

# CHAP IV REACTIONS DE COMPLEXATION

## Echange de Ligands

**1 - Définitions :** Un complexe est une entité obtenue lors de la réaction d'un acide de Lewis et une base de Lewis

L'acide de Lewis peut être un atome ou un ion qui a tjrs des orbitales vacantes. La base de Lewis peut être un atome , un ion ou une Molécule possédant des doublets électroniques non liants.

On peut dire qu'un complexe est un édifice établi entre un atome ou un ion central et une molécule appelée **ligand** chimiquement lié à l'atome central. Un complexe comportant plusieurs entités centrales est un complexe polynucléaire.

## IV-2 Nomenclature : Selon les règles de l'U.I.P.A.C ( 1970)

a) Dans la formule , l'atome central doit être placé le premier suivi par les ligands anioniques , puis neutres et le tout entre crochets[ ]

Dans le nom l'atome central doit être indiqué après le ligand.

b) Ligand anionique son nom se termine par «**O**»

**SCN<sup>-</sup>**: Thiocyanato

**F<sup>-</sup>** : Fluoro

**OH<sup>-</sup>** : Hydroxo

**HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>** Hydrogénosulfito

**Br<sup>-</sup>** Bromo

On indique le nombre de ligand par les préfixes : **mono ,di, tri , tétra**

c) Ligand neutre H<sub>2</sub>O aqua, NH<sub>3</sub> amine, CO carbonyl

d) **Nom du complexe :**

Cationique: On cite d'abord les ligands en précisant leur nombre puis L'ion central en indiquant son degré d'oxydation.

## Exemple:



Anionique: le nom de l'ion central est suivi par la terminaison « **ate** »

## Exemples:



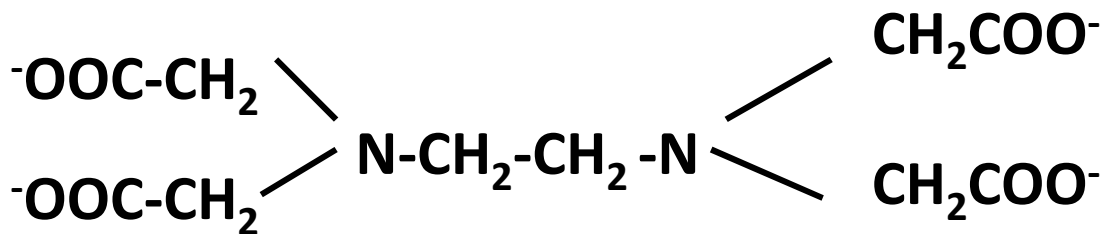
## IV-3 Classement de ligand d'après leurs points d'attaches

Ligands mono dentés:  $\text{NH}_3$        $\text{H}_2\text{O}$        $\text{CO}$        $\text{CN}^-$

Ligands bidentés:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ion oxalato

Ligands tridentés       $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$   
Diéthylène triamine

Ligands hexadentés



## IV – 4 Stabilité des complexes

### a) Constante de dissociation

On désigne par  $L_nI$  un complexe I entité centrale entourée par n Ligands L.

