

## Chapitre SOLAQ1

# LES COMPLEXES EN SOLUTIONS AQUEUSES

### Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Structure des complexes</b> Modélisation de la liaison dans un complexe entre une entité du bloc <i>d</i> et un ligand $\sigma$ -donneur intervenant par une seule orbitale.	Reconnaitre le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de LEWIS. Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc <i>d</i> et une orbitale d'un ligand $\sigma$ -donneur. Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc <i>d</i> sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
<b>Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse</b> Constantes de formation et de dissociation. Diagramme de prédominance en fonction de $pL$ .  Effet chélate.	Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales. Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes. Interpréter l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une entité par complexation. Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe. <b>Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc <i>d</i>.</b> <b>Mettre en œuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</b>

#### Pré-requis :

- ▷ Transformations en solutions aqueuses (PCSI)
- ▷ Orbitales moléculaires (Q2)

#### Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : parfois quelques questions ça et là.

\* 2024 : CCINP, X-ENS.

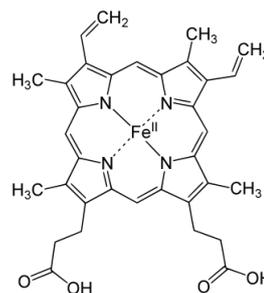
 À l'oral : rarement.

# Plan du cours

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I. Structure des complexes</b>	<b>3</b>
I.1 Description	3
I.1.a Définition et exemples de complexes	3
I.1.b Entité centrale	3
I.1.c Le ligand	4
I.2 Nature de la liaison	5
I.2.a Les ligands $\sigma$ -donneurs	5
I.2.b Ligands $\pi$ -donneurs et $\pi$ -accepteurs	9
I.2.c Cas particuliers	10
<b>II. Stabilité des complexes en solution aqueuse</b>	<b>13</b>
II.1 Équilibres de formation et de dissociation de complexes	13
II.2 Stabilité	16
II.3 Prédominance	17
II.3.a Diagramme de prédominance	17
II.3.b Diagramme de distribution	18
II.4 Effet chélate	20
II.5 Diagrammes $E$ -pL	21
<b>Synthèse</b>	<b>24</b>

## Introduction

Tous les vertébrés terrestres et pratiquement tous les vertébrés marins renferment dans les globules rouges une protéine comportant plusieurs milliers d'atomes qui assure le **transport de l'oxygène** et favorise le transport du déchet carboné, le dioxyde de carbone : **l'hémoglobine**. Sa structure globulaire, établie par diffraction des rayons X, comprend **quatre chaînes identiques deux à deux**. Chacune de ces chaînes est associée à une entité constituée d'un **ion fer** au degré d'oxydation +III **complexé par une porphyrine : l'hème**, capable de **lier le dioxygène** et présentant alors cette couleur rouge.<sup>1</sup>



Dans ce chapitre, nous étudions la **nature de la liaison** qui assure la cohésion d'un complexe du **point de vue orbitaire** d'une part et la **stabilité** de ces édifices dans les solutions aqueuses d'autre part. Ce chapitre est donc à la fois une révision des chapitres de **solution aqueuses** de PCSI mais également des chapitres de début d'année sur la **chimie orbitaire**.

1. <https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/hemoglobine/>





Le suffixe « dentate » est parfois rencontré pour parler de la denticité (*exemple : ligand bidentate*).

☛ **Remarque :** la denticité est une notion qui concerne le ligand et non le complexe ! Dire qu'un complexe est bidenté n'a pas de sens...

## I.2 Nature de la liaison

### Définition : liaison de coordination

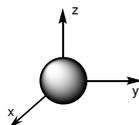
La **liaison de coordination** est la **liaison entre ligand et entité centrale**. C'est une liaison covalente **partiellement ionique**.

Comme présenté plus tôt dans l'année, on retient pour l'entité centrale, les **OA de valence occupées** et les **OA de valence vides de même nombre quantique principal**.

