

Cours Complexes PC

Antoine CORNET

Chapitre 3

Orbitales des complexes

I Définitions

I.1 Ion complexe

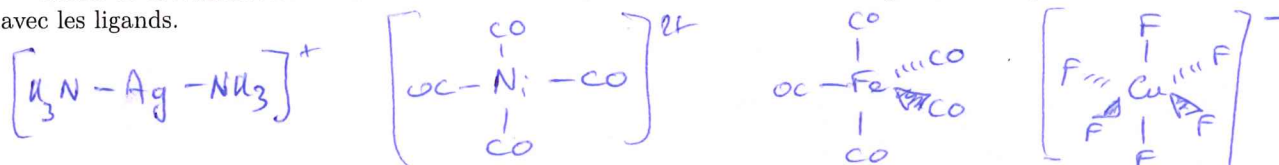
Définition : Un (ion) complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands (ou coordinats).

- Atome central : L'atome central est généralement un élément de transition. Il doit accepter des doublets non liants, c'est-à-dire qu'il a des lacunes électroniques.

Exemples : Cu^{2+} , Fe , Fe^{3+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...

- Ligand : Le ligand doit posséder au moins un doublet non liant. En effet, un doublet non liant du ligand peut donner une liaison covalente avec l'atome central.

Indice de coordination : L'indice de coordination est le nombre de liaisons simples formées par l'atome central avec les ligands.

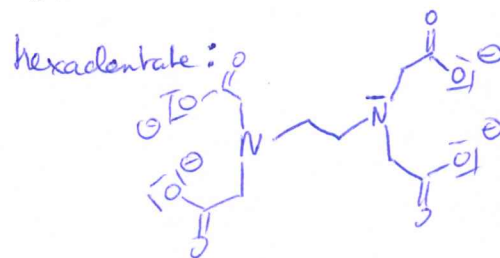


Denticité : La denticité d'un ligand est le nombre de liaisons que peut faire un ligand avec le métal central.

monodentate : NH_3 , H_2O , Cl^-

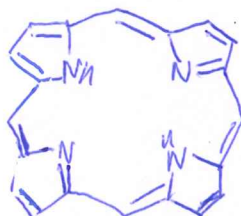
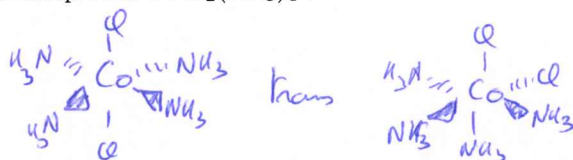
bidentate : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

tétradentate : porphyrine



Cis / trans :

Exemple sur $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$:



Haptacité : L'haptacité d'un ligand est le nombre d'atomes participant à une liaison avec le métal



I.2 Écriture et nomenclature

Règles d'écriture :

1. $[ML_nL'_m]^q$, avec q la charge totale, L et L' des ligands, et n, m des entiers non nuls.
2. On commence classe les ligands les plus chargés négativement en premier, puis les ligands neutres, puis les ligands chargés positivement.

Exemples : $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[CuF_6]^-$, $[Fe(CO)_5]$

Nomenclature d'un complexe :

Nomenclature d'un ligand :

Pour les ligands **anioniques**, on rajoute la terminaison "o".

Exemples :

Cl^- : chloro CN^- : cyano SO_4^{2-} : sulfato SCN^- : thiocyanato
 F^- : fluoro HO^- : hydroxo $S_2O_3^{2-}$: thiosulfato $C_2O_4^{2-}$: oxalato
 H_2O : aqua

Pour les ligands **moléculaires**, on conserve le nom de la molécule sauf exception.

Exceptions importantes :

H_2O : aqua CO : carbonyle
 NH_3 : ammine NO : nitrosyle

Complexes chargés positivement : "ion" + préfixe numéraire-nom du ligand + métal + (nombre d'oxydation)

Exemples :

- $[Ag(NH_3)_2]^+$: ion diammine argent (I)
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: ion tétrammine cuivre (II)
- $[FeSCN]^{2+}$: ion thiocyanato fer (III)
- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$: ion dichlorotétrammine cobalt (III)

Complexes chargés négativement : "ion" + préfixe numéraire-nom du ligand-métal-"ate" + (nombre d'oxydation)

Exemples :

- $[Fe(CN)_6]^{3-}$: ion hexacyanoferrate (III)
- $[CuF_6]^{2-}$: ion hexafluorocuprate (IV)

Un cuprate est un complexe de cuivre qui a une charge négative (oxf) $\rightarrow$ se déduit facilement.

Complexes neutres : métal + préfixe numéraire-nom du ligand.

Exemple : $[Fe(CO)_5]$: fer pentacarbonyle

II Diagramme d'orbitales des complexes

Les complexes étudiés ont une géométrie octaédrique, et pour simplifier, nous allons supposer que cet octaèdre est obtenu à l'aide de 6 ligands qui ne présentent qu'un seul site de coordination au métal (ligands monodentates). Nous noterons de manière générique M l'élément métallique central et L chaque ligand.

II.1 Construction de MH_6

Afin de construire le complexe MH_6 , nous allons utiliser une méthode vue dans le chapitre précédent, c'est-à-dire la **méthode des fragments**. D'une part nous allons considérer l'ion métallique central, et d'autre part l'édifice H_6

II.1.a Orbitales du métal

L'atome central est le plus souvent un **métal de transition**, c'est-à-dire un métal qui possède une sous-couche d incomplète dans un de ses degrés d'oxydation stables.

Ainsi, les orbitales à considérer pour le fragment du métal sont les orbitales de valence $3d$, $4s$ et $4p$ pour un élément de la quatrième période (à adapter pour les autres lignes).

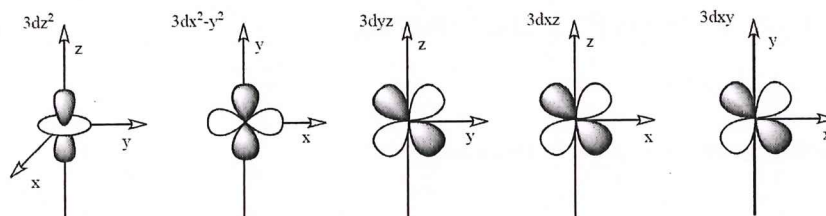


FIGURE 3.1 – Représentation conventionnelle des orbitales $3d$

Élément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
E_{3d} (eV)	-8.07	-8.10	-8.13	-8.34	-9.11	-9.34	-8.99	-10.21	-10.62	-12.28
E_{4s} (eV)	-6.56	-6.83	-6.75	-6.77	-7.43	-7.90	-7.88	-7.64	-7.73	-9.39

TABEAU 3.1 – Énergies des orbitales $3d$ et $4s$ des métaux de transition de la quatrième période

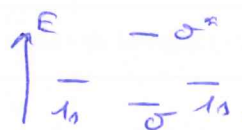
Malgré la règle de Klechkovski, on observe ici que l'orbitale d est quasiment systématiquement plus basse en énergie que l'orbitale s . Cela explique la règle obscure sur la configuration électronique des ions issus des métaux de transitions.

II.1.b Orbitales du fragment H_6

Afin de construire le fragment H_6 , nous allons effectuer les opérations suivantes :

1. Création de H_2 par interaction entre deux hydrogènes ;
2. Création de H_4 plan-carré par interaction entre deux fragments H_2 ;
3. Création de H_6 octaédrique par interaction entre le fragment H_4 et le fragment H_2 .

$\alpha)$ **Construction de H_2** 2 orbitales moléculaires :



$\beta)$ **Construction de H_4** Tableau de symétrie :

Plan	O_{xz}	O_{yz}
Orbitale σ selon l'axe x	S	S
Orbitale σ^* selon l'axe x	S	A
Orbitale σ selon l'axe y	S	S
Orbitale σ^* selon l'axe y	A	S

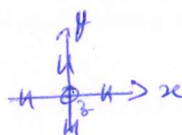
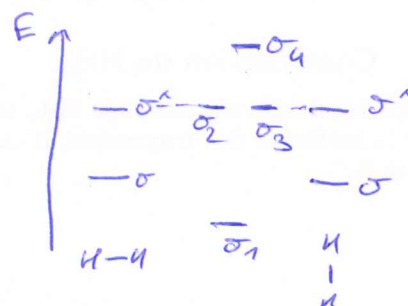
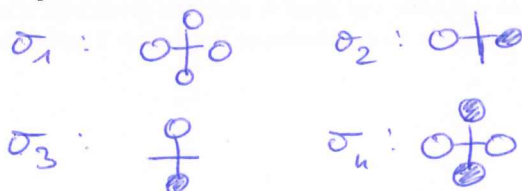


Diagramme d'orbitales moléculaires :



γ) Construction de H_6 Tableau de symétrie :

Plan	Oxy	Oxz	Oyz
σ_1	S	S	S
$\sigma_2(x)$	S	S	A
$\sigma_3(y)$	S	A	S
σ_4	S	S	S
σ	S	S	S
σ^*	A	S	S

$1/4 \text{ tour } (C_4)$
S
—
—
A
S
S

E
↑
 $\psi_5 - - \psi_6$
 $\psi_2 \psi_3 \psi_4$
— ψ_1

Diagramme d'orbitales moléculaires :

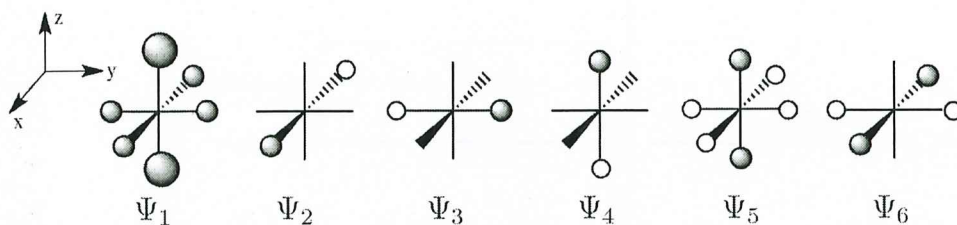


FIGURE 3.2 – Orbitales du fragment L_6

expliquer
et le
retrouver

II.1.c Symétries et recouvrements

On pourrait faire un grand tableau de symétrie, mais on va raisonner à l'oeil. Les interactions possibles sont :

- φ_1 avec la $4s$
- φ_2 avec la $4p_x$
- φ_3 avec la $4p_y$
- φ_4 avec la $4p_z$
- φ_5 avec la $3d_{z^2}$
- φ_6 avec la $3d_{x^2-y^2}$

C'est un bon exercice à faire à la maison. Il faut prendre les 3 plans, et la rotation d'un quart de tour autour de l'axe (Oz). Pour différencier $4s$ et $3d_{z^2}$ (et du coup φ_1 et φ_5) : seul un argument de recouvrement fonctionne. Les symétries de la $3d_{z^2}$ sont les mêmes que la $4s$.

