

Chapitre 2 : les équilibres de complexation

I Présentation des complexes

1) Mise en évidence

Ajout d'ammoniac dans une solution aqueuse de cuivre II

Ajout d'ions thiocyanate dans une solution aqueuse de fer III

Ajout d'ions chlorure à un complexe hexaaquacobalt II

2) Définition (par cœur)

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion métallique central, par exemple Zn ou Zn^{2+} , (noté M) auquel sont liés un certain nombre de molécules ou d'ions, appelés ligands (notés L). On le note $[ML_n]^{Z+}$. Les ligands sont tous des bases de Lewis qui peuvent partager un ou plusieurs doublets.

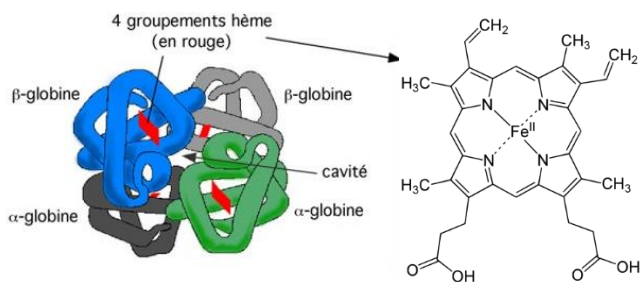
3) Historique et intérêts

Ils 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).

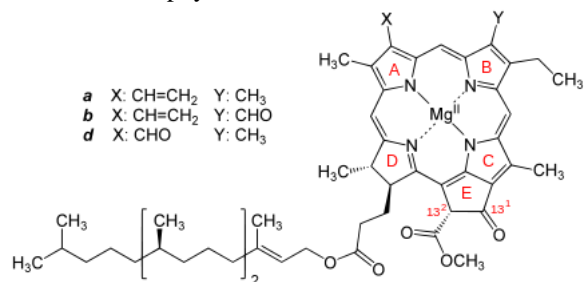
Ils ont été découverts au XIXème siècle : leur structure intriguait alors beaucoup les chimistes car ils ont une valence assez variable ! On les a donc appelé « complexes ». Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), un chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré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

Exemples de complexes vitaux

Hémoglobine



chlorophylle



4) Différents types de ligands

Monodentes (ou monodentates) : se lient au métal par un seul atome:

Eau



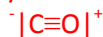
Ammoniac



ions halogénures

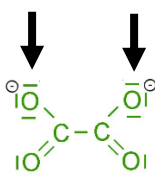


monoxyde de carbone

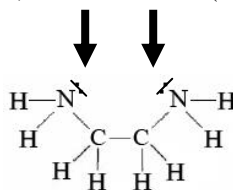


Bidentes : se lient au métal par deux de ses atomes (les flèches indiquent le lieu des liaisons métal-ligand) :

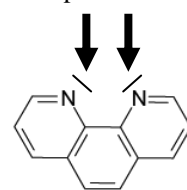
Oxalate



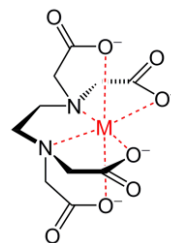
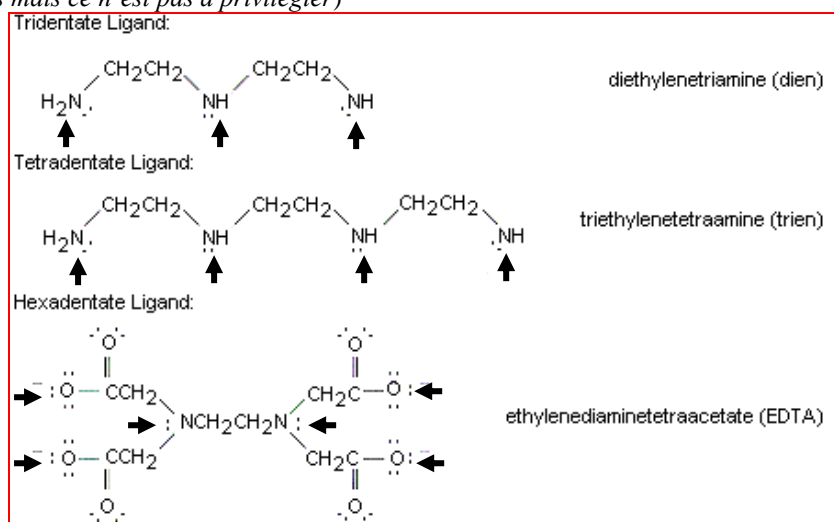
1,2-diaminoéthane (éthylènediamine, en)



ortho-phénantroline (o-phen)



