

Complexes métalliques

Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuses

I. Formation des complexes : réaction acide-base de Lewis

- 1. Métal : acide de Lewis**
- 2. Ligand : base de Lewis, Denticité d'un ligand**
- 3. Première approche de la liaison M—L**

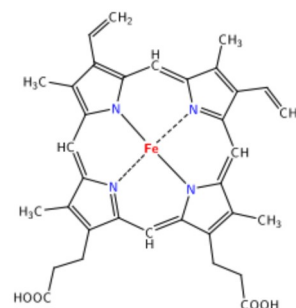
II. Stabilité des complexes en solutions aqueuses

- 1. Équilibres de coordination en solution aqueuse**
 - a. Formation d'un complexe M—L**
 - b. Complexations successives**
 - c. Courbes de répartitions**
- 2. Effet chélate**
 - a. Définition**
 - b. Origine**
- 3. Influence de la nature du cation sur la stabilité des complexes**

III. Dosage des ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ par l'EDTA (Application de l'effet chélate)

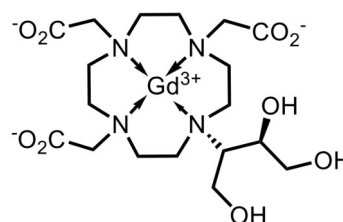
Les complexes sont des entités chimiques qui jouent un rôle primordial dans des domaines très variés en chimie organique :

- L'hémoglobine assure le transport du dioxygène dans l'organisme.

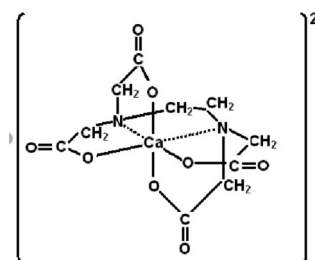


- Les complexes du gadolinium paramagnétiques servent d'agents de contraste en IRM.

(Les ions Gd^{3+} ont la même taille que les ions Ca^{2+} qui sont des éléments importants dans l'équilibre de l'organisme. Ces ions sont donc très toxiques. Leur toxicité est masquée sous forme de complexes.)



- La formation d'ions complexes Ca^{2+} -EDTA permet l'élimination par certaines lessives des ions Ca^{2+} (aq).



- Les complexes organométalliques des métaux de transition sont également des acteurs essentiels en catalyse, à l'échelle industrielle aussi bien qu'en chimie fine.

I. Formation des complexes de coordination : réaction acide-base de Lewis

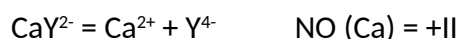
Les complexes sont obtenus en effectuant une réaction **acide-base au sens de Lewis** entre un **métal, électrophile, acide de Lewis** qui possède une lacune électronique et un **ligand nucléophile qui est une base de Lewis** :



Un **ion complexe** est donc un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands qui apportent chacun un ou plusieurs doublets d'électrons. Les ligands sont coordonnés au centre métallique.

- Le nombre de liaisons entre l'atome central et les ligands s'appelle **indice de coordination** ou **coordination**. La coordination est rarement supérieure à 6.

- Le **nombre d'oxydation NO** du centre métallique au sein du complexe est la charge restant sur le cation métallique après fragmentation du complexe entre le cation central et ses différents ligands.

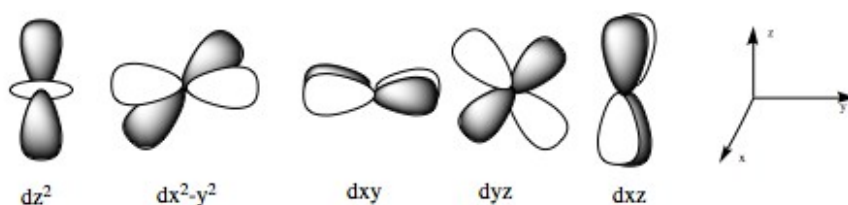


1. Métal : acide de Lewis

L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets d'électrons c'est à dire posséder des lacunes électroniques : c'est souvent un métal de transition.

Quelle est la nature de la lacune électronique sur le métal ?

