LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

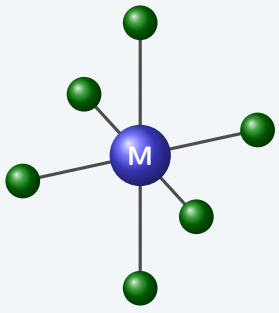
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA3

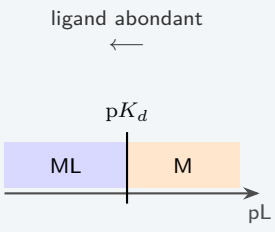
CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions de complexation

Complexes et nomenclature — Constantes de formation et de dissociation — Diagrammes de prédominance — Compétitions — Influence du pH



complexe ML_6



« *Il faut que l'expérimentateur doute, qu'il fuie les idées fixes et qu'il garde toujours sa liberté d'esprit.*

— Claude Bernard, *Introduction à l'étude de la médecine expérimentale* (1865)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Complexes successifs »

SA3 — Réactions de complexation

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Identifier un complexe, son atome central, ses ligands et son indice de coordination ; nommer un complexe simple.
- Définir les constantes de formation successives et globales et les constantes de dissociation ; passer de l'une à l'autre.
- Tracer et exploiter un diagramme de prédominance en fonction de pL, ainsi qu'un diagramme de distribution.
- Prévoir le résultat d'une compétition entre deux ligands ou entre deux cations métalliques.
- Déterminer la composition d'une solution par la méthode de la réaction prépondérante.
- Expliquer l'influence du pH sur la stabilité d'un complexe à ligand basique.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Complexes successifs » permet de faire varier la concentration en ligand libre et d'observer la répartition entre les complexes successifs, ainsi que l'effet du pH sur un ligand basique.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Les complexes . . . 3
I.1 Définitions . . . 3
I.2 Nomenclature . . . 4
II Constantes d'équilibre . . . 4
II.1 Couple donneur-accepteur de ligand . . . 4
II.2 Constantes successives et globales . . . 5
III Diagrammes de prédominance et de distribution . . . 6
III.1 Prédominance en fonction de pL . . . 6
III.2 Diagramme de distribution . . . 7
IV Prévision des réactions : compétitions . . . 8
IV.1 Compétition entre deux cations pour un même ligand . . . 8
IV.2 Compétition entre deux ligands pour un même cation . . . 9
IV.3 Méthode de la réaction prépondérante . . . 9
V Influence du pH sur la complexation . . . 10
VI Compléments : complexes colorés et spectrophotométrie . . . 11
VII Synthèse . . . 11
VIII Exercices d'approfondissement . . . 11
IX Classiques des concours . . . 13

I Les complexes

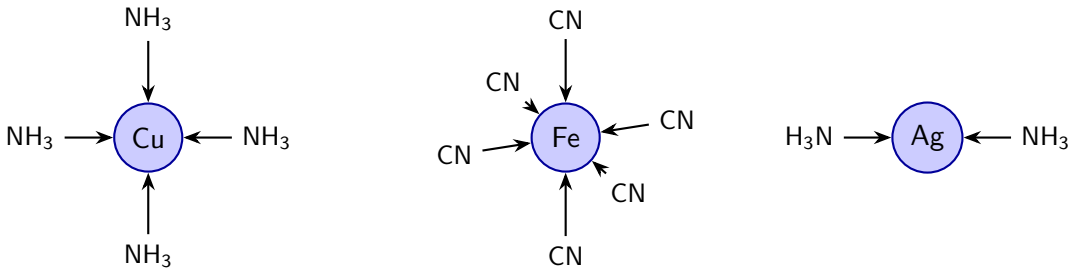
I.1 Définitions

Définition — Complexe R

Un **complexe** (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique formé :

- d'un **atome ou cation central** M, généralement métallique, **accepteur** de doublets électroniques ;
- de **ligands** L, molécules ou ions possédant au moins un doublet non liant, **donneurs** de doublets.

Le nombre de liaisons formées par l'atome central est son **indice de coordination** (2, 4 ou 6 le plus souvent). Un ligand lié par un seul atome est **monodente** ; un ligand lié par plusieurs atomes est **polydente** (ou chélatant).