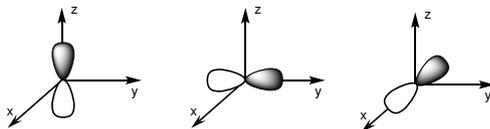
L'entité centrale est un élément du bloc *d*. Ses orbitales de valence sont donc les suivantes :

$$ns, (n-1)d, np$$

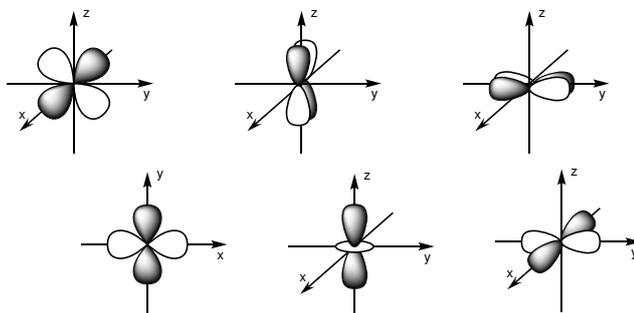
- Une orbitale *s* :



- Trois orbitales *p* :



- Cinq orbitales *d* :



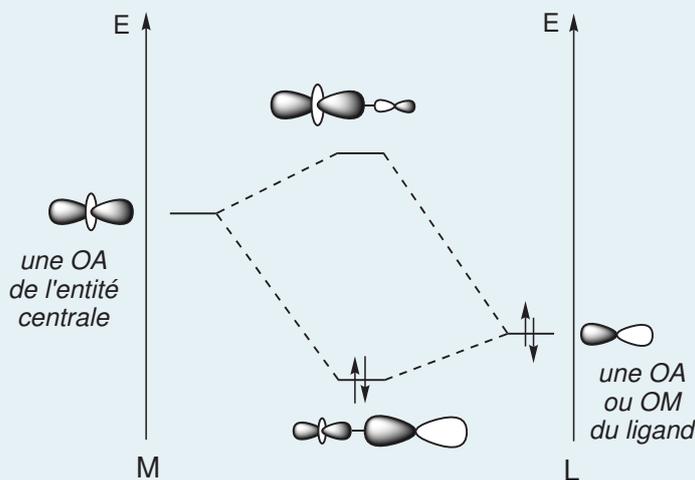
Les ligands sont classés en plusieurs catégories, selon la **nature des orbitales impliquées** dans la liaison avec l'entité centrale.

### I.2.a Les ligands $\sigma$ -donneurs

☛ **Rappel** : le recouvrement est dit axial (ou  $\sigma$ ) lorsqu'il se fait le long de l'axe internucléaire.  
 → voir chapitre Q2.

**Définition : donation  $\sigma$**

Lorsqu'un **ligand** possède une **orbitale (OA ou OM) pleine** interagissant avec une **orbitale atomique vide de l'entité centrale** par un **recouvrement axial**, on dit qu'il y a **donation  $\sigma$** .



Dans ce cas, le ligand concerné est dit  **$\sigma$ -donneur**.

☛ **Remarque** : l'entité centrale, **peu électronégative**, possède généralement des **orbitales plus hautes en énergie** que les orbitales pleines du ligand.

L'**orbitale liante** est :

- **remplie**, ce qui justifie la stabilité de la liaison et donc du complexe;
- **développée principalement sur le ligand**, ce qui confère à la liaison un caractère partiellement ionique, les **électrons étant davantage localisés vers le ligand** que vers l'entité centrale.

**Exemples** : ligands  $\sigma$ -donneurs.

ligand	halogéno $X^-$	aqua $H_2O$	ammine $NH_3$	carbonyle $CO$
orbitale(s) engagée(s)				