En première approximation ce sont les orbitales d du métal :

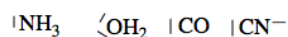


2. Ligand, base de Lewis, denticité

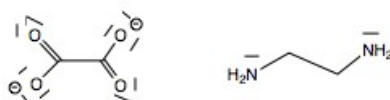
Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet d'électrons libre.

On distingue les ligands au regard du nombre de doublets libres apportés :

- Ligands monodentates



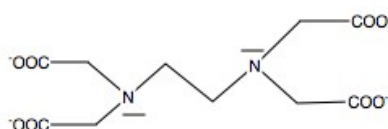
- Ligands bidentates



ion oxalate

1,2-diaminoéthane -éthylène diamine-en

- Ligand polydentates



EDTA Y^{4-} , hexadentate

- Ligand d'hapticité 2, η^2 . L'éthène apporte un seul doublet d'électrons (situés dans la liaison π de l'éthène).

éthène

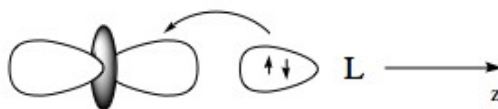


Les deux électrons disponibles sont mis en commun par chacun des atomes de carbone.

3. Première approche de la liaison M—L

On considère ici que le doublet d'électrons disponible du ligand est placé dans une OM localisée sur l'atome porteur du doublet libre :

On place le ligand et le métal sur l'axe Oz. On constate un **transfert électronique du ligand vers le métal** : c'est une **donation**. Les électrons se retrouvent entre le métal et l'atome porteur du doublet libre sur l'axe inter-nucléaire. On parlera de **liaison axiale sigma** notée σ .



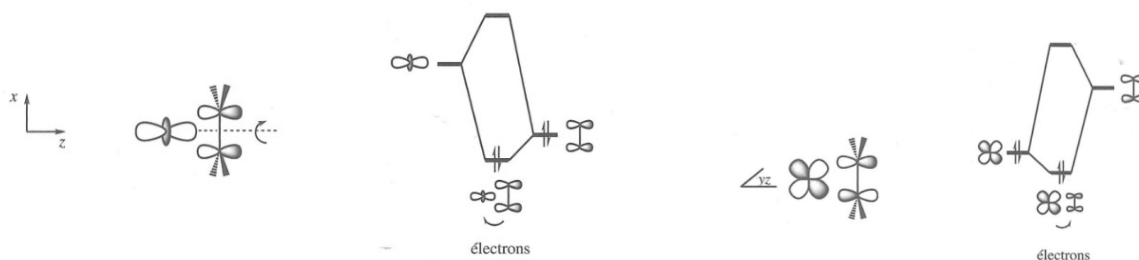
Cette liaison est d'autant plus forte que :

— $|E(\text{OA}(\text{d}, \text{métal}) - E(\text{OM}(\text{L}))|$ est petite - c'est le **critère énergétique** de stabilité d'une liaison diatomique

— le recouvrement entre l'OA(d,métal) et l'OM(L) est important - c'est le **critère de recouvrement**. Le recouvrement est d'autant plus important que la distance M—L est faible.

— Modèle de Chatt-Dewar -Duncanson avec l'éthène

Orbitales frontalières de l'éthène



Donation

Rétrodonation

II. Stabilité des complexes en solutions aqueuses

1. Équilibres de coordination en solution aqueuse

a. Formation d'un complexe M—L

exercice : Un litre de solution est préparé par dissolution de 0,1 mol de chlorure de calcium et d'une quantité n d'éthylènediaminetétracétate de sodium (4Na^+ , Y^{4-}). Quel est en ne considérant que la réaction de complexation, l'état final de la solution dans les trois cas suivant :

a. $n=0,02 \text{ mol}$ b ; $n= 0,10 \text{ mol}$ $n = 0,15 \text{ mol}$

b. Complexations successives

Notation : $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) : \text{Cd}(\text{OH}_2)_6^{2+}$

Quand on forme un complexe, on substitue les molécules d'eau (ie les molécules de solvant) par un autre ligand.

