Q_4 : Complexes de métaux de transition

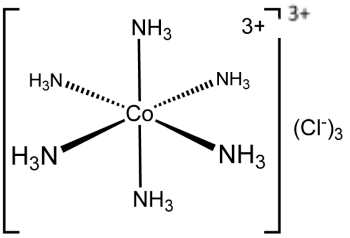
VERSION PROF

INTRODUCTION **3**
I- Structure des complexes **4**
A. Définition et nomenclature 4
1. Métal de transition 4
2. Définition d'un complexe 4
3. Denticité 5
4. Complexe organométallique 5
5. Nomenclature des complexes 5
B. Degré d'oxydation du métal et décompte des électrons d'un complexe 6
1. Degré d'oxydation du métal 6
2. Nombre d'électrons de valence d'un complexe métallique 7
3. Règles des 18 électrons 7
C. Nature de la liaison entre l'entité métallique et le ligand 7
1. Généralités 7
2. Ligand -donneur 8
3. Ligand -donneur 9
3. Ligand -attracteur 10
4. Rétrodonation 10
II. Complexes métalliques en solution aqueuse **11**
A. Formation et dissociation de complexes en solution aqueuse 11
1. Réaction de formation et de dissociation d'un complexe 11
2. Effet chélate 12
B. Diagramme de prédominance 13
1. Potentiel ligand 13
2. Diagramme de prédominance 13
3. Courbe de distribution 14
C. Étude d'un système siège d'une réaction de complexation 15

INTRODUCTION

• Les **complexes** sont des **édifices polyatomiques** associant autour d'un élément central (généralement métallique) des ions ou molécules appelés **ligands**. Leur nom « complexe » provient du fait que les entités centrales ont des valences qui diffèrent des règles étudiées jusqu'ici en chimie.
Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux sont démultipliées lorsqu'on associe les entités au sein d'un complexe. Ainsi, les complexes possèdent des **propriétés spectroscopiques**, **catalytiques** ou encore **magnétiques** très variées.

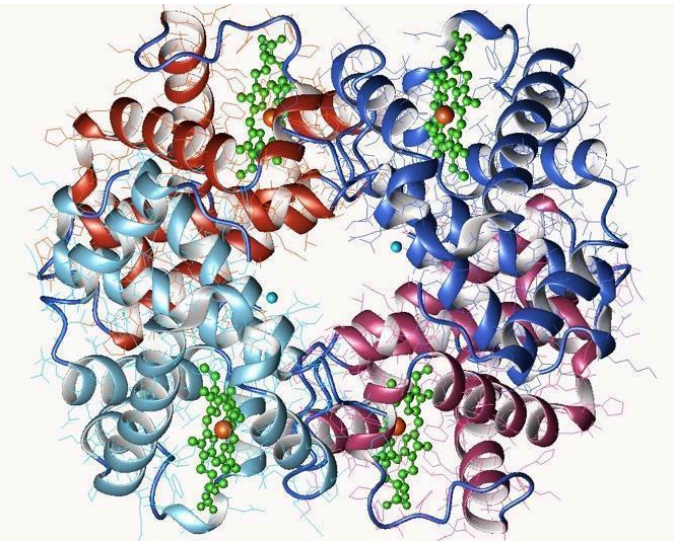
• Les premiers complexes ont pu être synthétisés et étudiés **au cours du XIXème siècle** mais la première structure d'un complexe a été élucidé seulement en 1893, par **Alfred Werner** (pour lequel il reçut le Prix Nobel de Chimie en 1913).
Il fut le premier à proposer que le cation métallique constituant le complexe était situé au centre de la sphère de coordination.



• La chimie de coordination est actuellement en plein essor en raison d'un très grand nombre d'applications :

En **chimie des solutions** : formation de complexes notamment pour solubiliser un métal contenu dans un minerai (l'or est solubilisé par un complexe cyanuré par exemple) ; caractérisation d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré…

A l'échelle du vivant, un nombre considérable de processus font intervenir des complexes de coordination : c'est le domaine de la **chimie bioinorganique**.
Le **transport du dioxygène** dans le sang est par exemple assuré par l'**hémoglobine** (structure ci-contre), constituée de **quatre complexes de fer**.
Les complexes sont parfois utilisés en médecine : le cis-platine pour le traitement de certains cancers, des complexes de gadolinium pour leurs propriétés magnétiques en imagerie par résonnance magnétique (IRM).



En **chimie organique**, les catalyseurs organométalliques sont utilisés pour réaliser un certain nombre de transformations. Ce type d'application fera l'objet du chapitre O_6.

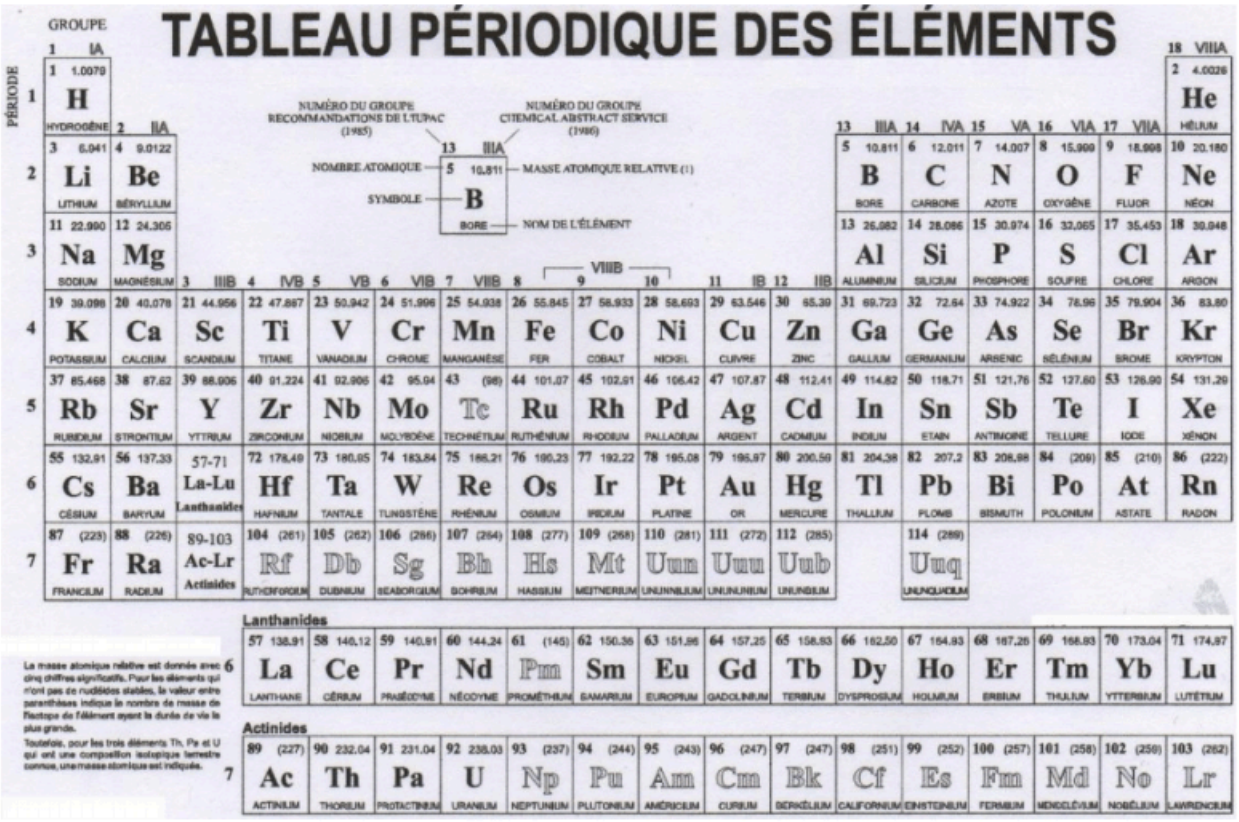
Objectifs :
- Décrire la nature de l'interaction entre métal et ligand dans un complexe
- Décrire un système siège d'une réaction de complexation

