

EQUILIBRES DE COMPLEXATION

I. DEFINITIONS ET NOMENCLATURE

1. Complexe

Un **complexe** (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'une **entité centrale**, atome ou ion positif, à laquelle sont liés des molécules ou des ions négatifs désignés par **ligands** (ou coordinats).

- L'entité centrale doit pouvoir accepter des doublets d'électrons (liaison de coordination) : elle doit donc posséder des lacunes électroniques.

Exemples : Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ...

- Un ligand doit posséder au moins un doublet d'électrons libres. S'il est lié par une liaison de coordination à l'entité centrale, il est dit monodentate, dans le cas contraire, il est polydentate.

Exemples : H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

L'indice de coordination (ou coordinence) d'un complexe est le nombre de liaisons engagées entre l'entité centrale et les ligands.

2. Nomenclature

Le nom du complexe dépend de la charge globale qu'il porte. On donne dans l'ordre indiqué :

- Complexe positif ou neutre : préfixe grec indiquant le nombre de ligands + nom du ligand (ou des ligands par ordre alphabétique en donnant la priorité aux ligands anioniques) avec la terminaison **o** (sauf exceptions : H_2O - aqua ; NH_3 - ammine) + nom de l'élément métallique central + charge de cet élément en chiffres romains.
- Complexe négatif : même nomenclature mais le nom de l'élément métallique est suivi du suffixe **ate**.

Exemples de complexes :

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	ion diammineargent(I)
$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$	ion tétrachlorocuprate(II)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	ion hexacyanoferrate(II)
$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	ion tétrahydroxodiaquaaluminat(III)

3. Géométrie

La structure spatiale d'un complexe dépend de l'indice de coordination. Elle peut souvent être prévue à l'aide de la méthode VSEPR – voir suite du cours (Chapitre : Structure électronique des molécules).

II. COUPLES DONNEUR/ACCEPTEUR - CONSTANTES DE FORMATION (DE DISSOCIATION)

1) Couple donneur/accepteur de ligands

Donneur de ligands : le complexe C

Accepteur de ligands : l'entité centrale M

Particule(s) échangée(s) : **le(s) ligand(s)**: L

Couple C(donneur)/M(accepteur) : équation bilan de l'échange $\text{C} = \text{M} + \text{L}$ ($\text{C} = \text{ML}$) ou $\text{C} = \text{M} + n \text{L}$ ($\text{C} = \text{ML}_n$) où n désigne le nombre de ligands.

Analogie acide-base : C joue le rôle de l'acide, M celui de la base et L celui du proton pour les réactions acido-basiques.

2) Constantes de formation (de dissociation)

a) Constante de formation (de dissociation) globale

- β_n : constante de formation globale du complexe ou constante de stabilité (plus β_n est grande plus le complexe est stable) associé à l'équilibre $M + n L = ML_n$

$$\beta_n(T) = \frac{[ML_n]/c^0}{[M]/c^0 \times [L]^n / (c^0)^n} = \frac{[ML_n]}{[M] \times [L]^n} \quad \text{en exprimant les concentrations à l'ÉQUILIBRE en mol.L}^{-1}$$

- K_{dg} : constante de dissociation globale du complexe, associée à l'équilibre $ML_n = M + n L$

$$K_{dg} = \frac{1}{\beta_n} \quad \text{avec} \quad pK_{dg} = -\log(K_{dg}) = \log(\beta_n)$$

Remarque : On travaille en solution aqueuse, l'accepteur de ligand M en présence d'eau conduit à la formation de complexe hydraté : $M(H_2O)_m$. En présence d'un ligand L, on a compétition entre les ligands L et H_2O suivant la réaction d'échange de ligand : $M(H_2O)_m + nL = ML_n + mH_2O$

La constante de formation β_n - sous entendu en solution aqueuse - du complexe ML_n , a bien la forme donnée car l'activité de l'eau est égale à 1.

Exemple : $[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$ notation simplifiée $Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

b) Complexes successifs - constantes de formation (de dissociation) successives

Lorsqu'un ion ou un atome peut former avec un type de ligand plusieurs complexes : $ML, ML_2, \dots, ML_i, \dots, ML_n$, on définit n constantes de formation (ou de dissociation) successives associées aux couples mettant en jeu l'échange d'un ligand, ML_i/ML_{i-1} , c'est-à-dire associées aux équilibres successifs $ML_{i-1} + L = ML_i$

Analogie acide-base : ML_i accepteur et donneur de ligand joue le rôle des ampholytes pour les réactions acido-basiques.

