

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 : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$; $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: 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 » (CN^- cyano ; F^- fluoro ; Cl^- chloro)
- Cas des molécules : elles sont indiquées par le nom à l'exception de: H_2O , aquo ou aqua ; 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)

HgI^+ : ion iodomercurure (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:

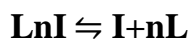
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)

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

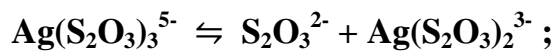
$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

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

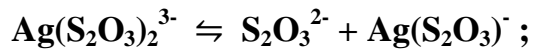
Acide HnA	complexe L_nI
Donneur de proton	donneur de ligands L
Polyacide	complexe polycoordoné
Acide faible	complexe stable
Base An- avide de protons	entité centrale I avide de ligands

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

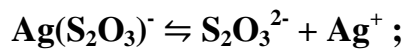
En fait, très souvent, il faut envisager des réactions de dissociation successives; par exemple, l'ion argent Ag^+ donne avec le ligand thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ trois complexes successifs auxquels correspondent trois constantes de dissociation successives:



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



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



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

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 :

