

## Chapitre II Complexes en Solutions Aqueuses.

### II.1 Définition

Un complexe noté LnI est un édifice polyatomique constitué par une entité centrale I (un atome ou un ion positif) entouré de n espèces L (molécules ou des ions négatifs) appelées ligands ou coordinats. Exemples :  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ;  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  ;  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{4+}$  : mononucléaire (comportant qu'une seule entité centrale); complexe binucléaire. La liaison entre l'entité centrale et les ligands est d'origine électrostatique; liaison de coordination (dative).

Le nombre de ligands attachés à l'entité centrale est appelé indice de coordination du complexe par exemple ; l'indice de coordination du fer dans le complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  est égale à 6. Des ligands qui ne sont liés à l'entité centrale que par une seule liaison sont dits monodentates, les autres sont des ligands polydentates (les chélates).

### II.2. Règles de nomenclature

#### II.2.1. Ligand

- Cas des anions : ils prennent la terminaison « o » ( $\text{CN}^-$  cyano ;  $\text{F}^-$  fluoro ;  $\text{Cl}^-$  chloro)
- Cas des molécules : elles sont indiquées par le nom à l'exception de:  $\text{H}_2\text{O}$ , aquo ou aqua ;  $\text{NH}_3$ , amine ; CO, carbonyle ; NO, nitrosyl, Selon le nombre de ligand; on utilise les préfixes mono, di, tri, et tétra.

#### II.2.2. Le complexe est positif ou neutre

L'ion central est indiqué en précisant (en chiffres romains) son degré d'oxydation;

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  : ion hexaaquo fer (II)

$\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$  : ion diammine argent (I)

$\text{HgI}^+$  : ion iodomercure (II)

$\text{Zn}(\text{OH})^+$  : ion hydroxo zinc (II)

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  : ion pentaquahydroxofer (III)

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  : pentacarbonyle fer (0) ou fer pentacarbonyle

#### IV.1.1.3. Le complexe est négatif

L'ion central est affecté du suffixe-ate et toujours de son degré d'oxydation:

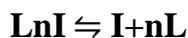
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  : ion hexacyanoferrate (II)

## II.3. Degré de formation des complexes en solution aqueuse

### II.3.1 Constante de dissociation

On désigne par la formule  $L_nI$  un complexe; I est l'entité centrale entouré des n ligands L

En solution, on écrit l'équilibre de dissociation :



Auquel est associée la constante d'équilibre:

$$K_d = \frac{[I][L]^n}{[L_nI]}$$

$$pK_d = -\log K_d$$

$K_d$  : la constante de dissociation du complexe. Plus le complexe est stable, plus la constante  $K_d$  est petite et plus  $pK_d$  est grand. On utilise également la constante de formation  $K_f = 1/K_d$

Exemple:

Soit le complexe diammine argent (I) ;  $Ag(NH_3)_2^+$

Equilibre de dissociation:  $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Il existe une analogie formelle avec l'acido-basicité;

Acide HnA	complexe $L_nI$
Donneur de proton	donneur de ligands L
Polyacide	complexe polycoordoné
Acide faible	complexe stable
Base An- avide de protons	entité centrale I avide de ligands

Couple acide/base pH=-log[H+] constante d'acidité Ka	couple donneur/accepteur de ligands pL=-logL constante de dissociation Kd
--	---

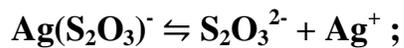
En fait, très souvent, il faut envisager des réactions de dissociation successives; par exemple, l'ion argent  $\text{Ag}^+$  donne avec le ligand thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  trois complexes successifs auxquels correspondent trois constantes de dissociation successives:



$$K_{d3} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]} = 10^{-0,8}$$



$$K_{d2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]} = 10^{-5,4}$$



$$K_{d1} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-}]} = 10^{-7,4}$$

Notons que l'ordre des indices affectés aux constantes de dissociation est l'inverse de l'ordre des indices affectés aux constantes successives d'acidité ( $K_{d3}$  correspondrait à  $K_{a1}$ ). Pour les complexes, l'indice  $i$  de la constante de dissociation  $K_{di}$  correspond au nombre de ligands portés par le complexe envisagé. Enfin la constante de dissociation  $K_d$  définie ci-dessus vérifie:

$$K_d = \frac{[S_2O_3^{2-}]^3 [Ag^+]}{[Ag(S_2O_3)_2^{5-}]} = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot K_{d3}$$

Plus précisément,  $K_d$  est appelée constante de dissociation globale du complexe :

