

# Chapitre TRF 17

## Equilibres de complexation

### Sommaire

---

#### **I. Complexe = ion métallique + ligand**

I.1. Aspect expérimentaux

I.2. Ligands usuels

I.3. Nomenclature des complexes

#### **II. Constantes d'équilibres caractéristiques et diagrammes**

II.1. Constantes globales et successives

II.2. Diagramme de prédominance

II.3. Diagramme de distribution

#### **III. Equation de réaction**

III.1. Prévion à partir des diagrammes

III.2. Prévion à partir des constantes

III.3. Effet de la complexation sur l'oxydoréduction

---

# I. Complexe = ion métallique + ligand

## I.1. Aspect expérimentaux

Le sulfate de cuivre anhydre est une poudre blanc. Lorsqu'elle est introduite dans l'eau, incolore, la solution obtenue est limpide, et bleu clair. Dans cette solution est donc présente une espèce colorée, soluble dans l'eau, qui n'était pas présente initialement.

On constate de plus que l'ajout d'ammoniaque concentré à cette solution provoque un changement de couleur, de bleu clair à bleu foncé. La couleur dépend donc de la composition en molécule inorganique dans la solution.

Des changements de couleurs sont également observés avec certaines molécules organiques en contact avec des ions métalliques.

Il existe donc une famille de composés résultant de la réaction entre un ion métallique et des molécules organiques ou inorganiques, appelées **ligands**. Ces composés sont appelés des **complexes**.

Ils sont souvent issus d'un métal de transition, c'est-à-dire un élément qui possède une sous-couche *d* incomplète dans au moins un degré d'oxydation stable. On parle donc usuellement de **complexe de métal de transition**.

**Application 1** Les éléments suivants sont-ils des métaux de transition ? Calcium ( $Z = 20$ ) ; Titane ( $Z = 22$ ) ; Brome ( $Z = 35$ )

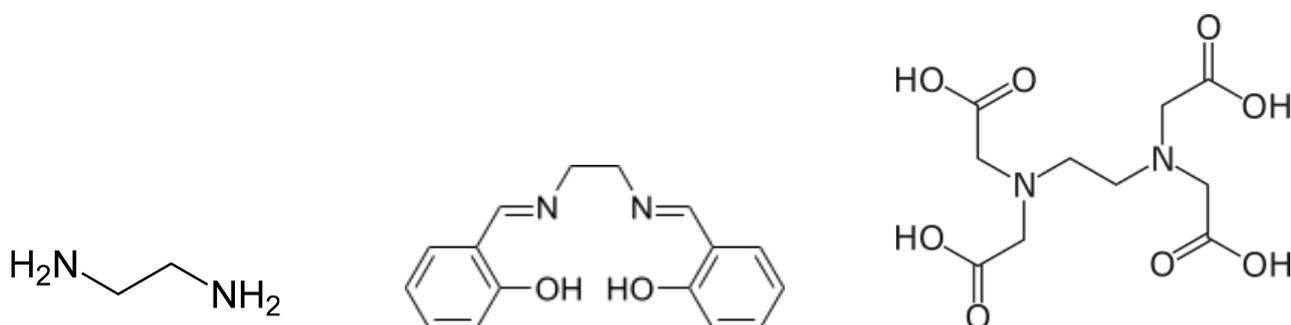
### ♥ A retenir

Des ions métalliques réagissent avec des molécules appelées ligands pour conduire à des complexes de métaux de transition. Ces espèces sont souvent colorées.

## I.2. Ligands usuels

Les ligands usuels sont d'une part des petites molécules organiques ou des ions : eau  $H_2O$  ; ammoniac  $NH_3$  ; monoxyde de carbone  $CO$  ; monoxyde d'azote  $NO$  ; ion cyanure  $CN^-$  ; ion thiocyanate  $SCN^-$  ; ion hydroxyde  $HO^-$  ; ion fluorure  $F^-$  ; ...

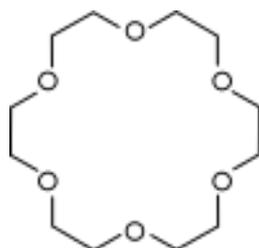
Il peut aussi s'agir de molécules avec une chaîne carbonée, de tailles variées. L'éthylènediamine (1,2-diaminoéthane en nomenclature officielle), abrégée en, représentée à gauche, et salen la molécule représentée au milieu, obtenue par réaction de condensation avec l'éthylènediamine, en sont des exemples.