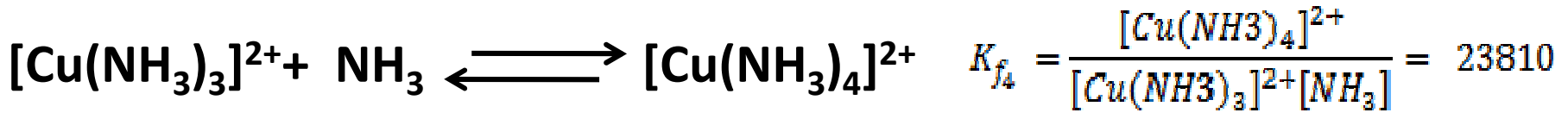
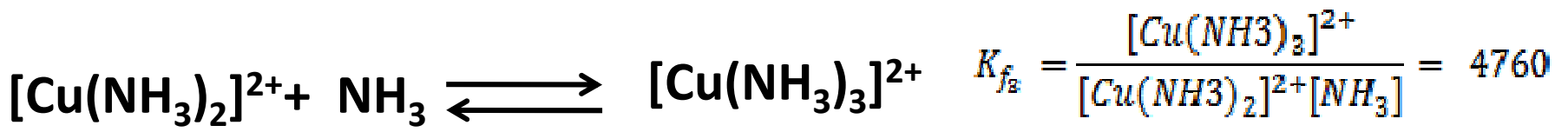
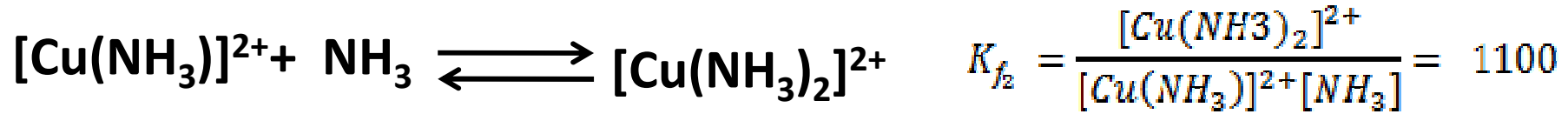
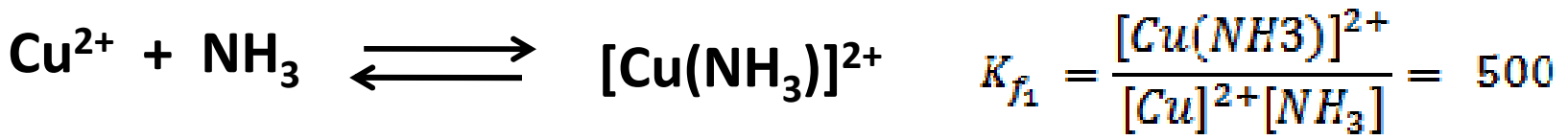
L'équilibre de dissociation s'écrit :  $L_nI \rightleftharpoons nL + I$

On définit  $K_d$  par  $K_d = \frac{[I][L]^n}{[L_nI]}$  Est la constante de dissociation du complexe

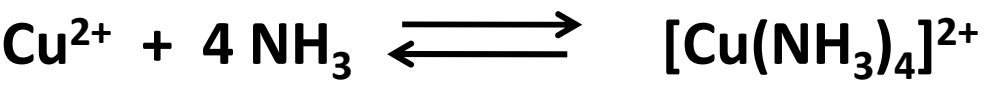
$pK_d = -\log K_d$  Plus un complexe est stable plus son  $pK_d$  est grand

$K_f = 1/K_d$  Constante de formation d'un complexe

# Exemples



On peut considérer le processus global

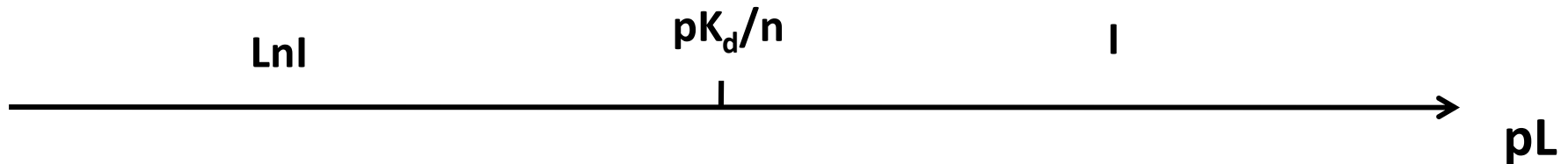


$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 6.23 \cdot 10^{13} = K_{f_1} \cdot K_{f_2} \cdot K_{f_3} \cdot K_{f_4}$$

## b) Diagramme de prédominance

$$K_d = \frac{[I][L]^n}{[LnI]} \longrightarrow pL = \frac{1}{n} (pK_d + \text{Log} \frac{[I]}{[LnI]})$$

Le diagramme de prédominance est de la forme

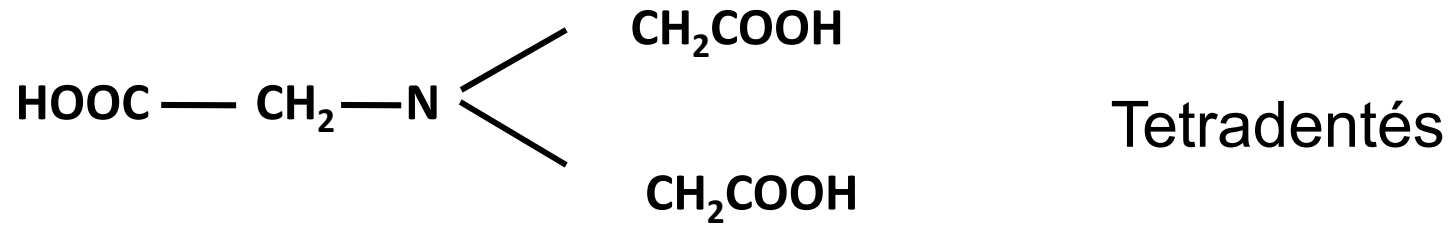


## IV – 5 Titrage complexométrique

Le titrage d'une solution d'un cation métallique est resté longtemps une opération peu précise par manque de ligand

