

CHAPITRE N° 08

DESCRIPTION DES COMPLEXES MÉTALLIQUES

TABLE DES MATIÈRES

1 Liaison (covalente) de coordination	1
2 Description microscopique des complexes de métaux de transition	2
2.1 Structure	2
2.2 Nomenclature	4
2.3 Quelques géométries courantes	6
3 Description thermodynamique des complexes de métaux de transition	6
3.1 Réactions de complexation	6
3.2 Domaines de stabilité des complexes métalliques	9
4 Modification de propriétés physico-chimiques par complexation	12
5 Complexométrie	13
À l'issue de ce cours	13

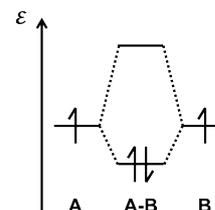
1. LIAISON (COVALENTE) DE COORDINATION

La formation d'une liaison chimique est le résultat d'une interaction entre orbitales conduisant à l'obtention d'un recouvrement stabilisant. Bien que cette définition soit très générale et englobe tout type de liaison¹ chimique, on classe habituellement les liaisons chimique en différentes catégories :

- ▶ dans le cas d'une **liaison ionique**, la redistribution électronique entre les deux centres mis en jeu est très faible. La liaison se comporte essentiellement comme une interaction électrostatique entre une zone très riche en densité électronique (l'anion) et une zone très pauvre en densité électronique (le cation);
- ▶ dans le cas d'une **liaison métallique**, la redistribution électronique se fait à large échelle. Les électrons de valence sont très peu liés aux noyaux atomiques et peuvent se déplacer librement à l'échelle du solide (modèle de DRÜDE);
- ▶ dans le cas d'une **liaison covalente**, la densité électronique est fortement localisée dans l'espace situé entre les deux (ou plus) noyaux atomiques participant à la liaison. On interprète ce type de distribution de la densité électronique comme un (ou plusieurs) **doublet(s) liant(s)** dans le modèle de LEWIS.

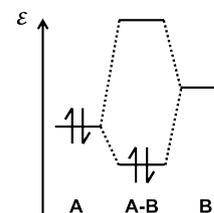
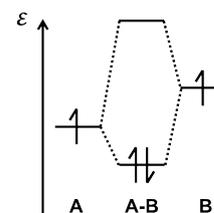
Cependant, la formation d'une liaison covalente peut être le résultat de différentes interactions :

- ▶ dans le cas de l'interaction entre deux atomes fortement électronégatifs identiques (ou très proches en termes d'électronégativité) apportant chacun un électron, on obtient une liaison « purement » covalente issue d'une interaction « 2 orbitales, 2 électrons ». Dans ce type de liaison, la redistribution électronique est la même (ou quasiment la même) sur les deux centres participant à la liaison;



1. Et même d'interaction...

- ▶ dans le cas de l'interaction entre deux atomes différents, tous les deux fortement électronégatifs et apportant chacun un électron, on obtient une liaison covalente polarisée (aussi appelée « iono-covalente ») issue d'une interaction « 2 orbitales, 2 électrons ». La densité électronique est plus importante sur le centre le plus électronégatif, et plus faible sur le centre le moins électronégatif : on observe l'apparition de charges partielles ;
- ▶ dans le cas de l'interaction entre deux atomes d'électronégativités très différentes, on peut obtenir un schéma d'interaction « 2 orbitales / 2 électrons » de manière très différente. Dans ce cas, les deux électrons sont apportés par le centre le plus électronégatif – riche en densité électronique – l'autre centre n'apportant – lui – aucun électron lors de la formation de la liaison. La liaison résultante lors de ce type d'interaction est toujours une liaison covalente (pour laquelle la densité électronique est redistribuée entre les deux centres), mais dans laquelle un centre est très riche en densité électronique et l'autre est très appauvri. On parle alors de **liaison de coordination** (ou de **liaison dative**).



Nota : on constate qu'il n'y a pas de différence essentielle entre toutes ces situations et que ces distinctions sont avant tout artificielles : une liaison de coordination pour laquelle la redistribution entre les deux centres est très importante sera indistinguable d'une liaison covalente polarisée ; inversement, une liaison de coordination pour laquelle la redistribution entre les deux centres est très peu marquée sera indistinguable d'une liaison ionique.

Dans un modèle de LEWIS, la formation d'une liaison de coordination revient à considérer la formation d'une liaison à partir d'un doublet non-liant et d'une lacune électronique. On parle alors d'**adduit de LEWIS** : dans un modèle quantique, la HO de la base de LEWIS jouera le rôle d'un « doublet libre » et la BV de l'acide de LEWIS celui de la « lacune électronique ».



Formation d'un adduit de LEWIS

Une liaison de coordination résulte de l'obtention d'un adduit de LEWIS, c'est-à-dire de l'interaction entre une base de LEWIS (espèce présentant un doublet libre) et un acide de LEWIS (espèce présentant une lacune électronique).



Nota : il n'existe pas de convention de représentation pour les liaisons de coordination : la représentation de LEWIS est inadaptée (puisque'elle a pour objectif de représenter les liaisons chimiques au sein du bloc p, caractérisées par leur caractère « très covalent ») ; l'utilisation d'un trait plein peut faire penser à tort à une liaison covalente au sens de LEWIS ; l'utilisation d'un trait pointillé peut faire penser à tort à une interaction ; l'utilisation d'une flèche dirigée depuis le doublet de la base de LEWIS vers la lacune de l'acide de LEWIS peut faire penser à tort à un mécanisme... Les représentations modernes oscillent entre le trait plein et le trait pointillé (l'utilisation d'une flèche est à proscrire).

