

## S.III - COMPLEXES

### 1. Notion de “complexe”

#### 1.1. Liaison de coordination

- La plupart des complexes font intervenir les métaux de transition (Fe, Co, Cu, Zn...) car leur structure électronique comporte des orbitales d vacantes, acceptuses d'électrons (ils sont électrophiles, ou acides de Lewis).

Certaines espèces chimiques (composés covalents comme  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ...) disposent de doublets d'électrons “non liants”, disponibles pour interagir avec d'autres atomes (elles sont nucléophiles, ou bases de Lewis).

Une sorte particulière de liaisons de covalence peut ainsi se former ; on les nomme “liaisons de coordination” (ou de coordinence).

Par exemple, la structure de  $\text{Fe}^{3+}$  est :  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5)$  ; il lui est donc possible de partager des électrons de valence de  $\text{Cl}^-$  pour former une espèce telle que  $\{\text{FeCl}\}^{2+}$ , ou de partager des électrons de valence du O de  $\text{H}_2\text{O}$  pour former une espèce telle que  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\}^{3+}$ .

- Les liaisons de coordination sont des liaisons covalentes moins solides :
  - ◊ l'atome ou ion central est généralement un métal, peu électronégatif, et la mise en commun d'électrons est relativement faible ;
  - ◊ la liaison est obtenue par apport d'un doublet d'électrons dans une orbitale vide, et non par partage d'un doublet apporté symétriquement.

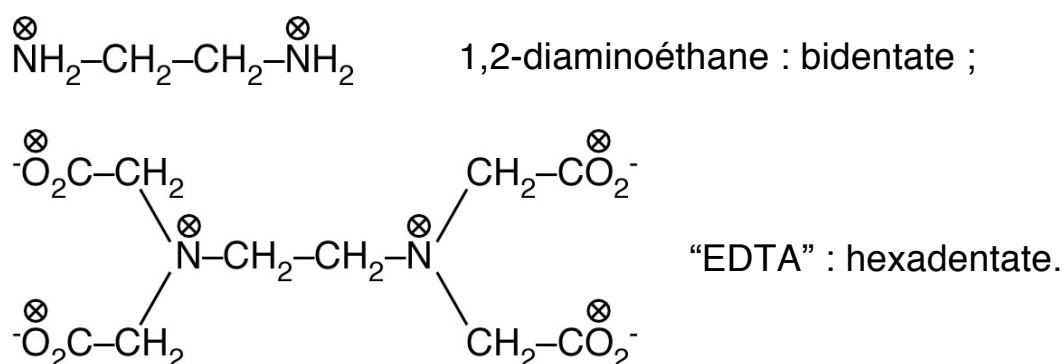
#### 1.2. Définitions

- Un “complexe” est un assemblage polyatomique formé d'un atome ou d'un ion central (généralement métallique) autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination ; ces derniers sont appelés ligands.

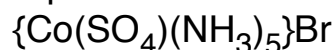
Le nombre de liaisons de coordination de l'atome ou ion central est appelé “indice de coordination”.

• Certains ligands peuvent faire plusieurs liaisons de coordination ; on dit qu'ils sont polydentates.

Par exemple :  $\text{Cl}^-$  est monodentate (il dispose de plusieurs doublets non liants, mais ils sont trop proches pour que deux d'entre eux puissent se lier sur deux orbitales "extérieures" de l'atome ou ion central) ;



♦ remarque : certains complexes conduisent à des isoméries de constitution :



(bromure de sulfatopentammine cobalt (III) ; rouge)



(sulfate de bromopentammine cobalt (III) ; violet).

♦ remarque : pour éviter les ambiguïtés, il est préférable de grouper l'ensemble du contenu du complexe entre accolades.

♦ remarque : l'écriture usuelle est souvent simplifiée ; ainsi on écrit :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\{\text{FeCl}_2\}$  et  $\{\text{FeCl}_6\}^{4-}$ , au lieu de :  $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ ,  $\{\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4\}$  et  $\{\text{FeCl}_6\}^{4-}$ .

♦ remarque : la fixation sur l'hémoglobine de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  ou  $\text{CN}^-$  est une complexation ; par contre la fixation de  $\text{NO}_2$  correspond à une liaison covalente solide qui impose à l'organisme de détruire puis reconstruire la molécule.