### ✍ Application 1 : donation $\sigma$ (grand classique)

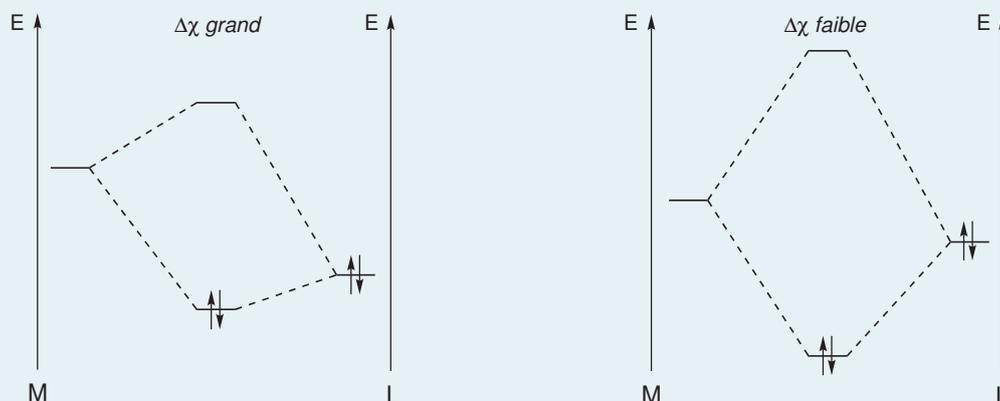
- Représenter l'allure des orbitales moléculaires issues du recouvrement d'une OA  $d_{x^2-y^2}$  de l'entité centrale et de l'OA  $1s$  d'un ion hydrure  $H^-$ .
- Indiquer la nature du recouvrement en justifiant.
- Justifier le niveau d'énergie de l'OA  $1s$  de l'hydrure par rapport à celui de la  $d_{x^2-y^2}$  de l'entité centrale?

L'un des indicateurs de la stabilité d'une liaison issue d'une donation  $\sigma$  est d'observer la différence d'énergie des orbitales qui interagissent.

Au cours du chapitre Q2, nous avons vu que **plus l'écart d'énergie est élevé** et **plus le recouvrement est faible**. Nous avons vu également que **plus un atome est électronégatif** et **plus ses orbitales atomiques étaient basses** en énergie. On peut donc effectuer un parallèle et en déduire que **plus la différence d'électronégativité** entre l'entité centrale et l'atome du ligand qui s'y lie est **importante, plus le recouvrement est faible**.

### Propriété : stabilité des orbitales du complexe

Plus la **différence d'électronégativité** entre l'entité centrale et l'atome du ligand lié est **faible**, plus l'interaction entre leurs orbitales est stabilisante.



### Application 2 : constante thermodynamique d'équilibre

Expliquer les résultats suivants par une approche orbitalaire.

entité centrale	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
électronégativité de Pauling	1,55	1,83	1,88	1,91	2,00
$K^\circ$ (constante de formation du complexe)	$10^{13,8}$	$10^{14,8}$	$10^{16,3}$	$10^{18,6}$	$10^{18,8}$

.....

.....

.....

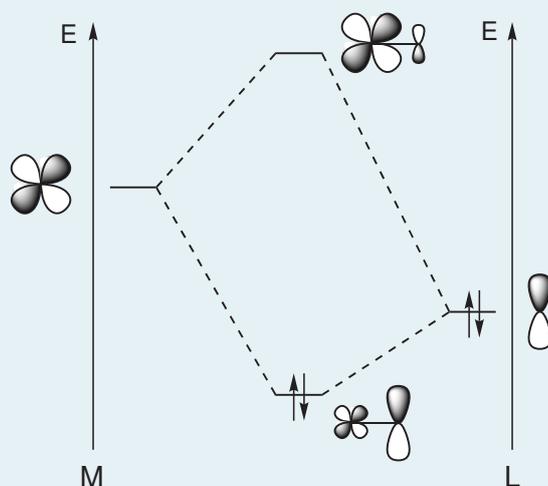
## I.2.b Ligands $\pi$ -donneurs et $\pi$ -accepteurs

Certains ligands peuvent engager un **recouvrement latéral** supplémentaire avec une orbitale atomique de l'entité centrale. Ce sont les ligands  $\pi$ -donneurs et  $\pi$ -accepteurs.

☛ **Rappel** : le recouvrement est dit latéral (ou  $\pi$ ) lorsqu'il se fait de part et d'autre de l'axe internucléaire. → voir chapitre Q2.

### Définition : donation $\pi$

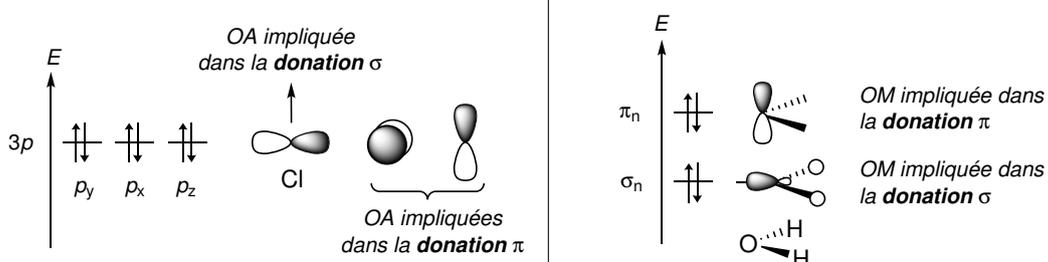
Lorsqu'un **ligand** possède une **orbitale (OA ou OM) pleine** interagissant avec une **orbitale atomique vide de l'entité centrale** par un **recouvrement latéral**, on dit qu'il y a **donation  $\pi$** .



