

# COMPLEXES

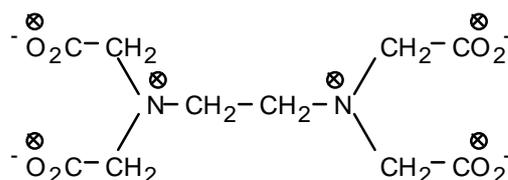
## 1 Définitions :

- **Complexe** : édifice polyatomique constitué d'un atome ou un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés *ligands*.
- **Atome ou cation central** : espèce en défaut d'électrons. Il s'agit d'ions ou d'éléments de transition ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ...) mais également d'ions tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .
- **Ligand (ou coordinat)** : molécule ou ion ayant au moins un doublet d'électrons libres à mettre en commun avec le centre métallique auquel il se lie. On peut avoir des ligands non chargés ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ) mais aussi des anions monoatomiques ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ou bien encore polyatomiques ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ). Les ligands **monodentates** ne forment qu'une seule liaison avec le centre métallique.

Il est possible qu'un ligand possède plusieurs doublets électroniques non liants et puisse former plusieurs liaisons ; on parle alors de ligand **multidentate** ou **polydentate**.

### Exemples :

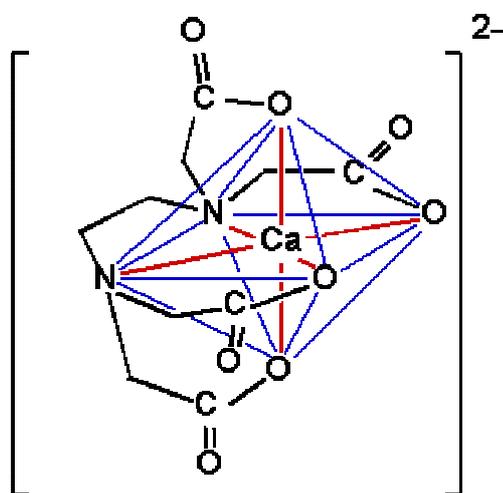
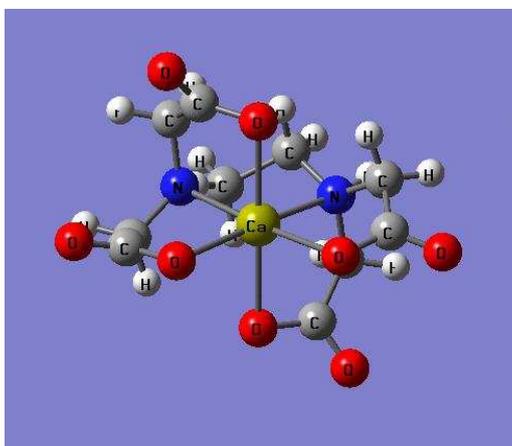
- l'éthane-1,2-diamine (ou éthylènediamine noté '*en*') ligand bidentate  $\text{NH}_2^{\otimes} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2^{\otimes}$
- l'ion éthylènediaminététraacétate (noté *EDTA* ou  $Y^{4-}$ ) ligand hexadentate



Les complexes formés avec des ligands polydentates sont appelés des *chélates*

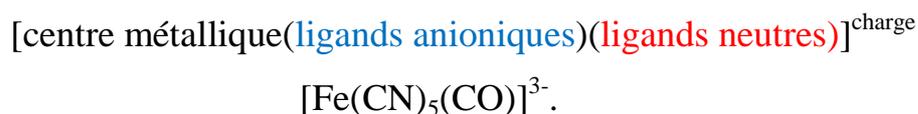
- **La coordinence ou indice de coordination** est le nombre de liaisons simples formées entre l'élément central et les ligands.

$\text{CaY}^{2-}$



## 2 Nomenclature des complexes

L'écriture de la formule d'un complexe se fait, entre crochets, de la manière suivante :



(le nombre d'oxydation du métal et parfois noté en chiffre romain et en exposant de ce dernier)

La **dénomination** d'un complexe s'énonce dans l'ordre inverse de l'écriture :

Ligands neutres → Ligands anionique → Métal central → ["ate" si négatif] → Nb. oxydation

### Remarques :

Les ligands sont nommés par ordre alphabétiques, éventuellement préfixés (di, tri, tetra, penta, hexa)

Le nom des ligands moléculaires ne nécessite pas, outre exceptions, de caractérisation particulière. Ils se terminent par la lettre o s'ils sont anioniques. Cependant certains ont des dénominations spécifiques :

H <sub>2</sub> O : aqua	X : halogéno	CN <sup>-</sup> : cyano
NH <sub>3</sub> : ammine	O <sup>2-</sup> : oxo	SCN <sup>-</sup> : thiocyanato
CO : carbonyl	S <sup>2-</sup> : thio	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : carbonato
NO : nitrosyl	HO <sup>-</sup> : hydroxo	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : sulfato

Exemples :

[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	ion <b>diammine</b> argent(I)
[Ag(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	ion <b>dichloro</b> argentate(I)
[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	ion <b>hexa-aqua</b> aluminium(III)
[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	ion <b>hexa-aqua</b> cuivre(II)
[Pt(Cl) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<b>diammine</b> dichloroplatine(II)
[Co(Cl) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	<b>tetra-ammine</b> dichlorocobalt(III)
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	ion <b>tetra-ammine</b> cuivre(II)
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	ion <b>hexacyano</b> ferrate(III)
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	ion <b>dithiosulfato</b> argentate(I)
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	<b>pentacarbonyl</b> fer(0)
[Co(NO <sub>2</sub> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ]	<b>penta-ammine</b> nitrocobalt (III)
[CrCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	ion <b>tétra-aqua</b> dichlorochrome (III)
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	ion <b>hexa-ammine</b> chrome(III)
[Co(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	ion <b>trioxalato</b> cobaltate(III)

### 3 Géométrie des complexes

Elle suit en général les règles de Gillespie (VSEPR)



### 4 Stabilité des complexes

Les liaisons de coordination sont relativement "fragiles" (par rapport aux liaisons covalentes usuelles) ; de ce fait, les complexes peuvent en permanence se dissocier et se reformer. Il en résulte un équilibre.



Cet équilibre est caractérisé par une constante de dissociation  $K_d$

$$K_d = \frac{[\text{M}] \times [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

Lorsque le complexe est stable, sa dissociation est faible et  $K_d$  est très petite

#### 3.1. Remarques :

- $K_d$  augmente avec la température
- On utilise aussi  $\text{p}K_d = -\log(K_d)$
- La constante de formation  $K_f = 1/K_d$
- Cet équilibre peut être déplacé

#### 3.2. Exemples

Equilibre	$K_d$	$\text{p}K_d$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
$\text{Cu}(\text{Cl})_4^{2-} = \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{Cl})_4^{2-}]} = 10^{-5}$	5
$\text{CaY}^{2-} = \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-}$	$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} = 2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6

### 5 Utilisations des complexes

- Séparation d'une espèce par complexation
- Coloration d'une espèce en vue d'une mise en évidence ou d'une analyse colorimétrique
- Dosage compléxométrique (cf. TP)