Nota : une description complète (quantique) de la structure électronique de ce type d'édifice sera proposée en fin d'année.

2. DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

2.1. Structure

Les **complexes métalliques** sont des composés de coordination obtenus par association de composés organiques riches en densité électronique jouant le rôle de bases de LEWIS – les **ligands** – et d'un (ou plusieurs) centre(s) métallique(s) pauvre(s) en densité électronique jouant le rôle d'acide(s) de LEWIS. On s'intéressera plus particulièrement aux complexes de métaux de transition, c'est-à-dire aux complexes métalliques dont le centre métallique est un métal appartenant au bloc *d* de la classification périodique des éléments² :



Complexes de métaux de transition

Les complexes de métaux de transition sont obtenus par la formation de liaisons de coordination entre un (ou plusieurs) centre(s) métalliques de transition M et des ligands organiques L (chargés négativement ou non). Ils sont notés sous la forme $[ML_\ell]^q$ avec M le centre métallique, L un ligand, ℓ le nombre de ligands, et q la charge totale du complexe.

2. La définition des éléments de transition selon IUPAC est un peu plus subtile : « les éléments de transition sont les éléments dont la forme atomique et/ou les ions courants présentent une sous-couche électronique *d* partiellement remplie ». Ainsi, *stricto sensu*, le cuivre Cu, le fer Fe ou encore le nickel Ni sont bien des éléments de transition, mais pas le zinc Zn, le cadmium Cd ou encore le mercure Hg (bien que ces éléments appartiennent tous les trois au bloc *d*).

Le centre métallique peut être :

- ▶ un **atome métallique** (neutre) comme l'atome de tungstène W dans le complexe hexacarbonyltungstène (0) $[\text{W}(\text{CO})_6]^0$;
- ▶ un **cation métallique** (chargé positivement) comme le cation fer (III) Fe^{3+} dans le complexe hexaaquafer (III) $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$;

Les ligands organiques peuvent être :

- ▶ des **ligands moléculaires** (neutres) comme la molécules d'ammoniac NH_3 dans le complexe tétraamminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- ▶ des **ligands anioniques** (chargés négativement) comme l'anion fluorure F^- dans le complexe hexafluoronickélate (II) $[\text{NiF}_6]^{4-}$.

Les ligands sont caractérisés par leur(s) **site(s) de coordination**, c'est-à-dire par le(s) site(s) permettant la formation de liaison(s) de coordination avec le(s) centre(s) métallique(s). On définit ainsi :

- ▶ l'**hapticité** η d'un site : il s'agit du nombre d'atomes participant à la liaison de coordination d'un site de coordination du ligand avec le centre métallique ;

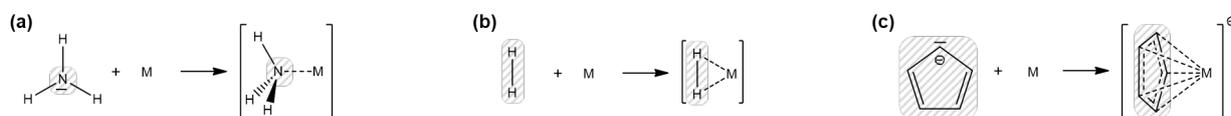


Fig. 1 – hapticité de différents sites de coordination : (a) exemple de ligand monohapto η^1 (ligand ammine NH_3) ; (b) exemple de ligand bihapto η^2 (ligand dihydrogène H_2) ; (c) exemple de ligand pentahapto η^5 (ligand cyclopentadiénylo Cp) ; chaque site de coordination est mis en évidence (zone hachurée)

- ▶ la **denticité** d'un ligand : il s'agit du nombre de sites de coordination distincts d'un même ligand participant à la formation de liaison(s) de coordination avec un centre métallique.