I- Structure des complexes

A. Définition et nomenclature

1. Métal de transition

Un **métal de transition** est un métal possédant une sous-couche *d* partiellement remplie à l'état fondamental ou dans la structure électronique *d'un de ces cations stables*.



C'est à vous ! *Exemple : Ces éléments sont-ils des métaux de transition ?*

- **Fe (Z = 26)** :
- **Cu (Z = 29)** :
- **Zn (Z = 30)** :

En pratique, la colonne 12 est souvent inclue dans les métaux de transition : les **métaux de transition** correspondent donc au **bloc d du tableau périodique**.

2. Définition d'un complexe

Complexe : édifice polyatomique formé d'un **centre métallique** souvent cationique autour duquel sont liés des molécules ou des anions appelés **ligands.**

La **coordinence d'un complexe** est le nombre de liaisons métal-ligand dans le complexe.

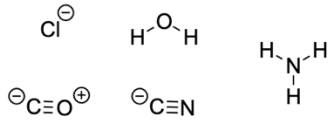
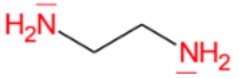
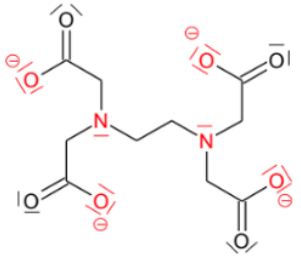
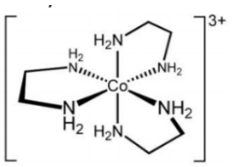
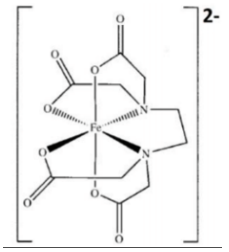
Remarque : Les complexes sont notés entre crochet avec la charge totale du complexe en exposant.

Les ligands sont donc des entités neutres ou anioniques, qui se lient au centre métallique le plus souvent par un doublet non liant. Un ligand peut se lier par un ou plusieurs atomes, on appelle cela la **denticité**.

3. Denticité

Les ligands pouvant se lier au centre métallique par plusieurs sites de fixation sont dits **polydentates**.

Exemple : Quelques ligands courants

	Ligands monodentates	Ligands bidentates	Ligands hexadentates
Ligands		 *Éthylènediamine (en)*	 *Éthylènediamine tétraacétate (EDTA)*
Exemple de complexe			

4. Complexe organométallique

Un **complexe organométallique** est un complexe dans lequel le centre métallique est coordonné par au moins un ligand organique, ligand se liant par un ou des atome(s) de carbone.

5. Nomenclature des complexes

- Nomenclature des complexes :
  - Si le complexe est ionique, on commence par « ion ».
  - On indique en premier lieu le **nombre et la nature des ligands** constituant le complexe (par ordre alphabétique) :
    - Le nom d'un **ligand anionique** comporte la terminaison **-o**

      Cl^- : chloro HO^- : hydroxo

      H^- : hydruro CN^- : cyano
    - Le nom d'un ligand neutre est le nom de la molécule

      ⚠ Les **ligands très courants** ont un nom commun :

      H_20 : aqua NH_3 : amine CO : carbonyle
    - Le nombre de ligand est précisé par le préfixe : mono, di, tri, tétra, penta, hexa…
  - On indique ensuite le **nom du centre métallique**. Si le complexe est neutre ou cationique, il s'agit simplement du nom du métal. Si le complexe est **anionique**, on ajoute au nom du métal le suffixe « **-ate** ».
  - Le **degré d'oxydation du métal** est indiqué en chiffres romains.

C'est à vous ! ***Application :*** *Déterminer le nom des complexes suivants (sans s'occuper du D.O. pour l'instant)*

- **$[Fe(H_20)_6]^{2+}$** :
- **$[Fe(CO)_5]$** :
- **$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$** :
- **$[PtCl_3(C_2H_4)]^-$** :

B. Degré d'oxydation du métal et décompte des électrons d'un complexe

1. Degré d'oxydation du métal

Pour déterminer le degré d'oxydation du métal, la méthode utilisée est identique à celle précédemment étudiée en chimie des solutions ou en chimie organique : **chacune des liaisons métal-ligand est fragmentée**, et les deux électrons de la liaison sont attribuées à l'atome le plus électronégatif.

Pour les complexes de métaux de transition, les **deux électrons de la liaison sont attribués au ligand** :

- Si le ligand est un atome ou un radical (comme H, Cl, CN, une chaîne carbonée R…), la fragmentation forme un ligand anionique (H^-, Cl^-, CN^-, R^-…). (Hors programme : Ces ligands sont appelés les **ligands X**)
- Si le ligand est une espèce neutre (comme H_20, NH_3, PH_3, CO…), la fragmentation forme une molécule neutre. (Hors programme : Ces ligands sont appelés les **ligands L**).

Une fois la fragmentation réalisée, la charge du centre métallique donne son nombre d'oxydation.

C'est à vous ! *Application : Reprendre les complexes précédents et déterminer le N.O du centre métallique*

- $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$:
- $[Fe(CO)_5]$:
- $[CoCl(NH_3)_4]^{2+}$:
- $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$:
-

2. Nombre d'électrons de valence d'un complexe métallique

• Décompte électronique du nombre d'électrons de valence pour un complexe métallique :

1. Pour évaluer le **nombre d'électrons de valence apportés par le centre métallique** au complexe :
   - On écrit la configuration électronique à l'état fondamental du métal
   - On détermine le **nombre d'électrons de valence du métal**
   - On **retranche le nombre d'oxydation** du métal (déterminé précédemment)

2. Pour évaluer le **nombre d'électrons de valence apportés par les ligands** au complexe, on suppose que chaque ligand apporte **deux électrons**.