Le ligand est alors dit est  **$\pi$ -donneur**.

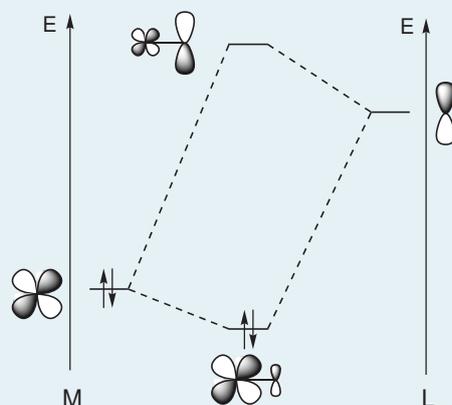
Lorsqu'un ligand se lie à l'entité centrale via une interaction de donation  $\pi$ , on dit qu'il est  **$\pi$ -donneur**.

**Exemples** : les ligands halogénure  $X^-$  et aqua  $H_2O$  sont  $\sigma$ -donneurs et  $\pi$ -donneurs :



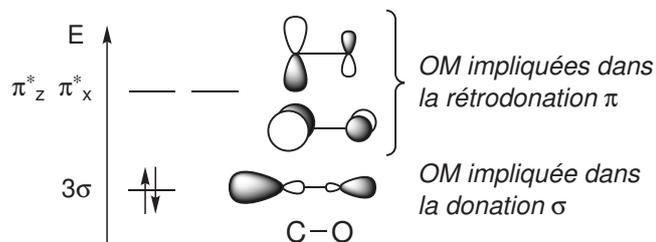
### Définition : rétrodonation $\pi$

Lorsqu'un ligand possède une **orbitale (moléculaire ou atomique) vide** interagissant avec une orbitale atomique pleine de l'entité centrale par un recouvrement latéral, on dit qu'il y a rétrodonation  $\pi$ .



Le ligand est alors dit  **$\pi$ -accepteur**.

**Exemple :** le ligand carbonyle CO est  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur comme illustré ci-après. La donation  $\sigma$  vide partiellement une OM quasi non liante ce qui a peu d'impact sur la stabilité de la liaison entre C et O dans le ligand. À *contrario*, la rétrodonation  $\pi$  remplit partiellement une OM antiliante ce qui affaiblit notablement la liaison.



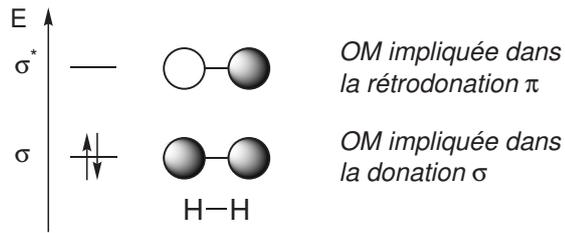
### 1.2.c Cas particuliers

Le dihydrogène  $H_2$  et les alcènes peuvent jouer le rôle de ligand  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur.

#### Cas du dihydrogène

- Modélisation de la liaison :

- Allure du diagramme d'OM du ligand :



- Caractéristique du ligand :

.....

- Allure du diagramme d'OM résultant de l'interaction :

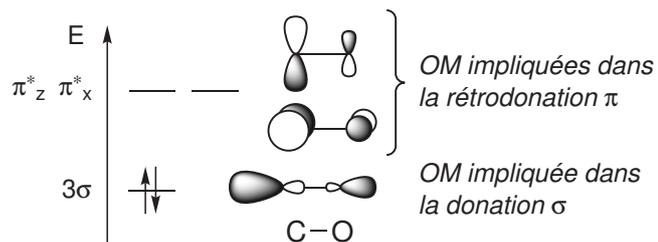
- Conséquence :

.....