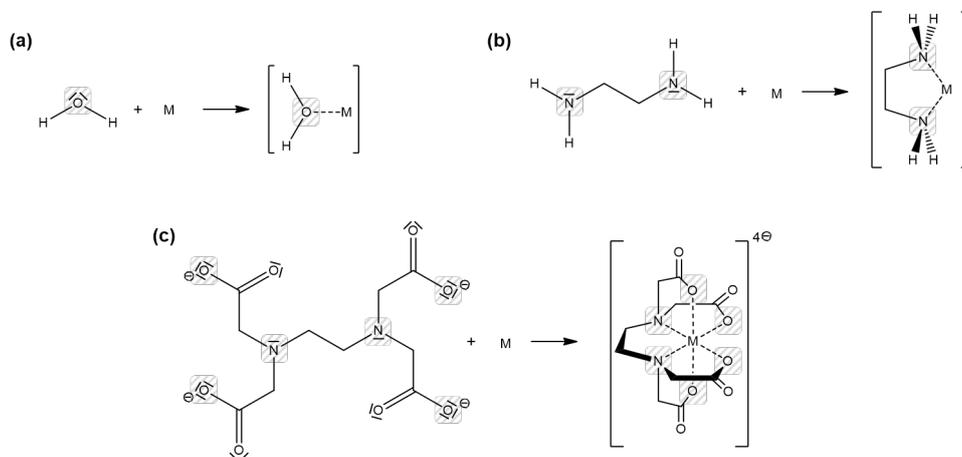
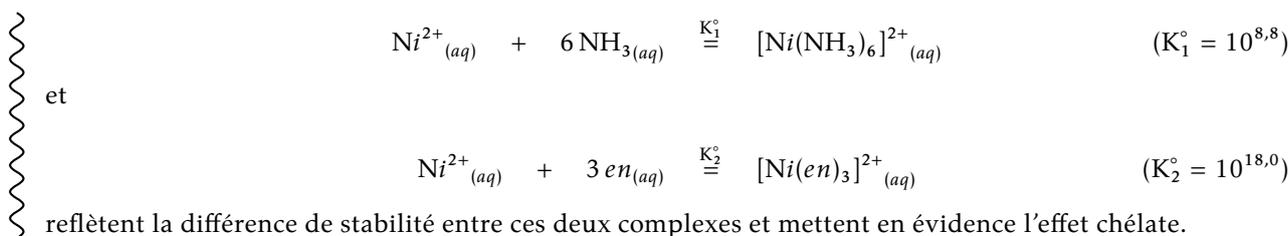


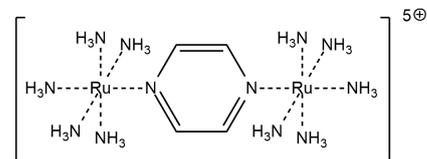
Fig. 2 – denticité de différents ligands : (a) exemple de ligand monodenté (ligand aqua H_2O) ; (b) exemple de ligand bidenté (ligand éthylènediamine en) ; (c) exemple de ligand hexadenté (ligand éthylènediaminetétraacétato EDTA) ; chaque site de coordination est mis en évidence (zone hachurée)

En règle générale, pour un même type de liaison métal-ligand, la stabilité du complexe métallique formé augmente avec la denticité du ligand. Ce phénomène, appelé **effet chélate**, est la cause de phénomènes d'origine purement entropique. Ceux-ci seront discutés dans le cadre du cours de thermodynamique chimique.

Les complexes cationiques $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(en)_3]^{2+}$ (où en désigne le ligand éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) présentent tous les deux une même structure octaédrique où le cation nickel (II) Ni^{2+} occupe le centre d'un octaèdre formé par les six atomes d'azote appartenant aux ligands. Dans chacun de ces deux complexes, l'énergie de chacune des liaisons de coordination $\text{Ni} \cdots \text{N}$ vaut environ $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cependant, les constantes d'équilibre :



Nota : à noter qu'il existe également des ligands pontants, c'est-à-dire portant différents sites de coordination formant des liaisons avec différents sites métalliques. Par exemple, on peut citer le ligand bipyridine $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (bipy) présent dans le complexe de CREUTZ-TAUBE (cation bis(pentaammineruthénium (II, III))pyrazine) $[(\text{Ru}(\text{NH}_3)_5)_2(\text{bipy})]^{5+}$, représenté ci-contre :



Le centre métallique est, quant à lui, caractérisé par sa **coordinnence**, c'est-à-dire le nombre de sites de coordination avec lesquels il interagit (quelle que soit leur haptacité) :

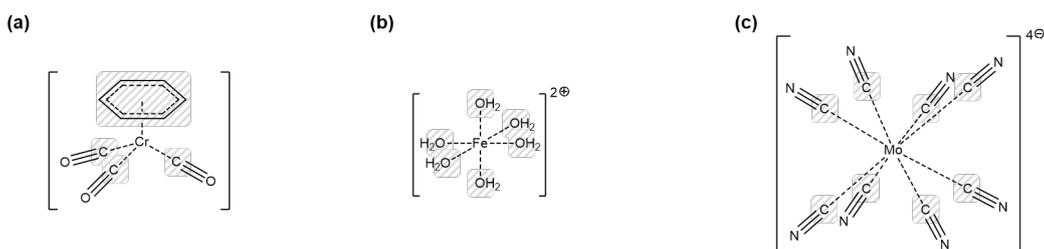


Fig. 3 – coordinnence d'un centre métallique : (a) exemple de centre métallique tétracoordiné (complexe benzénetricarbonylchrome (0)); (b) exemple de centre métallique hexacoordiné (cation hexaaquafer (II)); (c) exemple de centre métallique octacoordiné (anion octacyanomolybdate (IV)); chaque site de coordination est mis en évidence (zone hachurée)

Nota : la classification des ligands ne se résume pas à leur denticité et à l'haptacité de leurs sites de coordination. La structure des complexes métalliques est... complexe et peut conduire à des structures pontées (dans lesquelles un ligand relie deux centres métalliques), voire à des réseaux étendus mono-, bi- ou tridimensionnels. On parle alors de « réseaux de coordination ».