C'est à vous ! *Application : Reprendre les complexes précédents et indiquer leur nombre d'électrons de valence*

- $[Fe(H_20)_6]^{2+}$:
- $[Fe(CO)_5]$:
- $[CoCl(NH_3)_4]^{2+}$:
- $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$:

Remarque : Le nombre d'électron apporté par le centre métallique est souvent noté d^n, même si ces électrons sont en réalité dans des sous-couches *s* et *d*.

3. Règles des 18 électrons

On remarque qu'un certain nombre de complexes de métaux de transition disposent de 18 électrons de valence : ce résultat empirique est connu sous le nom de **règle des 18 électrons**.

Ce résultat peut être compris par **analogie avec la règle de l'octet pour les molécules** :
Un métal de transition tend à saturer sa couche de valence en s'entourant de ligands pour atteindre la configuration du gaz noble qui le suit et il tend donc à s'entourer de 18 électrons de valence.

Cette règle (contrairement à celle de l'octet) admet beaucoup d'exceptions. En particulier, de nombreux complexes à 16 électrons peuvent également être isolés.
Cependant, elle permet de **justifier la réactivité des complexes** :

- Un complexe ayant 18 électrons sera stable
- Un complexe ayant moins de 18 électrons de valence aura tendance à gagner des ligands pour se stabiliser.

C. Nature de la liaison entre l'entité métallique et le ligand

1. Généralités

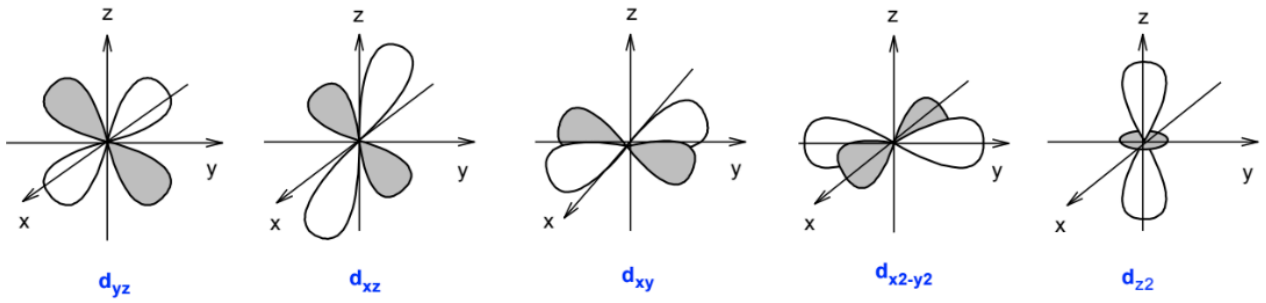
• La liaison entre l'entité centrale et le ligand est une **liaison covalente, partiellement ionique**, en raison de la forte différence d'électronégativité entre le métal et l'atome du ligand qui se lie.
On parle parfois de **liaison de coordination**.

La construction du diagramme d'OM complet pour un complexe de métaux de transition n'est plus au programme. Nous nous contenterons de décrire simplement la liaison entre le métal et un ligand, par une méthode analogue à la méthode des fragments.

• L'**entité métallique** intervient par ses **OA de valence** c'est-à-dire une orbitale de type s et des orbitales de type d.

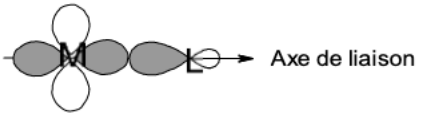
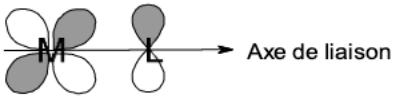
A retenir : Le métal de transition intervient par ces orbitales d lors de l'interaction avec le ligand.

Allure des orbitales atomiques de type d (leurs allures doit vous être données et n'est pas au programme) :



• Les **ligands** interviennent par leurs **orbitales frontalières** (déterminées à l'aide de la construction complète du diagramme d'OM pour ces « petites » molécules – cf chapitre Q_2 et Q_3).
Ils sont classés en **plusieurs catégories** selon la nature des orbitales impliquées dans la liaison avec l'entité centrale.

• Tous les ligands peuvent avoir un recouvrement axial avec le métal. Certains ligands peuvent engager un recouvrement latéral supplémentaire

Interaction σ (ligand σ-donneurs)	Interaction π (ligand π)
	

⚠ Tous les ligands sont σ-donneurs. Les ligands π ont une interaction π qui s'ajoute à cet effet !

2. Ligand σ-donneur

Un ligand est dit σ-**donneur** s'il possède une **orbitale pleine** interagissant avec une orbitale atomique de l'entité métallique, de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit axial**.
Les orbitales du métal sont plus hautes en énergie que celles du ligand (cohérent avec le fait que le métal est peu électronégatif

C'est à vous ! Compléter le diagramme d'interaction entre le métal et un ligand σ-donneur

L'orbitale liante formée est :
- Doublement remplie – Cette **interaction** est donc **stabilisante**.
- **Développée principalement sur le ligand**. La **liaison métal-ligand** est donc bien **partiellement ionique** : les électrons sont donc davantage localisés sur le ligand que sur l'entité centrale.

Cette interaction est d'autant plus stabilisante que les orbitales du métal et du ligand sont proches en énergie.

Ainsi, plus la différence d'électronégativité entre le métal et l'atome du ligand lié est faible, plus l'interaction entre leurs orbitales est stabilisante.