Couple ML/M $M + L = ML$ $K_{f1} = \frac{[ML]}{[M] \times [L]} = \frac{1}{K_{d1}}$ et $pK_{d1} = -\log(K_{d1}) = \log(K_{f1})$

Couple ML_i/ML_{i-1} $ML_{i-1} + L = ML_i$ $K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \times [L]} = \frac{1}{K_{di}}$ et $pK_{di} = -\log(K_{di}) = \log(K_{fi})$

Couple ML_n/ML_{n-1} $ML_{n-1} + L = ML_n$ $K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \times [L]} = \frac{1}{K_{dn}}$ et $pK_{dn} = -\log(K_{dn}) = \log(K_{fn})$

c) Relations entre les différentes constantes

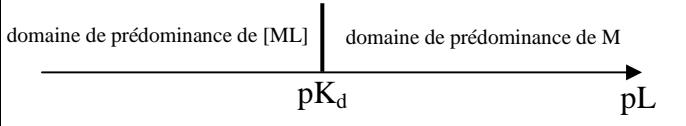
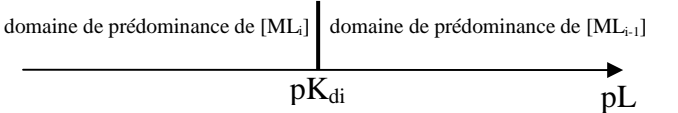
$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad \text{soit} \quad \log(\beta_n) = \sum_{i=1}^n \log(K_{fi}) \quad pK_{dg} = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

Relation entre K_{fk} , β_k et β_{k-1} :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi} \quad \beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi} \quad \text{on en déduit : } K_{fk} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} \quad \text{soit} \quad pK_{dk} = \log(K_{fk}) = \log(\beta_k) - \log(\beta_{k-1})$$

III. DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE (OU DE DISTRIBUTION)

1) Diagrammes de prédominance

<p>a) cas d'un seul complexe : $ML = M + L$</p>	<p>b) complexes successifs : $ML_i = ML_{i-1} + L$</p>
$K_d = \frac{[M] \times [L]}{[ML]} \quad pL = -\log[L] = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$ <p>Si $pL > pK_d$ $[M] > [ML]$ M est l'espèce prédominante Si $pL < pK_d$ $[ML] > [M]$ ML est l'espèce prédominante Si $pL = pK_d$ $[ML] = [M]$</p> <p>Diagramme de prédominance :</p> 	$K_{di} = \frac{[ML_{i-1}] \times [L]}{[ML_i]} = \frac{1}{K_{fi}} \quad pL = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$ <p>D'où le diagramme de prédominance :</p> 

2) Diagrammes de distribution des espèces (voir exercices 1 et 2 du TD)

Comme pour les acides, il est possible de tracer des **diagrammes de distribution des espèces**. En désignant par c la concentration en entité M initialement introduite dans la solution (quelle que soit la forme), la conservation du radical M et l'écriture des constantes globales de formation β_i conduisent à :

$$c = [M] + [ML] + \dots + [ML_i] + \dots + [ML_n] \quad \beta_i = \frac{[ML_i]}{[M] \times [L]^i} \quad \text{soit} \quad \frac{[ML_i]}{[M]} = \beta_i \times [L]^i$$

$$\text{Soit} \quad \frac{[M]}{c} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_i [L]^i + \dots + \beta_n [L]^n} \quad \text{et} \quad \frac{[ML]}{c} = \beta_1 \cdot \frac{[M] \cdot [L]}{c} \quad \text{etc. ...}$$

Exemples :