### Cas du carbonyle

- Modélisation de la liaison :

- Allure du diagramme d'OM du ligand :



- Caractéristique du ligand :

.....

- Allure du diagramme d'OM résultant de l'interaction :

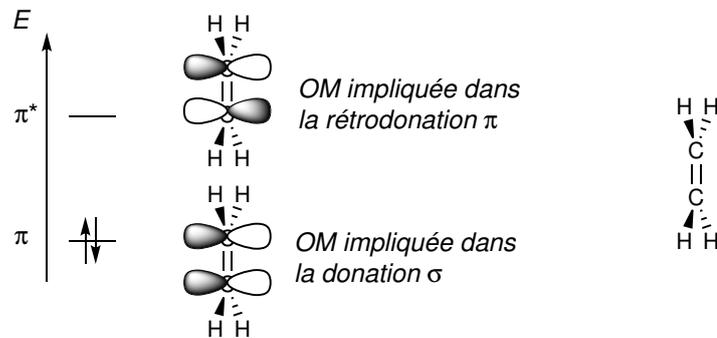
- Conséquence :

.....

### Cas de l'alcène

- Modélisation de la liaison :

- Allure du diagramme d'OM du ligand :



- Caractéristique du ligand :

.....

- Allure du diagramme d'OM résultant de l'interaction :

- Conséquence :

.....

## II. Stabilité des complexes en solution aqueuse

Après avoir étudié la structure des complexes en expliquant l'interaction entre l'entité centrale et les ligands d'un point de vue orbitalaire, nous allons voir quelles vont être les conséquences et les éventuelles applications de la formation des complexes en **solution aqueuse**.

### II.1 Équilibres de formation et de dissociation de complexes

En solution aqueuse, chaque réaction peut être « rangée » dans une **catégorie** et dans chaque cas, une constante est associée à un équilibre précis :

- Les acides et les bases font partie d'un **couple acido-basique** qui est caractérisée par sa **constante d'acidité**  $K_a$  (et son  $pK_a$ ).

**Exemple :**

<b>couple A/B</b>	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$
<b>réaction</b>	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
<b>constante caractéristique</b>	$K_a = 10^{-4,8}$

- Les oxydants et les réducteurs font partie d'un **couple rédox** qui est caractérisé par son **potentiel standard**  $E^\circ$ .

**Exemple :**

<b>couple rédox</b>	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}$
<b>réaction</b>	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$
<b>constante caractéristique</b>	$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})}} = -0,04 \text{ V}$

- Les sels sont caractérisés par une **constante de solubilité**  $K_s$  (et un  $pK_s$ ).

**Exemple :**

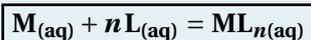
<b>sel</b>	$\text{AgCl}_{(s)}$
<b>réaction</b>	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$
<b>constante caractéristique</b>	$K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 10^{9,75}$

Tout comme pour les autres catégories de réactions en solution aqueuse, le complexe est associé à :

- un **couple donneur/accepteur**, de ligands cette fois, avec l'entité centrale comme **accepteur de ligands** et le complexe comme **donneur de ligands**.
- un **équilibre de formation** d'un complexe lui même associée à une constante thermodynamique d'équilibre qui est tabulée à 25 °C et qui est caractéristique de ce complexe.

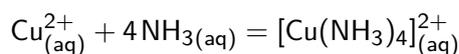
#### Définition : équation de formation d'un complexe

L'**équation de formation** d'un complexe  $\text{ML}_n$  est l'équation de la réaction d'association d'une entité centrale et des ligands, donnant lieu à la **formation du complexe** :



⚠ **Attention**, il faut bien entendu prendre garde au fait que l'entité centrale est souvent un cation métallique de charge positive. Cette charge doit évidemment être mentionnée dans l'écriture de l'équilibre.

**Exemple :** complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(aq)}^{2+}$ .



#### 📄 Application 3 : équilibre de formation

🔗 Pour chacun des complexes, écrire l'équilibre de formation.



1. ....

2. ....

3. ....
4. ....

Revenons au cas général et appliquons la loi d'action de masses (loi de GÜLDBERG et WAAGE ) à l'équilibre précédemment cité :

.....

.....

.....