II.2 Diagramme d'orbitales moléculaires de MH_6

II.2.a Présentation

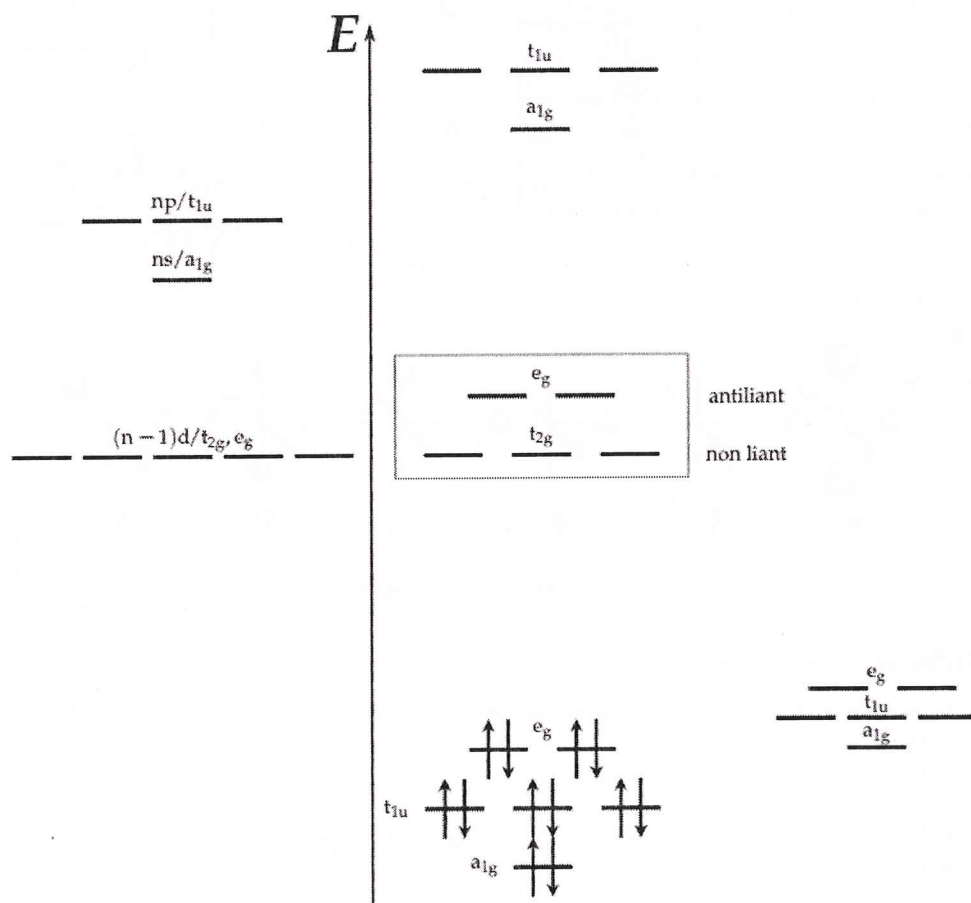


FIGURE 3.3 – Diagramme d'orbitales moléculaires de ML_6

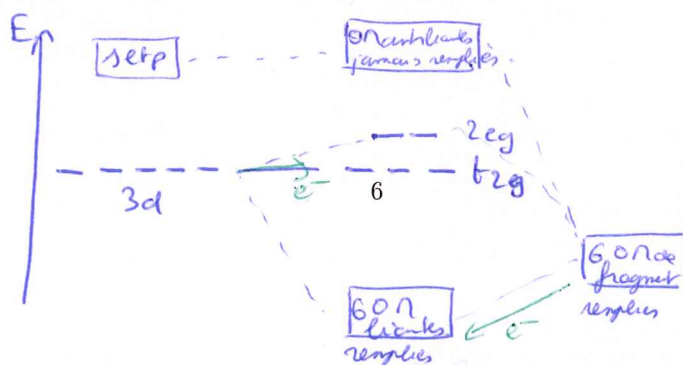
La nomenclature des orbitales est complexe, et hors-programme, les noms sont simplement indiqués ici pour faciliter la compréhension.

L'orbitale concernée sur le ligand est de type doublet non liant σ , parmi les orbitales occupées hautes en énergie, d'où le terme σ -donneur.

La partie la plus importante de ce diagramme est composée des orbitales t_{2g} et $2e_g$, aussi nommé **bloc d**. Il est composé des orbitales t_{2g} correspondant aux orbitales non liantes $3d_{xy}, 3d_{xz}$ et $3d_{yz}$, et des orbitales $2e_g$ obtenues par interaction entre le fragment 2 avec $3d_{x^2-y^2}$ et entre le fragment 3 avec $3d_{z^2}$. Ce bloc possède des propriétés importantes qui seront vues après.

Le point essentiel à remarquer est la différence de comportement entre les orbitales $3d_{xy}, 3d_{xz}$ et $3d_{yz}$ d'une part et $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ d'autre part. Les premières ne sont pas modifiées par la formation du complexe, alors que les secondes changent par interaction avec les ligands. Cela conduit à une séparation énergétique qui n'existait pas dans le cas du métal seul. Nous parlerons alors de **levée de dégénérescence**. L'écart énergétique entre ces orbitales moléculaires est souvent noté Δ_0 .

Simplification :



II.2.b Propriétés (HP)

$\alphaRègle des 18 électrons (ou règle de Sidgwick) (équivalent de la règle de l'octet) : Les doublets d'électrons fournis par les ligands doivent permettre au métal formant l'ion central de tendre vers la structure électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.$

N. V. Sidgwick, La théorie électronique de valence, Ithaca, Cornell University, 1927.

Exemple : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ chaque ligand apporte 2 électrons } $2 \times 6 + 6 = 18$.
 $\text{Fe}^{2+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^6 \Rightarrow 6e^-$

Attention ! Cette règle n'est pas vérifiée pour de très nombreux complexes. Notamment pour les complexes des cycles catalytiques, qui ont la nécessité de ne pas être stable pour réagir.

$\betaPropriétés optiques La propriété aisément remarquable des complexes de métaux de transition est leur coloration, souvent assez intense.$

Parler à l'oral des doubles liaisons conjuguées qui peuvent absorber (au minimum 7)

Ici cette coloration provient de l'absorption de la lumière par passage d'un photon du niveau t_{2g} au niveau e_g . Si la longueur d'onde $\lambda = \frac{hc}{\Delta_0}$ associée est telle que la couleur complémentaire soit bleue, le complexe apparaîtra bleu.

Nous verrons plus tard l'influence des ligands sur l'écart énergétique Δ_0 .

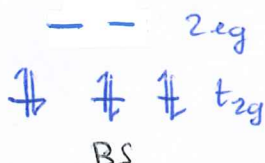
Application : Le paramètre Δ_0 associée au complexe $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$ vaut 1.69 eV. De quelle couleur est une solution de ce complexe ? Donnée : $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

$\lambda = 734 \text{ nm}$, solution absorbe dans le rouge, donc la solution est bleue.

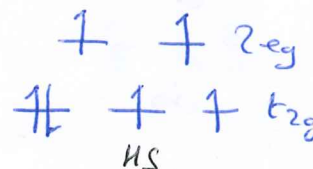
$\gammaPropriétés magnétiques Pour établir la configuration électronique à l'état fondamental d'un complexe, nous utilisons les règles habituelles de remplissage des diagrammes d'orbitales moléculaires. Cependant, une petite difficulté peut émerger dans certains cas pour le remplissage du bloc d .$

Considérons le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

$\Rightarrow \text{Fe}^{2+} : 6e^- \text{ à placer}$



en réalité
 $4e^-$ célibataires



Dans la configuration attendue, tous les électrons sont appariés, le complexe est donc diamagnétique. Or il est possible de mesurer le spin total du complexe S . Pour cela on mesure la variation de poids du complexe en présence d'un champ magnétique (qui a pour effet d'ajouter une force supplémentaire, donc de modifier le poids apparent), à l'aide d'une balance de Gouy. Or, la mesure pour ce complexe montre qu'il est paramagnétique et qu'il possède quatre électrons célibataires.

L'une des configurations est appelée **bas spin** (BS) et l'autre est appelée **haut spin** (HS). Pour comprendre la différence entre les deux configurations, il faut penser à la règle de Hund : pour un niveau d'énergie donnée, la configuration la plus stable est celle qui maximise le spin. Cela vient du fait qu'**appairer** des électrons coûte de l'énergie : cette énergie est appelée l'**énergie d'appariement**, notée P .

Finalement pour savoir quelle est la configuration électronique du complexe, il faut comparer les énergies totales entre les configurations haut spin et bas spin, et choisir la plus stable.

Application : d'après CCP PC 1998

On donne :

— la différence d'énergie entre les niveaux du bloc d pour les complexes suivants :

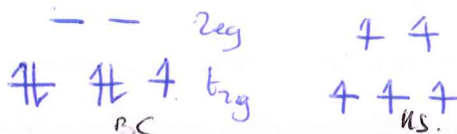
Complexe	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Δ_0 (kJ/mol)	124	395

— l'énergie moyenne d'appariement P de deux électrons dans les ions suivants :

Ion	Fe^{2+}	Fe^{3+}
P (kJ/mol)	227	359

Donner la configuration électronique du bloc d de ces complexes hexahydratés.