$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: plan carré $[Fe(CN)_6]^{3-}$: octaèdre $[Ag(NH_3)_2]^{+}$: linéaire

Fig. 1 : Trois géométries usuelles. Chaque flèche représente un doublet mis en commun par le ligand (liaison de coordination).

Remarque

Les complexes sont souvent **colorés** : le nickel(II) donne une solution verte en milieu aqueux ($[Ni(H_2O)_6]^{2+}$), bleu-violet avec l'ammoniac ($[Ni(NH_3)_6]^{2+}$), violette avec l'éthylènediamine. Le cuivre(II) aqueux est bleu pâle, le complexe ammine bleu céleste intense. Les ions métalliques « libres » en solution sont en réalité des complexes aqua.

I.2 Nomenclature

☞ Méthode — Nommer un complexe M

Le complexe s'écrit entre crochets, sa charge globale en exposant. Son nom s'obtient en écrivant : **préfixe multiplicatif** (di, tri, tétra, penta, hexa) + **nom des ligands** (par ordre alphabétique) + **nom de l'atome central** (avec le suffixe « -ate » si le complexe est un anion) + **nombre d'oxydation** en chiffres romains.

Ligand	Nom	Exemple	Nom du complexe
NH_3	ammine	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	ion tétraamminecuivre(II)
H_2O	aqua	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	ion hexaaquafer(III)
CN^-	cyano	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	ion hexacyanoferrate(III)
SCN^-	thiocyanato	$[Fe(SCN)]^{2+}$	ion thiocyanatofer(III)
Cl^-	chloro	$[PtCl_6]^{2-}$	ion hexachloroplatinate(IV)
HO^-	hydroxo	$[Al(OH)_4]^-$	ion tétrahydroxoaluminate(III)
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	ion bis(thiosulfato)argentate(I)

Remarque

L'EDTA (ion éthylènediaminetétraacétate, noté Y^{4-}) est un ligand **hexadente** : il se lie au cation par deux atomes d'azote et quatre atomes d'oxygène et l'« enveloppe ». Il forme des complexes 1 :1 très stables (effet chélate), d'où son usage en analyse et comme antidote des intoxications au plomb.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Nomenclature ✦✧✧✧✧

Q-1) Nommer : $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Ag(CN)_2]^-$.

Q-2) Écrire la formule de l'ion diammineargent(I) et de l'ion tétrachlorocobaltate(II).

Q-3) Quel est l'indice de coordination du fer dans $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, sachant que l'ion oxalate est bidente ?

Correction

Q-1) Ion tétrahydroxozincate(II) ; ion hexaamminecobalt(III) ; ion dicyanoargentate(I).

Q-2) $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[CoCl_4]^{2-}$.

Q-3) Trois ligands liés chacun par deux atomes : indice de coordination 6 (octaèdre).

II Constantes d'équilibre

II.1 Couple donneur-accepteur de ligand

Par analogie avec les couples acide-base (donneur/accepteur de proton), on définit le couple **donneur/accepteur de ligand** ML/M :

$$\mathrm{ML} = \mathrm{M} + \mathrm{L}$$

	Acide-base	Complexation
Particule échangée	H^+	ligand L
Donneur	acide HA	complexe ML
Accepteur	base A^-	cation M
Constante	K_a, pK_a	K_d, pK_d
Variable	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pL = -\log[L]$

II.2 Constantes successives et globales

Définition — Constantes de formation et de dissociation R

- Pour la i-ième étape $ML_{i-1} + L = ML_i$, la **constante de formation successive** est $K_{fi} = \dfrac{[ML_i]\,c^\circ}{[ML_{i-1}][L]}$, et la **constante de dissociation successive** $K_{di} = 1/K_{fi}$ ($pK_{di} = \log K_{fi}$).
- Pour la formation globale $M + nL = ML_n$, la **constante de formation globale** est

$$\beta_n = \frac{[ML_n]\,c^{\circ n}}{[M][L]^n} = K_{f1}K_{f2}\cdots K_{fn}$$

Ces constantes ne dépendent que de la température.