Exemple : *Comparaison de la stabilité de complexe métal-EDTA*

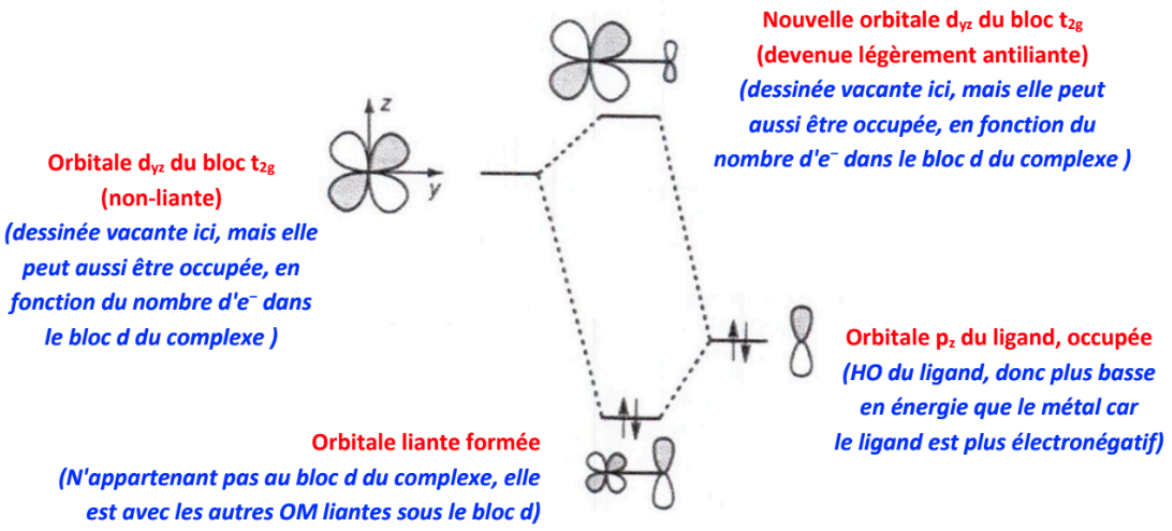
Entité centrale	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Électronégativité (sur l'échelle de Pauling)	1,55	1,83	1,88	1,91	2,00
K° (constante de formation du complexe)	$10^{13,8}$	$10^{14,8}$	$10^{16,3}$	$10^{18,6}$	$10^{18,8}$

Pour un même ligand, la stabilité du complexe augmente lorsque l'électronégativité du métal augmente. Cela réduit ainsi l'écart d'électronégativité entre le métal et les atomes du ligand liés (azote et oxygène) et donc l'écart entre les orbitales du métal et du ligand impliquées dans la liaison.

3. Ligand π-donneur

Un ligand est dit π-**donneur** s'il possède une **orbitale pleine** interagissant avec une orbitale atomique de l'entité métallique, de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit latéral**.

Diagramme d'interaction :

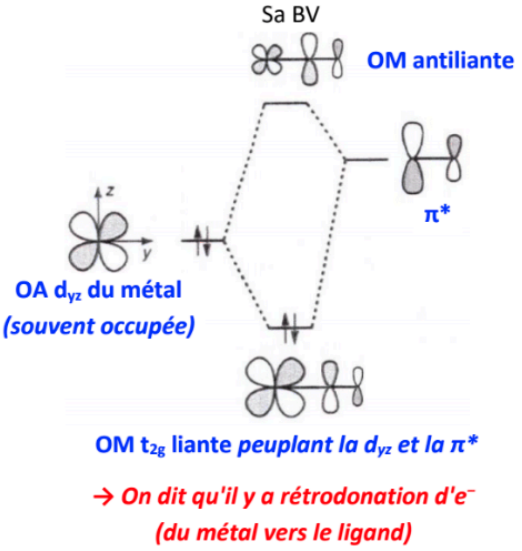


Parmi les ligands présentés précédemment, c'est notamment le cas des ligands halogènes.

3. Ligand π-attracteur

Un ligand est dit π-**attracteur** s'il possède une **orbitale vide** interagissant avec une orbitale atomique pleine de l'entité métallique, de symétrie adaptée pour que le **recouvrement soit latéral**.

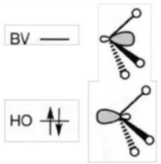
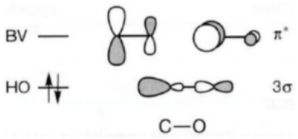
Diagramme d'interaction :



C'est à vous !

Compléter la ligne du tableau "nature du ligand" avec : *σ-donneur, π-donneur, π-attracteur*

Orbitales frontalières de plusieurs ligands :

Ligand	$M \leftarrow NH_3$	$M \leftarrow C\equiv O$	$M \leftarrow \overline{Cl}$
OM			*orbitales p occupées*
Nature du ligand			

4. Rétrodonation

Le ligand carbonyle est un **ligand σ -donneur** par son orbitale HO et π **-accepteur** par son orbitale BV.

Rétrodonation : terme utilisé pour qualifier le **transfert d'électrons du métal vers un ligand π -accepteur** qui renforce la liaison métal-ligand car elle s'ajoute à l'interaction de donation σ du ligand vers le métal.

Le ligand CO, qui est π -accepteur, peut subir une **rétrodonation qui peuple l'orbitale π^* du ligand**. La **force de la liaison CO** au sein du complexe va alors **diminuer**.
Cela peut être mis en évidence par **spectroscopie IR** en étudiant la vibration CO :

	CO (g)	**$[Cr(CO)_6]$**
$\sigma(CO)$ **en cm^{-1}**	2170	2000

On voit que le nombre d'onde pour la bande d'élongation de la liaison CO est plus grande pour le monoxyde de carbone gazeux que pour le monoxyde de carbone complexé : il y a une diminution de la force de la liaison CO.

Remarque : Même si la BV d'un ligand est de symétrie σ, on ne parle pas de ligand σ-attracteur.

Bilan sur la structure des complexes

- **Métal de transition** : métal possédant une sous-couche *d* partiellement remplie à l'état fondamental ou dans la structure électronique *d'un de ces cations stables*.
- **Complexe** : édifice polyatomique formé d'un centre métallique souvent cationique autour duquel sont liés des molécules ou des anions appelés ligands.
- **Coordinence d'un complexe** : nombre de liaisons métal-ligand dans le complexe
- **Denticité d'un ligand :** nombre de liaisons que peut effectuer le ligand avec le métal (ligand monodentate : 1 liaison, bidentate : 2 liaisons, …)
- **Complexe organométallique :** Au moins un ligand effectue sa liaison avec le métal par un atome de carbone
- **Nomenclature des complexes :** cf tableau des règles
- **Détermination du degré d'oxydation d'un métal :**
  1. Fragmenter **chacune des liaisons métal-ligand**
  2. Attribuer les deux électrons de la liaison à l'atome le plus électronégatif.
  3. la charge du centre métallique obtenue correspond à son nombre d'oxydation
- **Déterminer le nombre d'électrons de valence d'un complexe :**
  1. Ecrire la configuration électronique du métal
  2. compter le nombre d'électron de valence X du métal.

3. Retrancher le degré d'oxydation du métal Y
4. Ajouter les 2 électrons apportés par chaque ligand

Nombre d'électrons de valence d'un complexe = nombre d'électrons de valence du métal - degré d'oxydation du métal + 2* nombre d'électrons apportés par chaque ligand

- La liaison métal-ligand est covalente partiellement ionique, le métal utilisant surtout ses orbitales d, le ligand ses orbitales frontalières.
- Tous les ligands sont **σ-donneurs** (orbitale pleine → recouvrement axial)
  - Orbitale liante surtout sur le ligand → liaison partiellement ionique.
  - Stabilité ↑ quand les orbitales métal/ligand sont proches en énergie (donc quand l'électronégativité du métal ↑).
- En plus de l'interaction **σ-donneur, les ligands peuvent aussi être :**
  - π-donneurs : orbitales p pleines, recouvrement latéral (ex. halogènes).
  - π-accepteurs : orbitales π* vides acceptant des électrons du métal. On parle de rétrodonation du métal vers le ligand. Cette rétrodonation affaiblit la liaison.