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: $E_{\text{HS}, 2+} - E_{\text{BS}, 2+} = (2\Delta_0) - 3P \leq 0 \quad (= -206 \text{ kJ/mol})$
 $\Rightarrow E_{\text{HS}, 2+} < E_{\text{BS}, 2+} \Rightarrow \text{configuration HS.}$



$E_{\text{HS}, 3+} - E_{\text{BS}, 3+} = 2\Delta_0 - (2P) = 72 \text{ kJ/mol.}$

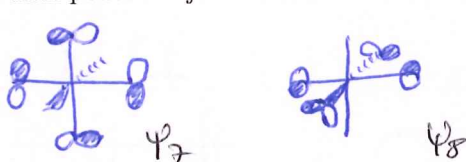
$\Rightarrow E_{\text{HS}, 3+} > E_{\text{BS}, 3+} \Rightarrow \text{configuration BS.}$

III Effets impliquant des liaisons π

Nous avons considéré dans la partie précédente uniquement des liaisons σ , donc selon l'axe de la liaison, mais assez souvent, certains ligands ont des orbitales π .

Pour quiz ou juste montrer : aller sur Orbimol et prendre CrF_6 , montrer les orbitales : 23 à 25 (π), 29 et 30 (sigma donation)

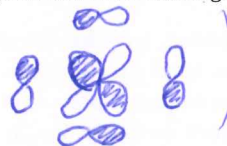
On va alors pouvoir rajouter des orbitales de fragment, par exemple dans le cas de CrF_6^{3-} :



les 3 π mais dans les 3 plans différents.

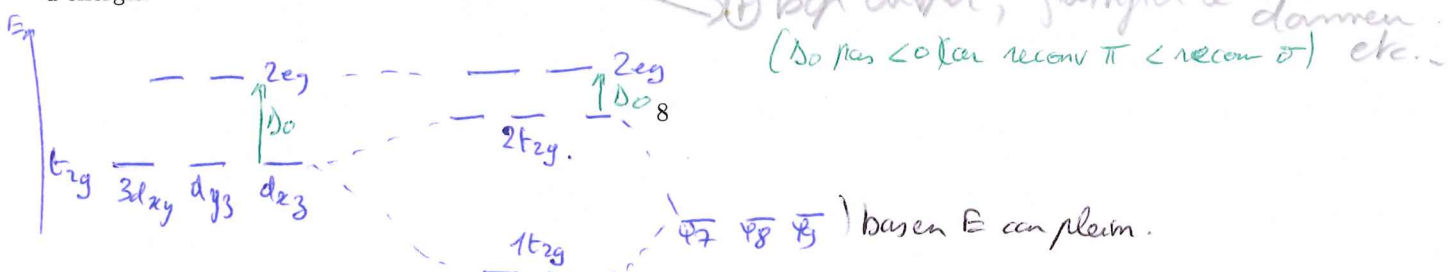
Application : Avec quelles orbitales du métal ces orbitales peuvent-elles interagir ?

$3d_{xy}, y_3, x_3$. (ex :



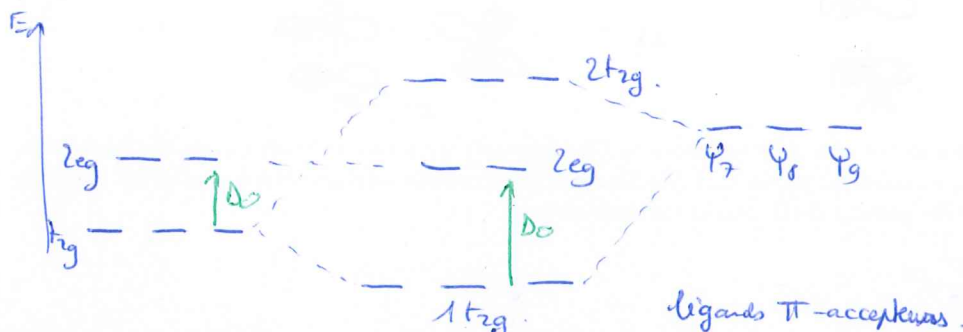
III.1 Ligand π -donneur

Lorsque ces orbitales π sont pleines, on parle alors de π -donation, et voici la modification du diagramme d'énergie.



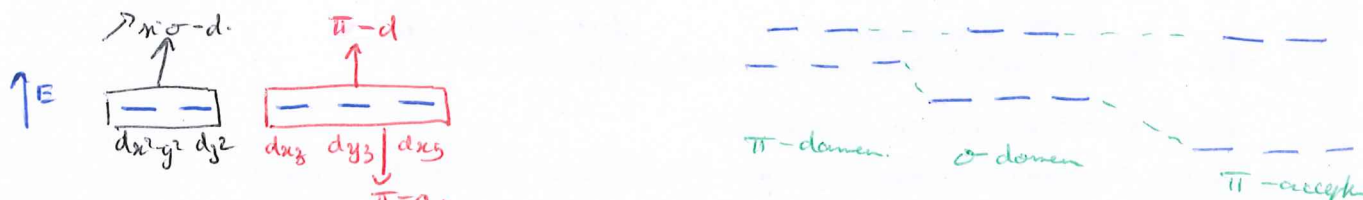
III.2 Ligand π -accepteur

Lorsque ces orbitales π sont vides, on parle alors de π -rétrodonation, et voici la modification du diagramme d'énergie.



III.3 Récapitulatif et analyse de la réactivité

III.3.a Diagramme énergétique



III.3.b Observation expérimentale

On observe un déplacement de la bande caractéristique de la liaison CO entre le CO libre et lié. On a les fréquences suivantes :

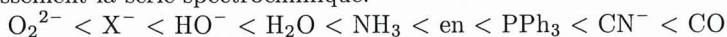
	CO libre	Ni(CO) ₄	Cr(CO) ₆
Nombre d'onde $\sigma_{C=O}$ (cm ⁻¹)	2143	2060	1981

La diminution du nombre d'onde vient du fait qu'il y ait rétrodonation dans la BV du monoxyde de carbone qui est antiliante. La liaison est ainsi moins forte.

Puis, avec la formule $\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, plus k est petit, plus σ est faible.

Pour un complexe tétra ou octacoordiné, ça marche.

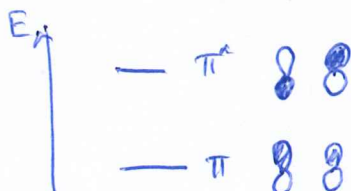
On peut alors classer les ligands en fonction de s'ils sont plutôt π -donneur, π -accepteur. On appelle ce classement la série spectrochimique.



III.4 Cas des alcènes

Nous venons de voir que la complexation, dans le cas du monoxyde de carbone, modifie ses propriétés. L'activité catalytique des métaux de transition consiste souvent en la modification de la réactivité de la molécule qui joue de rôle de ligand. C'est à la base des cycles catalytiques, qui sera vu après.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux dérivés éthyléniques. Pour cela, nous allons raisonner avec l'éthène C₂H₄, dont les orbitales moléculaires π est :



La géométrie d'approche de l'éthène est différente puisqu'il y a deux atomes, et non plus un seul, qui interviennent. Nous allons utiliser le modèle de **Dewar-Chatt-Duncanson**.



On retrouve une σ -donation et une π -rétrodonation. Ces deux interactions conduisent à un affaiblissement de la liaison carbone-carbone, qui n'est plus tout à fait double, ce qui modifie sa réactivité. Cet effet est confirmé expérimentalement par l'allongement de la liaison carbone-carbone.



IV Application aux cycles catalytiques

IV.1 Catalyse et cycle catalytique

IV.1.a Nombre d'oxydation et nombre d'électrons de valence (HP en partie)

La création d'une liaison métal-ligand modifie notablement les propriétés du ligand dans certains cas. Parfois, il va falloir que le métal fournisse des électrons, ce qui n'est pas toujours possible. La faculté de céder ou non des électrons peut être quantifiée à l'aide du nombre d'oxydation ou degré d'oxydation.

Définition : Le nombre d'oxydation est la charge de l'ion lorsque l'on retire les ligands en attribuant les électrons de liaisons métal-ligand aux ligands.

Remarque : C'est bien l'application de la définition générale, car les ligands sont toujours plus électronégatifs que les métaux.

Méthodes de calcul :

1. Les ligands prennent tout :

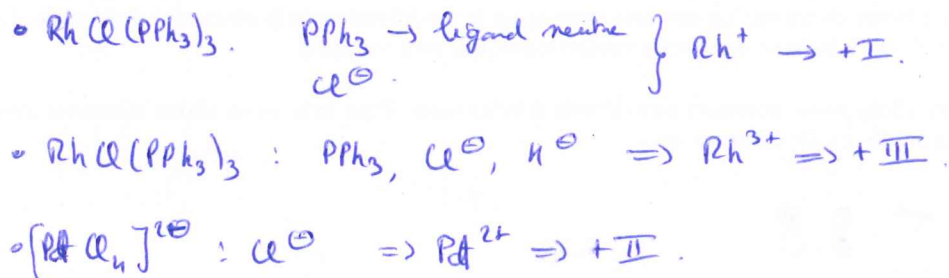
Principe : Comme énoncé précédemment, on retire tous les ligands en attribuant les électrons de la liaison métal-ligand au ligand. Le nombre d'oxydation est alors la charge du métal.

2. Formalisme de Green : (HP)

Principe : On coupe les liaisons métal-ligand de sorte à ce que tous les ligands soient neutres. On appelle alors un ligand L un ligand avec deux électrons (un doublet non liant), et un ligand X un ligand avec un seul électron (une chaîne alkyle, un hydruure, ...)

Application :

Quel est le nombre d'oxydation du métal dans les complexes suivants : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$?



B) NEV (HP)

Le dernier outil descriptif pour un complexe est le nombre d'électrons de valence.

Méthodes de calcul :

Notons v le nombre d'électrons de valence du métal, q son nombre d'oxydation, n le nombre total de ligands, l le nombre de ligands L et x le nombre de ligands X.

