



# CHIMIE DES SOLUTIONS RÉSUMÉ - COMPLEXES - L'ESSENTIEL A RETENIR

## I. COMPLEXES

Un **complexe** est un **métal (ou cation) de transition central entouré de ligands**.

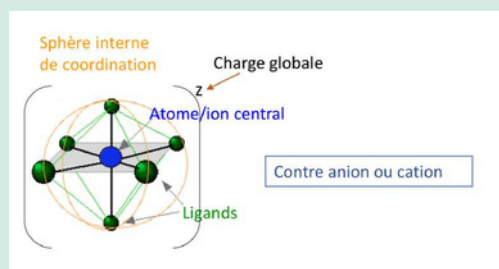
Définition : COMPLEXE = COMPOSE DE COORDINATION

Édifice **polyatomique** constitué d'un **atome ou d'un cation métallique central** auquel sont liés par **coordination (liaisons datives)** des molécules ou des **anions** appelés **ligands** ou **coordinats**

### 1. Atome / cation central :

Doit avoir des **lacunes électroniques**

→ C'est un **acide de Lewis** (= électrophile)



### 2. Ligands :

Ont **un ou plusieurs doublets non liants**

→ Ce sont des **bases de Lewis** (= nucléophiles)

### 3. Liaison dative :

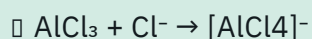
→ Entre une **base de Lewis** et un **acide de Lewis** : la **base de Lewis donne son DNL pour combler la lacune de l'acide**

**Rôle des composants :**

**MÉTAL CENTRAL = accepteur = acide de Lewis**

**LIGANDS = donneur = base de Lewis**

**Exemple :**



→  $\text{AlCl}_3$  = acide de Lewis

→  $\text{Cl}^-$  = base de Lewis



● **Écriture des complexes** : Forme générale :  $[M X_a L_b]^{Z+ou-}$

- **M = métal**
- **X = ligand anionique** ex  $Cl^-$
- **L = ligand neutre** ex  $NH_3$

Exemple :  $[Cr(CO)_6]$  ligand : (CO),  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ligand :  $NH_3$

● **N° de coordination : nombre total de ligands, (NC) = a + b**

● **Degré d'oxydation :**

$DO = \pm Z - a \times (-x) = \pm Z + ax$  (si - x est la charge des ligands anioniques)

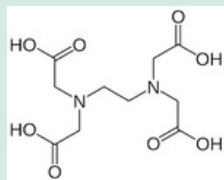
● **Denticité : Nombre de liaisons possibles du même ligand avec le métal central.**

Monodenté :  $NH_3$ ,  $H_2O \rightarrow$  1 seule liaison

Bidenté :  $CH_2-CH_2$  avec deux groupements  $-NH_2$  (forme un cycle)  $\rightarrow$  2 sites bases de Lewis donc 2 liaisons

etc = polydenté

Hexadenté : EDTA



● **Sels** : associations d'un complexe chargé et de son contre ion

● **Nomenclature** :

- - Anion en 1er, cation en 2nd Ordre alphabétique
- - pour ligands Préfixes pour nombre (di-, tri-, etc.) Si
- complexe = anion, donc charge négative  $\rightarrow$  suffixe -ate Degré d'oxydation entre parenthèses

Exemple :  $Na[AuCl_4] =$

$Na^+$  et  $[AuCl_4]^- \rightarrow$  Tétrachloroaurate (III) de sodium

$H_2O =$  aqua

$NH_3 =$  amine

$CO =$  carbonyle

$NO =$  nitrosyl



● Géométrie :

COORDINENCE	GEOMETRIE
2	Linéaire
4	Tétraédrique ou plan carré
5	Bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée
6	Octaèdre

EQUATIONS DE FORMATION DES COMPLEXES :

Formation :	Dissociation :
$M + nL \rightleftharpoons ML_n$ $K_f \text{ ou } \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \times [L]^n}$ ou: $M + L \rightleftharpoons ML$ $ML + L \rightleftharpoons ML_2$ etc $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ $\beta_n = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fn}$	$ML_n \rightleftharpoons M + nL$ $K_d = 1 / \beta_n = \frac{([L]^n \times [M])}{[ML_n]}$ $K_{dn} = \frac{\beta_{n-1}}{\beta_n}$ avec $K_{dn}$ la constante de dissociation et $\beta_n$ constante de formation de tous les ligands

Analogie avec les couples acide/base et pH

$$[ML]^{2-} = M^{2+} + L^{4-}$$

$$K_d = \frac{[M^{2+}][L^{4-}]}{[ML]^{2-}} \rightarrow [L^{4-}] = K_d \times \frac{[ML]^{2-}}{[M^{2+}]}$$

$$-\log [L^{4-}] = -\log\left(\frac{K_d[ML]^{2-}}{[M^{2+}]}\right)$$

$$pL = pK_d - \log\left(\frac{[ML]^{2-}}{[M^{2+}]}\right)$$

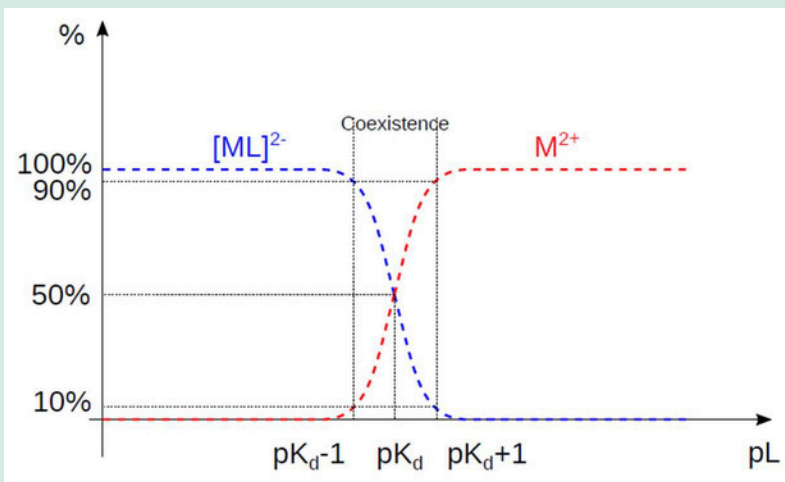
Couple acide-base	Couple donneur-accepteur de ligand
$AH = A^- + H^+$	$[ML]^{2-} = M^{2+} + L^{4-}$
AH donneur de proton $H^+$	$[ML]^{2-}$ donneur de ligand $L^{4-}$
$A^-$ accepteur de proton $H^+$	$M^{2+}$ accepteur de ligand $L^{4-}$
particule échangée $H^+$	particule échangée $L^{4-}$
$K_A$ constante d'acidité	$K_d$ constante de dissociation
$pH = -\log([H_3O^+])$	$pL = -\log([L^{4-}])$

Rappel : "p" correspond à la fonction -log



● Graphique :

Un graphique en courbe sigmoïde représentant l'évolution du pourcentage de  $[ML]^{2-}$  en fonction du pL, avec les points caractéristiques suivants :



NB ; plus pL est petit, plus la concentration en ligands est grande, donc formation du cxe à bas pL et pas de cxe à grandes valeurs de pL

● Calculs de concentrations :

Réaction prépondérante → voir exemples

(On ne considère pas les réactions acide-base ni l'autoprotolyse)