

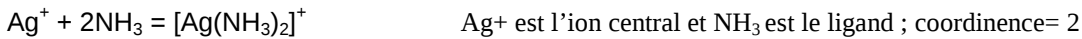
COMPLEXES

1. Formation

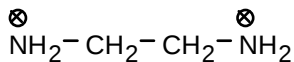
La plupart des complexes font intervenir les métaux de transition dont la structure électronique est **électrophile**. Par ailleurs, certaines espèces chimiques (composés covalents comme NH_3 , Cl^- , H_2O , OH^- ...) disposant de doublets d'électrons "non liants", disponibles pour interagir avec d'autres atomes, sont **nucléophiles**. Une sorte particulière de liaisons de covalence peut ainsi se former entre un centre électrophile et des entités nucléophiles; on les nomme "liaisons de coordination" (ou de coordinence). Les liaisons de coordination sont des liaisons moins solides que les liaisons covalentes usuelles.

Un "complexe" est un assemblage polyatomique formé d'un atome ou d'un ion central (généralement métallique) autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination; ces derniers sont appelés ligands.

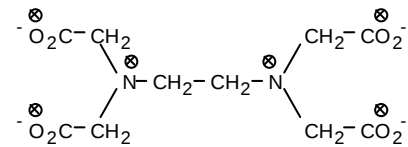
Le nombre de liaisons de coordination de l'atome ou ion central est appelé "indice de coordination".



Certains ligands peuvent faire plusieurs liaisons de coordination; on dit qu'ils sont polydentates.



1,2-diaminoéthane : bidentate ;



"EDTA" : hexadentate.

2. Nomenclature

Écriture des complexes	[centre métallique(ligands anioniques)(ligands neutres)] ^{charge}	
Lecture des complexes	Ligands → Métal central → ["ate" si négatif] → Nb. oxydation	
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	ion diammine argent(I)	$[\text{Ag}(\text{Cl})_2]^-$ ion dichloro argentate(I)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	ion hexaaqua aluminium(III)	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	ion tetraammine cuivre(II)	
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	pentacarbonyl fer(0)	
$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	ion thiocyanato fer(III)	

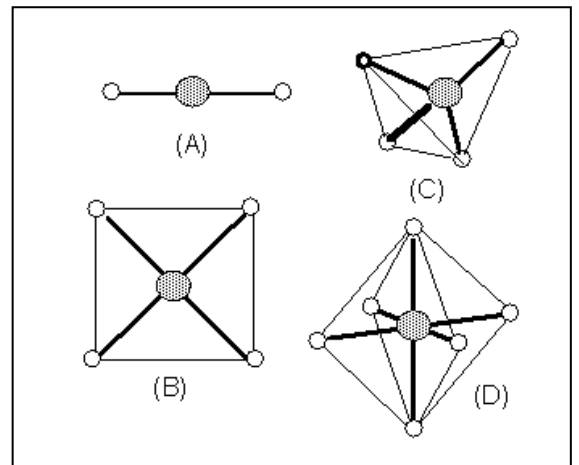
3. Géométrie

La géométrie suit généralement les règles de Gillespie (VSEPR)



4. Equilibre

Les liaisons de coordination qui fixent les ligands étant relativement "fragiles", les complexes peuvent en permanence se dissocier et se reformer.



Les équilibres de formation-dissociation des complexes : $\text{ML}_n = \text{M} + n\text{L}$ peuvent être caractérisés par des constantes d'équilibre (de dissociation) de la forme : $K_d = \frac{[\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$. Pour $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

On utilise également $\text{p}K_d = -\log(K_d)$.

Plus K_d est petit, plus le complexe est stable.

Remarques :

- On peut aussi définir la constante de formation $K_f = \frac{1}{K_d}$ (plus K_f est grand, plus le complexe est stable)
- Le pH influence la formation ou la dissociation d'un complexe chaque fois qu'intervient un ligand à caractère acido-basique; par exemple : CH_3CO_2^- , NH_3 , CN^- , Y^{4-} ... et en particulier HO^- .