1. Les ligands prennent tout :

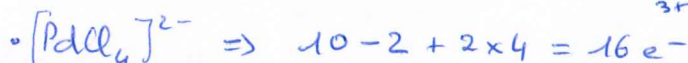
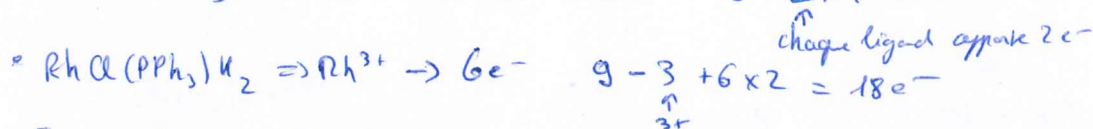
$$\text{Calcul : } NEV = v - q + 2 \times n$$

2. Formalisme de Green :

$$\text{Calcul : } NEV = v + 2 \times l + x$$

Application :

Quel est le nombre d'électrons de valence des complexes suivants : $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$?
Sachant que $Z(\text{Rh}) = 45$ et $Z(\text{Pd}) = 46$.

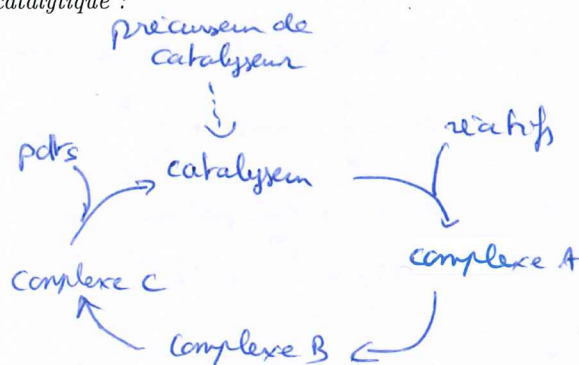


IV.1.b Structure d'un cycle

Pour traduire de manière succincte les transformations subies à la fois par le complexe et par les ligands, nous allons représenter par la suite des **cycles catalytiques**.

Le caractère cyclique vient du fait que le catalyseur est une espèce régénérée en fin de réaction. Parfois ce n'est pas directement le catalyseur qui est introduit dans le milieu réactionnel, mais une autre espèce très proche qui va former le catalyseur : c'est le **précurseur de catalyseur**.

Structure habituelle d'un cycle catalytique :

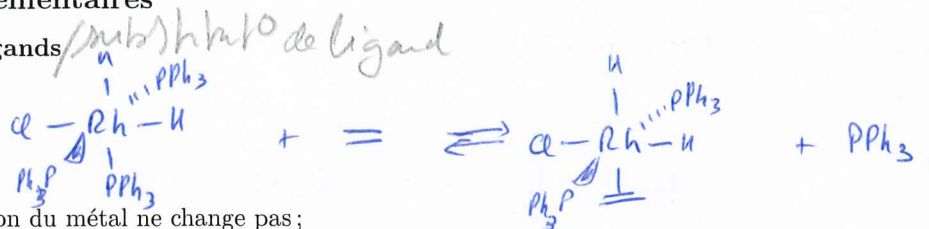


Remarque : Le bilan des espèces ajoutées au complexe et des espèces retirées permet d'obtenir l'équation de la réaction.

IV.2 Processus élémentaires

IV.2.a Échange de ligands

Exemple :

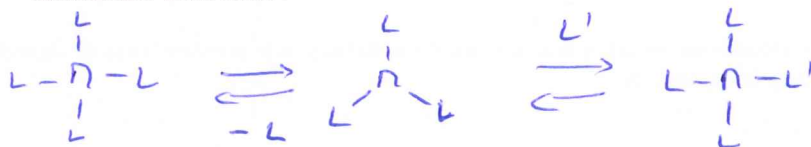


Remarques :

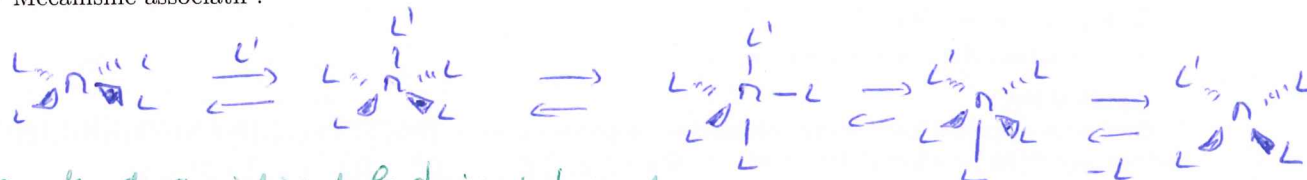
- Le degré d'oxydation du métal ne change pas ;
- Le NEV ne change pas.

Mécanismes (HP) :

— Mécanisme dissociatif :



— Mécanisme associatif :



Demander de quoi dépend le choix du type de mécanisme : de l'encombrement stérique = taille des ligands.

IV.2.b Addition oxydante / Élimination réductrice

Exemple :

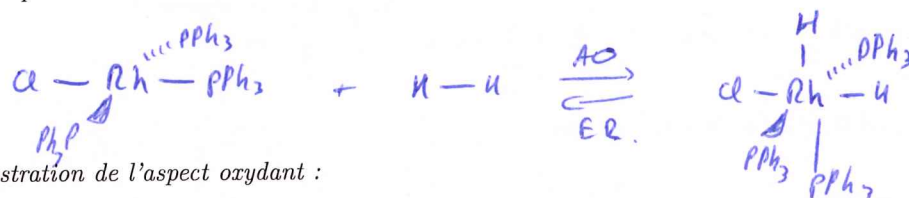
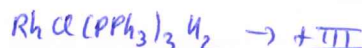
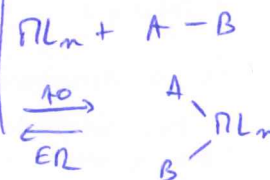


Illustration de l'aspect oxydant :



Bilan :



Remarques : Pour une addition oxydante (resp. une élimination réductrice) :

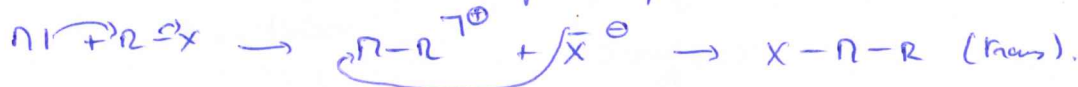
- Le nombre d'oxydation augmente (resp. diminue) de deux ;
- Le NEV augmente (resp. diminue) de deux ;
- Le nombre de ligands augmente (resp. diminue) de deux ;

Mécanismes (HP) :

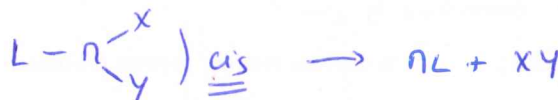
— AO : mécanisme concerté : Si A-B peu/pas polaire, comme H₂



— AO : mécanisme type S_N2 : Si A-B très polaire, comme R-X.



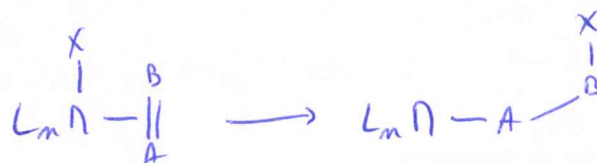
— ER :



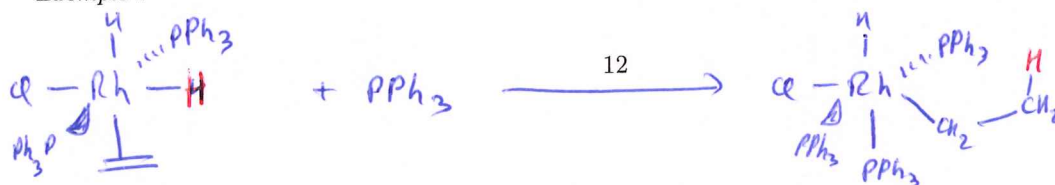
↳ peu important dans les sujets de prépa.

IV.2.c Insertion/Élimination

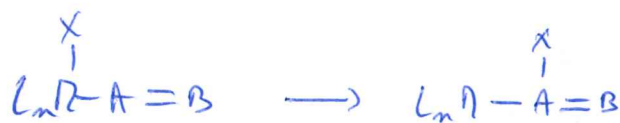
Insertion (1,2) :



Exemple :



Insertion (1,1) :



Exemple :



Remarque : Les étapes inverses sont appelées désinsertion ou élimination.

IV.2.d Autres

α) Association Exemple :

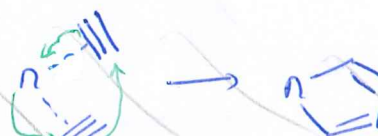
↳ addition
non oxydante
= ajout d'un
ligand.



β) Cyclisation oxydante Exemple :



ou .