## 2. Stabilité des complexes

### 2.1. Constantes de dissociation

- Les liaisons de coordination qui fixent les ligands sont relativement “fragiles” (en comparaison des liaisons covalentes usuelles) ; de ce fait, les complexes peuvent en permanence se dissocier et se reformer.

- Les équilibres de formation-dissociation des complexes :  $ML \rightleftharpoons M + L$  peuvent être caractérisés par des constantes d'équilibre (de dissociation) de la forme :  $K_d = \frac{[M][L]}{[ML]}$ .

On peut également utiliser  $pK_d = -\log(K_d)$ , par exemple :

♦  $\{FeOH\}^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$  correspond à  $pK_d = 5,7$  (ce complexe donne la couleur vert clair aux solutions de  $Fe^{2+}$ ) ;

♦  $\{FeOH\}^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$  et  $\{Fe(OH)_2\}^+ \rightleftharpoons \{FeOH\}^{2+} + OH^-$  correspondent respectivement à  $pK_d = 11,7$  et  $pK_d = 10,6$  (ces complexes donnent la couleur rouille aux solutions de  $Fe^{3+}$ ).

♦ remarque : on peut aussi définir des constantes de formation  $K_f = \frac{1}{K_d}$  mais il est préférable de se ramener aux constantes de dissociation.

- On peut définir des couples “donneur/accepteur” d'un ligand donné (couple  $ML/M$ , par exemple :  $\{FeCl\}^+/Fe^{2+}$ ), et les classer par les  $pK_d$  : le métal est d'autant plus accepteur du ligand que  $pK_d$  est grand ; le complexe est d'autant plus donneur du ligand que  $pK_d$  est petit.

