

LES REACTIONS DE COMPLEXATION

1. Les complexes

1.1 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.

La formule générale d'un complexe est $[M(L)_n]^p$ ou $M(L)_n^p$.

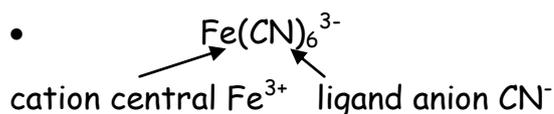
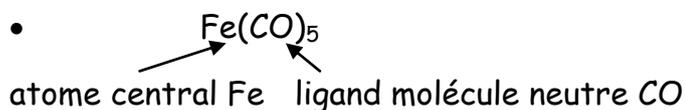
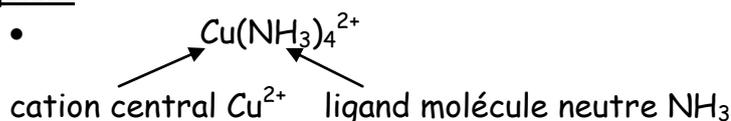
M : Métal central

L : ligand

n : indice de coordination

p : charge

Exemples :



1.2 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.

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

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

La charge de l'ion cyanure CN^- est -1,

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

La charge du complexe est $6 \times (-1) + 3 = -3$

1.3 Les ligands

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

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

Ce sont des anions ou molécules possédant au moins un doublet électronique non liant. Le méthane ne peut pas être un ligand car il ne possède pas de doublet électronique non liant.

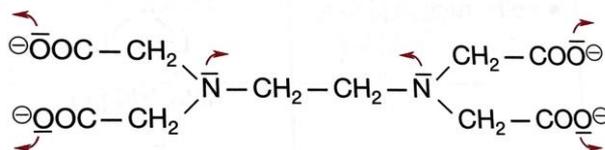
Les ligands entourant l'atome central peuvent être tous identiques ou différents. Dans ce cas le complexe est dit mixte.

Exemple : $[Co(Cl_5)(NH_3)]^{2-}$

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. C'est le cas de l'EDTA qui est hexadentate :



1.4 L'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.

Exemples :

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; coordinance : 6

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; coordinance : 4

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; coordinance : 6

2. Nomenclature des complexes

2.1 Les règles de nomenclature

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

2.2 Exemples

- Complexe positif ou neutre :
 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonylefer (0)
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: tétraamminecuivre (II)
- Complexe négatif :
 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: hexacyanoferrate (III)

Exercice : Nommer les complexes suivants :

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

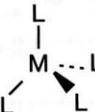
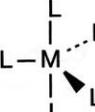
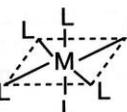
$\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$: dichloroargentate (I)

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

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

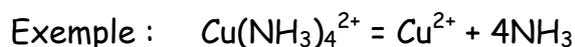
3. Géométrie des complexes

On applique les règles de Gillespie, c'est-à-dire la méthode VSEPR.

Coordinance	Géométrie	Exemples
2	linéaire L—M—L	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
3	triangulaire 	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$
4 • soit structure plane	plan carré 	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
• soit tridimensionnelle	tétraédrique 	ZnCl_4^{2-} $\text{Ni}(\text{CO})_4$
5	bipyramide triangulaire 	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	octaédrique 	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ CuY^{2-}

4. Constante de dissociation K_D d'un complexe

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 :

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

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

Remarque : $\text{p}K_D = -\log K_D$; donc plus le $\text{p}K_D$ est élevé plus le complexe est stable.

On définit également la constante de formation globale d'un complexe (ou de stabilité du complexe).

$$\beta_n = \frac{1}{K_D}$$

Soit dans l'exemple ci-dessus :

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

5. Influence du pH et de la formation d'un complexe sur la solubilité

5.1 Propriétés acides des complexes de l'eau

L'ion fer III dissous dans l'eau forme le complexe hexaquafer III ($Fe(H_2O)_6^{3+}$) :



Cette espèce possède des propriétés acides dans l'eau, car il peut s'établir l'équilibre :



On voit donc que Fe^{3+} est un acide faible : $pK_a(Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}) = 2,2$

Donc si $pH < pK_a$, l'espèce majoritaire est Fe^{3+} donc le complexe $Fe(H_2O)_6^{3+}$ est stable et est majoritaire.

5.2 Propriétés basiques des ligands

5.2.1 Force d'un acide et complexe

Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée.

Exemple : On considère l'acide cyanhydrique HCN. C'est un acide faible dont le pK_a (HCN/ CN^-) est de 9,2.



On ajoute des ions argent Ag^+ à une solution d'acide cyanhydrique. Ces ions complexent les ions cyanures CN^- :

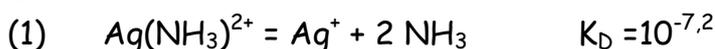


L'ion argent consomme les ions CN^- (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car K_f est très supérieur à 10^3). D'après le principe de Le Châtelier, le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1) dans le sens de formation des ions CN^- . L'acide cyanhydrique HCN se comporte alors comme un acide fort.

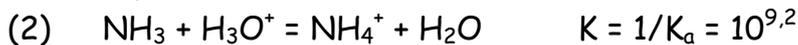
5.2.2 Ligands basiques et milieu acide

Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.

Exemple : $Ag(NH_3)_2^+$ contient le ligand NH_3 qui est basique. L'équation bilan liée à cet équilibre est :



En milieu acide, on a la réaction :



L'ammoniac est en partie consommé par la réaction acido-basique (2) (l'équilibre (2) est fortement déplacé vers la droite car K est très supérieur à 10^3). D'après le principe de Le Châtelier, le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1). L'équilibre (1) est donc déplacé vers la droite. Le complexe est donc détruit en milieu acide.

