

I) Généralités**I.1) Définition**

Un **complexe** est un atome ou un ion entouré de ligands.

L'atome central est un métal (donc un cation s'il est chargé).

Les **ligands** sont des molécules (H_2O , NH_3 ...) ou des anions (CN^- , SCN^- , SO_4^{2-} , Cl^- ...) **possédant au moins un doublet non liant**.

I.2) Nomenclature**a) Anions**

Ils ont une terminaison en "o".

Exemples : chloro (Cl^-), hydroxo (HO^-)...

b) Molécules

Elles portent leur propre nom sauf H_2O (aqua), NH_3 (ammine) et CO (carbonyle).

c) Préfixe

Un préfixe permet de connaître le nombre de ligands : mono, di, tri, tetra, penta et hexa

d) Exemples

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: ion tetrammine cuivre II

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$: ion tetraqua cuivre II

$\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$: ion thiocyanato fer II

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: ion tetramminecuivre II

Si la charge globale du complexe est négative la terminaison est en "ate"

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: ion hexacyanoferrate III

HgI_4^{2-} : ion tétraiodomercurate II

I.3) Géométrie

Les complexes suivent les règles de Gillespie. Un seul cas particulier, certains complexes AX_4 peuvent être plans au lieu d'être tétraédriques....



Les ions cuivre II donnent un complexe avec l'ammoniac, un précipité avec l'ion hydroxyde...

II) Stabilité**II.1) Couple**

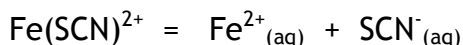
On écrit un couple sous la forme **donneur/accepteur**.

Complexe = Donneur + n Ligand

Remarque :

Un acide est un complexe donneur de ligand H^+ ...

L'équation précédente est en fait l'équation de dissociation du complexe dans l'eau :

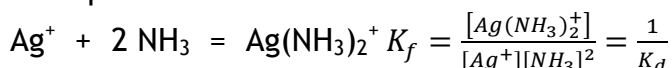


II.2) Constantes de réaction

On peut parler de deux constantes : la constante de **formation** et la constante de **dissociation**.

Elles correspondent respectivement à la formation du complexe et à sa dissociation dans l'eau.

Exemple :



On définit : $pK_d = -\log K_d$ $K_d = 10^{-pK_d}$

II.3) Remarques

On écrira les réactions dans le sens où elles se produisent. La constante de réaction pourra donc être celle de formation ou celle de dissociation.

La plupart des complexes sont **parfaits** ce qui veut dire que **leur formation est totale** et leur dissociation négligeable.

Lorsque le **ligand est en excès** la concentration de **l'ion métallique est négligeable** devant celle du complexe (hypothèse à vérifier à la fin !)

III) Exercices

III.1) Exercice 1

On mélange $V_1=10\text{mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre II à $C_1=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2=90 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque NH_3 à $C_2=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre (on néglige l'action de l'ammoniaque sur l'eau).

On donne :

$$pK_d(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 12,6$$

On détermine les concentrations initiales :

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$
$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

La constante de formation est grande devant 1000, la réaction est totale.

On remplit le tableau de variation (la réaction se faisant à volume constant on raisonne en concentrations) :

	Cu^{2+}	+	4NH_3	=	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Avancement (en mol.L^{-1})
Initialement (en mol.L^{-1})	0,01		0,09		0	0
Equilibre (en mol.L^{-1})	$0,01-x$ = ε		$0,09-4x$ = 0,05		x = 0,01	x = 0,01

$$\text{D'où : } K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0,01}{\varepsilon \times (0,05)^4} = 4,0 \cdot 10^{12} \text{ donc } [\text{Cu}^{2+}] = \varepsilon = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction est bien totale ("disparition" de Cu^{2+}).