

CM1 – Complexes en solutions aqueuses

1. Présentation des complexes

- 1.1 Définitions**
- 1.2 Nature de la liaison métal-ligand**
- 1.3 Nomenclature**
- 1.4 Géométrie**
- 1.5 Utilisation des complexes**

2. Équilibres de complexation

- 2.1 Constantes d'équilibre**
- 2.2 Domaines de prédominance**
- 2.3 Calculs de concentrations**

3. Facteurs influençant la complexation

- 3.1 Échange de ligands**
- 3.2 Échange de métal**
- 3.3 Influence du pH**
- 3.4. Complexation et propriétés redox**
- 3.5 Effet chélate**

4. Dosages par complexation : quelques aspects théoriques pour expliquer les TP.

- 4.1 Réaction de dosage**
- 4.2 Calcul de concentration**

1. Présentation des complexes

1.1 Définitions

Un **complexe** est un édifice polyatomique regroupant autour d'un ou plusieurs atomes métalliques des sous-structures appelées **ligands**, liées au métal par au moins une liaison chimique dont la rupture nécessite un apport énergétique de l'ordre d'une centaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les liaisons métal-ligand sont appelées **liaisons de coordination** (parfois liaisons datives).

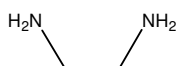
1.2 Nature de la liaison métal-ligand

La liaison métal-ligand est une interaction de type acide-base au sens de Lewis : le métal est un acide de Lewis et le ligand doit posséder un doublet électronique non liant (base de Lewis) à partager avec le métal.

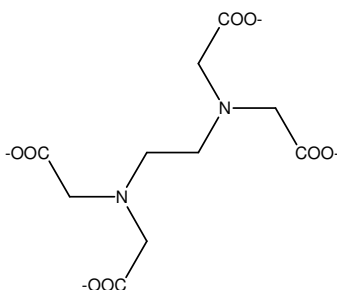
Exemples de ligands : ions halogénures, eau, ammoniac

Certains ligands ont plusieurs doublets non liants à partager avec le métal. On parle de ligands polydentates.

Exemple de ligand bidentate : éthylènediammine



Exemple de ligand hexadentate : edta



1.3 Nomenclature

1.3.1 La formule

On commence par écrire le métal central (les métaux s'il s'agit d'un composé polymétallique) avec son degré d'oxydation en chiffres romains en exposant à droite du symbole (cette information est facultative).

Viennent ensuite les ligands en commençant par les espèces anioniques, citées par ordre alphabétique du premier symbole de leur formule, avec leur multiplicité, sans indiquer leur charge. On note ensuite les ligands neutres par ordre alphabétique avec leur multiplicité et enfin les ligands cationiques (rares) de même. Les ligands polyatomiques sont placés entre parenthèses.

L'ensemble de la formule est encadré par des crochets après lesquels on indique la charge totale de l'édifice en exposant.

Remarque : les crochets sont souvent omis pour des raisons de lourdeur d'écriture.

Il est possible de préciser les contre-ions du complexe. Si le complexe est chargé positivement, ceux-ci sont notés après le complexe. Si le complexe est chargé négativement, ils sont notés avant. Ils sont toujours placés hors des crochets. La formule ainsi écrite ne fera plus apparaître de charge.

Exemples



1.3.2 Le nom

Les ligands arrivent d'abord, par ordre alphabétique, quelle que soit leur charge. Leur multiplicité est précisée par un préfixe qui n'intervient pas dans la détermination de l'ordre alphabétique. Vient ensuite le nom du centre métallique. Si le complexe est anionique, on ajoutera le suffixe –ate au nom du métal. Le degré d'oxydation du métal est ensuite ajouté en chiffres romains entre parenthèses, sans espace entre le nom et la parenthèse. Aucun espace, aucun tiret n'est requis dans l'écriture du nom

Exemples

Les noms des complexes dont les formules sont données plus haut sont donc, dans l'ordre :
 ion hexaammincobalt(III)
 chlorure de hexaammincobalt(III)
 ion pentaamminechlorocobalt(III)
 tétrachloroplatinate(IV) de potassium
 décacarbonyledimanganèse(0)

Dans certains cas, le préfixe indiquant la multiplicité d'un ligand peut être ambigu comme dans le cas de deux ligands méthylamine : on utilisera l'appellation bis(méthylamine) et pas diméthylamine. Dans le cas de l'utilisation des préfixes bis-, tris-, tétrakis-, pentakis-, etc... on écrit le nom du ligand entre parenthèses.

Quelques ligands usuels

H ₂ O	aqua	CO	carbonyl
NH ₃	ammine	CO ₃ ²⁻	carbonato
H ⁻	hydruro	HO ⁻	hydroxo
F ⁻	fluoro	CH ₃ CO ₂ ⁻	acétato
Cl ⁻	chloro	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato
Br ⁻	bromo	SCN ⁻	thiocyanato
I ⁻	iodo	CN ⁻	cyano
O ²⁻	oxo		