentration en ion cyanure et en déduire K_D , $\text{p}K_D$, K_f et $\text{p}K_f$.

$$K_D = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4 / [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 8,2 \cdot 10^{-31}$$

$$K_F = 1 / K_D = 1,2 \cdot 10^{30} , \text{p}K_D = 30,1 \text{ et } \text{p}K_F = -30,1$$

FIN

