

Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Chapitre 3 : Les complexes en solution aqueuse

Introduction

Les complexes sont des édifices polyatomiques associant autour d'un élément central des ions ou molécules appelés ligands. Ils se rencontrent dans d'importantes molécules biologiques comme l'hémoglobine, en chimie analytique pour le dosage des cations métalliques ou encore dans l'industrie où leur emploi permet par exemple de séparer les nombreux produits de fission de l'uranium.

I) Les complexes de coordination

1) Structure d'un complexe

Complexe : Edifice polyatomique constitué d'un cation central M auquel sont liés des anions ou molécules appelés ligands L. Il est noté entre crochets et on indique sa charge totale : $[ML_n]$

Exemples :

- $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$:
 - Métal : Cu^{2+} .
 - Ligands : 6 molécules d'eau
- $[Fe(HO)_6]^{4+}$:
 - Métal : Fe^{2+} .
 - Ligands : 6 molécules HO^-
- $[Fe(Cl)_4]^-$:
 - Métal :
 - Ligands :

2) L'atome central

Il s'agit d'un cation d'un élément métallique. Il possède une lacune électronique. Il a donc les propriétés d'un acide de Lewis.

Exemple : ${}_{30}Zn^{2+}$

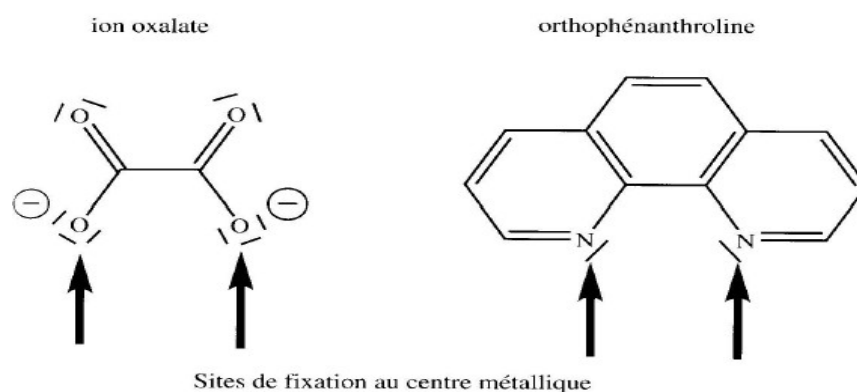
3) Les ligands

Ligands : molécules ou anions présentant un ou plusieurs doublets libres sur des atomes chargés négativement. Ce sont des bases de Lewis.

Les ligands possédant un seul site de fixation sont appelés monodentés :

- HO^- :
- H_2O :
- NH_3 :

Ligands polydentés : ils possèdent plusieurs sites de fixation.



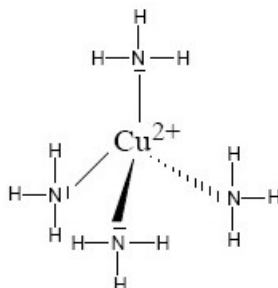
L'**effet chélate** concerne les ligands polydentés possédant plusieurs sites de fixation. Ces ligands particuliers confèrent toujours aux complexes de coordination dans lesquels ils sont impliqués une stabilité plus importante vis à vis de ligands monodentés équivalents.

D'un point de vue thermodynamique, ce phénomène est d'origine essentiellement entropique et permet la formation de complexe de constantes de formation particulièrement forte.

4) La liaison coordinative

C'est une liaison acido-basique au sens de Lewis. En général, la liaison coordinative est de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol.

Exemple :



5) Nomenclature

Nomenclature des ligands :

ligands anioniques → terminaison « o »

ligands moléculaires → le nom de la molécule.

H ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	CN ⁻	SCN ⁻	HO ⁻
hydruro	fluoro	chloro	bromo	iodo	cyano	thiocyanato	hydroxo

H ₂ O	CO	NO	NH ₃
aqua	carbonyle	nitrosyle	ammine

Nomenclature des complexes :

On écrit dans l'ordre :

Ligands (+ multiplicité)-métal-charge du métal.

