

Chapitre XX : *Réactions de complexation*

Plan :

I- Généralités	3
1- Définitions	3
2- Nomenclature des complexes	4
<i>a- Nom des ligands</i>	4
<i>b- Exemples de nomenclature</i>	4
3- Constante d'équilibre de formation/dissociation	4
<i>a- Constante globale de formation ou de dissociation</i>	4
<i>b- Constantes de formation successives</i>	5
4- Domaine de prédominance	5
5- Exploitation des courbes de simulation	7
II- Influence de la complexation sur les équilibres acido-basiques et d'oxydoréduction	8
1- Equilibre acido-basique	8
2- Equilibre d'oxydoréduction	9
<i>a- Problème général</i>	9
<i>b- Exemple d'application</i>	9

Chapitre XX :

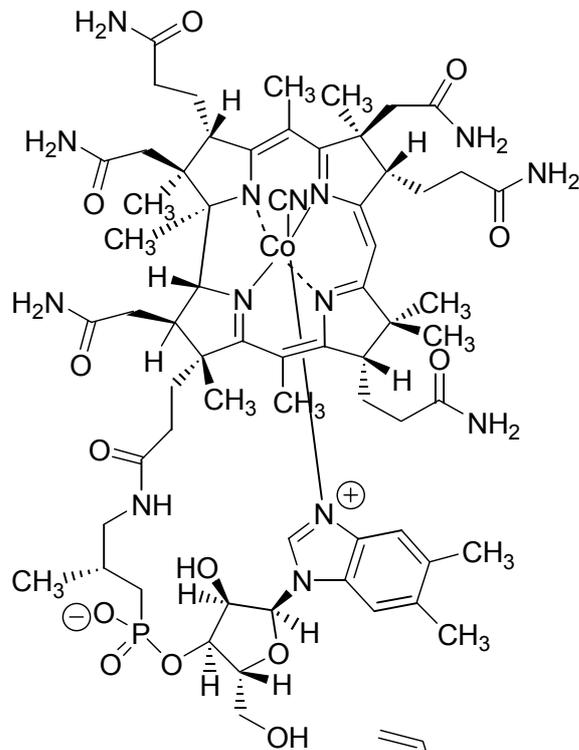
Réactions de complexation

Les **complexes** interviennent dans différents domaines de la chimie :

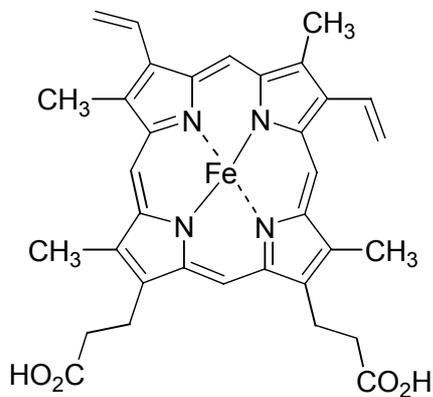
- Au niveau **biologique et thérapeutique** :
 - transport dans l'organisme humain du dioxygène et du dioxyde de carbone par complexation du dioxygène sur le fer de l'hémoglobine ;
 - vitamine B12 (ou cabalamine), complexe du cobalt(I) assurant une bonne fabrication des neurotransmetteurs ou neuromédiateurs...
 - synthèse chlorophyllienne (complexe de magnésium(II)) ;
 - complexe à activité thérapeutique : *cis*-platine
 - phénomènes de pollution et traitement chélatant (EDTA par exemple) pour évacuer des métaux lourds de l'organisme (plomb ou mercure) ;
 - agent de contraste (complexe du gadolinium) pour l'imagerie médicale nucléaire ou IRM (Imagerie par Résonance Nucléaire) ;
- Au niveau de la vie **courante** :
 - détergent et lessive utilisant des agents chélatant le calcium afin d'améliorer leur efficacité...
 - cosmétique :
 - chimie agroalimentaire : conservateur (EDTA)...
- Au niveau de la chimie **industrielle** :
 - hydrométallurgie et métallurgie :
 - formation de complexe hexafluorure d'uranium, UF_6 , afin d'enrichir le combustible nucléaire en isotope 235 ;
 - cyanuration de l'or/argent en vue de son extraction du minerai (métallurgie extractive) ;
 - réduction aisée de certains complexes (titane) en vue de l'obtention du métal...
 - catalyseur : complexe des métaux de transition (Pd, Pt...) utilisée pour des réactions d'hydrogénation d'alcènes ou d'alcynes ou d'autres transformations chimiques (métathèse).