Autres polydentes : (remarque : dans la littérature anglo-saxonne, on rencontre encore les doubles points pour les doublets mais ce n'est pas à privilégier)



Noté Y^{4-} . Complexe obtenu = chélate : très stable

5) Nomenclature des complexes

a) **Écriture des formules chimiques :** l'atome central est indiqué en premier, puis, dans l'ordre, les ligands négatifs, neutres et positifs ; la formule est placée entre crochets [], la charge du complexe en exposant droit en dehors.

b) **Nom des ligands (ceux soulignés sont à apprendre)**

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

H^-	<u>Hydruo</u>	PO_4^{3-}	Phosphato	SO_4^{2-}	Sulfato
O^{2-}	<u>Oxo</u>	$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$	Phtalato
OH^-	<u>Hydroxo</u>	OCN^-	Cyanato	SO_3^{2-}	Sulfito
S^{2-}	<u>Thio</u>	SCN^-	<u>Thiocyanato</u>	$S_2O_3^{2-}$	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	$CH_3CO_2^-$	Acétato
				$C_6H_4(OH)COO^-$	Salicylato

• **Molécules ou cations :** nom inchangé exemple : CH_3NH_2 : (ligand) méthylamine

• **Exceptions :** H_2O : aqua NH_3 : ammine CO : carbonyle

c) **Noms des complexes (explicitement au programme) :** les noms des ligands, associés aux préfixes indiquant leur nombre (di, tri, tétra, penta, ...), apparaissent dans l'ordre alphabétique, quelle que soit leur charge et l'atome central est nommé en dernier avec sa charge en chiffres romains et entre parenthèses (attention ! charge de l'ion et non charge du complexe !!!)

• **Complexe positif ou neutre :**

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	ion hexaaquachrome(III)
$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	ion tétraamminediaquacobalt(III)
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	ion hexaaquacuvivre(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)
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	ion hexaaquacuvivre(II)
$[AlF_6]^{3-}$	ion hexafluoroaluminate(III)

• **Exercice : nommer les complexes suivants**

- 1) $[HgI]^+$ 2) $[ZnOH]^+$ 3) $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ 4) $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ 5) $[HgI_4]^{2-}$ 6) $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$

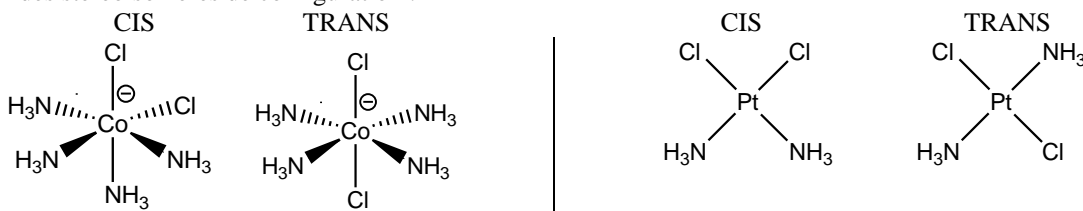
6) Indice de coordination (ou coordinance) et géométrie (à la limite du programme mais la géométrie obtenue par la méthode VSEPR doit être parfaitement maîtrisée)

L'**indice de coordination** également appelé **coordinance** d'un complexe est défini comme le nombre de liaisons simples établies entre le métal et les ligands. Le nombre de coordination peut varier de 1 à 12, mais les nombres de coordination les plus courants sont 2, 4 et 6 pour les éléments du bloc d, 9 pour les éléments du bloc f.

La structure spatiale des complexes dépend, grandement de leur coordinance. (autres facteurs : taille des ligands, configuration électronique du cation, métaux à champ fort ou faible ...)