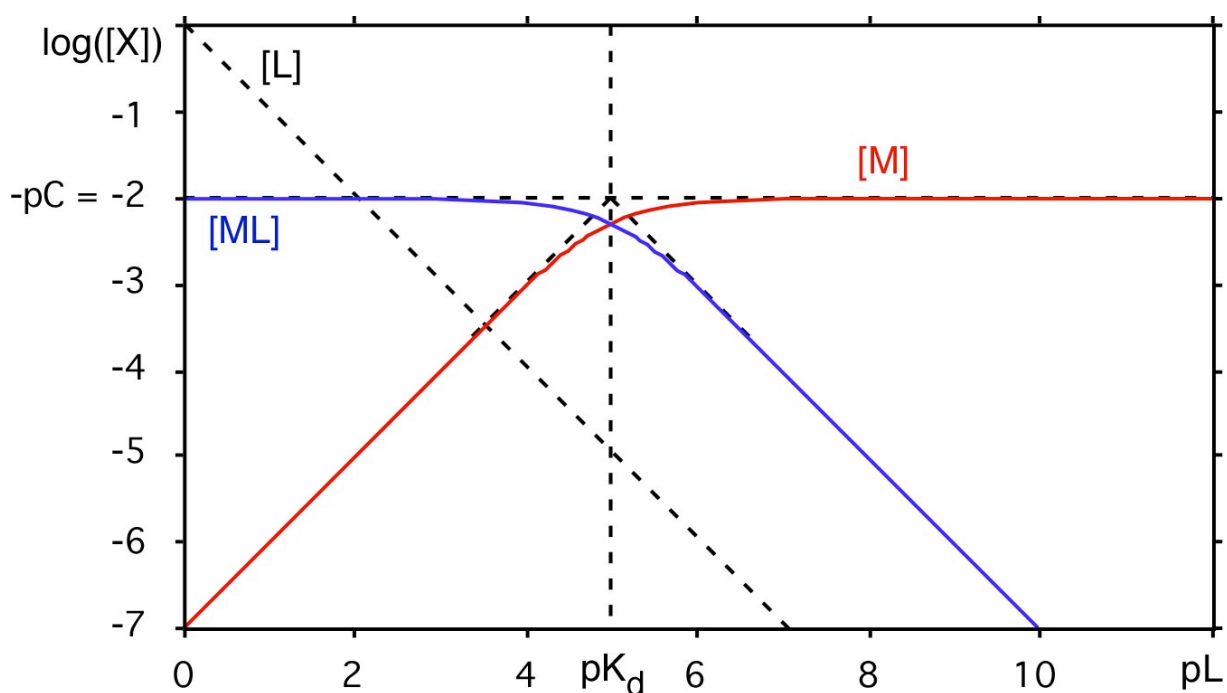
## 2.2. Zones de prédominance

### 2.2.1. Complexes simples

- Pour un couple ML/M de constante de dissociation  $K_d$ , en solution à la concentration  $C$  (en métal  $M$ ), on cherche les concentrations  $[ML]$  et  $[M]$  en fonction de  $pL = -\log([L])$ .

On peut trouver simplement  $[ML]$  et  $[M]$  (sans faire le calcul complet), car la relation :  $pL = pK_d + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right)$  montre que :

- ◊ ML est prédominant pour  $pL < pK_d$  :  $[ML] \approx C$  et  $[M] \approx \frac{CK_d}{[L]}$  ;
- ◊ M est prédominant pour  $pL > pK_d$  :  $[M] \approx C$  et  $[ML] \approx \frac{C[L]}{K_d}$ .



- ◊ remarque : contrairement aux diagrammes acido-basiques en fonction du pH, il n'y a ici généralement pas de limitation à droite (il n'intervient aucune espèce jouant un rôle conjugué analogue à celui de  $OH^-$ ).

### 2.2.2. Complexes multiples “normaux”

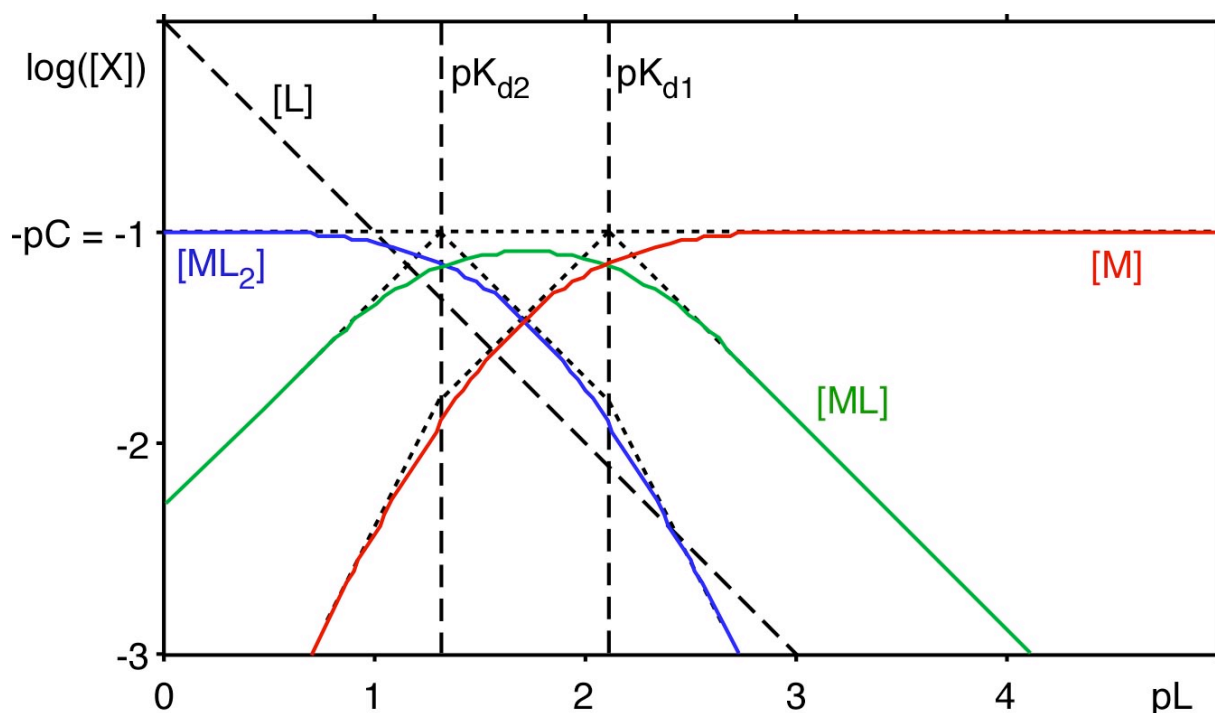
• On peut de même étudier les complexes multiples, analogues aux acides multiples, mais les  $pK_d$  successifs sont généralement assez proches et la zone de prédominance de l'espèce amphotère est moins marquée.