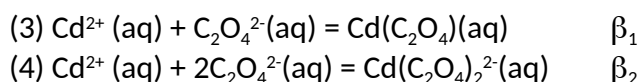
On étudie les complexes qui se forment entre les ions Cd^{2+} et les ions oxalate (bidentate). On peut écrire :

(1) $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aq})$ $K_{f1} = 10^{2.8}$ (2 ligands H_2O ont été substitués)
 puis
 (2) $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}(\text{aq})$ $K_{f2} = 10^{1.8}$ (2 autres ligands H_2O ont été substitués)

Les K_{fi} constituent les constantes de complexation successives des deux complexes.

En général $K_{f1} > K_{f2} > \dots$ (tant qu'il n'y a pas de changement de structure globale du complexe) ; Cette tendance peut s'expliquer facilement en observant que plus un complexe est substitué, plus le nombre de positions labiles accessibles pour une nouvelle substitution diminue. (effet statistique)

Certains énoncés utilisent les constantes de formation globale des complexes notées β :

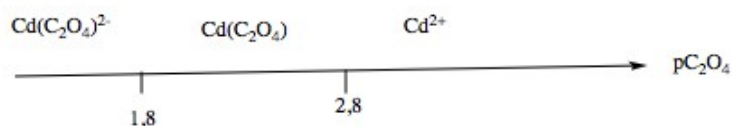


On passe aisément des K_{fi} aux β_i en utilisant la loi de Hess :

On constate que $(1) = (3)$ $\beta_1 = K_{f1}$
 et que $(4) = (1) + (2)$ $\beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2}$

A vous de voir à chaque fois quelles constantes vous sont effectivement données.

Pour tracer le diagramme de prédominance, il faut se servir des constantes de formation successives :



UTILISATION des E-pL cFTD

Quel complexe dans quel cas ? $[\text{M}]_0 = a \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{L}]_0 = b \text{ mol.L}^{-1}$
 Le rapport a/b va permettre de faire les bonnes hypothèses. Ne pas calculer pL initial....

c. Utilisation des courbes de répartition

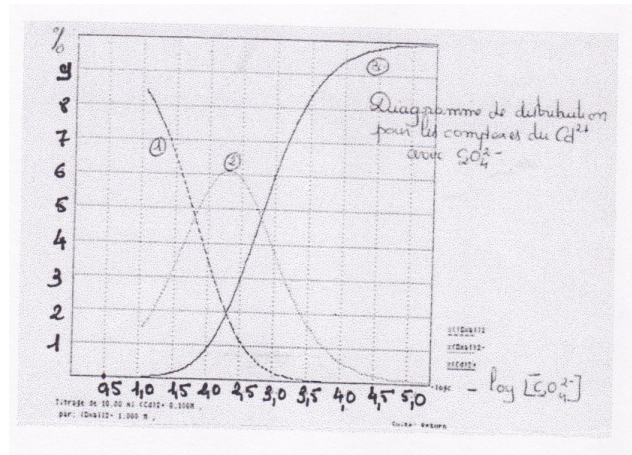
On dispose souvent des courbes de répartition des différentes espèces du Cd(II) auxquelles on a accès assez facilement numériquement :

$$\% (\text{Cd}^{2+}) = [\text{Cd}^{2+}] / ([\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}])$$

$$\% (\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)) = [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)] / ([\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}])$$

$$\% (\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}) = [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}] / ([\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)] + [\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}])$$

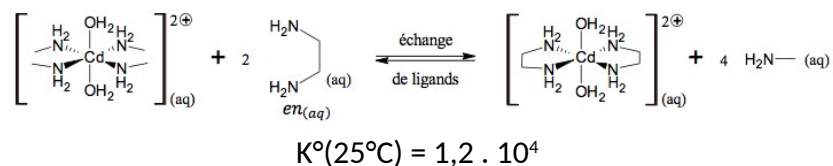
Identifier les différentes courbes et déterminer la valeur numérique des constantes de formations successives.



2. Effet chélate

Les ligands **polydents ou chélatants** présentent plusieurs atomes donneurs susceptibles de former des liaisons avec un atome métallique.

Soit la réaction d'échange de ligands :



Le complexe avec le ligand éthylènediamine est un **chélate** (du grec , qui signifie « pince »), c'est-à-dire un complexe où le ligand forme un cycle qui comprend l'atome métallique.