QCM :

1. Parmi les propositions suivantes, laquelle caractérise le mieux un métal de transition ?

A. Sous-couche d partiellement remplie à l'état fondamental ou dans un cation stable
B. Sous-couche d complètement remplie
C. Métal alcalin
D. Métal alcalino-terreux

2. Dans un complexe, la coordinence correspond :

A. Au nombre d'atomes autour du métal
B. Au nombre de charges sur les ligands
C. Au nombre de liaisons métal–ligand
D. à la somme des électrons d

3. La denticité d'un ligand est liée :

A. Au nombre d'orbitales π vides
B. Au nombre d'électrons π
C. À la charge totale du ligand
D. Au nombre d'atomes du ligand capables de se lier simultanément au métal

4. On considère un ligand bidentate. Cela signifie que :

A. Il possède deux charges négatives
B. Il peut établir une seule liaison avec le métal
C. Il peut établir deux liaisons distinctes avec le métal
D. Il ne peut pas se lier au métal

5. La liaison métal–ligand est dite partiellement ionique car :

A. Le métal est toujours plus électronégatif que le ligand
B. L'orbitale liante est surtout sur le métal
C. L'orbitale liante est surtout sur le ligand
D. Le ligand ne participe pas à la liaison

6. La stabilité d'un complexe augmente lorsque :

A. Les orbitales métal/ligand sont très éloignées en énergie
B. Le ligand est uniquement π-donneur
C. Le métal est très réducteur
D. Les orbitales métal/ligand sont proches en énergie

7. Parmi les orbitales suivantes, lesquelles participent essentiellement à l'interaction métal–ligand ?

A. Orbitales s uniquement
B. Orbitales d du métal
C. Orbitales f du métal
D. Orbitales p du métal uniquement

8. On qualifie un ligand de σ-donneur lorsqu'il :

A. Possède une orbitale σ* vide
B. Possède une orbitale pleine se recouvrant axialement avec le métal
C. N'a pas de doublet d'électrons
D. Accepte des électrons du métal via π*

9. Un ligand π-donneur possède :

A. Une orbitale p pleine pouvant recouvrir latéralement le métal
B. Une orbitale π* vide
C. Une charge négative obligatoire
D. Une symétrie incompatible avec les orbitales d

10. Un ligand π-accepteur possède :

A. Une orbitale π pleine
B. Une orbitale p pleine
C. Une orbitale σ* vide
D. Une orbitale π* vide acceptant des électrons du métal

11. La rétrodonation métal → ligand se fait :

A. Vers les orbitales π du ligand
B. Vers les orbitales σ du ligand
C. Vers les orbitales π* du ligand
D. Vers n'importe quelle orbitale

12. À propos de la rétrodonation, quelle affirmation est correcte ?

A. Elle peut affaiblir la liaison métal ligand
B. Elle renforce systématiquement la liaison interne du ligand
C. Elle n'a jamais d'effet
D. Elle nécessite un ligand plus électropositif que le métal

13. La rétrodonation est favorisée lorsque :

A. Le métal est pauvre en électrons
B. Le métal est riche en électrons
C. Le ligand ne possède pas d'orbitales π*
D. Le ligand est π-donneur

14. Le nombre d'électrons de valence d'un complexe se calcule en prenant :

A. électrons du métal – degré d'oxydation + 2×(électrons donnés par les ligands)
B. électrons du métal + degré d'oxydation
C. électrons du métal seulement
D. électrons du métal – électrons apportés par les ligands

15. Parmi ces propositions, laquelle décrit un complexe organométallique ?

A. Un complexe où tous les ligands sont anioniques
B. Un complexe contenant des chaînes carbonées mais non liées au métal
C. Un complexe où le métal effectue une liaison directement à un carbone (organométallique)

II. Complexes métalliques en solution aqueuse

A. Formation et dissociation de complexes en solution aqueuse

1. Réaction de formation et de dissociation d'un complexe

On appelle **réaction de formation globale d'un complexe ML_n** la réaction de formation du complexe à partir de l'entité métallique M et des ligands L.

$$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n \text{ associée à la constante de formation globale } \beta_n$$

On appelle **réaction de dissociation globale d'un complexe ML_n** la réaction inverse de la réaction de formation globale.

$$ML_n \rightleftharpoons M + n\,L \text{ associée à la constante de dissociation globale } K_d = \frac{1}{\beta_n}$$

C'est à vous !

Exemple : En milieu thiocyanate, le fer (+ III) peut former un complexe de formule $[Fe(SCN)]^{2+}$.

1. Écrire la réaction de formation globale de ce complexe. Comment note-t-on classiquement sa constante thermodynamique d'équilibre ?

2. Exprimer le quotient réactionnel à l'équilibre pour cet exemple.

On retrouve avec les complexes, par **analogie avec les couples acide-base**, un couple donneur-receveur :

- Le **centre métallique** est **accepteur de ligand**
- Le **complexe formé** est **donneur de ligand**

Ainsi, pour étudier les complexes en solution aqueuse, de nombreuses méthodes seront analogues à ce qui a été fait en PCSI pour étudier les réactions acide-base.

Comme souvent en chimie des solutions, les constantes de dissociation globale étant très petites, on préfère les exprimer sous la forme de pK_d :

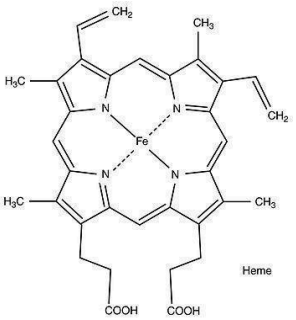
$$pK_d = -\log K_d = -\log\frac{1}{\beta_n} = \log\beta_n$$

A retenir : Plus pK_d ou $\log\beta_n$ est élevé, plus la formation du complexe à partir de M et de L est thermodynamiquement favorisée**. Le complexe ML_n est donc plus stable**.

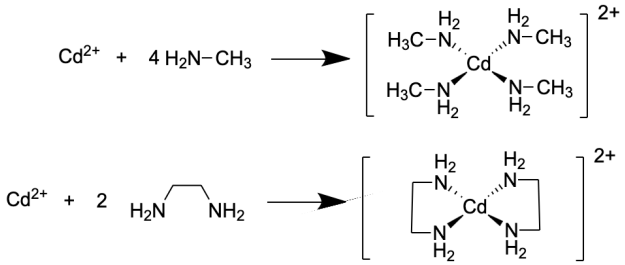
2. Effet chélate

A retenir : La stabilité d'un complexe est plus importante lorsque les ligands utilisés sont des ligands polydentés.