Relations entre constantes R D

$$\log\beta_n = \sum_{i=1}^{n} pK_{di} \qquad pK_{di} = \log\beta_i - \log\beta_{i-1} \quad (\beta_0 = 1)$$

Démonstration. La formation globale est la somme des n étapes successives : les constantes se multiplient (chapitre SA1).

Complexes	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$
$[Cu(NH_3)_i]^{2+}$	4,1	7,6	10,5	12,6
$[Ag(NH_3)_i]^{+}$	3,3	7,2	—	—
$[Zn(NH_3)_i]^{2+}$	2,2	4,5	6,9	8,9
$[Ni(NH_3)_i]^{2+}$	2,6	4,8	6,4	7,5
$[Fe(SCN)_i]^{3-i}$	3,0	4,3	4,6	—
$[HgI_i]^{2-i}$	12,9	23,8	27,6	29,8

Plus $\log\beta$ est grand, plus le complexe est stable (comme un acide est d'autant plus fort que K_a est grand). Avec l'EDTA : $\log\beta = 7{,}8$ (Ba^{2+}), 8,7 (Mg^{2+}), 10,7 (Ca^{2+}), 16,3 (Zn^{2+}), 18,0 (Pb^{2+}), 25,1 (Fe^{3+}).

Pour le cuivre : $pK_{d1} = 4{,}1$, $pK_{d2} = 3{,}5$, $pK_{d3} = 2{,}9$, $pK_{d4} = 2{,}1$.

III Diagrammes de prédominance et de distribution

III.1 Prédominance en fonction de pL

Prédominance R

De l'expression de K_{di}, on tire

$$\mathrm{pL} = \mathrm{p}K_{di} + \log \frac{[\mathrm{ML}_{i-1}]}{[\mathrm{ML}_i]}$$

- si $\mathrm{pL} < \mathrm{p}K_{di}$ (ligand abondant), le complexe ML_i prédomine ;
- si $\mathrm{pL} > \mathrm{p}K_{di}$, l'espèce ML_{i-1}, plus pauvre en ligand, prédomine.

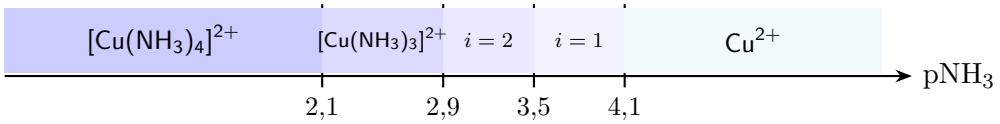


Fig. 2 : Diagramme de prédominance des complexes ammine du cuivre(II) (i : nombre de ligands). Les $\mathrm{p}K_{di}$ étant décroissants, chaque complexe possède un domaine.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Si les $\mathrm{p}K_{di}$ ne sont pas rangés par ordre décroissant, certains complexes intermédiaires n'ont pas de domaine de prédominance : ils se **dismutent**. On ne garde alors que l'équilibre global $\mathrm{M} + n\,\mathrm{L} = \mathrm{ML}_n$, de frontière $\mathrm{pL} = \frac{1}{n}\log\beta_n$. Exemple : pour Ag^+/NH_3, $\mathrm{p}K_{d1} = 3{,}3 < \mathrm{p}K_{d2} = 3{,}9$: $[Ag(NH_3)]^+$ n'a pas de domaine, la frontière unique est à $\mathrm{pNH_3} = 3{,}6$.

III.2 Diagramme de distribution

Fractions des complexes successifs D

Pour un cation de concentration totale c, la conservation du métal donne $c = [\mathrm{M}]\sum_{j=0}^{n}\beta_j\,\ell^j$ avec $\ell = [\mathrm{L}]/c^\circ = 10^{-\mathrm{pL}}$, d'où la fraction de ML_i :

$$\alpha_i = \frac{\beta_i\,\ell^i}{\sum_{j=0}^{n}\beta_j\,\ell^j}$$

Les fractions ne dépendent que de pL, et pas de c.