cyclohexadiene

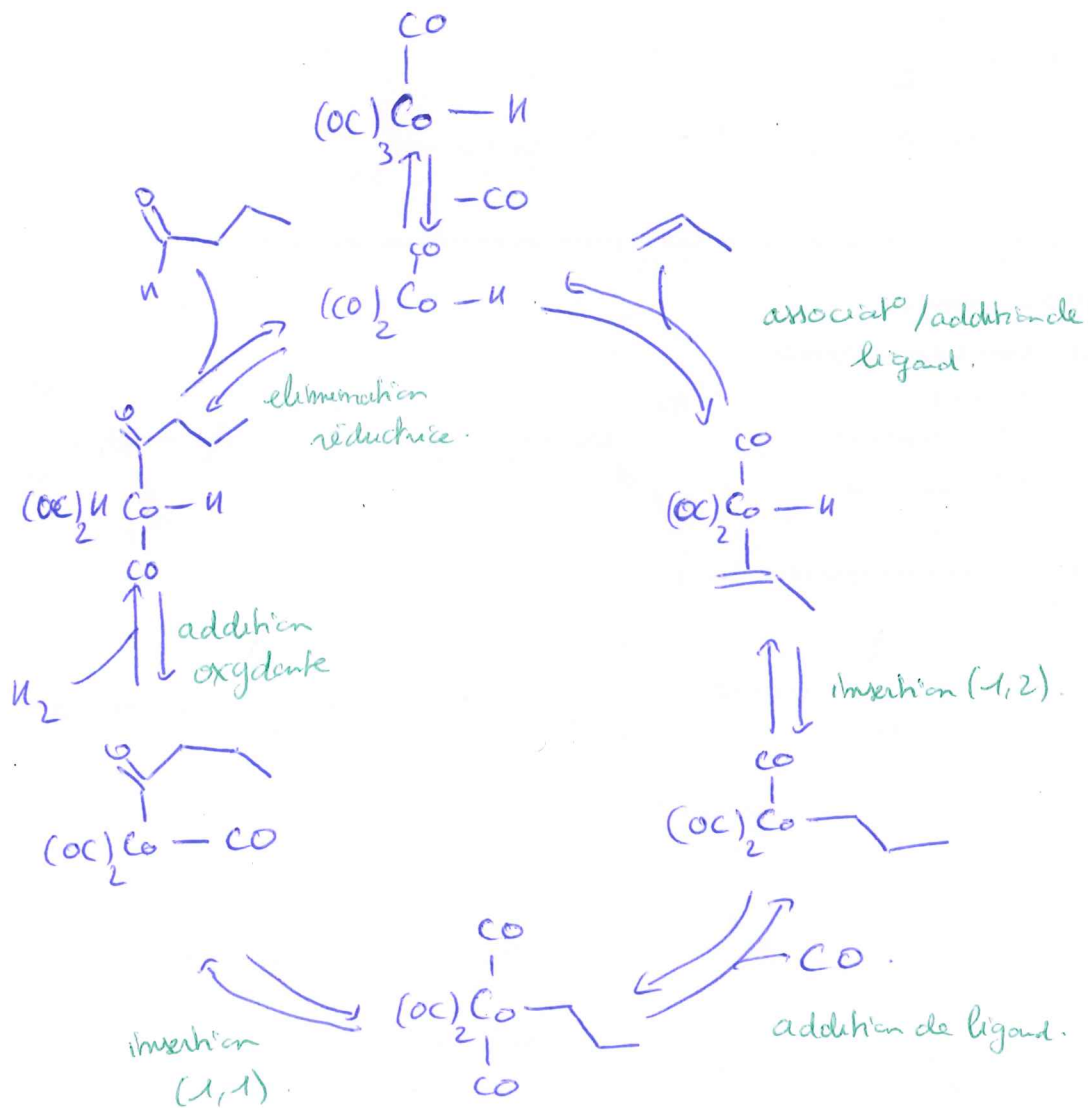
o Su

ajouter le nom
de l'opérateur inverse à dissociat°

IV.3 Exemples

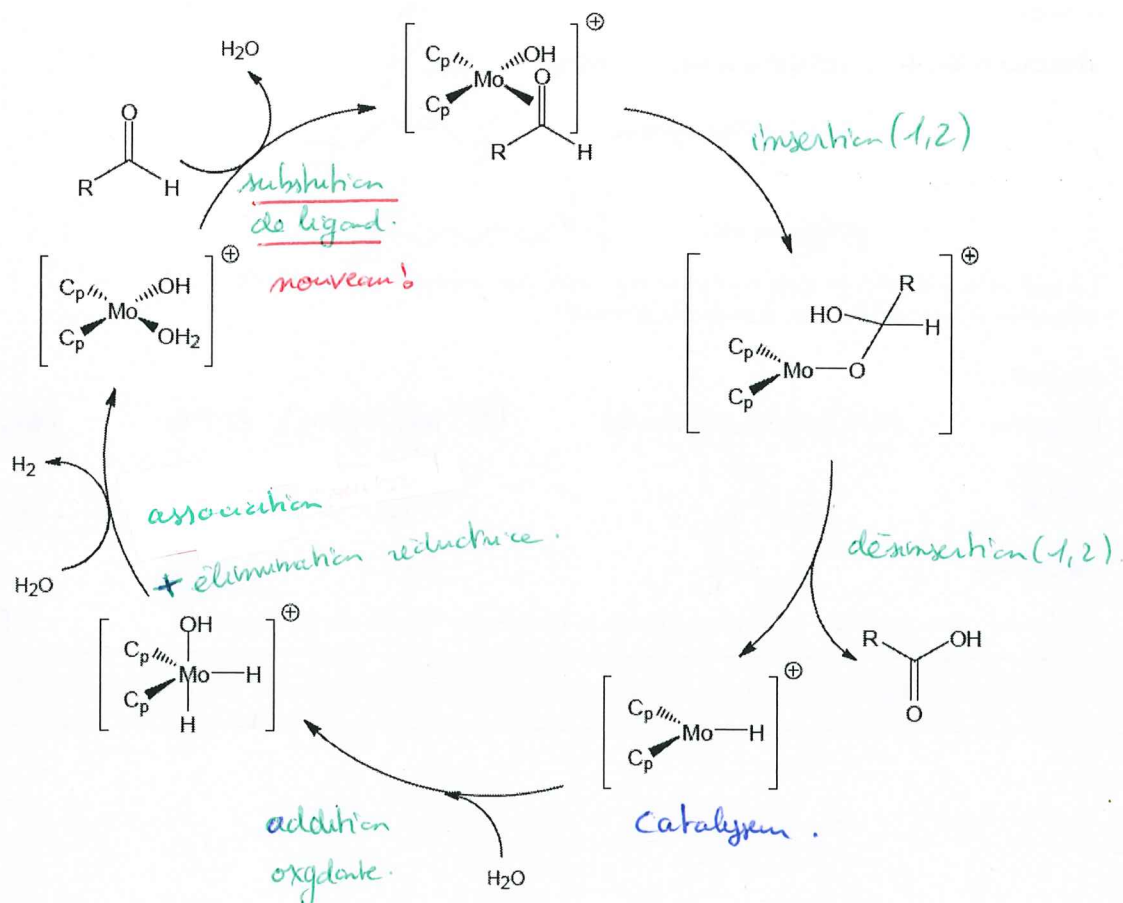
IV.3.a Hydroformylation / procédé oxo

Schéma



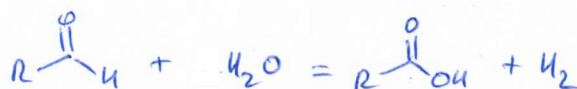
2) Nommer étapes.

IV.3.b Oxydation des aldéhydes



Questions :

1. Quelle espèce est le catalyseur ?
2. Donner l'équation-bilan de ce cycle catalytique.
3. Donner le nom de chaque étape du cycle.

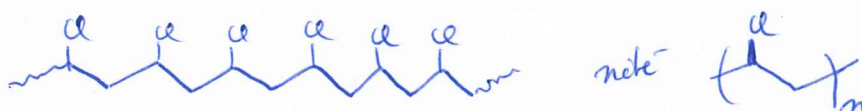


IV.4 Chimie structurale des polymères

La chimie des polymères possède certaines spécificités, et des définitions sont à connaître.

- Macromolécule : Très grande molécule qui possède une masse molaire relativement élevée (dépassant fréquemment 10^6 g/mol).
- Polymère : molécule de masse moléculaire élevée constituée par la répétition d'une unité fondamentale, les unités étant liées entre elles par des liaisons covalentes.

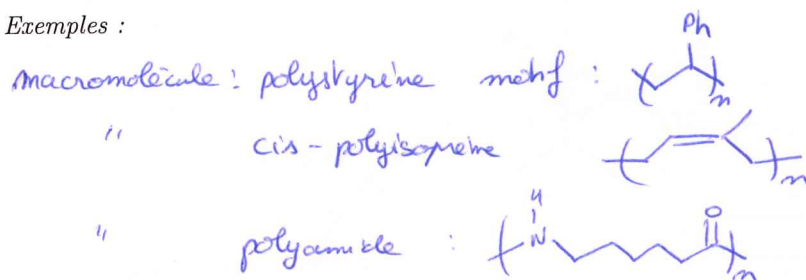
Afin de simplifier la représentation de ces espèces comprenant un grand nombre d'atomes, le polymère est écrit sous forme simplifiée :



Remarque : Cette représentation laisse dans l'indétermination la nature des groupes terminaux.

Définition : L'unité de répétition d'une macromolécule est appelée le motif.

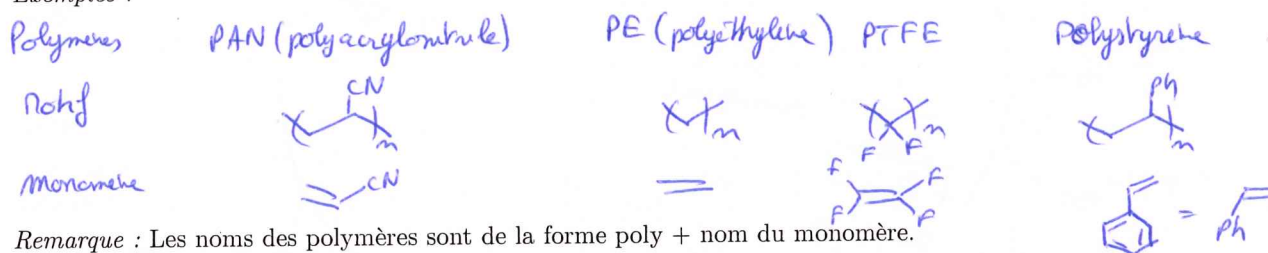
Exemples :



Un polymère est préparé à partir de petites molécules, appelées **monomères**.

Attention à bien différencier monomère et motif!

Exemples :



Remarque : Les noms des polymères sont de la forme poly + nom du monomère.

Faire l'exercice "Polymérisation par coordination" pour lier les deux parties. (Et c'est au programme)!

Chapitre 4

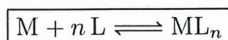
Les complexes en solution

Les dosages seront vus en TD ou en TP (y'a déjà suffisamment d'exemples dans ce cours). L'effet chélate sera vu comme exercice dans le chapitre de thermochimie.

I Réactions de complexation et constante d'équilibre

I.1 Constante de formation globale - Constante de dissociation globale

Définition : La **constante de formation globale** du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction formant ML_n à partir de l'atome central et de n ligands.

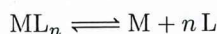


La constante d'équilibre est notée β_n et

$$\beta_n = \frac{[ML_n](C^\circ)^n}{[M][L]^n} \quad (4.1)$$

La valeur tabulée sera très souvent $\log(\beta_n)$.

Définition : La **constante de dissociation globale** du complexe ML_n est la constante d'équilibre de la réaction dissociant ML_n en M et n ligands.