Dans les milieux biologiques, les entités métalliques sont souvent complexées par des ligands polydentates. Le fer contenu dans l'hémoglobine est complexé par l'hème qui est un ligand tétradentate.



Exemple : Comparons ces deux complexes de cadmium (+ II) pour lesquelles les atomes du ligand se fixant sur le cadmium sont des atomes d'azote :



Les données thermodynamiques à 298 K sont les suivantes pour les deux réactions :

Réaction	$log\ \beta$	$\Delta_r H^\circ$ **(en kJ/mol)**	$\Delta_r S^\circ$ **(en J.K^{-1}.mol^{-1})**
1	6,52	-57,3	-67,3
2	10,6	-56,5	+ 14,1

On observe bien que le deuxième complexe est plus stable que le premier, ce qui est conforme à l'effet chélate. Pour comprendre pourquoi, il est possible d'analyser les données thermodynamiques fournies :

- Les enthalpies de réaction sont quasi identiques dans les deux cas. En effet, dans ces deux complexes, les liaisons formées sont de type Cd-N.
- Les entropies de réaction sont cependant très différentes entre ces deux réactions, ce qui peut se comprendre puisqu'il n'y a pas le même nombre de réactif dans ces deux réactifs.
    - Dans le premier cas, 5 réactifs donnent 1 produit. Le désordre moléculaire diminue fortement.
    - Dans le deuxième cas, 3 réactifs donnent 1 produit. Le désordre moléculaire diminue moins.

Ainsi :

$$\Delta_r S_1^\circ < \Delta_r S_2^\circ$$
$$-T\,\Delta_r S_1^\circ > -T\Delta_r S_2^\circ$$
$$\Delta_r H_1^\circ - T\,\Delta_r S_1^\circ > \Delta_r H_2^\circ - T\Delta_r S_2^\circ \text{ car } \Delta_r H_1^\circ \simeq \Delta_r H_2^\circ$$
$$\Delta_r G_1^\circ > \Delta_r G_2^\circ$$
$$-RT\,ln(\beta_1) > -RT\,ln(\beta_2)$$
$$\beta_1 < \beta_2$$

L'effet chélate a une **origine entropique**, c'est-à-dire liée à la modification du désordre moléculaire. L'utilisation de ligands polydentés diminue la perte du désordre lors de la complexation.

• <u>Remarque importante :</u> Un complexe composé de n ligands peut être formé par association successive de ligands L. Ainsi, en milieu ammoniacal, l'argent peut former les complexes $[Ag(NH_3)]^+$ et $[Ag(NH_3)_2]^+$. On peut alors définir des réactions de formation successive du complexe (et des réactions de dissociation successive du complexe).

En accord avec le programme, on se limitera à **l'étude des cas où la réaction entre une entité centrale M et des ligands L conduit à la formation d'un unique complexe.**

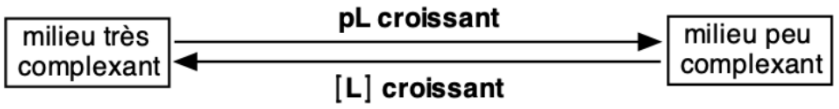
B. <u>Diagramme de prédominance</u>

1. <u>Potentiel ligand</u>

• La concentration en ligand L a une influence sur l'avancement des équilibres de complexation, donc sur la proportion de complexes. On définit le **potentiel ligand pL**, qui joue un rôle similaire au pH sur les équilibres acido-basiques :

Potentiel ligand pL : Pour un ligand L donné,

$$pL = -log\left(\frac{[L]}{c^\circ}\right)$$



2. Diagramme de prédominance

• Afin de connaître l'espèce prédominante en fonction de la concentration en ligand, on établit le **diagramme de prédominance pour le couple $M_{(aq)}$ /$ML_{n\,(aq)}$.**

Diagramme de prédominance : Pour le couple $M_{(aq)}$ /$ML_{n\,(aq)}$,

Justification de la valeur de pL à la frontière (à savoir refaire !) :

Considérons la réaction de formation du complexe :

$$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n \text{ associée à la constante de formation globale } \beta_n$$

A l'équilibre :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]c^{\circ n}}{[M][L]^n}$$

A la frontière, on sait que : $[M] = [ML_n]$ soit $\beta_n = \frac{c^{\circ n}}{[L]^n}$

$$\log \beta_n = log\left(\frac{c^{\circ n}}{[L]^n}\right) = -\,log\left(\left(\frac{[L]}{c^{\circ}}\right)^n\right) = -\,n\,log\left(\left(\frac{[L]}{c^{\circ}}\right)\right) = n\,pL$$

$$\boxed{pL = \frac{log\,\beta_n}{n}}$$

C'est à vous ! Savoir Refaire la démonstration précédente

Remarque : Il est également possible de tracer des diagrammes de prédominance en fonction de pM, soit – log [M]. On y place alors les diagrammes de stabilité de L et de ML_n.

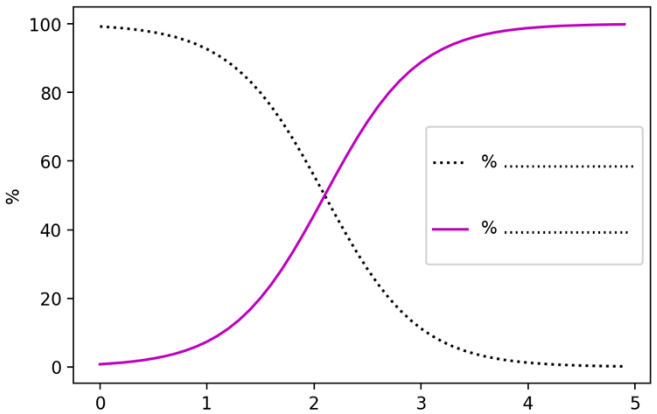
3. Courbe de distribution

• On peut représenter les espèces présentes à l'aide de **courbes de distribution** qui indiquent le **pourcentage relatif de chaque espèce en fonction du pL**.

C'est à vous !

Exemple : En milieu thiocyanate, le fer (+ III) peut former un complexe de formule $[Fe(SCN)]^{2+}$.

1. Attribuer les courbes de distribution des espèces solubles du fer (+III) en équilibre en milieu thiocyanate.
2. En déduire la valeur de log β.



3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces du fer (+III) en fonction de pSCN.

L'utilisation de tels diagrammes de prédominance permet de déterminer simplement si deux espèces sont compatibles ou non.