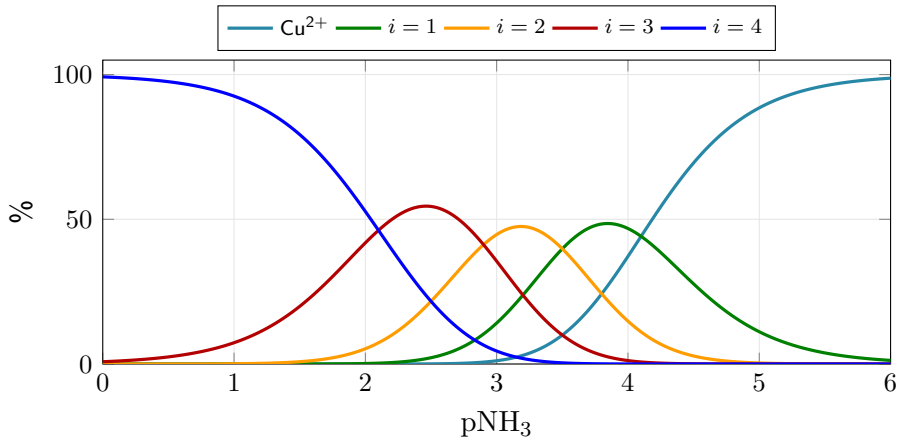


Fig. 3 : Distribution des complexes $[\mathrm{Cu(NH_3)}_i]^{2+}$ en fonction de $\mathrm{pNH_3}$. Les intermédiaires ne dépassent pas 50 à 60 % : leurs domaines sont étroits car les $\mathrm{p}K_{di}$ sont proches.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Complexes du zinc avec l'ammoniac ✦✦✧✧✧

Les constantes de formation globales des complexes $[\mathrm{Zn(NH_3)}_i]^{2+}$ sont données dans le tableau du paragraphe II.

Q-1) Calculer les $\mathrm{p}K_{di}$. Peut-on tracer un diagramme de prédominance comportant les cinq espèces ? Que retient-on en pratique ?

Q-2) On dissout $0{,}010\,\mathrm{mol}$ de $\mathrm{Zn^{2+}}$ dans $1\,\mathrm{L}$ d'ammoniac à $1{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (on néglige le caractère basique de $\mathrm{NH_3}$). Quelle est l'espèce majoritaire ? Calculer $[\mathrm{Zn^{2+}}]$.

Correction

Q-1) $\mathrm{p}K_{d1} = 2{,}2$, $\mathrm{p}K_{d2} = 2{,}3$, $\mathrm{p}K_{d3} = 2{,}4$, $\mathrm{p}K_{d4} = 2{,}0$: ils ne sont pas décroissants, les complexes intermédiaires n'ont pas de domaine. On retient $\mathrm{Zn^{2+} + 4\,NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}}$, de frontière $\mathrm{pNH_3} = 8{,}9/4 = 2{,}2$.

Q-2) $\mathrm{pNH_3} \approx 0 < 2{,}2$: $[\mathrm{Zn(NH_3)_4}]^{2+}$ est majoritaire et $[\mathrm{NH_3}] = 1 - 4\times 0{,}01 = 0{,}96\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Alors $[\mathrm{Zn^{2+}}] = \dfrac{0{,}010}{\beta_4 \times 0{,}96^4} = 1{,}5\times 10^{-11}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

EXERCICE 3 **Ions cuivre(II) dans un excès d'ammoniac** ✦✦✧✧✧

On introduit des ions Cu^{2+} à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans une solution d'ammoniac à $1{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-1) Quelle est l'espèce prédominante ? Calculer la concentration d'ammoniac libre.

Q-2) Calculer la concentration des ions Cu^{2+} libres, puis la proportion de $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ par rapport au complexe majoritaire.

Correction

Q-1) $\text{p}NH_3 \approx 0 < \text{p}K_{d4} = 2{,}1$: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ prédomine ; sa formation est quasi totale et $[NH_3] = 0{,}96\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-2) $[Cu^{2+}] = \dfrac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{\beta_4[NH_3]^4} = 3{,}0\times10^{-15}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\dfrac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = \dfrac{\beta_3}{\beta_4[NH_3]} = 8{,}3\times10^{-3}$: moins de 1 %.