L'EDTA (acide EthylèneDiamineTétraAcétique), représenté à droite, est un tétraacide souvent noté  $H_4Y$ . Il est généralement utilisé en tampon ammoniacal  $pH = 10$ , soit sous la forme  $HY^{3-}$  ou  $Y^{4-}$ , compte-tenu des  $pK_a$ . L'EDTA forme des complexes stables avec de très nombreux ions métalliques.

**Application 2** Proposer une structure pour l'ion  $Y^{4-}$ .

Les éther-couronnes, dont un exemplaire est représenté ci-après, forment une famille de composés au développement considérable. En effet le "diamètre" peut être ajusté en changeant la longueur de la chaîne carbonée ou le nombre de motifs, ce qui permet d'ajuster au rayon de l'ion métallique, entraînant une grande sélectivité vis-à-vis de l'ion en question.



**Application 3** Trouver un point commun à toutes les molécules décrites comme ligands.

### ♥ A retenir

Les ligands sont des molécules organiques ou inorganiques qui possèdent la possibilité de réagir avec un ion métallique du fait de la présence de doublets non liants.

Certains ligands possèdent plusieurs sites avec un doublet non liant, et peuvent donc former plusieurs liaisons métal - ligand. Par exemple l'éthylène diamine peut réagir par le doublet non liant de chaque atome d'azote, donc par deux sites. Elle est dite ligand **bidenté** (ou bidentate par anglicisme).

**Application 4** Prévoir la denticité pour les ligands salen, EDTA et éther-couronne.

Dans la synthèse des complexes de métaux de transition, les liaisons métal - ligand formées le sont à partir des électrons fournis par le ligand. On parle alors de **liaisons datives** ou de **liaisons de coordination**. Les sites réactifs sont aussi alors appelés sites de coordination. L'ion métallique joue le rôle d'**acide de Lewis**, le ligand de **base de Lewis** et le complexe est appelé **adduit de Lewis**.

## I.3. Nomenclature des complexes

Les complexes sont notés entre crochets, avec la charge en dehors des crochets. A l'intérieur des crochets sont notés :

1. l'atome métallique central sans indiquer sa charge,
2. les ligands négatifs par ordre alphabétique du symbole de leur formule avec leur multiplicité (c'est-à-dire leur nombre) sans indiquer leur charge,
3. les ligands neutres de la même manière,
4. les ligands positifs de la même manière.

Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses.

Par exemple, le complexe obtenu à partir de 4 molécules d'ammoniac et d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$  est noté  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Pour nommer les complexes il existe des règles spécifiques. Pour les ligands :

- Si c'est un anion, on modifie la terminaison en -o :  $\text{Cl}^-$  chloro,  $\text{HO}^-$  hydroxo ...
- Si c'est un ligand neutre, son nom est inchangé sauf pour  $\text{H}_2\text{O}$  aqua,  $\text{NH}_3$  ammine (avec 2 "m"), CO carbonyle.

Pour nommer le complexe : on écrit d'abord le nom des ligands par ordre alphabétique en précisant leur nombre à l'aide d'un préfixe (di, tri, tétra, penta, hexa...) puis le nom de l'atome ou ion central suivi de la charge éventuelle de celui-ci en chiffres romains. Si le complexe est chargé négativement, on ajoute le suffixe « ate » au nom de l'atome central.

Par exemple pour le complexe précédent : tétraamminecuivre (II).



### Attention !

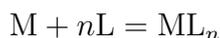
Le nombre en chiffres romains est la charge de l'ion métallique d'origine, donc son nombre d'oxydation. Il NE s'agit PAS toujours de la charge du complexe.

**Application 5** Nommer les complexes suivants :  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ;  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

## II. Constantes d'équilibres caractéristiques et diagrammes

### II.1. Constantes globales et successives

Les réactions associées aux complexes sont caractérisées par différentes constantes thermodynamiques. La plus couramment utilisée est la **constante globale de formation** notée  $\beta_n$  avec  $n$  le nombre de ligands ajoutés. Il s'agit de la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction :



avec comme notation générique M le métal (ion métallique), L un ligand et  $\text{ML}_n$  le complexe.

**Application 6** En considérant que toutes les espèces sont en solution aqueuse, exprimer la constante d'équilibre  $\beta_n$ .



### Remarque

Avec les notations des complexes, il est courant d'avoir deux paires de crochets : une pour le complexe, l'autre pour la concentration.