Méthode pour déterminer si deux espèces (faisant intervenir un complexe) sont compatibles ou non

1. Chercher le **point commun** entre les complexes étudiées : le centre métallique ou le ligand.
2. Tracer le **diagramme de prédominance** de chaque couple :

Point commun	Ligand L	Centre métallique M
Couple étudié	M/ML_n	L/ML
Diagramme de prédominance		

3. **Superposer les diagrammes de prédominance**. Si deux espèces :
   - ont des **domaines disjoints**, elles sont **incompatibles** et réagissent quantitativement l'une sur l'autre.
   - ont des **domaines qui se recouvrent**, elles sont **compatibles.**

C'est à vous !

Exemple d'application : En présence d'ammoniac, les ions argent (+I) peuvent former deux complexes :

$[Ag(NH_3)]^+ = Ag^+ + NH_3$ (1) $K_{d1} = 10^{-3,3}$

$[Ag(NH_3)_2]^+ = [Ag(NH_3)]^+ + NH_3$ (2) $K_{d2} = 10^{-3,9}$

1. Tracer les diagrammes de prédominance pour ces espèces de l'argent en fonction de pNH_3 puis conclure quant à la stabilité du complexe $[Ag(NH_3)]^+$.

2. Écrire la réaction de dismutation du complexe amine argent (I) $[Ag(NH_3)]^+$. Calculer sa constante d'équilibre, et vérifier la prévision qualitative de la question précédente.

3. Tracer le diagramme de prédominance des ions complexes formés à partir du cation Ag^+ et du ligand NH_3 en ne faisant apparaître que les espèces qui prédominent effectivement.

En réalité seules les espèces Ag^+ et $[Ag(NH_3)_2]^+$ apparaîtront dans le diagramme.

C. Étude d'un système siège d'une réaction de complexation

- Pour prédire l'état final d'un système siège d'une réaction de complexation, des raisonnements analogues à ce qui a été fait pour les réactions acide-base seront utilisés.

Méthode pour déterminer l'état final d'un système siège d'une réaction de complexation :

1. Identifier la particule X qui peut être échangée entre les différentes espèces qui interviennent dans le système (il peut s'agir du ligand ou du centre métallique).
2. Tracer un **axe vertical** vers le haut **en** pK_D. Placer les différents couples en fonction de leur pK_D en considérant l'échange d'une **unique particule X**. Les espèces acceptrices sont notées à gauche et les espèces donneuses de X sont notées à droite de l'axe.
   Ne pas oublier de rajouter tout en bas la particule X du côté droit !
3. Souligner toutes les espèces présentes dans la solution.
4. La **réaction la plus favorable** a lieu entre le **meilleur accepteur** (pK_D le plus grand) et le **meilleur donneur** (pK_D le plus petit).
5. En fonction du sens du gamma, faire une **hypothèse sur l'avancement de cette réaction** (réaction totale ou peu avancée).
6. Dresser un tableau d'avancement et **déterminer l'état final** dans le cadre de cette hypothèse.

C'est à vous !

Exemple d'application :

Le ligand EDTA (structure donnée précédemment) est noté Y^{4-}.

On mélange 10 mL de solution de MgY^{2-} à 0,20 mol.L^{-1} avec 10 mL de solution de Ni^{2+} à 0,20 mol.L^{-1}.

Déterminer la concentration de tous les ions en solution (y compris les ions Y^{4-}) à l'équilibre.

Données : NiY^{2-}/Ni^{2+} : $pK_D = 18,7$; MgY^{2-}/Mg^{2+} : $pK_D' = 8,7$

1. Identifier la particule X échangé dans cet exemple

2. Tracer l'axe vertical en pK_D des espèces présentes

3. Déduire la réaction la plus favorable et sa constante

4. Déterminer les concentrations de chaque espèce à l'état final

• Les **ligands** sont des espèces qui possèdent un **doublet non liant** d'après ce qui a été vu dans la partie I : ce sont des **bases de Lewis**. Ces espèces sont donc fréquemment des **bases de Bronsted**.
Ainsi, les équilibres de complexation sont donc fréquemment couplés avec des équilibres acide-base (voire de précipitation). Ce cas sera traité en TD.

• Le centre métallique peut exister sous la forme de plusieurs degrés d'oxydation. Ainsi, **la complexation modifie le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce**.
Afin d'étudier cela, on trace parfois des **diagrammes E-pL** par analogie avec les diagrammes E-pH.

Bilan sur les complexes métalliques en solution aqueuse

- **Formation et dissociation des complexes** :
  - Réaction de formation : M + n L ⇌ ML_n avec constante de formation globale βn.
  - Réaction de dissociation : inverse, avec Kd=1/βn
- **Analogie acide-base** : Métal = accepteur de ligand (Lewis) et Complexe = donneur de ligand
  - Les méthodes d'étude sont analogues aux équilibres acide-base.
- **Stabilité des complexes** : Plus pKd ou βn est élevé → formation favorisée → complexe stable.
- **Effet chélate** :
  - Les ligands polydentés forment des complexes plus stables que les ligands monodentés.
  - Origine principalement **entropique** : moins de perte de désordre lors de la formation.
- **Constantes de formation successive** :
  - Un même métal peut former plusieurs complexes successifs ([Ag(NH3)], [Ag(NH3)2]), chaque étape ayant sa constante.
- **Diagrammes de prédominance** : (analogie possible avec le pH)
  - En fonction du potentiel ligand $pL = -\log(\frac{[L]}{c^\circ})$ .A la frontière, on a $pL = \frac{\log \beta_n}{n}$
  - En fonction du potentiel métal pM = $-\log(\frac{[M]}{c^\circ})$. A la frontière $pL = \frac{\log \beta_n}{1}$
- **Courbes de distribution** :
  - Pourcentage relatif de chaque espèce en fonction de pL ou pM
  - Permettent de savoir si deux complexes sont compatibles ou non (domaines joints ou disjoints).
- **Étude de systèmes multi-espèces** :
  - Sur un un axe de pKd, placer les accepteurs et les donneurs de ligand respectivement à gauche et à droite. La particule échangée (ligand ou métal) est placée en bas à droite.
  - La réaction la plus favorable oppose le meilleur accepteur (pKd max) au meilleur donneur (pKd min)
- **Applications biologiques et couplages** :
  - Les ligands polydentés sont fréquents (ex. hème pour Fe^{3+} dans l'hémoglobine)
  - Les équilibres de complexation peuvent être couplés à des équilibres acide-base ou à des changements de degré d'oxydation du métal, influençant sa réactivité.