Le complexe chélaté $[\text{Cd}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}(\text{aq})$ est donc plus stable que le complexe $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}(\text{aq})$.

a. Définition

L'effet chélate est la stabilisation d'un complexe qui contient un ligand polydenté par rapport à un complexe de même charge, de même coordinence, de même géométrie qui contient des ligands monodentés analogues.

b. Origine

Par définition, $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ(T)/RT)$ avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

$$K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r H^\circ(T)/RT) \times \exp(\Delta_r S^\circ(T)/R)$$

contribution enthalpique contribution entropique

A T donnée, K° est d'autant plus forte que :

$\Delta_r H^\circ$ est petite

$\Delta_r S^\circ$ est grande

$\Delta_r H^\circ$ est petite si les produits sont plus stables que les réactifs.

$\Delta_r S^\circ$ est grande si le désordre augmente lors de la transformation.

Pour la réaction ci-dessus, on a : $\Delta_r H^\circ = 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 81,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

A T = 298 K, $\Delta_r H^\circ = 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $T\Delta_r S^\circ = 24,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- $\Delta_r H^\circ \ll T\Delta_r S^\circ$: **l'effet chélate** a en général **une contribution essentiellement entropique**.
- $\Delta_r H^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$: même type de liaison (nature et force) dans les deux complexes.
- $\Delta_r S^\circ \gg 0$: le désordre augmente 3 entités chimiques conduisent à la formation de 5 entités chimiques au cours de la transformation.

Il existe une autre façon de voir **l'effet chélate**. Si une molécule de méthylamine se dissocie du complexe, elle est rapidement entraînée dans la solution et la probabilité qu'elle revienne se lier au métal de transition est très faible. Inversement, si l'un des deux azotes de la molécule d'éthylènediamine se détache, la molécule reste accrochée au métal par le second azote et la probabilité qu'elle revienne à son point de départ est forte.

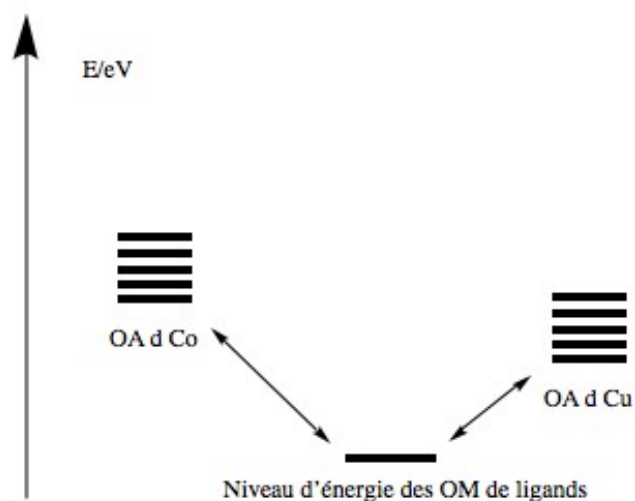
https://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch04/co/apprendre_ch4_3_3.html

3. Influence de la nature du cation sur la stabilité des complexes

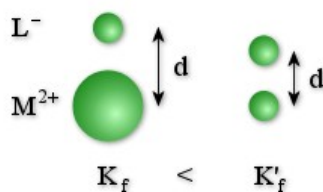
– Sur une même période, à valence métallique égale et à même géométrie, on a les valeurs de constante de formation suivantes :

Complexes plan-carré	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
pKd	5	8	12

- Sur cette période, à même valence, et à même géométrie, on peut invoquer le critère d'énergie . Les ligands sont toujours plus électronégatifs que les métaux (qui sont électropositifs). $E(\text{OA(d, métal)}) > E(\text{OM(L)})$. Le complexe impliquant le métal le plus électronégatif (ie le plus à droite sur cette période) est le plus stable.



- L'ordre de stabilité est souvent l'ordre inverse de la taille des cations. Les ions les plus gros ont des valeurs de constantes plus faibles : La distance entre le métal (plus « gros ») et le ligand est grande. Le recouvrement est faible.



III. Réactions impliquant des complexes (en TD)

1. Compétition entre deux ligands
2. Compétition entre deux ions centraux
3. Compétition avec les équilibres acido-basique.

IV. Dosage des ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ par l'EDTA

TD