Il existe aussi dans les tables des **constantes successives de formation** : les ligands sont ajoutés un par un. Elles sont généralement notées  $K_{f,i}$ . Par exemple  $K_{f,1}$  correspond à l'équation de réaction  $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$  et  $K_{f,2}$  correspond à l'équation de réaction  $\text{ML} + \text{L} = \text{ML}_2$ .

**Application 7** En considérant que toutes les espèces sont en solution aqueuse, exprimer la constante d'équilibre  $K_{f,2}$ .

**Application 8** Etablir une relation entre  $\beta_n$  et les  $K_{f,i}$ , en utilisant les outils développés dans TRF 13.

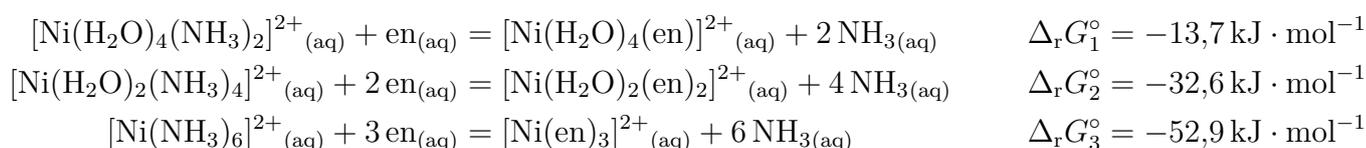
### ♥ A retenir

La constante globale de formation d'un complexe  $\beta_n$  est associée à la réaction globale de la forme  $M + nL = ML_n$ . Elle peut s'exprimer en fonction des constantes successives de formation  $K_{f,i}$  par  $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f,i}$ .

Il existe aussi dans certaines tables la constante globale de dissociation  $K_d$  associée à  $ML_n = M + nL$ , et des constantes successives de dissociation  $K_{d,i}$ .

#### Application 9 Etablir une relation entre $\beta_n$ et $K_d$ .

Un dernier point remarquable concernant les constantes d'équilibres est l'**effet chélate**. Considérons les réactions suivantes :



Les liaisons formées et rompues sont analogues (nickel - azote). Néanmoins toutes les réactions sont favorisées thermodynamiquement ( $\Delta_r G^\circ < 0$ ).

### ♥ A retenir

Effet chélate : Pour un ion métallique donné, la stabilité d'un complexe impliquant des ligands bidentés ou polydentés est plus grande que celle d'un complexe contenant le nombre de ligands monodentés comparables<sup>a</sup>.

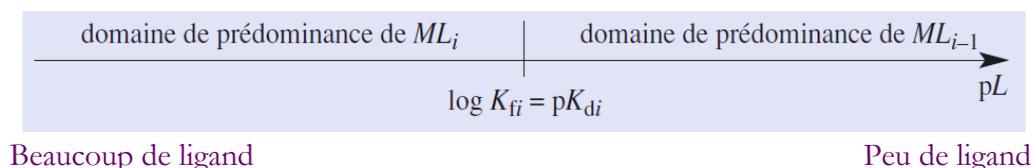
a. Adapté de Catherine E. Housecroft et Alan G. Sharpe, *Chimie inorganique*, 3<sup>ème</sup> éd., 2010, De Boeck

Cet effet est parfois interprété comme une conséquence d'un changement d'entropie au cours de la réaction.

## II.2. Diagramme de prédominance

Comme pour les réactions acido-basiques (TRF 04) il est possible de tracer des diagrammes de prédominance. En effet, connaissant la constante successive de formation  $K_{f,i}$  associée à  $ML_{i-1} + L = ML_i$  :

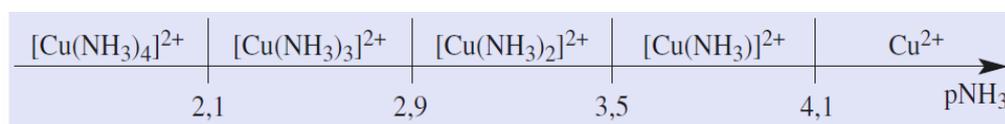
$$[\text{ML}_{i-1}]_{\text{éq}} > [\text{ML}_i]_{\text{éq}} \Leftrightarrow K_{f,i} < \frac{C^\circ}{[\text{L}]_{\text{éq}}} \Leftrightarrow \frac{1}{K_{f,i}} > \frac{[\text{L}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \Leftrightarrow -\log\left(\frac{1}{K_{f,i}}\right) < pL \Leftrightarrow \log(K_{f,i}) < pL$$



**Application 10** Tracer le diagramme de prédominance pour le couple  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  en fonction de  $p\text{SCN}$  sachant que  $pK_d = 2,1$ .