QCM :

1. La réaction de formation globale d'un complexe MLn est :
A. M + nL ⇌ MLn
B. MLn ⇌ M + nL
C. M ⇌ MLn + nL
D. MLn + nL ⇌ M

2. La constante de dissociation globale Kd d'un complexe est :
A. Kd = βn
B. Kd = -βn
C. Kd = 1/βn
D. Kd = βn^2

3. Dans l'analogie acide-base des complexes :
A. Le métal est donneur et le ligand est accepteur
B. Le complexe est accepteur et le ligand est donneur
C. Le ligand est accepteur et le métal est donneur
D. Le métal est accepteur et le complexe est donneur

4. La stabilité d'un complexe augmente lorsque :
A. pKd et βn sont faibles
B. pKd ou βn est élevé
C. pKd est faible et βn élevé
D. pKd est faible et βn faible

5. L'effet chélate s'explique principalement par :
A. Une enthalpie de formation plus élevée
B. Une diminution de la charge du métal
C. Une origine entropique, moins de perte de désordre
D. Une diminution de la longueur de liaison métal-ligand

6. Un métal peut
A. former plusieurs complexes. les complexes ont des constantes de formations successives.
B. ne forme nécessairement que le complexe possédant un maximum de liaison au ligand considéré

7. Le potentiel ligand pL est défini par :
A. pL = -log([L]/c°)
B. pL = $[ML_n]/[L]$
C. pL = log([L])
D. pL = -log([M])

8. Les diagrammes de prédominance permettent de :
A. Déterminer la géométrie du complexe
B. Mesurer directement la constante thermodynamique
C. Remplacer les courbes de distribution
D. Identifier l'espèce majoritaire en fonction de pL ou pM

9. Pour étudier un système multi-espèces et prédire la réaction la plus favorable :

A. On place les accepteurs à gauche et les donneurs à droite
B. On place les donneurs à gauche et les accepteurs à droite
C. On ne trace pas d'axe, seules les concentrations comptent
D. On ne considère que les complexes polydentés

10. Dans les systèmes biologiques :

A. Les ligands polydentés sont rares et peu stables
B. Les ligands polydentés comme l'hème complexent les métaux et stabilisent les complexes
C. Les équilibres de complexation ne peuvent pas se coupler aux équilibres acide-base
D. La complexation n'influence jamais le degré d'oxydation du métal

Annexe

C'est à vous !

Exemple complet pour retravailler l'ensemble des connaissances sur les équilibres en solution aqueuse :

Les déchets électroniques sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 grammes par tonne), Ag, Pt... et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. À titre de comparaison, les minerais naturels d'or ont une teneur moyenne de 5 grammes par tonne.

Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or consiste en un traitement hydrométallurgique.

En solution aqueuse, on trouve l'or sous forme métallique, aux degrés d'oxydation (I) et (III).

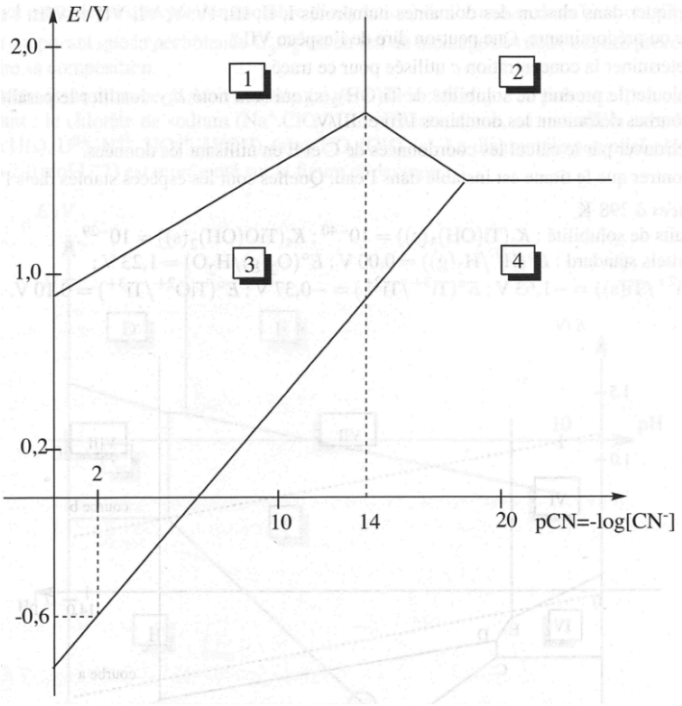
1. En considérant les valeurs des potentiels standards, discuter de la stabilité de l'or au degré d'oxydation (I).

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes suivants : $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_4]^-$.

2. Déterminer le degré d'oxydation de l'or dans ces deux complexes.

3. Calculer le potentiel standard du couple $[Au(CN)_2]^-$ / $Au_{(s)}$ noté $E°_1$. Conclure quant à l'effet du milieu cyanure sur le pouvoir oxydant de l'or (I).

On donne ci-contre le diagramme E − pCN de l'or. Il est adapté à l'étude des phénomènes engageant l'élément or en milieu cyanuré.
La concentration de tracé est prise à $C_{tra} = 1,0 \times 10^{-3}\, mol.L^{-1}$. Les espèces de l'or considérées sont Au (s), Au^{3+}, $[Au(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_4]^-$.



4. dentifier chacune des espèces présentes dans le diagramme.

5. Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante de formation globale du complexe $[Au(CN)_4]^-$.

6. Déterminer par le calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 1 et 3.

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée $[CN^-] = 1,0 \times 10^{-2}\, mol.L^{-1}$ et pH = 10,5. On injecte du dioxygène sous la pression de 0,2 bar.

7. Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple O_2/H_2O. Justifier succinctement en utilisant le diagramme ce qu'il se passe au contact de l'or et proposer une équation pour la réaction.

8. Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Écrire l'équation bilan de la réaction. Cette réaction est-elle quantitative (justifier sans calcul) ?

9. En pratique l'or formé se dépose sur des particules de zinc qui ne sont pas totalement consommées par la réaction précédente. Proposer un moyen pour éliminer ce zinc métallique résiduel et récupérer ainsi l'or.

<u>Données :</u>

Potentiels standards à 298 K :

	Au^{3+} / $Au_{(s)}$	Au^{3+} / Au^{+}	Au^{+} / $Au_{(s)}$	H^{+} / $H_{2\,(g)}$
E° (V)	1,5	1,41	1,68	0
	O_2 / H_2O	Zn^{2+} / $Zn_{(s)}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ / $Zn_{(s)}$	
E° (V)	1,23	-0,76	-1,26	

Constantes globales de formation : $\beta_2\left(\left[Au(CN)_2\right]^-\right) = 10^{38}$ *et* $\beta_4\left(\left[Au(CN)_4\right]^-\right) = 10^{56}$

<u>Correction QCM :</u>

- Partie I : 1A 2C 3D 4C 5C 6D 7B 8B 9A 10D 11C 12A 13B 14A 15C
- Partie II : 1A 2C 3D 4B 5C 6A 7A 8D 9A 10B