Dans ce chapitre, la notion de **complexe** sera définie. Nous étudierons l'influence des réactions de **complexation** sur :

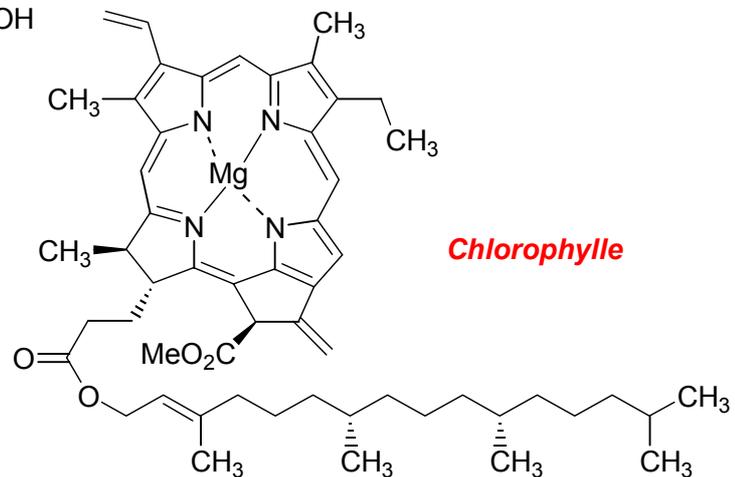
- les réactions d'oxydoréduction
- ainsi que sur les équilibres acido-basiques
- et par la suite (chapitre correspondant) sur la solubilité des solutés ioniques.



vitamine B12



pigment du sang : hémoglobine



Chlorophylle

Exemples de complexes

I- Généralités

1- Définitions

- Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un ou plusieurs **atomes/cations métalliques** central entourés de **ligands**. Il s'agit le plus souvent d'un édifice polyatomique ionique.
- Le métal ou **cation métallique** est un acide de Lewis-chargé positivement.
- Le **ligand** est une base de Lewis (neutre ou chargé négativement) se « liant » par des liaisons de type acide/base de Lewis au cation métallique.
- Le **ligand** peut posséder un ou plusieurs points ou sites d'« **ancrage** » sur le cation métallique. On parle de ligand **monodentate** ou **polydentate**.
- L'**indice de coordination** est le **nombre** de ligands qui entoure l'atome central.

Remarque :

Un complexe est, **parfaitement soluble dans l'eau** lorsqu'il est globalement chargé à la différence d'un précipité.

2- Nomenclature des complexes

La nomenclature des complexes indique :

- s'il s'agit d'un ion ou pas,
- le nombre de ligands,
- le nom du ligand,
- le nom du métal et son nombre d'oxydation (à ne pas confondre avec la charge globale du complexe).

Lorsque le complexe est chargé négativement, on ajoute le suffixe *ate* au nom du métal.

a- Nom des ligands

<i>Ligand anionique</i>	Nom	Ligand anionique	Nom	<i>Ligand neutre</i>	Nom
H^-	Hydruro	SCN^-	Thiocyanato	H_2O	Aqua
O^{2-}	Oxo	NH_2^-	Amido	NH_3	Amine
HO^-	Hydroxo	N_3^-	Azido	CO	Carbonyl
S^{2-}	Thio	NO_3^-	Nitrato	NO	Nitrosyl
I^-	Iodo	NO_2^-	Nitrito	<i>en</i>	Ethylènediamine
Br^-	Bromo	SO_4^{2-}	Sulfato		
Cl^-	Chloro	CN^-	Cyano		
F^-	Fluoro	$CH_3CO_2^-$	Acétato		
CO_3^{2-}	Carbonato	SO_3^{2-}	Sulfito		
PO_4^{3-}	Phosphato	$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfato		
$C_2O_4^{2-}$	Oxalato	O_2^{2-}	Peroxo		

Remarque : Pour un ligand chargé négativement, on ajoute le suffixe *-o*.

b- Exemples de nomenclature

$Fe(CO)_5$: *pentacarbonylfer (0)* ;

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

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: *ion hexacyanoferrate (III)* ;

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$: *ion hexaaquatitane (III)* ;

3- Constante d'équilibre de formation/dissociation

Soit M un métal ou cation métallique (dont la charge n'est pas indiqué), accepteur de ligands, L (dont la charge n'est pas indiqué), ML_n le complexe d'indice de coordination n donneur de ligands. Noter l'*analogie* entre un complexe ML_n donneur de ligands L et un acide de Brönsted ou un réducteur, donneurs de particules (respectivement proton ou électron).

a- Constante globale de formation ou de dissociation

La formation du complexe d'indice de coordination n est caractérisé par une *constante de formation globale* (constante standard d'équilibre thermodynamique) notée usuellement β_n et liée à l'équilibre suivant :