

# Chapitre XX : *Réactions de complexation*

## Plan :

\*\*\*\*\*

<b>I- Généralités</b>	<b>3</b>
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
<b>II- Influence de la complexation sur les équilibres acido-basiques et d'oxydoréduction</b>	<b>8</b>
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 :

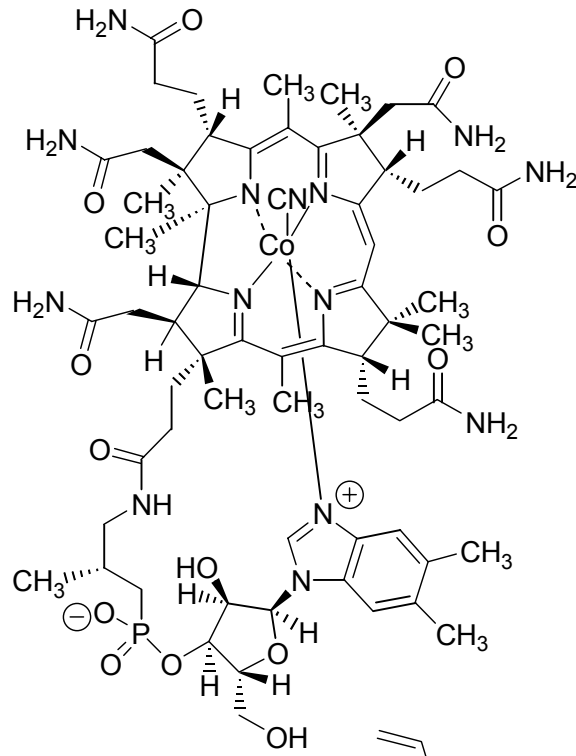
## Réactions de complexation

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

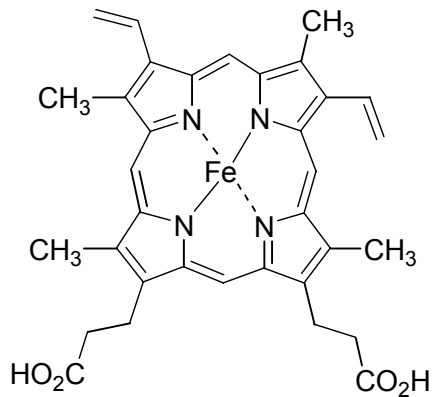
- Au niveau **biologique et thérapeutique** :
  - transport dans l'organisme humain du dioxygène et du dioxyde de carbone par complexation du dioxygène sur le fer de l'hémoglobine ;
  - vitamine B12 (ou cabalamine), complexe du cobalt(I) assurant une bonne fabrication des neurotransmetteurs ou neuromédiateurs...
  - 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 :

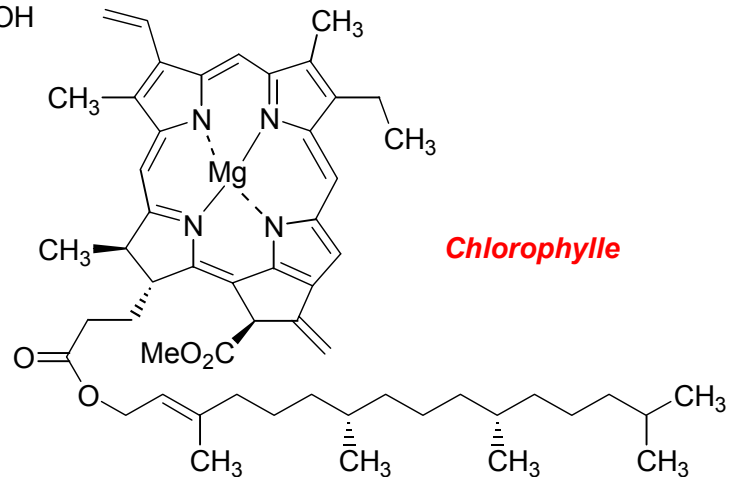
- les réactions d'oxydoréduction
- ainsi que sur les équilibres acido-basiques
- et par la suite (chapitre correspondant) sur la solubilité des solutés ioniques.



**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
$\text{H}^-$	Hydruro	$\text{SCN}^-$	Thiocyanato	$\text{H}_2\text{O}$	Aqua
$\text{O}^{2-}$	Oxo	$\text{NH}_2^-$	Amido	$\text{NH}_3$	Amine
$\text{HO}^-$	Hydroxo	$\text{N}_3^-$	Azido	$\text{CO}$	Carbonyl
$\text{S}^{2-}$	Thio	$\text{NO}_3^-$	Nitrato	$\text{NO}$	Nitrosyl
$\text{I}^-$	Iodo	$\text{NO}_2^-$	Nitrito	<i>en</i>	Ethylènediamine
$\text{Br}^-$	Bromo	$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfato		
$\text{Cl}^-$	Chloro	$\text{CN}^-$	Cyano		
$\text{F}^-$	Fluoro	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Acétato		
$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonato	$\text{SO}_3^{2-}$	Sulfito		
$\text{PO}_4^{3-}$	Phosphato	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfato		
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato	$\text{O}_2^{2-}$	Peroxo		

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

### b- Exemples de nomenclature

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  : *pentacarbonylfer (0)* ;

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

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

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  : *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),  $\text{ML}_n$  le complexe d'indice de coordination  $n$  donneur de ligands. Noter l'*analogie* entre un complexe  $\text{ML}_n$  donneur de ligands L et un acide de Brønsted 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  $\beta_n$  et liée à l'équilibre suivant :