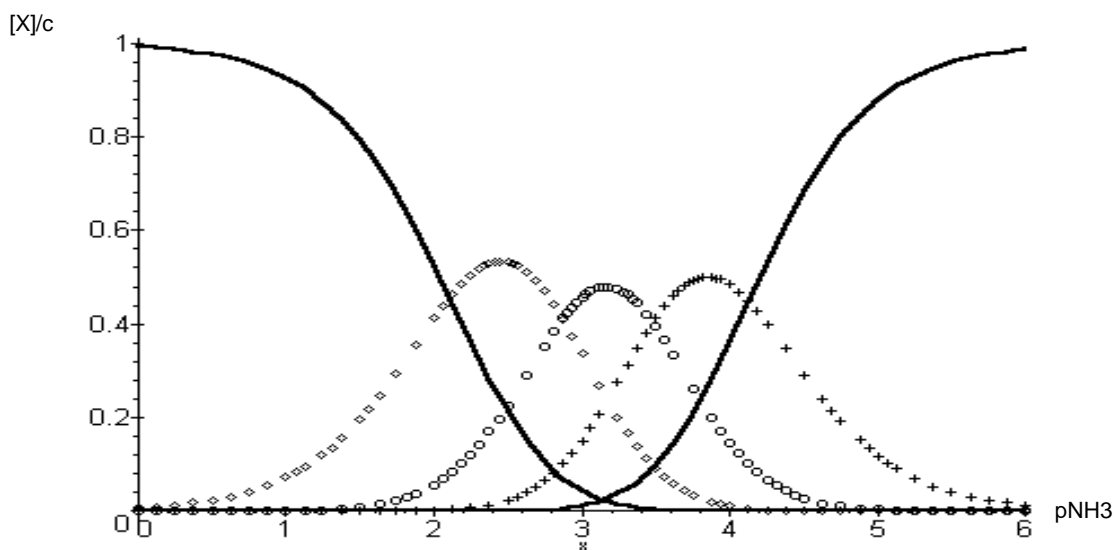


figure 1

1- Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de $pNH_3 = -\log([NH_3])$

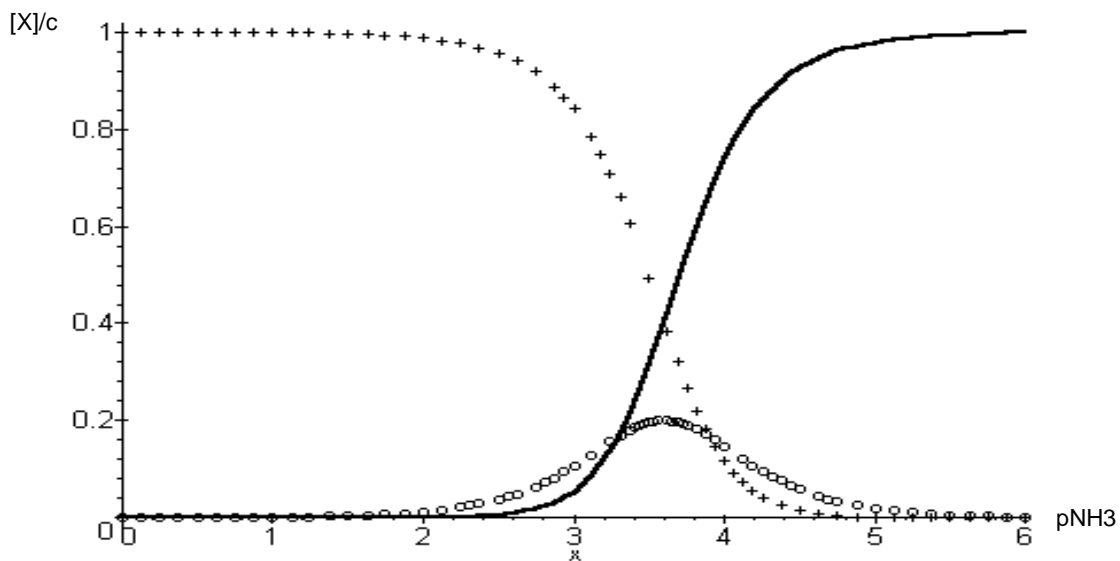


figure 2

2- Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de $\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3])$.

IV. PREVISION DES REACTIONS DE COMPLEXATION (Même principe que pour les réactions acido-basiques)

- Faire le bilan des espèces en présence.
- Ecrire les équations bilan des réactions entre ces espèces, calculer leur constante d'équilibre et prendre en compte les réactions dans l'ordre décroissant de leur constante.
 - * Dissociation du complexe
 - * Formation du complexe
 - * Compétition entre deux ligands : ML_1 en présence de L_2
 - * Compétition entre deux accepteurs : M_1L_n en présence de M_2
- La notion de réaction prépondérante est toujours valable.

Remarque : L'utilisation des diagrammes de prédominance est toujours judicieuse pour la prévision des réactions et la vérification des hypothèses.