La constante d'équilibre est notée K_D et $K_D = \frac{1}{\beta_n}$, et on a la relation : $pK_D = -\log(K_D) = \log(\beta_n)$.

En pratique, β_n sera beaucoup plus utilisée que K_D .

Application :

Écrire les constantes de formation globale des complexes suivants : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(C_2O_4)]^+$

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+} (C^\circ)^4}{[Cu^{2+}] [NH_3]^4} \quad \beta_1 = \frac{[Fe(SCN)]^{2+} C^\circ}{[Fe^{3+}] [SCN^-]} \quad \beta_1 = \frac{[Fe(C_2O_4)]^+ C^\circ}{[Fe^{3+}] [C_2O_4^{2-}]}$$

I.2 Constante de formation successive (HP)

Au contraire de la constante de formation globale où on rajoute n ligands d'un coup, la constante de formation successive est la constante associée à la réaction qui permet de passer de ML_{n-1} à ML_n .

La réaction associée est :



et la constante d'équilibre associée est : $K_{f_n} = \frac{[ML_n]C^\circ}{[ML_{n-1}][L]}$.

On en déduit immédiatement que :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{f_i} \quad (4.2)$$

et

$$K_{f_n} = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}} \quad (4.3)$$

Remarque : Il existe aussi les constantes de dissociation successives, notées K_{d_i} .

II Diagramme de prédominance des complexes

II.1 Diagramme de prédominance à 10%

Soit un complexe ML, dont la réaction de formation globale s'écrit : $M + L \rightleftharpoons ML$.

La constante d'équilibre β s'écrit alors :

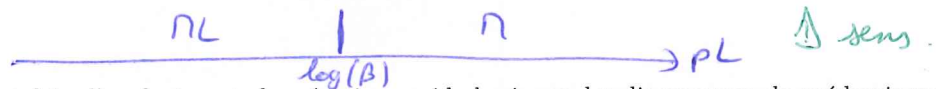
$$\beta = \frac{[ML]C^\circ}{[M][L]} \Leftrightarrow \log(\beta) = \log\left(\frac{[ML]}{[M]}\right) - \log\left(\frac{[L]}{C^\circ}\right)$$

$$\Leftrightarrow \log(\beta) = \log\left(\frac{[ML]}{[M]}\right) + pL$$

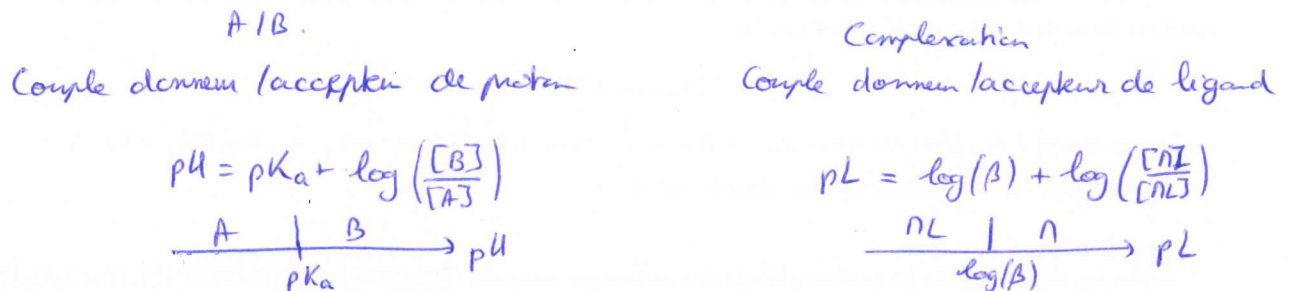
On peut alors définir deux domaines :

- pour $pL > \log(\beta)$: $[M] > [ML]$, donc M prédomine ;
- pour $pL < \log(\beta)$: $[M] < [ML]$, donc ML prédomine.

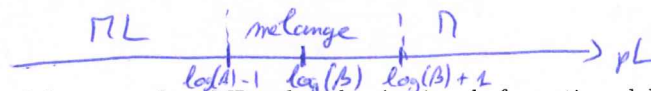
On trace un diagramme de prédominance suivant un axe gradué en pL :



Remarque : on peut faire l'analogie avec les réactions acido-basiques, les diagrammes de prédominance en fonction du pH et les réactions de complexation.



Dans un **diagramme de prédominance à 10 %**, une espèce prédomine si sa concentration est 10 fois supérieure à celle des autres espèces. Donc la limite dans ce diagramme est de $pK_D - 1$ et $pK_D + 1$:



On s'intéresse maintenant à un complexe ML_n , dont la réaction de formation globale s'écrit : $M + nL \rightleftharpoons ML_n$.

La constante s'écrit alors :

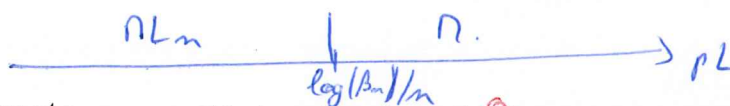
$$\beta_n = \frac{[ML_n](C^\circ)^n}{[M][L]^n}$$

$$\log(\beta_n) = \log\left(\frac{[ML_n]}{[M]}\right) + n pL$$

On peut alors définir deux domaines :

- pour $pL > \log(\beta_n)/n$: $[M] > [ML_n]$, donc M prédomine ;
- pour $pL < \log(\beta_n)/n$: $[M] < [ML_n]$, donc ML_n prédomine.

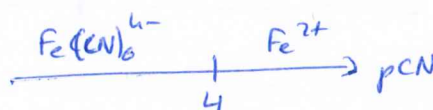
On trace un diagramme de prédominance suivant un axe gradué en pL :



Application :

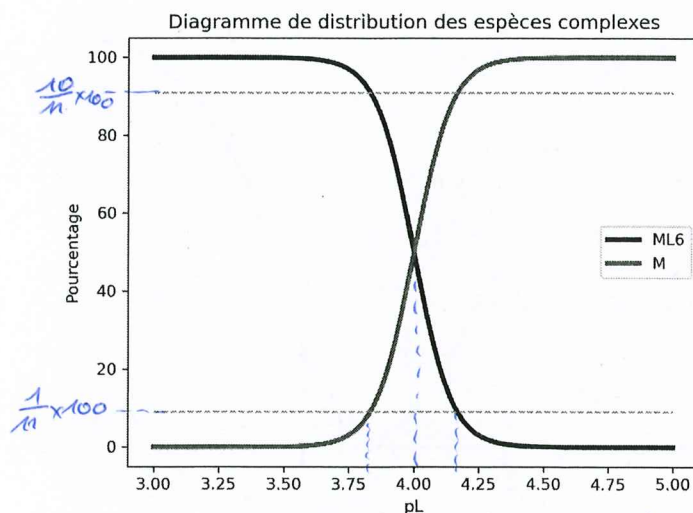
Le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est susceptible de se dissocier entièrement en ses ions constitutifs, et la constante d'équilibre à 298K associée à cette réaction est $K_d = 1.0 \times 10^{-24}$. Etablir le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $p\text{CN} = -\log[\text{CN}^-]$.

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} \quad \Rightarrow \quad p\text{CN} = \frac{1}{6} \left[-\log(K_d) + \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} \right) \right]$$



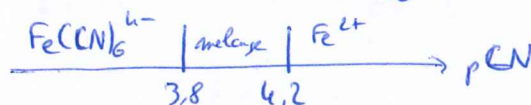
On peut d'ailleurs s'intéresser à la courbe de répartition en traçant un diagramme de distribution des espèces. Le **diagramme de distribution** des espèces a pour but de visualiser la répartition des formes ML_n et M en fonction du pL de la solution.

Grâce à un code Python très simple, on peut tracer ces courbes de distribution sur l'application précédente.



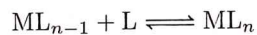
lecture du $-\log(K_d)/6$

Diagramme à 10% : On cherche pL tq $[ML_n] = \frac{[M]}{10}$ donc $[ML_n] = \frac{1}{11} \times \text{total}$



II.2 Cas des complexes successifs (HP)

On considère les équilibres de formation pas à pas :

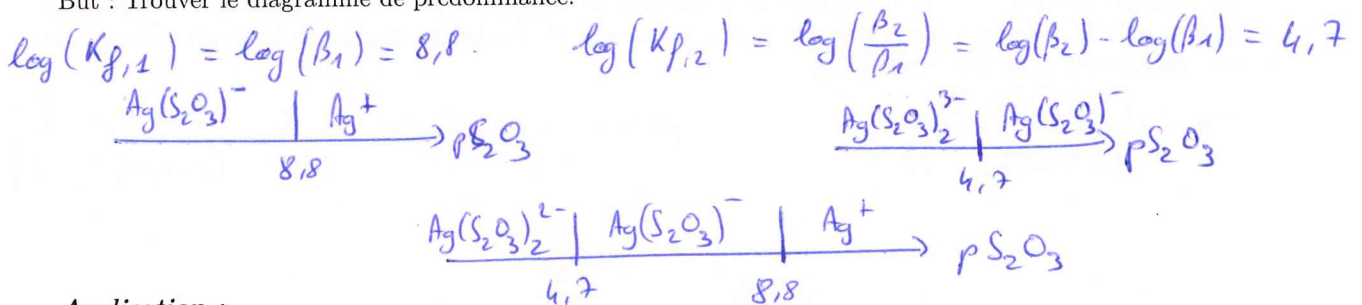


$$K_{f,n} = \frac{[ML_n]C^\circ}{[ML_{n-1}][L]}$$

On a alors $pL = \log(K_{f,i}) + \log\left(\frac{[ML_{n-1}]}{[ML_n]}\right)$.

Exemple : On s'intéresse aux complexes de l'argent Ag^+ avec les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. On donne $\log(\beta_1) = 8.8$ et $\log(\beta_2) = 13.5$.