- Multiplicité : di, tri, tétra, penta, hexa.
- Plusieurs ligands → par ordre alphabétique.
- Charge du métal : indiquée en chiffres romains
- Suffixe -ate après le métal si le complexe est chargé négativement.

Exemples :

- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:
- $[\text{Fe}(\text{HO})_6]^{4+}$:
- $[\text{Fe}(\text{Cl})_4]^-$:
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

II) Caractérisation des équilibres de complexation

1) Constantes de formation

La constante globale de formation β_n du complexe ML_n est la constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe :



$$\beta_n =$$

Les constantes de formation successives K_{fi} sont les constantes d'équilibre associées aux équations de formation successives des complexes de type ML_i :



$$K_{fi} =$$

On a la relation suivante entre la constante globale de formation et les constantes successives de formation :

$$\beta_n = \prod_i K_{fi}$$

Justification :

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

$$K_{fi} = \frac{[ML_i] \cdot c^o}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

$$\beta_n = \prod K_{fi} = \frac{[ML] \cdot c^o}{[M] \cdot [L]} \cdot \frac{[ML_2] \cdot c^o}{[ML_1] \cdot [L]} \cdots \frac{[ML_n] \cdot c^o}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}$$

Les termes $[ML]$, $[ML_2]$, ..., $[ML_{n-1}]$ se simplifient.

$$\text{On retrouve donc } \beta_n = \frac{[ML_n] \cdot c^{on}}{[M] \cdot [L]^n}$$

2) Constantes de dissociation

La constante globale de dissociation K_D du complexe ML_n est la constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe :



$$K_D =$$

Les constantes de dissociation successives K_{di} sont les constantes d'équilibre associées aux équations de formation successives des complexes de type ML_i :



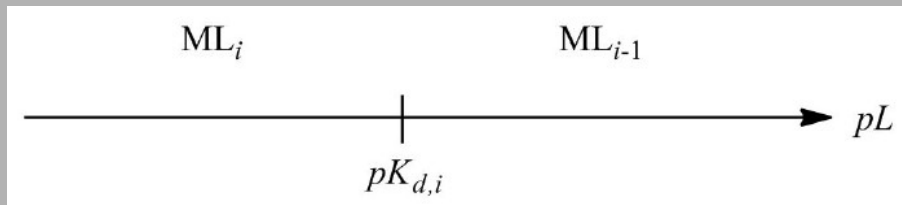
$$K_{di} =$$

3) Les diagrammes de prédominance

On trace le diagramme de prédominance des complexes de type ML_i sur un axe gradué en fonction de :

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

Plus le complexe comporte de ligand et plus pL diminue. On a ainsi :

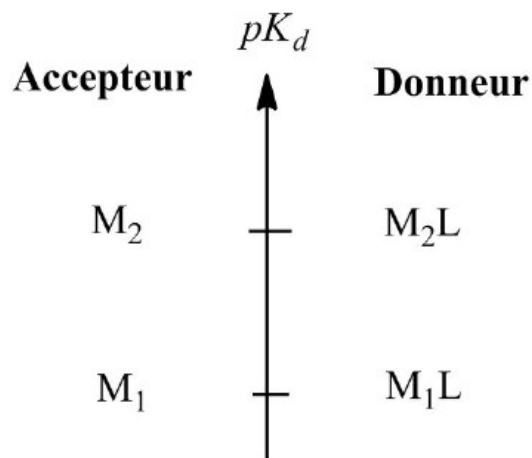


Justification :

Remarque : On a une grande analogie avec les diagrammes de prédominances des espèces acido-basiques. pH est l'équivalent de pL et pK_a est l'équivalent de pK_d .

4) Application à l'étude du sens d'échange de ligands

Les couples donneur/accepteur de ligands de type (ML/M) peuvent être classés sur une échelle de pK_d .