2.2. Nomenclature

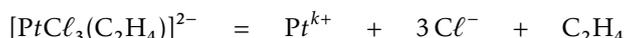
La nomenclature systématique des complexes métalliques nécessite d'identifier les ligands (nombre et nature(s)) et le centre métallique (nature et nombre d'oxydation). Le nombre d'oxydation du centre métallique peut être déterminé à partir de la formule brute d'un complexe métallique à l'aide du **modèle ionique** :



Détermination du nombre d'oxydation du centre métallique d'un complexe par le modèle ionique

Dans le modèle ionique, les liaisons de coordination métal-ligand sont (virtuellement) rompues de manière hétérolytique (le ligand, plus électronégatif, récupère tous les électrons constituant la liaison). La charge formelle du centre métallique (et donc son nombre d'oxydation) est déterminée par conservation de la charge totale du complexe métallique.

À titre d'exemple, on peut considérer le sel de ZEISE $\text{K}_2[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Ce sel est issu de l'association entre deux cations potassium K^+ et d'un complexe anionique $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2-}$. Dans le modèle ionique, le complexe anionique $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{2-}$ peut être décomposé de la manière suivante :



Par conservation de la charge totale du complexe :

$$q = -2 = k + 3 \times (-1) + 1 \times 0 \quad \text{soit} \quad k = +1$$

Le platine Pt est donc au nombre d'oxydation +I dans le sel de ZEISE.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 08.01

⚠ ATTENTION ⚠

Le nombre d'oxydation du centre métallique et la charge totale d'un complexe métallique sont deux notions différentes!

La nomenclature des complexes métalliques repose sur les règles suivantes :

Nomenclature des complexes métalliques

Les règles de nomenclature des complexes métalliques sont :

1. identification de la charge totale du complexe :

- ▶ un complexe neutre sera nommé « complexe ... » ;
- ▶ un complexe chargé positivement sera nommé « cation ... » ;
- ▶ un complexe chargé négativement sera nommé « anion ...ate » ;

2. la nature du centre métallique détermine la racine du nom du complexe. Le suffixe « -ate » est ajouté dans le cas de complexes anioniques ;

3. les ligands constituent les préfixes du nom du complexe (dans l'ordre alphabétique). Le nom d'un ligand est (généralement) celui du composé dont il dérive (ex : le benzène C_6H_6 est le ligand *benzène*). Les composés en « -ure » (ex : l'anion chlorure Cl^-) ou en « -yde » (ex : l'anion hydroxyde HO^-) perdent leur terminaison. Les ligands chargés négativement prennent un suffixe « -o » (ex : l'anion sulfate SO_4^{2-} est le ligand *sulfato*) ;

4. si un même ligand est présent plusieurs fois dans l'édifice, il prend le préfixe « di- » (deux ligands identiques), « tri- » (trois ligands identiques), « tétra- » (quatre ligands identiques), etc.

5. le nombre d'oxydation du centre métallique est indiqué entre parenthèses à la fin du nom du complexe.

Nota : ces règles de nomenclature sont très incomplètes mais suffisent pour comprendre la nomenclature des complexes les plus simples rencontrés dans le cadre de la CPGE.

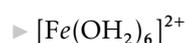
Quelques ligands³ portent des noms qui n'obéissent pas aux règles générales énoncées ci-dessus. On retiendra en particulier les exceptions notables suivantes :

- ▶ l'eau H_2O est le ligand *aqua* ;
- ▶ l'ammoniac NH_3 est le ligand *ammine* ;
- ▶ le monoxyde de carbone CO est le ligand *carbonyl* ;
- ▶ l'anion hydrure H^- est le ligand *hydruro* ;
- ▶ etc.

Nota : il existe également des exceptions sur la manière de nommer le centre métallique de certains complexes anioniques. Par exemple, le complexe $[CuCl_6]^{4-}$ est le complexe hexachlorocuprate (+II) (et non hexachlorocuvrate (+I)). La maîtrise de ces exceptions n'est ni attendue, ni nécessaire à un niveau de CPGE.

Application

Nommer les complexes suivants :



Il s'agit du cation hexaaquafer (II).



Il s'agit du complexe tétraamminedichlorocobalt (II).



Il s'agit de l'anion tétrahydroaluminat (III).

3. Un certain nombre, en fait...

- $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (*en* désigne l'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)
 Il s'agit du cation tris(éthylènediamine)nickel (II).

2.3. Quelques géométries courantes

Les géométries locales (autour du centre métallique) des complexes métalliques peuvent être très variées : elles dépendent du nombre de ligands, de leur denticité, de leur hapticité, de leur caractère pontant, de leur encombrement stérique, de la taille du centre métallique, etc. On notera cependant quelques géométries récurrentes, rencontrées dans de nombreux complexes métalliques :

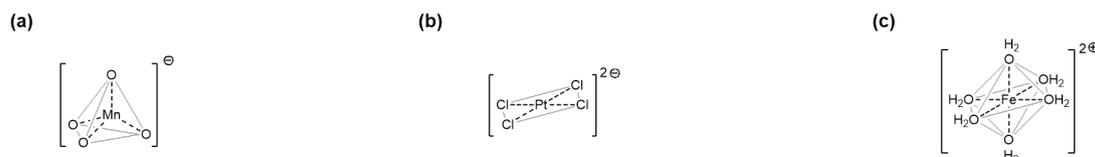


Fig. 4 – quelques géométries courantes pour les complexes métalliques : (a) exemple de géométrie tétraédrique T_d (anion tétraoxomanganate (VII) ou anion permanganate); (b) exemple de géométrie plan-carré P_c ou D_{4h} (anion tétrachloroplatinate (II)); (c) exemple de géométrie octaédrique O_h (cation hexaaquafer (II))

Nota : les géométries tétraédrique (centre métallique tétracoordiné) et octaédrique (centre métallique hexacoordiné) peuvent être retrouvées à l'aide du modèle VSEPR, contrairement à la géométrie plan-carré (centre métallique tétracoordiné). Afin de rendre compte de la stabilité particulière de ces géométries, une étude plus poussée (sur la base d'arguments quantiques) est nécessaire – celle-ci sera proposée en fin d'année.