Considérons par exemple le complexe double  $ML_2$  correspondant à :



(où les deux complexations sont numérotées en partant du métal, et non en partant du complexe double).

• Dans une solution de l'espèce “M” (plus ou moins liée), à la concentration C, on cherche les concentrations  $[ML_2]$ ,  $[ML]$  et  $[M]$  en fonction du  $pL$ .



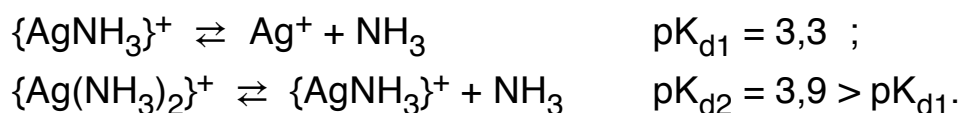
La relation :  $pL = pK_{d2} + \log\left(\frac{[ML]}{[ML_2]}\right) = pK_{d1} + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right)$  montre que  $ML_2$  est prédominant sur  $ML$  pour  $pL < pK_{d2}$ ,  $ML$  étant lui même prédominant sur  $M$  car  $pL < pK_{d1}$ . On obtient ainsi :  $[ML_2] \approx C$  ;  $\log([ML_2]) \approx -pC$  ;  
 $\log([ML]) \approx pL - (pK_{d2} + pC)$  ;  $\log([M]) \approx 2 pL - (pK_{d1} + pK_{d2} - pC)$ .

De même, M est prédominant sur ML pour  $pL > pK_{d1}$ , ML étant lui même prédominant sur  $ML_2$  car  $pL > pK_{d2}$ . Par suite :  $[M] \approx C$  ;  $\log([M]) \approx -pC$  ;  
 $\log([ML]) \approx (pK_{d1} - pC) - pL$  ;  $\log([ML_2]) \approx (pK_{d1} + pK_{d2} - pC) - 2 pL$ .

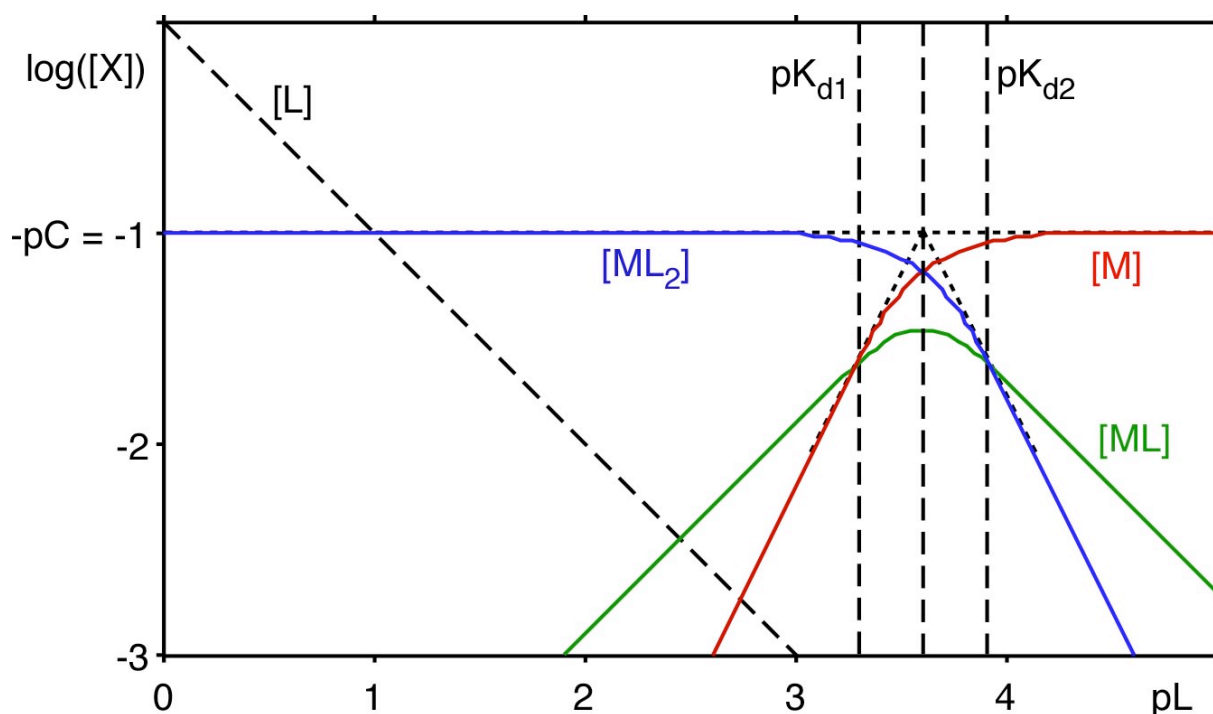
Dans la zone intermédiaire ( $pK_{d2} < pL < pK_{d1}$ ), ML est prédominant sur  $ML_2$  et M et on obtient :  $[ML] \approx C$  ;  $\log([ML]) \approx -pC$  ;  
 $\log([ML_2]) \approx (pK_{d2} - pC) - pL$  ;  $\log([M]) \approx pL - (pK_{d1} + pC)$ .