**Définition : constante de formation globale d'un complexe**

La constante thermodynamique d'équilibre de la **formation** d'un complexe  $ML_n$  est notée  $\beta_n$  (ou parfois seulement  $\beta$ ) et appelée **constante de formation globale** :

$$\beta_n = \frac{[ML_n] (c^\circ)^n}{[M] [L]^n}$$

**✍ Application 4 : constante de formation**

➤ Pour chaque complexe de l'application 3, écrire sa constante de formation globale.

1. ....
2. ....
3. ....
4. ....

L'équilibre est jusqu'à présent dans le sens de la **formation du complexe** mais il est évidemment possible de l'écrire dans le sens de sa dissociation et d'appliquer également la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

.....

.....

.....

### Définition : constante de dissociation globale d'un complexe

La constante thermodynamique d'équilibre de dissociation d'un complexe  $ML_n$  est notée  $K_d$  et appelée **constante de dissociation globale** :

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n](c^\circ)^n} = \frac{1}{\beta_n}$$

À cette grandeur est associé la grandeur logarithmique  $pK_d$  définie par :

$$pK_d = -\log(K_d)$$

! **Rappel** : de façon générale en chimie et en physique,  $p(\text{truc}) = -\log(\text{truc})$ .

## II.2 Stabilité

### Propriété : stabilité d'un complexe

En solution aqueuse, un complexe est **d'autant plus stable** que sa **constante de formation globale  $\beta$  est élevée**, *ie.* que sa constante de dissociation globale  $K_d$  est faible (donc que son  $pK_d$  est élevé).

### Application 5 : stabilité de deux complexes dans l'eau

Le ligand EDTA, abrégé  $Y_{(aq)}^{4-}$  est un ligand tétradenté qui peut former des complexes avec les ions  $Fe_{(aq)}^{2+}$  et  $Cu_{(aq)}^{2+}$ .

➤ Des deux complexes, quel est celui qui est le plus stable en solution aqueuse ?

➤ Écrire la réaction modélisant la transformation qui se déroule dans le cas où des ions  $Cu_{(aq)}^{2+}$  sont ajoutés à une solution de  $FeY_{(aq)}^{2-}$ .

Données :

complexe	$FeY_{(aq)}^{2-}$	$CuY_{(aq)}^{2-}$
$pK_d$	14,3	18,8

.....  
.....  
.....

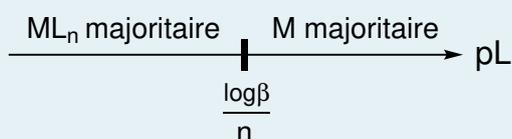
## II.3 Prédominance

### II.3.a Diagramme de prédominance

Lors de l'étude des couples acido-basiques, il était d'usage de représenter, en fonction du pH la prédominance d'une espèce ou l'autre du couple. Il en est de même pour les couples  $M_{(aq)}/ML_{n(aq)}$  sauf que la graduation n'est plus en pH mais en  $pL = -\log\left(\frac{[L]}{c^\circ}\right)$ .

#### Définition : diagramme de prédominance

Pour un couple  $M_{(aq)}/ML_{n(aq)}$ , le diagramme de prédominance a l'allure suivante :



Tout comme pour les couples acido-basiques, la frontière entre les deux domaines présente une particularité :

.....  
.....  
.....  
.....

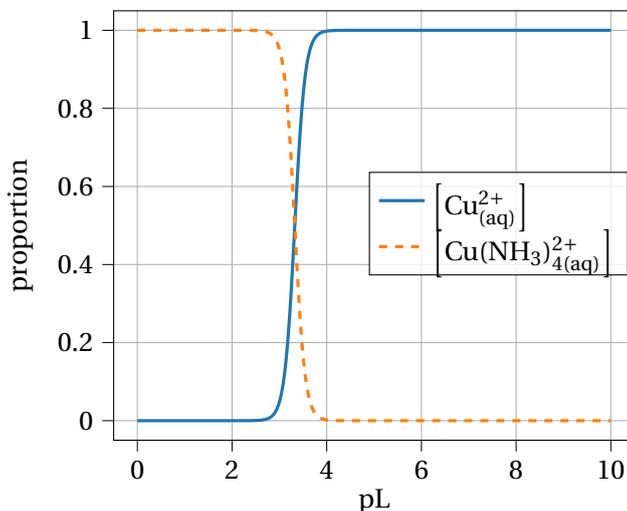
#### Application 6 : tracé de diagramme de prédominance

Tracer le diagramme de prédominance du complexe  $[\text{FeSCN}]_{(aq)}^{2+}$  en fonction de  $p\text{SCN} = -\log\left(\frac{[\text{SCN}]}{c^\circ}\right)$  à 25 °C.