**Application 11** Tracer le diagramme de prédominance pour le couple  $[\text{NiCl}_4]^{2-}/\text{Ni}^{2+}$  en fonction de  $p\text{Cl}$  sachant que  $\log(\beta_4) = 31,4$ .

Lorsque plusieurs complexes successifs sont stables chacun peut apparaître sur le diagramme de prédominance. Par exemple pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , les complexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$  avec  $i$  variant de 1 à 4 sont stables. De plus  $pK_{d,1} = 4,1$ ,  $pK_{d,2} = 3,5$ ,  $pK_{d,3} = 2,9$  et  $pK_{d,4} = 2,1$  avec  $K_{d,i}$  associée à  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}_{(\text{aq})} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})}$ .

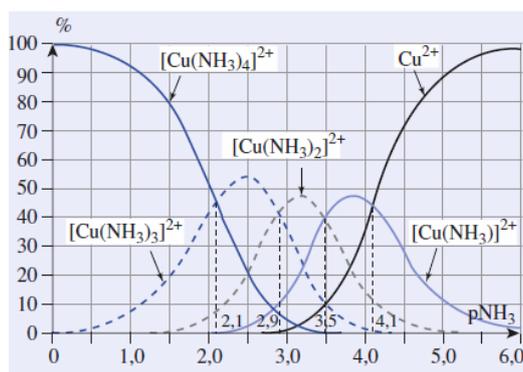


**Application 12** Retrouver l'équation d'au moins une frontière du diagramme précédent.

**Application 13** Le diagramme de prédominance pour le couple  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  fait apparaître une frontière pour  $p\text{NH}_3 = 3,9$ . En déduire  $pK_{d,2}$ .

### II.3. Diagramme de distribution

Comme pour les réactions acido-basiques il est possible de fournir plus d'information en traçant un diagramme de distribution. Les intersections des courbes sur le diagramme permettent de retrouver les frontières du diagramme de prédominance.



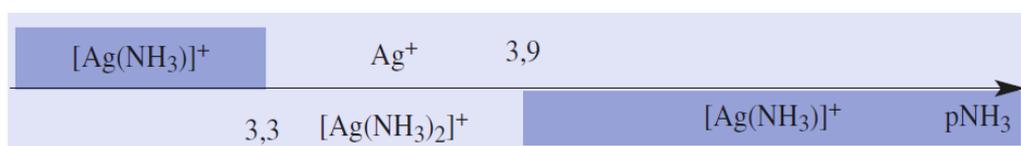
#### ♥ A retenir

Les diagrammes de prédominance et de distribution sont construits par analogie avec les réactions acido-basiques. Les frontières ou points d'intersection permettent de connaître les constantes d'équilibre associées aux complexes.

## III. Equation de réaction

### III.1. Prédiction à partir des diagrammes

Comme pour les réactions acido-basiques il est possible de prévoir l'occurrence ou non de réaction à l'aide de la superposition de diagrammes. Considérons la superposition suivante :



Le complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  appartient à deux domaines disjoints, il réagit donc avec lui-même selon :  $2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag}^+$ .

**Application 14** Calculer la constante d'équilibre associée, puis construire le diagramme de prédominance faisant intervenir seulement les espèces stables.

### ♥ A retenir

La compatibilité ou non de deux espèces peut être prédite à l'aide des diagrammes de prédominance, comme pour les réactions acido-basiques.

## III.2. Prévion à partir des constantes

Il est également possible d'utiliser par analogie une règle du gamma. La particule échangée est le ligand L, le donneur est  $\text{ML}_i$ , l'équivalent de  $K_a$  est  $K_{d,i}$ . Néanmoins ce point n'est pas mentionné dans le programme, et non indispensable aux concours.

**Application 15** Construire l'axe qui permet de retrouver la réaction de dismutation décrite dans le paragraphe précédent.

## III.3. Effet de la complexation sur l'oxydoréduction

L'introduction d'un ligand peut modifier les propriétés d'oxydoréduction pour un couple. En effet les ions métalliques appartiennent souvent à des couples redox, et le phénomène de complexation va modifier leur réactivité en terme de transfert électronique.

Considérons l'introduction de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  dans un mélange contenant  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Les complexes suivants peuvent se former :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\log \beta_{\text{III}} = 31$ ) et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\log \beta_{\text{II}} = 24$ ).