3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

3.1. Réactions de complexation

On peut considérer la synthèse directe de complexes selon des **réactions de complexation** mettant en jeu le centre métallique et les ligands :

Constantes de formation et de dissociation globales

La réaction de formation (globale) d'un complexe métallique consiste à former ce complexe métallique à partir de ses éléments constitutifs (centre métallique et ligands) :



où β est la constante de formation globale du complexe $[\text{ML}_n]$.

De la même manière, on définit la réaction de dissociation (globale) d'un complexe métallique :



où K_d est la constante de dissociation globale du complexe $[\text{ML}_n]$.

Nota : de manière triviale, $K_d = 1/\beta$.

Application

Mis en présence d'ammoniac NH_3 , les cations nickel (II) Ni^{2+} forment le complexe cationique hexaamminenickel (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de couleur violette. Pour préparer ce complexe métallique, on dissout $n_0 = 1,00$ mol de chlorure de nickel (II) NiCl_2 dans $V = 300$ mL d'ammoniaque (solution aqueuse d'ammoniac NH_3) de concentration molaire $C = 0,600$ mol \cdot L $^{-1}$. La constante globale de formation de ce complexe métallique vaut $\beta = 10^{7,2}$ dans les conditions de l'expérience.

► Déterminer la concentration molaire en complexe métallique $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ à l'équilibre.

On constate que $\beta \gg 1$: la réaction de formation du complexe métallique est *a priori* quantitative :



La quantité de matière en complexe métallique formé est donc imposée par l'avancement maximal de la réaction :

► cations nickel (II) Ni^{2+} :

$$\xi_{\max, \text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+},0} \text{ A.N. } 1,00}{|\nu_{\text{Ni}^{2+}}|} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{1,00}{1} \text{ mol} = 1,00 \text{ mol}$$

► ammoniac NH_3 :

$$\xi_{\max, \text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3,0}}{|\nu_{\text{NH}_3}|} = \frac{C \times V \text{ A.N. } 0,600 \times 0,300}{|\nu_{\text{NH}_3}|} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{0,600 \times 0,300}{6} \text{ mol} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} < \xi_{\max, \text{Ni}}$$

L'ammoniac NH_3 joue donc le rôle de réactif limitant.

En considérant la réaction comme étant quantitative :

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \simeq \frac{\xi_{\max} \times \nu_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} \text{ A.N. } (3,00 \cdot 10^{-2}) \times 1}{V} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{(3,00 \cdot 10^{-2}) \times 1}{0,300} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \boxed{1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

► Déterminer la concentration molaire en ammoniac NH_3 à l'équilibre.

À l'équilibre, la constante globale de formation est vérifiée :

$$\beta \stackrel{\text{GW}}{=} \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \times [\text{NH}_3]^6}$$

Par conservation de la matière en nickel :

$$[\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]_0 - [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$$

soit :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \left(\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{([\text{Ni}^{2+}]_0 - [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) \times \beta} \right)^{\frac{1}{6}} \\ &= \left(\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{\left(\frac{n_0}{V} - [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \right) \times \beta} \right)^{\frac{1}{6}} \\ &\stackrel{\text{A.N.}}{=} \left(\frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{\left(\frac{1,00}{0,300} - (1,00 \cdot 10^{-1}) \right) \times 10^{7,2}} \right)^{\frac{1}{6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= \boxed{3,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \end{aligned}$$

Il est également possible de définir les **constantes de formation successives** $K_{f,i}$ et **constantes de dissociation successives** $K_{d,i}$ d'un complexe métallique :

Constantes de formation et de dissociation successives

Les constantes de formation successives $K_{f,i}$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$) du complexe $[\text{ML}_n]$ sont définies par :



De la même manière, les constantes de dissociation successives $K_{d,i}$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$) du complexe $[\text{ML}_n]$ sont définies par :



Nota : de manière triviale, $K_{d,i} = 1/K_{f,i}$.



Lien entre les constantes globales et les constantes successives

La constante de formation globale β d'un complexe métallique est le produit des constantes de formation successives $K_{f,i}$:

$$\beta = \prod_{i=1}^n K_{f,i}$$

De la même manière, la constante de dissociation globale K_d d'un complexe métallique est le produit des constantes de dissociation successives $K_{d,i}$:

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{d,i}$$



Démonstration

Par application de la loi d'action des masses aux équilibres de formation successifs :

$$K_{f,i} \stackrel{\text{GW}}{=} \frac{[[\text{ML}_i]]}{[[\text{ML}_{i-1}]] \times [\text{L}]}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^n K_{f,i} &= K_{f,1} \times K_{f,2} \times \dots \times K_{f,n-1} \times K_{f,n} \\ &= \frac{[[\text{ML}]]}{[\text{M}] \times [\text{L}]} \times \frac{[[\text{ML}_2]]}{[[\text{ML}]] \times [\text{L}]} \times \dots \times \frac{[[\text{ML}_{n-1}]]}{[[\text{ML}_{n-2}]] \times [\text{L}]} \times \frac{[[\text{ML}_n]]}{[[\text{ML}_{n-1}]] \times [\text{L}]} \\ &= \frac{[[\text{ML}_n]]}{[\text{M}] \times [\text{L}]^n} \\ &\stackrel{\text{GW}}{=} \beta \end{aligned}$$

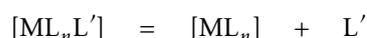
La démonstration est identique dans le cas des constantes de dissociation. ■

En pratique, la formation de complexes métalliques est rarement réalisée directement à partir des ligands et du centre métallique pris séparément. On peut envisager :

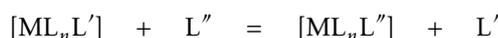
- ▶ les **réactions de coordination** consistant à coordonner un nouveau ligand L' sur le centre métallique d'un complexe métallique $[\text{ML}_n]$ pré-existant :



- ▶ les **réactions de décoordination** consistant à éliminer un ligand L' présent dans la sphère de coordination du centre métallique d'un complexe métallique $[\text{ML}_n\text{L}']$ pré-existant :

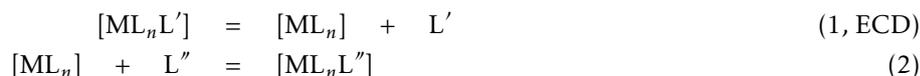


- ▶ les **réactions de substitution** consistant à remplacer formellement un ligand L' par un ligand L'' :



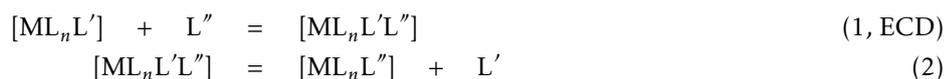
Nota : les réactions de substitution de ligand ne sont pas des actes élémentaires. Deux mécanismes limite peuvent être envisagés :

- ▶ le mécanisme dissociatif au cours duquel le ligand L' se décoordonne au cours d'une première étape (cinétiquement déterminante) pour former un complexe intermédiaire $[ML_n]$. Le ligand L'' se coordonne ensuite au centre métallique au cours d'une seconde étape rapide :



Ce type de mécanisme est très similaire au mécanisme de S_N1 vu en classe de PCSI;

- ▶ le mécanisme associatif au cours duquel le ligand L'' se coordonne au cours d'une première étape (cinétiquement déterminante) pour former un complexe intermédiaire $[ML_nL'L'']$. Le ligand L' se décoordonne ensuite du centre métallique au cours d'une seconde étape rapide :



Ce type de mécanisme est très similaire au mécanisme d'addition-élimination (A_N/E) vu en classe de PCSI.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 08.02

3.2. Domaines de stabilité des complexes métalliques

On considère un complexe métallique $[ML_n]$ obtenu par coordinations successives de n ligands L au même centre métallique M . La stabilité relative de deux complexes métalliques $[ML_{i-1}]$ et $[ML_i]$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$) peut être discutée en considérant l'équilibre de complexation :



Par application de la relation de GULDBERG-WAAGE à l'équilibre considéré :

$$K_{f,i} = \frac{[[ML_i]]}{[[ML_{i-1]] \times [L]}$$

soit :

$$\frac{[[ML_i]]}{[[ML_{i-1]]} = K_{f,i} \times [L] = \frac{[L]}{K_{d,i}}$$

Ainsi :

- ▶ lorsque $[L] < K_{d,i}$, alors $[[ML_i]] < [[ML_{i-1}]]$: le centre métallique se trouve principalement sous sa forme la moins complexée $[ML_{i-1}]$;
- ▶ lorsque $[L] = K_{d,i}$, alors $[[ML_i]] = [[ML_{i-1}]]$: le centre métallique se trouve aussi bien sous la forme la moins complexée $[ML_{i-1}]$ que sous la forme la plus complexée $[ML_i]$;
- ▶ lorsque $[L] > K_{d,i}$, alors $[[ML_i]] > [[ML_{i-1}]]$: le centre métallique se trouve principalement sous sa forme la plus complexée $[ML_i]$.

On peut donc établir un **diagramme de stabilité** pour le centre métallique M considéré en fonction de la concentration molaire $[L]$ en ligand L . En pratique, on utilise plutôt le **potentiel-ligand** pL pour tracer ce type de diagramme (par analogie à l'utilisation du pH pour les équilibres acido-basiques) :

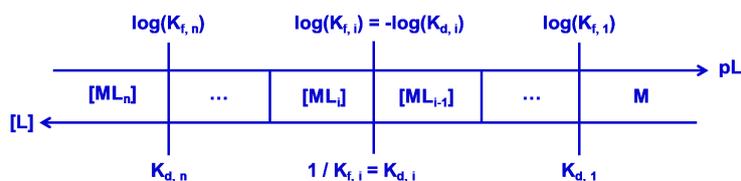


Diagramme de stabilité en fonction du potentiel-ligand (pL)