Données :  $pK_d = 2,3$  à 25 °C.

### II.3.b Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution n'est autre qu'un **diagramme de prédominance** auquel sont ajoutés les proportions des deux membres du couple. Pour les complexes, ce diagramme est donc également gradué en pL pour l'abscisse et en % d'espèce en ordonnée.



On distingue alors deux principales zones sur ce diagramme :

- Pour pL « faible » :

.....

.....

.....

- Pour pL « grand » :

.....

.....

.....

Par ailleurs, lorsque les courbes se croisent il y a autant de  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  que de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$  :

.....

.....

.....

**Erreur classique**

Attention à ne pas oublier la division par  $n$ !

Rappelons maintenant comment tracer un tel diagramme à l'aide de Python. Il s'agit d'une capacité numérique de première année en acide-base, mais elle est parfaitement transposable pour les **réactions de complexation**.

**Capacité numérique au programme**

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le **diagramme de distribution** des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

Commençons par exprimer  $\beta$  grâce à la relation de GÜLDBERG et WAAGE :

.....

.....

.....

.....

.....

Pour tracer un tel diagramme, il faut exprimer la proportion de l'entité centrale libre (ici il s'agit de  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ ) :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

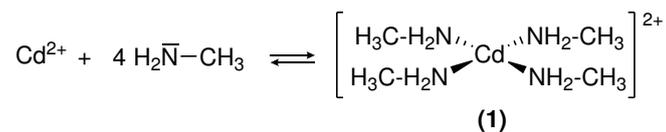
.....  
Le code suivant permet de tracer le diagramme :

```
1 import numpy as np #importation des bibliothèques
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 logB = 13.3 #logBeta du couple M/MLn
5
6 def pM(logB,pL):
7     return 1/(1+10**(logB-4*pL)) #proportion de l'entité centrale du couple en fonction du pL
8 pL = np.linspace(0,10,300) #création d'une liste de points en pL
9 #Tracé de la proportion en M :
10 plt.plot(pL,pM(logB,pL), label='Cu2+')
11 #Tracé de la proportion en MLn :
12 plt.plot(pL,1-pM(logB,pL), label='$[\mathrm{Cu}(\mathrm{NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)}$')
13 plt.grid()#Affichage de la grille
14 plt.xlabel('pL')#Titre de l'axe des abscisses
15 plt.ylabel('proportion')#Titre de l'axe des ordonnées
16 plt.legend()#Affichage de la légende
17 plt.show()#Affichage de la courbe
```

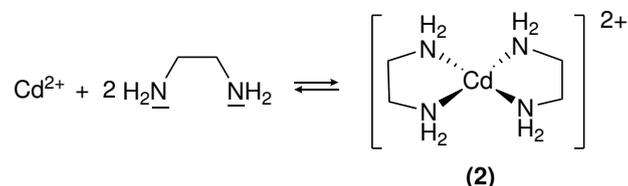
## II.4 Effet chélate

On a vu plus haut que certains ligands sont polydentés. C'est-à-dire qu'ils peuvent se lier à l'entité centrale par plusieurs atomes.

Prenons l'exemple d'un ion cadmium (II) auquel peuvent se lier des ligands monodentés :



ou bidentés :



Prévoyons approximativement les valeurs des grandeurs thermodynamiques de ces deux complexes :

- L'enthalpie standard de réaction :
- .....

- .....
- .....
- L'entropie standard de réaction :

- .....
- .....
- L'enthalpie libre standard de réaction :

- .....
- .....
- La constante globale de formation du complexe :
- .....
- .....