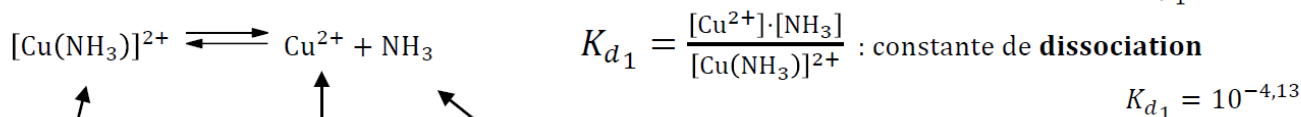
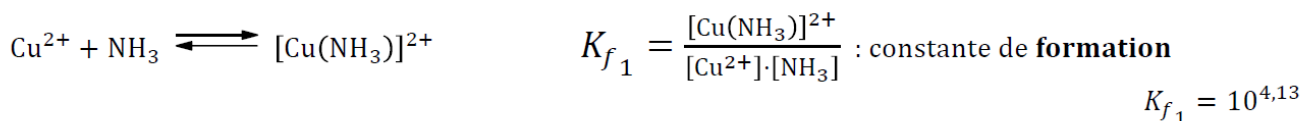
Métal	Ligand	Complexe	Nombre de Coordination	Géométrie
Ag^+	+ 2 NH_3	$\rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	Linéaire L – M – L
Ni^{2+}	+ 4 CN^-	$\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	4	Plan carré
Co^{2+}	+ 4 SCN^-	$\rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	4	Tétraédrique
Co	+ 6 NH_3	$\rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	6	Octaédrique
Ni^{3+}	+ 3 en	$\rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	6	

Remarque : Les complexes octaédriques, tétraédriques et plan-carrés possédant des ligands différents présentent des stéréoisomères de configuration :



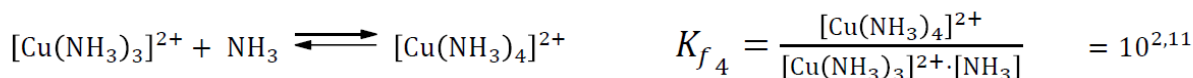
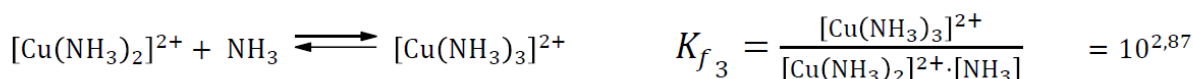
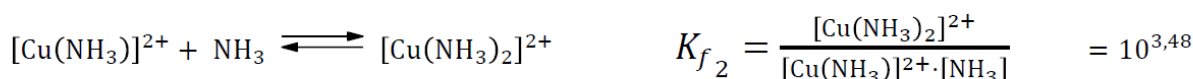
II Equilibres de complexation et grandeurs associées

1) Constante globale de formation β_n et constante de dissociation et de formation successive K_{fn} K_{dn} (solution idéale donc les activités des solutés sont égales à leur concentration sur c_0)



Donneur de NH_3 Accepteur de NH_3 Particule échangée : ligand NH_3

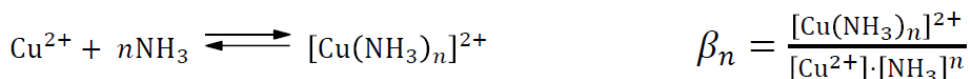
⇒ Définit un couple Donneur / Accepteur = $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ de la particule échangée NH_3



$K_{f_1}, K_{f_2}, K_{f_3}$ et K_{f_4} sont les **constantes de formation successives** des complexes.

Les constantes d'équilibre $K_{d_1}, K_{d_2}, K_{d_3}$ et K_{d_4} des réactions inverses sont les **constantes de dissociation successives**.

On définit également les **constantes de formation globales**, notées β_n , qui sont les constantes d'équilibre des réactions de formation des complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ à partir de Cu^{2+} :



Lien entre les β_n et les K_{f_n} :

Comme l'équation de la réaction de formation globale est la somme des équations des réactions de formation successives, on trouve :

$$\beta_n = K_{f_1} \times K_{f_2} \times K_{f_3} \times \dots \times K_{f_n} = \frac{1}{K_{d_1} \times K_{d_2} \times K_{d_3} \times \dots \times K_{d_n}}$$

Par ailleurs, en écrivant cette formule dans le cas des constantes de formation globales β_n et β_{n-1} , et en formant le rapport β_{n-1} / β_n , on trouve K_{dn} :

$$K_{d_n} = \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n} = \frac{1}{K_{f_n}}$$

Il faut savoir très rapidement passer de la famille regroupant les K_{dn} (plus employées que les K_{fn}) à la famille regroupant les β_n et vice-versa.