La stabilité des complexes obtenus pour un couple centre métallique M / ligand(s) L peut être résumée qualitativement à l'aide d'un diagramme de stabilité en fonction du potentiel-ligand pL . Le potentiel-ligand pL est défini par :

$$pL \stackrel{\text{déf}}{=} -\log([L])$$

La frontière entre les domaines de stabilité de deux complexes métalliques successifs, définie par l'égalité des concentrations molaires de ces deux complexes métalliques en solution, est donnée par les constantes successives (de dissociation) :



Nota : ce type de diagramme de stabilité en fonction du pL permet d'identifier la nature du complexe métallique le plus stable pour une valeur donnée du pL, de manière parfaitement analogue à un diagramme de stabilité en fonction du pH pour des équilibres acido-basiques, ou encore à un diagramme de stabilité en fonction du potentiel d'oxydo-réduction E pour des équilibres d'oxydo-réduction.

Nota : par analogie aux diagrammes de POURBAIX E-pH, il est possible de définir des diagrammes « potentiel-pL » E-pL. Lors de la lecture de ce type de diagrammes, les deux variables mises en jeu sont la concentration molaire en ligand L (via le potentiel-ligand pL) et le potentiel d'oxydo-réduction E du système.

Un diagramme de stabilité en fonction du pL ne permet cependant de fournir qu'un aperçu qualitatif : seule l'espèce prédominante est indiquée pour chaque domaine, mais les proportions des différentes formes pouvant exister (centre métallique libre et différents complexes métalliques successifs) n'est pas précisée de manière quantitative. Afin de discuter de ces proportions de manière quantitative, on considère la situation suivante : soit un centre métallique M pouvant être complexé par un ligand L et conduire ainsi à la formation d'une famille de complexes métalliques $[ML_i]$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$). On prépare une solution de volume V_{solution} de concentration molaire initiale C_0 en centre métallique M, soit :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_{\text{solution}}}$$

où n_0 est la quantité de matière en centre métallique M ajoutée dans le milieu réactionnel. Par conservation de la matière en centre métallique M :

$$n_0 = n_M + n_{[ML]} + \dots + n_{[ML_n]} = n_M + \sum_{i=1}^n n_{[ML_i]}$$

où n_M désigne la quantité de matière en centre métallique « libre » M et $n_{[ML_i]}$ désigne la quantité de matière en complexe métallique $[ML_i]$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$). En divisant cette relation par le volume V_{solution} , on obtient :

$$C_0 = [M] + [[ML]] + \dots + [[ML_n]] = [M] + \sum_{i=1}^n [[ML_i]]$$

Cette relation est toujours vérifiée, en particulier à l'équilibre :

$$C_0 = [M]_{\text{eq}} + \sum_{i=1}^n [[ML_i]]_{\text{eq}}$$

Par ailleurs, les équilibres de formation successifs conduisent aux relations :

$$K_{f,i} = \frac{[[ML_i]]_{\text{eq}}}{[[ML_{i-1}]]_{\text{eq}} \times [L]_{\text{eq}}}$$

En posant :

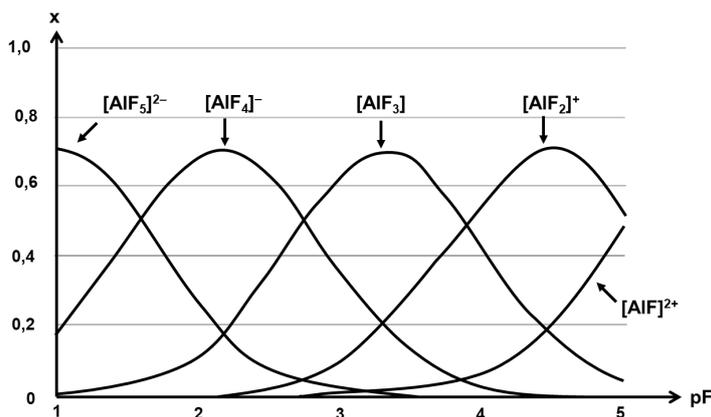
$$f_M = \frac{[M]_{\text{eq}}}{C_0} \quad \text{et} \quad f_i = \frac{[[ML_i]]_{\text{eq}}}{C_0}, \quad \forall i \in \llbracket 1, n \rrbracket$$

on obtient le système :

$$\begin{cases} K_{f,1} = \frac{[ML]_{\text{eq}}}{[M]_{\text{eq}} \times [L]_{\text{eq}}} = \frac{f_1}{f_M \times [L]_{\text{eq}}} \\ \dots \\ K_{f,n} = \frac{[ML_n]_{\text{eq}}}{[[ML_{n-1}]]_{\text{eq}} \times [L]_{\text{eq}}} = \frac{f_n}{f_{n-1} \times [L]_{\text{eq}}} \\ f_M + f_1 + \dots + f_n = 1 \end{cases}$$

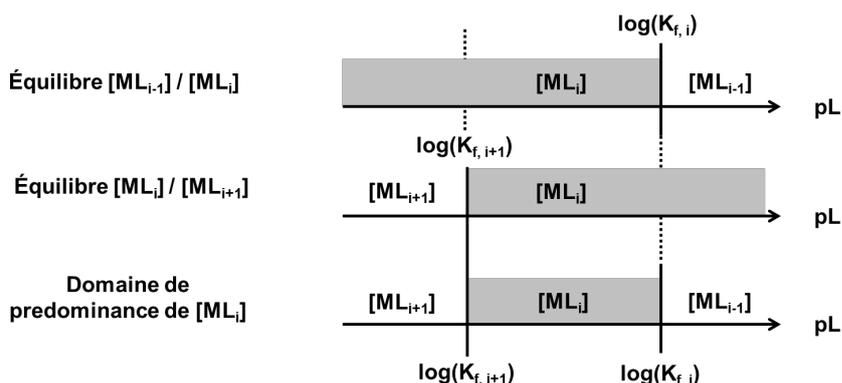
dont la résolution conduit à l'obtention de **courbes de répartition** formant un **diagramme de distribution** similaire à ceux pouvant être obtenus dans le cadre d'équilibres acido-basiques.

