

Les complexes

1. Caractéristiques d'un complexe :

1.1. Le complexe :

On appelle complexe un édifice polyatomique formé d'un atome ou ion métallique central, lié à des molécules neutres ou à des anions (ligands). La liaison chimique est due au fait que les ligands possèdent au moins un doublet non liant, qui est donné à l'élément central.

Les ligands sont dits coordonnés (chimiquement liés) à l'élément central. On appelle indice de coordination le nombre de ligands liés à l'élément central.

Ex : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: Ag^+ est entouré de 2 ligands NH_3 . L'indice de coordination est 2.
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: Fe^{3+} est entouré de 6 ligands CN^- . L'indice de coordination est 6.

1.2. Les ligands : types et nomenclature :

- Les ligands anioniques comportent la terminaison 'o' :
- Les ligands neutres gardent le nom usuel de la molécule (avec quelques exceptions) :

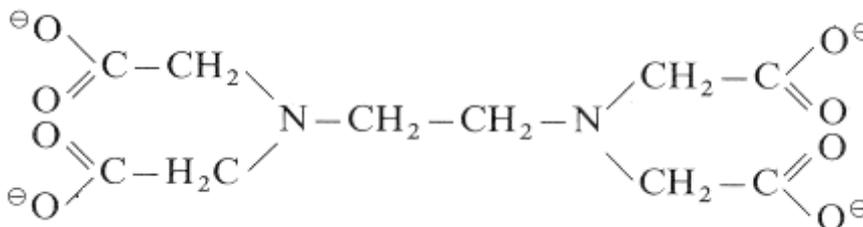
Exceptions		Cas usuel	
H_2O	aqua	CH_3NH_2	méthylamine
NH_3	ammine	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1,2-diaminoéthane
CO	carbonyle		

On notera le nombre de ligands dans le complexe par le préfixe : mono, di, tri, tétra, penta, hexa, ...

Un ligand peut se fixer plusieurs fois à l'ion central :

- Un point de fixation, le ligand est monodentate ;
- Deux points de fixation, le ligand est bidentate, etc ...

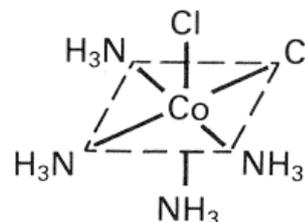
L'EDTA (qui complexe les ions Mg^{2+} et Ca^{2+}) est hexadentate.



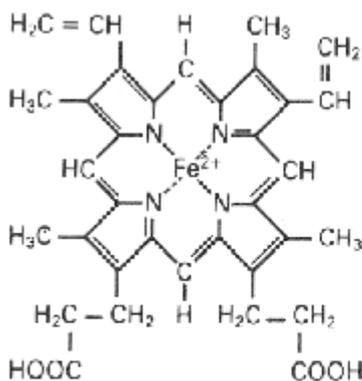
1.3. Les complexes : types et nomenclature :

- Les complexes positifs : l'ion central (positif) est indiqué en précisant son nombre d'oxydation :
 - $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: ion hexaaquaaluminium (III)

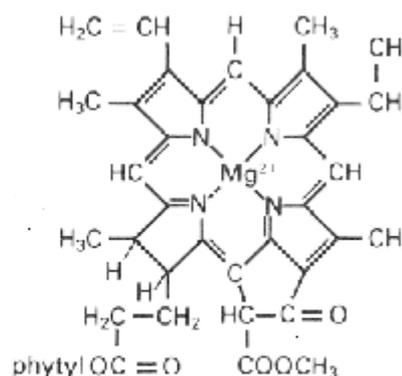
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: ion tétraamminecuivre (II)
- $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$ ion thiocyanatofer (III)
- Les complexes négatifs : l'ion central est indiqué par la terminaison 'ate' suivie du nombre d'oxydation :
 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)
 - CuCl_4^{2-} : ion tétrachlorocuprate (II)
- Les complexes neutres :
 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonylefer



Exemples de complexe biologique



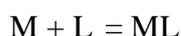
hémoglobine



chlorophyll

2. Constantes d'équilibre de formation des complexes :

Dans une solution aqueuse, il s'établit un équilibre entre le complexe et les éléments qui le constituent.



On peut définir pour chaque réaction de **formation** de complexes, une constante d'équilibre, appelée **constante de formation** :

$$K_f = \frac{[\text{ML}]}{[\text{L}][\text{M}]}$$

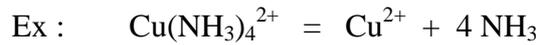


$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

Plus le complexe est stable, plus l'équilibre est déplacé vers la droite, plus K_f est grand.

On appelle K_d la constante de dissociation de complexe. Elle correspond à l'équation chimique inverse à celle écrite précédemment : $\text{ML} = \text{M} + \text{L}$.

$$K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]}{[\text{ML}]}$$



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

Ces constantes ne dépendent que de la température

Nous remarquons que plus le complexe est stable, plus le K_f est grand et plus le K_d est petit.

On définit $\text{p}K_d = -\log K_d$ et $\text{p}K_f = -\log K_f$ par commodité. Des tables répertorient les valeurs de $\text{p}K_d$ des complexes usuels à la température de 25 °C. Plus le $\text{p}K_d$ est grand et plus le complexe est stable.

3. Influence du pH sur la stabilité d'un complexe :

3.1. Propriétés acides des aquacomplexes :

L'ion fer III dissous dans l'eau ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) a des propriétés acides dans l'eau, car il peut s'établir l'équilibre :

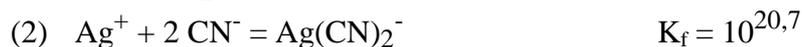


On voit donc que Fe^{3+} est un acide faible : $\text{p}K_a(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) = 2,2$

3.2. Propriétés basiques des ligands :

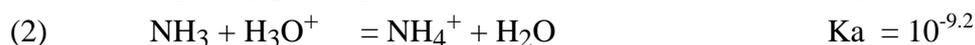
- Un acide faible devient plus fort par complexation de sa base conjuguée

Exemple : si on ajoute des ions Ag^+ (qui complexent CN^-) dans du HCN, HCN se comporte comme un acide fort.



L'ion argent consomme les ions CN^- (équilibre (2) fortement déplacé vers la droite). D'après le principe de Le Châtelier, le système réagit de façon à compenser cette perte par déplacement de l'équilibre (1)

- Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.



L'ammoniac est en partie consommé par la réaction acido-basique (2). L'équilibre (1) est donc déplacé vers la droite.