La littérature donne les valeurs suivantes :

complexe	$\log(\beta)$	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-T\Delta_r S^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(1)	6,5	-57	20
(2)	10,5	-56	-4

#### Propriété : effet chélate

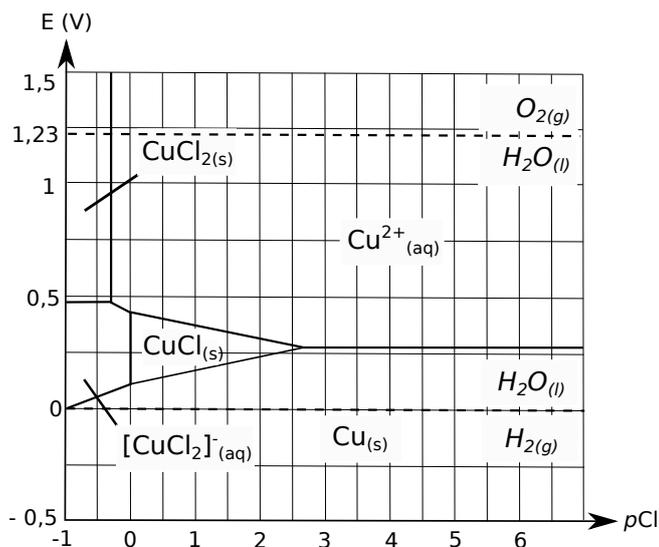
La **stabilité** d'un complexe est exaltée par l'utilisation de **ligands polydentés**.

## II.5 Diagrammes E-pL

La complexation et la précipitation modifient le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce, qui est donc plus ou moins stable selon le potentiel de la solution et la concentration en ligand. Afin d'étudier cela, il est possible de tracer les courbes potentiel-pL où L est le ligand d'un complexe ou l'un des ions présents dans un précipité.



Il est alors possible d'observer la stabilité des différentes espèces dans l'eau. Pour cela, il faut superposer le diagramme  $E$ - $p\text{Cl}$  du cuivre et celui de l'eau. Les propriétés rédox de l'eau, du dioxygène et du dihydrogène ne dépendent pas de la concentration en  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ , donc le diagramme  $E$ - $p\text{Cl}$  de l'eau présente **deux droites horizontales**.



- $E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 1,23 \text{ V}$
- $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})} = 0 \text{ V}$

D'après le diagramme, les espèces  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  sont compatibles alors que les espèces  $[\text{CuCl}_2]^-_{(\text{aq})}$  ne le sont pas. Ces dernière réagissent alors selon la réaction :

# SYNTHÈSE

## Les « savoirs »

- ☞ Définir un complexe métallique.
- ☞ Définir un ligand.
- ☞ Définir la denticité d'un ligand.
- ☞ Définir une liaison de coordination.
- ☞ Définir une donation  $\sigma$  (+ schéma).
- ☞ Expliquer le lien entre la stabilité des orbitales et la différence d'électronégativité entre l'entité centrale et l'atome lié du ligand.
- ☞ Définir une donation  $\pi$  (et schéma).
- ☞ Définir une rétrodonation  $\pi$  (et schéma).
- ☞ Écrire l'équation de formation d'un complexe.
- ☞ Définir la constante de formation globale d'un complexe.
- ☞ Définir la constante de dissociation globale d'un complexe.
- ☞ Expliquer le lien entre la constante de formation globale d'un complexe et sa stabilité.
- ☞ Définir et schématiser le diagramme de prédominance d'un couple  $M_{(aq)}/ML_{n(aq)}$ .
- ☞ Définir l'effet chélate.

## Les « savoir-faire »

- ⚡ Nature de la liaison de coordination : notions de ligand  $\sigma$ -donneur,  $\pi$ -donneur et  $\pi$ -accepteur (définition dans les trois cas, représentation schématique de l'interaction, justifications), lien entre les électronégativités et la stabilité du complexe.
- ⚡ Cas particuliers des ligands  $H_2$ , CO et alcènes : orbitales impliquées, caractéristiques du ligand, allure du diagramme d'interaction avec l'entité centrale du complexe, conséquence sur la liaison du ligand.
- ⚡ Stabilité d'un complexe en solution aqueuse : définition de la constante globale de formation par la relation de GÜLDBERG et WAAGE, lien avec la stabilité, diagramme de prédominance (représentation schématique) et diagramme de distribution (représentation schématique et point(s) particulier(s)).
- ⚡ Effet chélate : énoncé de la propriété, explication avec les grandeurs thermodynamiques.
- ⚡ Diagramme  $E$ -pL : principe de construction du diagramme, notion de dismutation, critères de stabilité d'une espèce.