IV Prévision des réactions : compétitions

IV.1 Compétition entre deux cations pour un même ligand

Échange de cation R

La réaction $M_1L + M_2 = M_1 + M_2L$ a pour constante

$$K^\circ = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{\text{p}K_{d2}-\text{p}K_{d1}}$$

Elle est favorisée si le complexe formé est le plus stable ($\text{p}K_{d2} > \text{p}K_{d1}$). On utilise, comme en acido-basicité, une échelle des $\text{p}K_d$ et la règle du gamma.

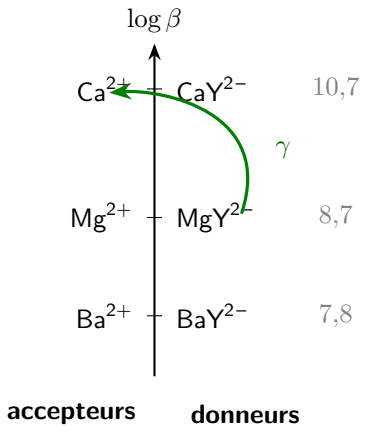


Fig. 4 : Échelle des constantes de formation des complexes de l'EDTA : MgY^{2-} réagit avec Ca^{2+} pour former le complexe plus stable CaY^{2-} ($K^\circ = 10^2$).

IV.2 Compétition entre deux ligands pour un même cation

☞ Méthode — Prévoir quel complexe se forme M

On compare les constantes de formation : le complexe le plus stable se forme en priorité. Pour le justifier, on suppose formé le complexe le moins stable et l'on étudie sa réaction avec l'autre ligand. Exemple : Ca^{2+} avec l'EDTA ($\log\beta = 10{,}7$) et l'ion diphosphate $P_2O_7^{4-}$ ($\log\beta = 5{,}0$) :

$$[CaP_2O_7]^{2-} + Y^{4-} = CaY^{2-} + P_2O_7^{4-} \qquad K^\circ = 10^{10{,}7-5{,}0} = 10^{5{,}7}$$

la réaction est quantitative : c'est CaY^{2-} qui se forme.

Expérience. Fe^{3+} forme avec SCN^- un complexe rouge sang ($pK_d = 3{,}0$) et avec F^- un complexe incolore ($pK_d = 5{,}5$). L'ajout de fluorure de sodium à une solution rouge de $[Fe(SCN)]^{2+}$ la décolore : $[Fe(SCN)]^{2+} + F^- = [FeF]^{2+} + SCN^-$, $K^\circ = 10^{2{,}5}$.

IV.3 Méthode de la réaction prépondérante

☞ Méthode — Complexe parfait ou imparfait M

On dissout un complexe ML_n à la concentration C. La RP est sa dissociation $ML_n = M + nL$, de constante $K_d = 1/\beta_n$. Avec $[M] = x$ et $[L] = nx$: $\dfrac{x\,(nx)^n}{C-x} = K_d$.

- Si $x \ll C$, le complexe est dit **parfait** : $[Ag(NH_3)_2]^+$ à $1\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\log\beta_2 = 7{,}2$) donne $4x^3 \approx K_dC$, $x = 5{,}4\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 5 % de dissociation.
- Sinon, il est **imparfait** : $FeSCN^{2+}$ à $1\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\log\beta = 2{,}1$) est dissocié à 58 % ; un excès de ligand est nécessaire pour le former quantitativement.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Échange de cation ✦✧✧✧✧

On mélange $0{,}010\,\text{mol}$ de CaY^{2-} et $0{,}010\,\text{mol}$ de Mg^{2+} dans $1\,\text{L}$. Écrire la réaction envisageable, calculer sa constante et déterminer l'état final.

Correction

$CaY^{2-} + Mg^{2+} = MgY^{2-} + Ca^{2+}$, $K^\circ = 10^{8{,}7-10{,}7} = 10^{-2}$. $\dfrac{x^2}{(0{,}010-x)^2} = 10^{-2}$ donne $\dfrac{x}{0{,}010-x} = 0{,}1$, soit $x = 9{,}1\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la réaction est peu avancée, CaY^{2-} reste majoritaire.