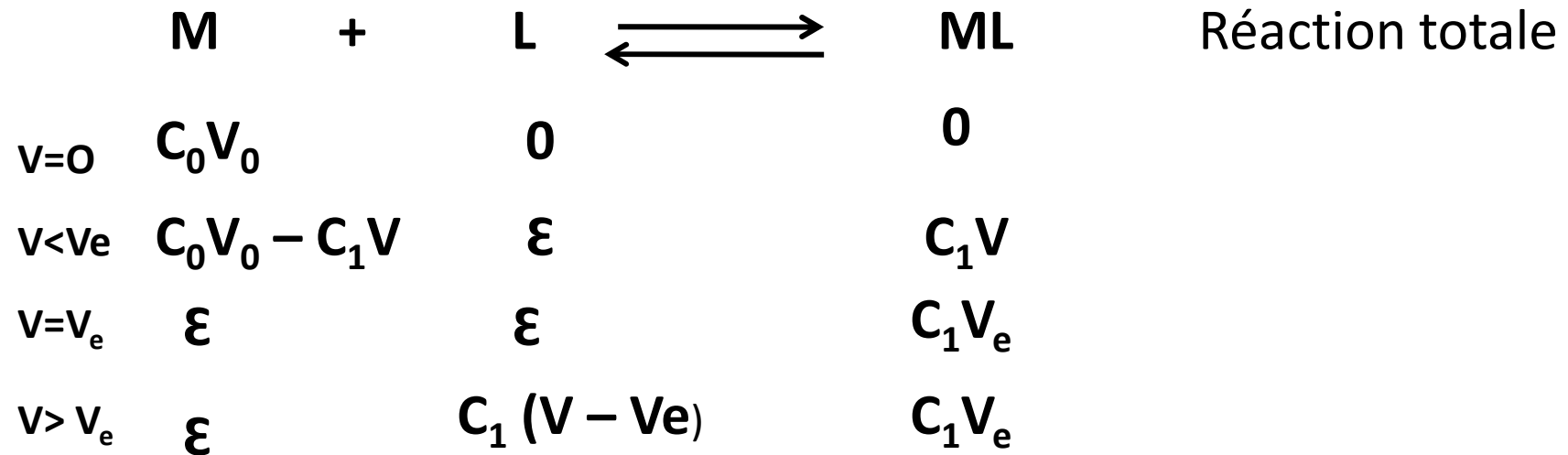
SWARZENBACK (1950) à mis en évidence plusieurs complexants

Comme le **NTA** ( acide nitrilo triacétique )



**E.D.T.A**      Hexadentés ( voir classement des ligands)

La réaction du titrage est



$V = 0$   $pL$  n'est pas définie.

$$0 < V < V_e \quad K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad \longrightarrow$$

$$[L] = K_d \frac{[ML]}{[M]} = K_d \frac{C_1 V}{C_0 V_0 - C_1 V} = K_d \frac{C_1 V}{C_1 V_e - C_1 V} = K_d \frac{V}{V_e - V} \quad \longrightarrow$$

$$pL = pK_d + \text{Log} \frac{V_e - V}{V} \quad \text{de type Henderson}$$

$V = V_e$  La solution contient ML donc il faut déterminer le  $pL$  d'une solution de ML de concentration

$$\frac{C_0 V_0}{V_0 + V_e} = C$$

À l'équivalence :  $[M] + [ML] = [L] + [ML] \quad \longrightarrow \quad [M] = [L] \quad \longrightarrow$

$$K_d = \frac{[L]^2}{[ML]} = \frac{[L]^2}{C} \quad \longrightarrow \quad pL = \frac{1}{2} (pK_d - \text{Log} C)$$

$V > V_e$  L est en excès  $\longrightarrow pL = -\text{Log} \frac{C_1 (V - V_e)}{V_0 + V}$