Qualitativement parlant :

- plus pK_d est élevé et plus l'accepteur M complexe facilement un ligand L,
- plus pK_d est faible et plus le donneur ML libère facilement un ligand L.

De façon générale, dans un mélange de complexes et de cations, la réaction la plus favorisée est celle qui a lieu entre le meilleur accepteur et le meilleur donneur présents dans le système.

Exemple :

5) Influence sur le caractère oxydant du cation

L'addition d'un composé qui provoque la **complexation d'un oxydant** entraîne une diminution de la concentration de cet oxydant et donc, d'après la relation de Nernst, le potentiel diminue. **Le pouvoir oxydant de l'oxydant diminue** et le pouvoir réducteur du réducteur augmente.

Exemple : Complexation des ions cuivre(I) par l'ammoniac

On a : $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$ et $\text{pKd}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+) = 10,9$

III) Diagrammes E-pL

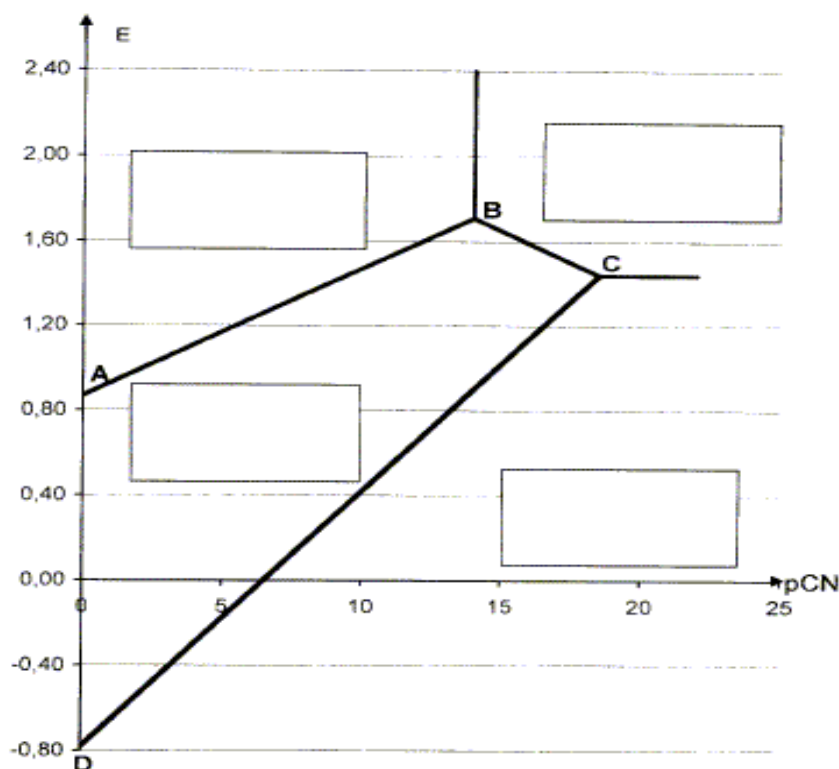
1) Le diagramme

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 le nombre de ligands L avec pL.

2) Extraction de l'or par cyanuration

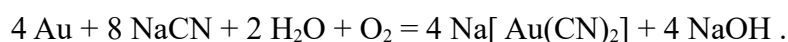
Espèces : Au^+ , Au^{3+} , $[Au(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_4]^-$



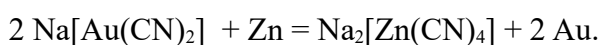
Mode opératoire :

Le minerai est finement broyé puis mis en présence d'une solution de sel de cyanure.

Après un certain temps de réaction, la solution contenant des boues est séparée des particules minérales par filtration ou décantation.



L'or est ensuite récupéré en ajoutant des copeaux de zinc ou d'aluminium dans la solution du sel quadruple.



La solution est ensuite acidifiée avec de l'acide sulfurique pour éliminer l'excès de zinc, séchée et passée dans un four à 800 °C en présence d'air pour oxyder le plomb, le fer et le zinc. Le résidu après une première fonte contient 80-90 % d'or.