### 2.2.3. Complexes multiples “inversés”

• Contrairement à l'acido-basité, il y a des cas (assez nombreux) où plusieurs complexations successives ont des  $pK_d$  intervertis. Par exemple :



Si dans une solution de l'espèce “M” (plus ou moins liée), à la concentration C, on cherche les concentrations  $[ML_2]$ ,  $[ML]$  et  $[M]$  en fonction du  $pL$ , on constate que, dans ce cas, l'espèce amphotère n'est jamais prépondérante.



Dans ce cas, on peut souvent ignorer l'espèce amphotère et considérer uniquement la réaction globale de double dissociation :



Les relations :  $pL = pK_{d2} + \log\left(\frac{[\text{ML}]}{[\text{ML}_2]}\right) = pK_{d1} + \log\left(\frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}\right)$  impliquent pour

cet équilibre :  $2 pL = pK_{d1} + pK_{d2} + \log\left(\frac{[\text{M}]}{[\text{ML}_2]}\right)$  ; ainsi dans ce cas :

♦  $\text{ML}_2$  prédomine pour  $pL < \frac{pK_{d1} + pK_{d2}}{2} < pK_{d2}$  :

$$[\text{ML}_2] \approx C ; \log([\text{ML}_2]) \approx -pC ; \log([\text{ML}]) \approx pL - (pK_{d2} + pC) ;$$

$$\log([\text{M}]) \approx 2 pL - (pK_{d1} + pK_{d2} + pC) ;$$

♦  $\text{M}$  prédomine pour  $pL > \frac{pK_{d1} + pK_{d2}}{2} > pK_{d1}$  :

$$[\text{M}] \approx C, \log([\text{M}]) \approx -pC ; \log([\text{ML}]) \approx (pK_{d1} - pC) - pL ;$$

$$\log([\text{ML}_2]) \approx (pK_{d1} + pK_{d2} - pC) - 2 pL.$$

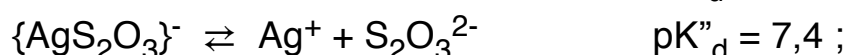
### 3. Compétition entre ligands ou entre “métaux”

- De même que pour les réactions acido-basiques, les réactions prépondérantes se déduisent des constantes d'équilibre.

Mais s'il peut y avoir plusieurs couples associés à transferts de ligand entre des métaux différents ( $\text{ML}/\text{M}$  et  $\text{M}'\text{L}/\text{M}'$ ), il peut y avoir aussi plusieurs couples associés à transferts de métal entre des ligands différents ( $\text{ML}/\text{M}$  et  $\text{ML}'/\text{M}$ ).

Le premier cas est analogue à la compétition de deux acides ; le second cas n'a pas d'équivalent en acido-basicité (où c'est toujours  $\text{H}^+$  qui est transféré), mais se traite de façon analogue.