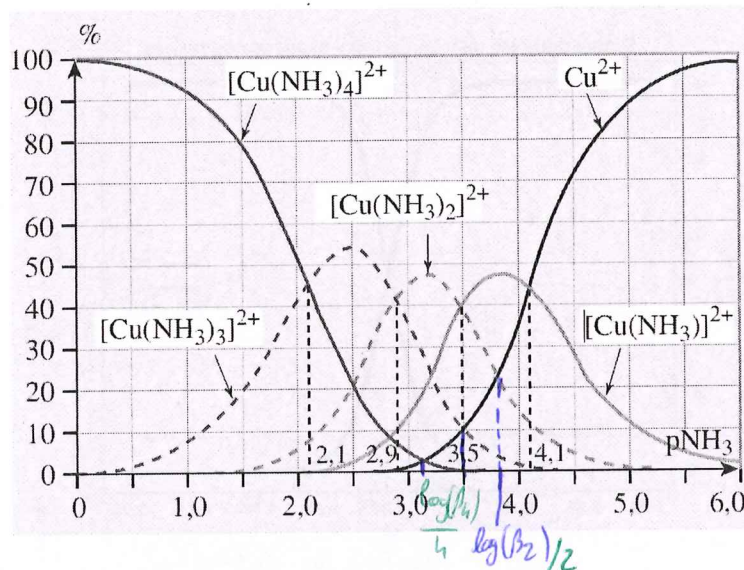
But : Trouver le diagramme de prédominance.



Application :

On donne la courbe de distribution suivante pour les complexes entre le cuivre (II) et l'ammoniac.

- Retrouver les différentes valeurs des constantes de formation successives.
- De même pour les constantes de formation globales par les deux méthodes suivantes :
 - Par lecture graphique ;
 - En utilisant les constantes de formation successives.



1. On les lit qd on a intersection entre 2 courbes.

$$\log(K_{f4}) = 2,1 \quad \log(K_{f3}) = 2,9 \quad \log(K_{f2}) = 3,5 \quad \log(K_{f1}) = 4,1$$

$$2^{\text{e}} \log(\beta_1) = \log(K_{f1})$$

↳ intersection entre Cu^{2+} et $Cu(NH_3)^{2+} \Rightarrow 4,1$

$$\log(\beta_2) \Rightarrow 3,8 \times 2 = 7,6 \quad \log(\beta_3) = 3,5 \times 3 = 10,5 \quad \log(\beta_4) = 3,1 \times 4 = 12,4$$

$$b) \log(\beta_2) = \log(K_{f1}K_{f2}) = 4,1 + 3,5 = 7,6$$

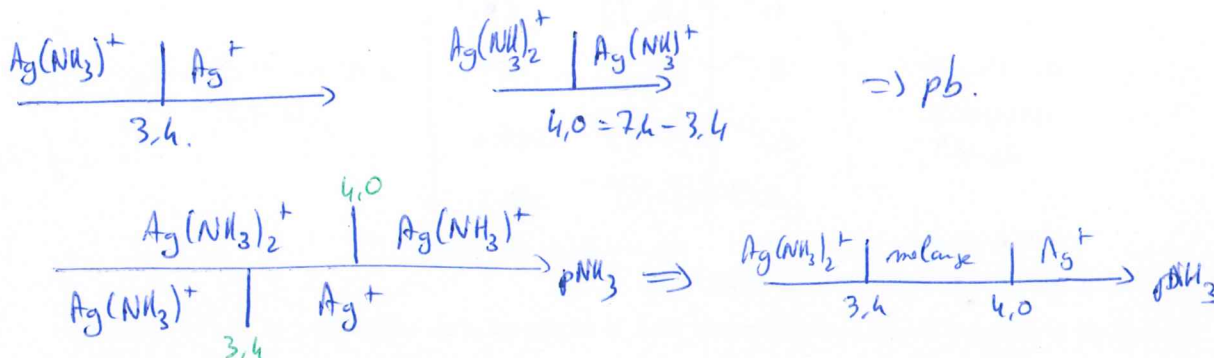
$$\log(\beta_3) = \log(K_{f1}K_{f2}K_{f3}) = 10,5$$

$$\log(\beta_4) = \log(K_{f1}K_{f2}K_{f3}K_{f4}) = 12,6$$

II.3 Cas particulier (HP)

Il est possible qu'un complexe, défini théoriquement, n'est pas de zone de prédominance sur le diagramme. Comme exemple, on peut considérer les complexes entre l'argent Ag^+ et l'ammoniac :

Données : $\log(\beta_1) = 3.4$ et $\log(\beta_2) = 7.4$.



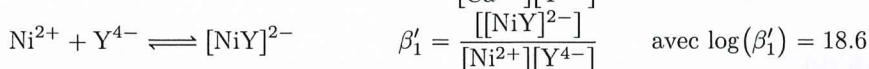
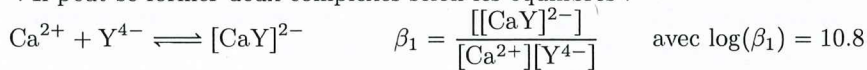
III Complexations compétitives

Lorsque plusieurs réactions sont possibles, il faut savoir déterminer quelle réaction se fait.

III.1 Compétition entre deux cations vis-à-vis d'un ligand

L'ajout d'un ligand donné à une solution contenant deux ions métalliques différents peut entraîner la formation théorique de deux complexes. Pour prédire lequel des deux se forme en premier, il faut comparer leur stabilité relative.

Prenons l'exemple d'une solution contenant les ions nickel (II) et calcium (II) à laquelle on ajoute des ions Y^{4-} . Il peut se former deux complexes selon les équilibres :



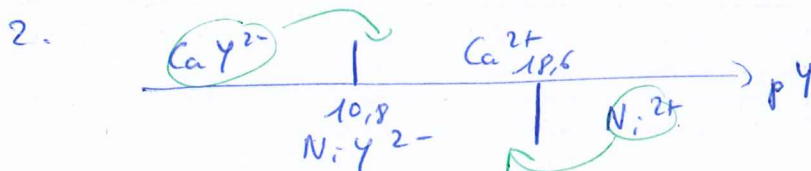
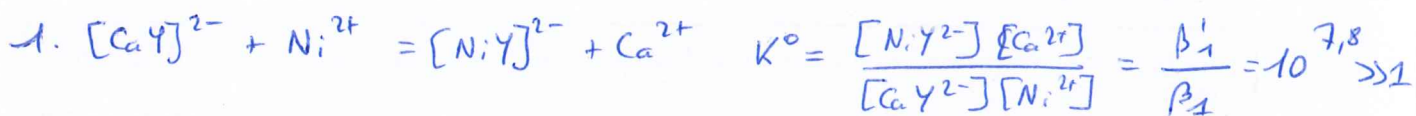
Le complexe le plus stable est celui ayant la constante de formation la plus grande (si on a la même stoechiométrie bien sûr).

Ici, on observera majoritairement du complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.

Application :

On ajoute dans une solution incolore de $[\text{CaY}]^{2-}$ des ions nickel (II). On observe une coloration bleue apparaître, due à la formation du complexe $[\text{NiY}]^{2-}$.

1. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
2. Tracer, sur le même axe, les diagrammes de prédominance des deux complexes et conclure quant à la réaction (*Raisonner comme en acide/base.*).

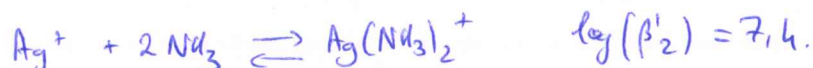
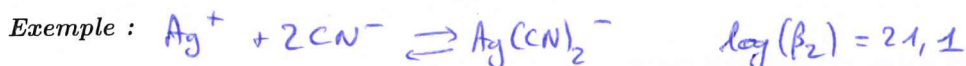


Il est alors possible d'étendre ce raisonnement en classant différents couples sur une échelle de $\log(\beta)$ (ou échelle de pK_D , on a vu que c'était équivalent).

	pK_D	
de $\oplus$ en $\oplus$	$Fe^{2+} + [FeY]^{2-} \quad 28,5$	de $\oplus$ en $\oplus$ donneur
accepteur	$Ni^{2+} + [NiY]^{2-} \quad 18,6$	de Y^{4-}
de Y^{4-}	$Zn^{2+} + [ZnY]^{2-} \quad 16,2$	
	$Ca^{2+} + [CaY]^{2-} \quad 10,6$	
	accepteurs de Y^{4-} ; donneurs de Y^{4-}	(y a le δ^-)

III.2 Compétition entre deux ligands

Il s'agit de la compétition entre deux ligands pour la formation d'un complexe avec un même cation.



Comme prévu par la règle précédente, il se forme préférentiellement le complexe le plus stable, donc ici $Ag(CN)_2^-$.

Cette propriété est utilisée dans certains dosages complexométriques. Notamment les dosages de cations métalliques par l'E.D.T.A. Ces dosages sont réalisés en présence d'un indicateur coloré qui forme un complexe coloré avec le cation. Lorsque l'on ajoute l'E.D.T.A., il se forme préférentiellement un complexe chélate très stable avec destruction du complexe cation métal-indicateur. Lorsque tous les cations sont dosés, on retrouve l'indicateur « libre » avec une couleur différente permettant de repérer l'équivalence.

III.3 Explication orbitalaire

C'est au programme, mais les explications complètes ne sont pas très intelligibles. Ce que je vais vous présenter est déjà suffisamment subtile ...

Influence du cation :

Un aspect important est simplement un aspect électrostatique : les ions les plus gros ont des constantes K_f plus faibles : les charges métal-ligand sont éloignées ; l'énergie d'interaction électrostatique (inversement proportionnelle à la distance entre métal et ligand) est faible.

Plus un métal a un faible rayon atomique, plus le complexe qu'il formera sera stable.

Il y a un aspect orbitalaire aussi, mais basé sur des notions hors-programmes. Et y'a encore d'autres aspects ...

Influence du ligand :

Un ligand π -accepteur contribue à la stabilité électronique et peut expliquer des constantes d'équilibre élevées.

"Preuve" : Un ligand π -accepteur diminue l'énergie des orbitales $1t_{2g}$, qui est alors la HO. Plus la HO est basse, moins il réagit avec une BV, ce qui peut en quelque sorte traduire la stabilité.

Je suis d'accord que cette preuve est fumeuse, car on compare ici l'énergie de la HO (que l'on représente dans un diagramme d'orbitales) à l'énergie de la molécule (que l'on représente dans un diagramme d'énergie : celui avec réactif/IR/produit).