À titre d'exemple, on fournit ci-dessous les courbes de répartition expérimentales obtenues pour la famille de complexes métalliques $[AlF_i]^{(3-i)+}$ ($i \in \llbracket 1, 5 \rrbracket$) :



L'existence d'une famille de complexes métalliques $[ML_i]$ ($i \in \llbracket 1, n \rrbracket$) n'implique pas que chacun des complexes métalliques $[ML_i]$ présente un domaine de prédominance dans le diagramme de stabilité du centre métallique M en fonction du pL. En effet, deux situations peuvent être envisagées pour un complexe métallique $[ML_i]$ présentant un nombre intermédiaire de ligands :

- soit la condition de prédominance du complexe métallique $[ML_i]$ au sein du couple $[ML_{i-1}] / [ML_i]$ (soit $pL < \log(K_{f,i})$) et la condition de prédominance du complexe métallique $[ML_i]$ au sein du couple $[ML_i] / [ML_{i+1}]$ (soit $pL > \log(K_{f,i+1})$) sont mathématiquement compatibles et peuvent être satisfaites simultanément. Dans ce cas, le complexe métallique $[ML_i]$ prédomine sur le domaine de pL compris entre $\log(K_{f,i+1})$ et $\log(K_{f,i})$:



- soit ces deux conditions ne peuvent pas être respectées simultanément. Dans ce cas, le complexe métallique $[ML_i]$ ne prédomine jamais : il faut dans ce cas considérer la coexistence des complexes métalliques $[ML_{i-1}]$ et $[ML_{i+1}]$ afin de proposer une nouvelle frontière adaptée sur le diagramme de stabilité en fonction du pL.

ce phénomène de dismutation provenant du fait que $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = +0,52 \text{ V / ESH} > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,34 \text{ V / ESH}$.

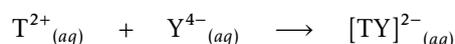
En présence d'ammoniac NH_3 , le nombre d'oxydation +I du cuivre est stabilisé sous la forme de complexes métalliques $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. On constate cette fois que $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) = +0,05 \text{ V / ESH} > E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}_{(s)}) = -0,04 \text{ V / ESH}$: le nombre d'oxydation +I a été stabilisé par complexation.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 08.04

5. COMPLEXOMÉTRIE

Le caractère sélectif de certaines réactions de complexation et les constantes de formation élevées de certains complexes métalliques peuvent être mise à profit afin de réaliser des réactions de **titrage par complexation**. On parle alors de **complexométrie** pour désigner la mise en œuvre de réactions de complexation afin de réaliser le dosage d'une espèce (en particulier de cations métalliques).

En particulier, on peut citer le titrage par complexation des cations calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} présents dans l'eau du robinet par l'EDTA Y^{4-} (tétrabase conjuguée de l'acide éthylènediaminetétraacétique $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$) afin de déterminer la dureté d'une eau :



avec $\text{T}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ et/ou Mg^{2+} . Le point équivalent est détecté par l'ajout de noir ériochrome T NaNET , lequel change de couleur selon qu'il complexe (ou non) un cation alcalino-terreux T^{2+} ($[\text{TNET}]^-$ est de couleur rouge tandis que le ligand NET^- « libre » est de couleur bleue).

⇒ Pour s'entraîner : exercice 08.05

À L'ISSUE DE CE COURS

À l'issue de ce cours, je suis capable :

- de définir et d'expliquer ce qu'est une liaison de coordination, un adduit de LEWIS ;
- de décrire la structure d'un complexe métallique ;
- de définir les notions d'haptacité d'un site de coordination, de denticité d'un ligand, de coordinence d'un centre métallique ;
- de présenter l'effet chélate ;
- de déterminer le nombre d'oxydation d'un centre métallique au sein d'un complexe métallique en utilisant le modèle ionique ;
- de nommer un complexe métallique selon la nomenclature systématique des complexes métalliques ;
- de définir les constantes de formation globale, de dissociation globale, de formation successives, de dissociation successives et de relier ces différentes grandeurs ;
- de lire et d'établir un diagramme de stabilité exprimé en fonction du pL ;
- de passer d'un diagramme de stabilité à un diagramme de distribution (courbes de répartition) et inversement ;
- de déterminer si un complexe métallique intermédiaire est stable ou non ;
- d'étudier l'impact de la complexation sur les propriétés physico-chimique d'un centre métallique (en particulier sur ses propriétés d'oxydo-réduction) ;
- de comprendre et d'exploiter un titrage complexométrique.

Version corrigée de ce document :