- Par exemple, pour une compétition entre les réactions suivantes :



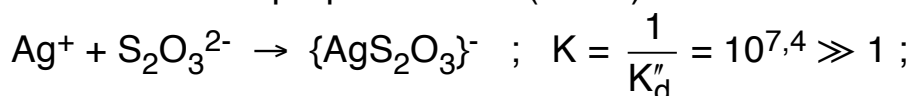
l'espèce commune étant l'ion  $\text{Ag}^+$ , on peut chercher la réaction prépondérante en considérant le donneur et l'accepteur de “métal” les plus forts (tant que les concentrations des deux ligands restent comparables).

• Ainsi, si on ajoute  $C' = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{SCN}^-$  et  $C'' = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dans une solution de  $\text{Ag}^+$  à la concentration  $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

◊ le donneur de métal le plus fort est l'électrolyte fort qui a servi à préparer la solution de  $\text{Ag}^+$  (analogue d'un acide fort donnant des  $\text{H}^+$ ) ;

◊ l'accepteur de métal le plus fort est le ligand  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  qui forme le complexe le plus stable (de  $\text{p}K_d$  plus grand) ;

◊ la première réaction prépondérante (totale) est donc :



◊ ceci donne :

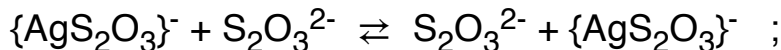
$$[\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-] = C ; [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = C'' - C ; [\text{Ag}^+] \approx 0 ; [\text{SCN}^-] = C'.$$

Parmi les espèces restant en solution :

◊ le seul donneur de métal est le complexe  $\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-$  ;

◊ l'accepteur de métal le plus fort est le ligand  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  qui est en excès ;

◊ la seconde réaction prépondérante (sans effet) est donc :



◊ les concentrations précédentes n'évoluent donc plus et on peut préciser au second ordre (pour confirmer les hypothèses) :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_d'' C}{C'' - C} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\{\text{AgSCN}\}] = \frac{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]}{K_d'} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

◊ remarque : on peut même préciser que, si on ajoute le second ligand dans une solution où le premier complexe est déjà formé, alors il se produit la réaction de transfert de métal :  $\{\text{AgSCN}\} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^- + \text{SCN}^-$  (réaction quasi-totale car sa constante est  $K = \frac{K_d'}{K_d''} = 10^{2,7}$ ).

◊ remarque : s'il y avait un excès de  $\text{Ag}^+$ , le complexe  $\{\text{AgSCN}\}$  se formerait aussi, mais ce n'est pas le cas ici ; par contre, il peut éventuellement se former un peu des complexes multiples  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}$  et  $\{\text{Ag}(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)\}^{2-}$  (négligés ci-dessus pour ne pas compliquer le raisonnement).

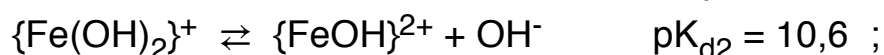
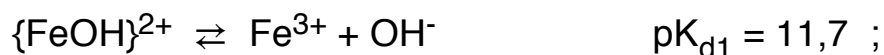
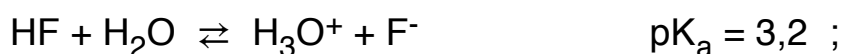


♦ remarque : la situation est analogue mais plus compliquée quand interviennent des dissociations multiples “groupées” ( $pK_d$  intervertis) : il est difficile de comparer une dissociation simple à une dissociation double.

#### 4. Influence du pH sur la complexation


• Le pH influence la formation ou la dissociation d'un complexe chaque fois qu'intervient un ligand à caractère acido-basique ; par exemple :  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Y}^{4-}$ ... et en particulier  $\text{OH}^-$  (qui est présent même si on n'en ajoute pas, à cause de l'autoprotolyse de l'eau).

Ainsi, avec le complexe :  $\{\text{FeF}\}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{F}^-$  ( $pK_d = 5,2$ ), il intervient :



et même :  $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\} \downarrow \rightleftharpoons \{\text{Fe}(\text{OH})_2\}^+ + \text{OH}^-$  (complexe neutre non soluble, qui précipite).

♦ remarque : on peut en plus considérer le complexe mixte :  $\{\text{FeFOH}\}^+$ .

 *exercices n° I, II, III et IV.*