IV Liens avec les autres chapitres de chimie des solutions

On a vu que l'on pouvait faire un certain nombre d'analogies entre ce chapitre et les autres chapitres de chimie des solutions, notamment acide/base. On va voir ici les diverses influences entre ce chapitre et la chimie d'acide/base, le chapitre de précipitation et le chapitre des réactions redox.

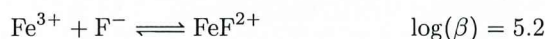
IV.1 Influence du pH sur la stabilité des complexes

Un ligand est une espèce qui possède un doublet non liant, voire une charge négative, donc c'est une potentielle base.

Le pH a une influence sur la stabilité des complexes formés à partir d'espèces acidobasiques.

Exemple :

Le complexe ion fluorofer (III) contient un ligand basique.



L'ion fluorure est une base faible selon le couple HF/F^- ($pK_a = 3.2$). En milieu très acide, la concentration des ions fluorure diminue fortement, ceux-ci étant quantitativement transformés en HF, si bien que l'équilibre de complexation est déplacé dans le sens de la dissociation. Le complexe est moins stable en milieu très acide (prédominance de HF) qu'en milieu neutre ou basique.

On peut dire qu'un complexe avec un ligand basique sera d'autant plus stable que le pH sera élevé.

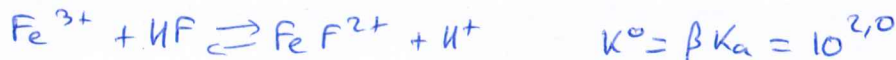
Pour réaliser l'étude quantitative de l'équilibre de formation du complexe, on écrit la réaction de formation en faisant intervenir les espèces prédominantes.

On distingue deux zones :

— pour $pH > 4.2$ ($pK_a + 1$) : $[\text{F}^-] \gg [\text{HF}]$. $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$

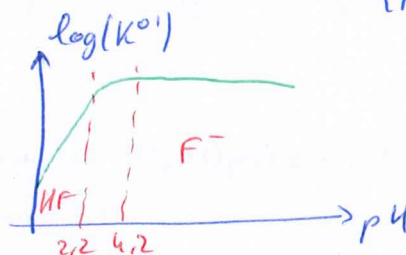
$$\log(K^0) = \log(\beta) = 5.2.$$

— pour $pH < 2.2$ ($pK_a - 1$) : $[\text{F}^-] \ll [\text{HF}]$.



on peut définir la constante de formation apparente $K^{0'} = \frac{K^0}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HF}]}$

$$\Rightarrow \log(K^{0'}) = 2.0 + pH.$$



IV.2 Influence de la complexation sur la solubilité d'un solide

La possibilité de complexation augmente la solubilité d'un solide. Le précipité subit une réaction de **redissolution**, dans laquelle le précipité se transforme en complexe.

Exemple :

On veut comparer la solubilité du solide AgCl ($pK_s = 9.7$) dans l'eau pure ou dans une solution concentrée d'ammoniac (de concentration $c_0 = 1\text{M}$). L'argent peut former avec l'ammoniac le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ de constante globale de formation $\beta_2 = 10^{7.2}$.

Révision de première année : Calcul de la solubilité de AgCl dans l'eau pure

$$K_s = \frac{s^2}{c_0^2} \Rightarrow s = c_0 \sqrt{K_s} = 10^{-\frac{9.7}{2}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Calcul de la solubilité en milieu complexant :

Principe :

La réaction de redissolution est établie en écrivant d'une part l'équilibre de solubilité du solide fournissant les ions constitutifs en solution, et d'autre part, la réaction de complexation de l'un des ions constitutifs du solide.

Dissolution du solide :



Complexation de l'ion argent :



Réaction de redissolution :



Calcul :

excl. 1-2s' 1' 1'

$$\beta_2 K_s = \frac{s'^2}{(1-2s')^2} = 10^{-2,5} \Rightarrow s' = 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L. } > s.$$

IV.3 Influence de la complexation sur le pouvoir oxydant du cation

Lorsqu'une espèce chimique engagée dans un couple d'oxydoréduction est aussi engagée dans un processus de complexation, le potentiel du couple oxydant-réducteur concerné est influencé par la formation du complexe, et les propriétés redox peuvent être considérablement modifiées par le phénomène de complexation.

Exemple :

On considère le couple oxydant-réducteur $\text{Ag}^+ / \text{Ag (s)}$ dont le potentiel standard est égal à $E_1^\circ = 0.80 \text{ V}$ à 298 K. En milieu ammoniacal, les ions Ag^+ forment le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ avec la constante de formation $\beta_2 = 10^{7,2}$.

Cherchons le potentiel relatif au couple $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag (s)}$, noté E_2° .

$$\begin{aligned} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- &= \text{Ag (s)} + 2\text{NH}_3 \Rightarrow E = E_2^\circ + E \log \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{NH}_3]^2} \right) \\ &= E_2^\circ + E \log (\beta_2 \times [\text{Ag}^+]) \\ &= E_2^\circ + E \log (\beta_2) + E \log ([\text{Ag}^+]) \\ \text{ou } E &= E_1^\circ + E \log ([\text{Ag}^+]) \Rightarrow E_2^\circ = E_1^\circ - E \log (\beta_2) = 0,37 \text{ V} \end{aligned}$$

Le potentiel standard E_2° est dit **potentiel standard apparent** du couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag (s)}$ en milieu complexant NH_3 .

V Diagramme E-pL

V.1 Le diagramme

Les diagrammes E-pL sont tracés par analogie avec les diagrammes E-pH. On remplace H^+ par le ligand L. Ces diagrammes permettent d'étudier le rôle de la complexation d'un métal à divers degrés d'oxydation.

On classe les espèces par nombre d'oxydation croissant avec le potentiel E et selon le nombre de ligands L avec pL.

V.2 Exemple

d'après Mines PSI 2009

Le diagramme E-pCN de l'or est un analogue des diagrammes E-pH. Il est adapté à l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré (CN^-). En abscisse figure la valeur de $p\text{CN} = -\log([\text{CN}^-])$. La concentration de tracé est prise égale à $c_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$. La température est fixée à 25°C .

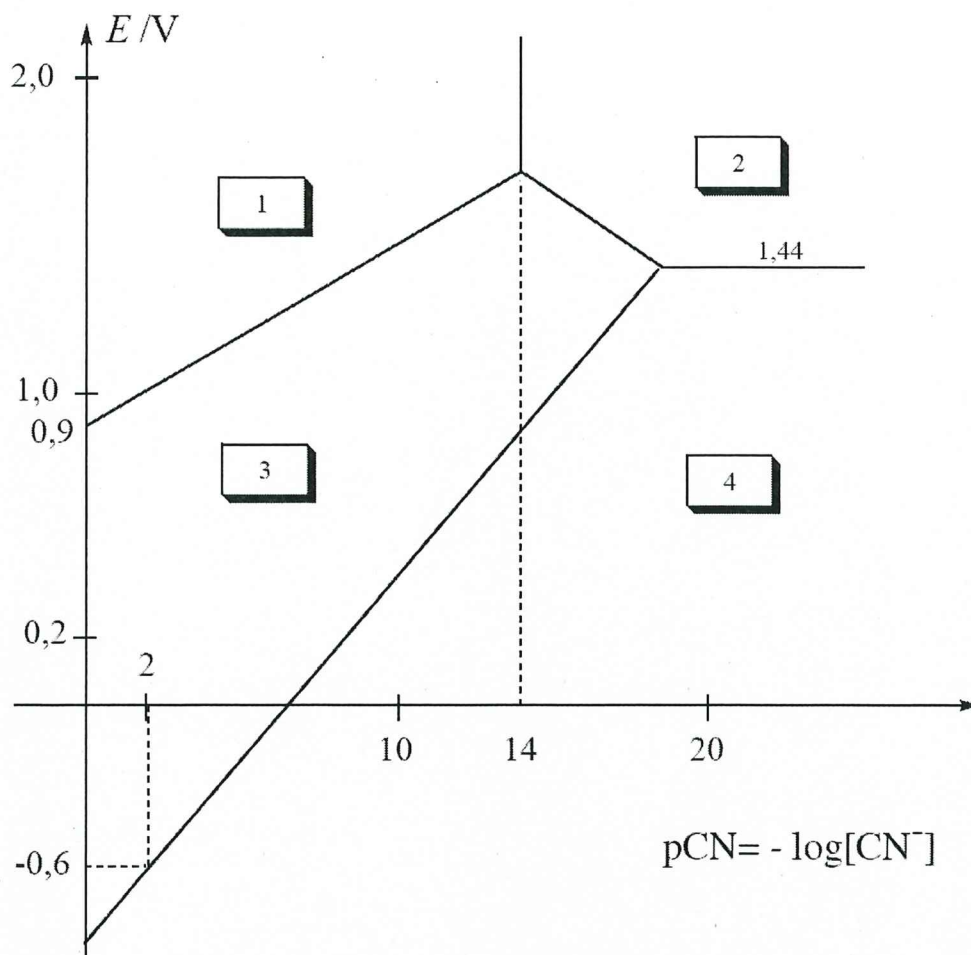


FIGURE 4.1 – Diagramme E-pCN de l'or

Espèces : Au^+ , Au^{3+} , $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

1. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.
2. Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, la comparer avec la valeur tabulée 10^{56} .
3. Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

1. degré d'oxydation : $\text{Au}^+ : +\text{I}$ $\text{Au}(\text{CN})_2^- : +\text{I}$ si pCN gd, alors $[\text{CN}^-]$ faible.
 $\text{Au}^{3+} : +\text{III}$ $\text{Au}(\text{CN})_4^- : +\text{III}$

$\text{Au}^{3+} : \textcircled{2}$ $\text{Au}^+ : \textcircled{4}$ $\text{Au}(\text{CN})_2^- : \textcircled{3}$ $\text{Au}(\text{CN})_4^- : \textcircled{1}$

2. Franchise entre 1 et 2 : $\frac{\log(\beta_4)}{4} = 14 \Rightarrow \log(\beta_4) = 56 \Rightarrow \text{ok avec résultat.}$

3. $\text{Au}^{3+} + 2\text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + 2e^-$ $E = E^0 + \frac{E}{2} \log \left(\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2} \right)$