6. Les dosages complexométriques

6.1 Principe

Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :

- il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait (β_n supérieur à 10^3).
- il faut détecter le point équivalent c'est-à-dire la composition de la solution telle que l'ion métallique et les ligands se sont totalement transformés en complexe.

On utilise essentiellement trois méthodes :

- potentiométrie
- colorimétrie
- spectrophotométrie

6.2 Dosage complexométrique par potentiométrie

On mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel constant (électrode au calomel) et une électrode de mesure métallique (indiatrice de la concentration en ion métallique). Au lieu de déterminer le pH, on détermine la concentration de métal $[M^{n+}]$ ou pM. Pour cela, on mesure une différence de potentiel E , fonction affine de $\text{pM} = -\log[M^{n+}]$ ou $[M^{n+}]$ représente la concentration de l'ion métallique. Cette méthode permet de suivre, en continu, la variation de pM avec le volume de réactif versé v (analogie $\text{pH} = f(v)$).

Le brusque saut de pM définit le point équivalent.

Exemple : Titrage des ions magnésium par l'EDTA.

Pour cela on utilise un volume $v_0 = 10$ mL d'une solution contenant l'ion Mg^{2+} de concentration C_0 . On utilise l'EDTA sous sa forme basique Y^{4-} à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On verse un volume v d'EDTA et on relève la variation de pMg.

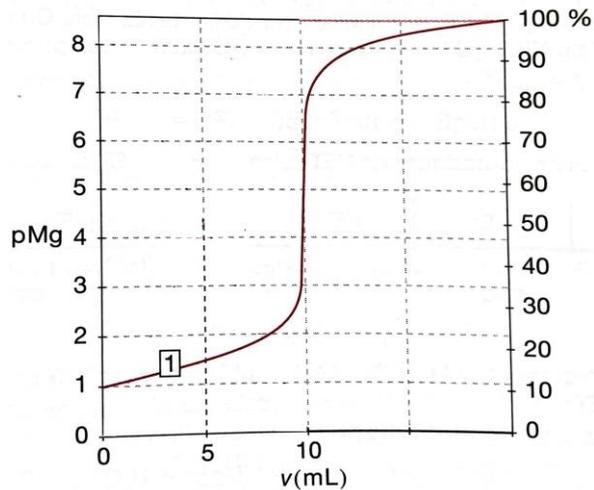
La réaction du dosage est :



$\beta_n > 10^3$ donc la réaction est totale et on a l'équivalence : $n_{\text{Mg}^{2+}} = n_{\text{Y}^{4-}}$ soit :

$$C_0 v_0 = C v_E$$

L'équivalence est déterminée par le brusque saut de pMg.



6.3 Dosage complexométrique par colorimétrie

On utilise des indicateurs colorés qui sont des ligands plus faibles et qui forment au niveau du point équivalent un complexe coloré avec la première goutte d'ion métallique en excès.

Exemple : Titrage des ions magnésium par l'EDTA.

Les réactifs ($Mg^{2+} + Y^{4-}$) et les produits (MgY^{2-}) sont incolores. On utilise un indicateur de fin de réaction. On choisit le noir ériochrome T ou NET qui forme avec l'ion magnésium un complexe rouge moins stable que MgY^{2-} .

A l'équivalence, la solution vire du rouge au bleu.

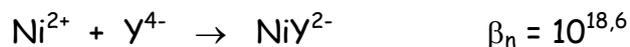
6.4 Dosage complexométrique par spectrométrie

La formation d'un complexe coloré (absorption dans le visible) permet de suivre l'évolution de sa concentration par mesure d'absorbance.

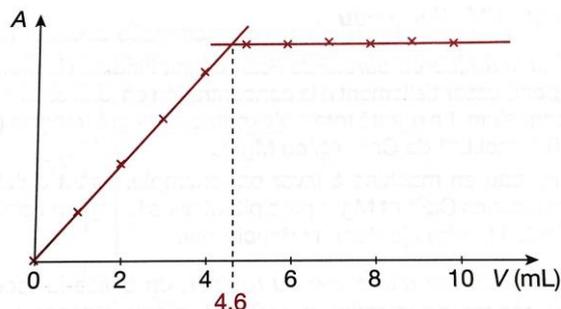
Loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times \ell \times [ML_n]$$

Exemple : Les ions Ni^{2+} réagissent avec l'EDTA. Ils forment le complexe NiY^{2-} de couleur bleue :



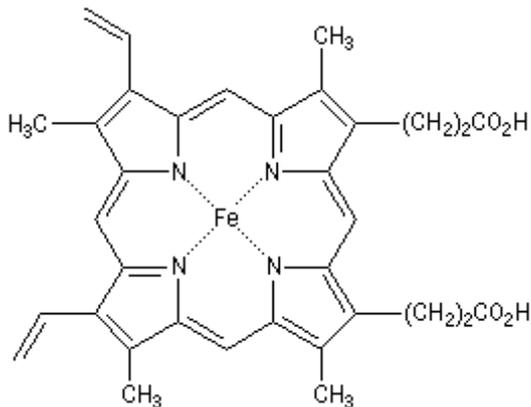
A $V_0 = 100$ mL d'une solution de nitrate de nickel à titre de concentration C_0 , on ajoute une solution du sel disodique de l'EDTA Na_2H_2Y de concentration $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, mL par mL. Après chaque ajout V et agitation, on prélève une petite quantité du milieu réactionnel et on mesure son absorbance à 570 nm, valeur où le complexe absorbe le rayonnement. Puis on remplace le prélèvement dans le milieu réactionnel et on continue le titrage. On obtient la courbe suivante et on détermine le point équivalent.



7. Exemples de complexes en biologie

7.1 L'hémoglobine

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



7.2 La chlorophylle

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+} .