**Application 16** Sachant que le potentiel standard à 25 °C du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  vaut 0,77 V, calculer le potentiel standard du couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Du fait de la complexation, le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$  est abaissé de 0,77 V à 0,36 V. Cette diminution est interprétée par le fait que le degré d'oxydation +III est plus stabilisé par la complexation (constante globale de formation plus grande) que le degré +II, donc son pouvoir oxydant diminue.

### ♥ A retenir

Les réactions de complexation peuvent moduler le pouvoir oxydant ou réducteur en stabilisant certains degrés d'oxydation.

## Corrections

**Application 1** Configurations électroniques à l'état fondamental :

Ca  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  : Sous-couche vacante  $d$  donc pas un élément de transition.

Ti  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$  : Occupation partielle de la sous-couche  $d$  donc métal de transition.

Br  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$  : Occupation complète de la sous-couche  $d$  donc pas un élément de transition.

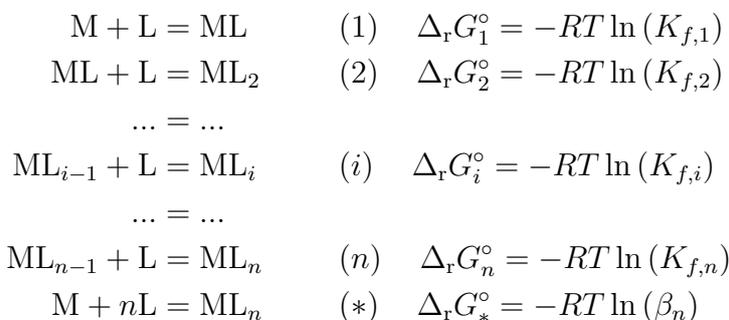
**Application 4** Respectivement 4 : tétradenté , 6 : hexadentate et 6 à nouveau.

**Application 5** Hexaaquacuvire (II) ; Hexacyanoferrate (II) ; Tétrahydroxoaluminate (III).

**Application 6**  $\beta_n = \frac{[ML_n]_{\text{éq}} \times (C^\circ)^n}{[M]_{\text{éq}} \times [L]_{\text{éq}}^n}$

**Application 7**  $K_{f,2} = \frac{[ML_2]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[ML]_{\text{éq}} \times [L]_{\text{éq}}}$

**Application 8**

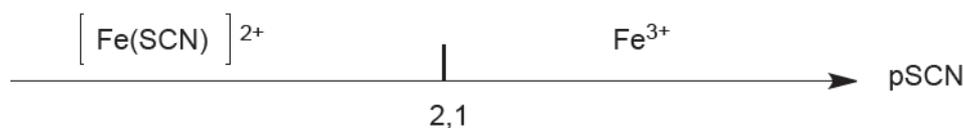


(\*) = (1) + (2) + ... + (i) + ... + (n) donc  $\Delta_r G_*^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ + \dots + \Delta_r G_i^\circ + \dots + \Delta_r G_n^\circ$ .

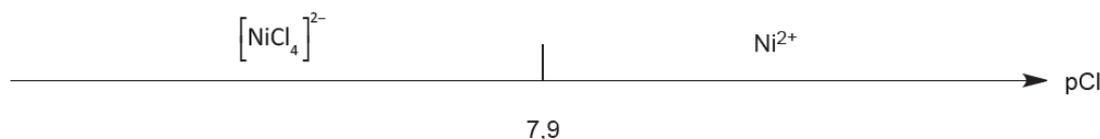
$$\Delta_r G_*^\circ = \sum_{i=1}^n \Delta_r G_i^\circ \Leftrightarrow -RT \ln(\beta_n) = -RT \sum_{i=1}^n \ln(K_{f,i}) \Leftrightarrow \ln(\beta_n) = \ln\left(\prod_{i=1}^n K_{f,i}\right) \Leftrightarrow \beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f,i}$$

**Application 9** Par un raisonnement analogue au précédent,  $\beta_n = \frac{1}{K_d}$ .

**Application 10**



**Application 11**



**Application 13** Ici  $pK_{d,2} = p\text{NH}_{3\text{frontière}} = 3,9$

**Application 14**  $K^\circ = \frac{K_{d,1}}{K_{d,2}} = \frac{10^{-3,3}}{10^{-3,9}} = 10^{0,6} = 4,0$

Diagramme avec  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  à gauche,  $\text{Ag}^+$  à droite et une frontière pour  $p\text{NH}_3 = 3,6$ .