EXERCICE 5 Former quantitativement un complexe imparfait ✦✦✧✧✧

On dissout $FeSCN^{2+}$ à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\log\beta = 2{,}1$).

Q-1) Calculer le taux de dissociation.

Q-2) Quelle concentration d'ions thiocyanate libres faut-il imposer pour que 99 % du fer(III) soit complexé ?

Correction

Q-1) $\dfrac{x^2}{C-x} = 10^{-2{,}1}$: $x^2 + 7{,}9\times10^{-3}\,x - 7{,}9\times10^{-5} = 0$, d'où $x = 5{,}8\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 58 % de dissociation.

Q-2) $\dfrac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \beta[SCN^-] = 99 : [SCN^-] = 0{,}79\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un très large excès.

V Influence du pH sur la complexation

Ligand basique R

De nombreux ligands sont des bases (NH_3, CN^-, Y^{4-}, $C_2O_4^{2-}$) : en milieu acide, ils sont protonés et ne complexent plus. **Un complexe à ligand basique est détruit par ajout d'acide.**

Exemple. Le complexe bleu céleste $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ est détruit par l'acide :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_3O^+ = Cu^{2+} + 4\,NH_4^+ + 4\,H_2O \qquad K^\circ = \frac{1}{\beta_4\,K_a^4} = 10^{-12{,}6+4\times 9{,}2} = 10^{24{,}2}$$

la réaction est totale : la solution reprend la teinte bleu pâle de Cu^{2+}.

Remarque

La complexation exalte l'acidité. L'acide cyanhydrique HCN ($pK_a = 9{,}2$) est très peu dissocié dans l'eau. En présence d'ions Ag^+, qui captent sa base conjuguée ($\log\beta_2([Ag(CN)_2]^-) = 20{,}5$) :

$$2\,HCN + Ag^+ + 2\,H_2O = [Ag(CN)_2]^- + 2\,H_3O^+ \qquad K^\circ = \beta_2 K_a^2 = 10^{20{,}5-18{,}4} = 10^{2{,}1}$$

la réaction devient nettement favorisée : la complexation de la base déplace l'équilibre acido-basique.

Remarque

Titrage complexométrique. L'EDTA est un tétraacide H_4Y (pK_a : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3). Le dosage de Ca^{2+} et Mg^{2+} (dureté de l'eau) se fait en milieu tamponné à $pH \approx 10$: l'EDTA y est sous forme peu protonée, et les hydroxydes ne précipitent pas encore. L'indicateur, le noir ériochrome T, forme avec Mg^{2+} un complexe rouge moins stable que MgY^{2-} : à l'équivalence, l'EDTA le déplace et la solution vire au bleu.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 Stabilité d'un complexe en milieu acide ✦✧✧✧✧

Montrer que $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($\log\beta_2 = 7{,}2$) est détruit par l'acide nitrique. Calculer la constante de la réaction.

Correction

$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\,H_3O^+ = Ag^+ + 2\,NH_4^+ + 2\,H_2O$, $K^\circ = \dfrac{1}{\beta_2 K_a^2} = 10^{-7{,}2+18{,}4} = 10^{11{,}2}$: réaction totale, le complexe est détruit.

VI Compléments : complexes colorés et spectrophotométrie

Loi de Beer-Lambert R

Une solution diluée d'une espèce absorbante, traversée sur une longueur ℓ par une lumière monochromatique, a une absorbance

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda)\, \ell\, c$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire (en $\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$). L'absorbance est additive. On travaille au maximum d'absorption, où la sensibilité est la meilleure.

☞ Méthode — Méthode des variations continues (Job) M

On prépare des mélanges de M et de L de concentration totale constante en faisant varier $x = \frac{c_L}{c_M + c_L}$. Si seul le complexe ML_n absorbe, l'absorbance est maximale pour les proportions stœchiométriques : $x_{\max} = \frac{n}{n+1}$ ($0{,}5$ pour ML, $0{,}67$ pour ML_2, $0{,}75$ pour ML_3).

Ordres de grandeur

- L'hémoglobine transporte le dioxygène grâce à un complexe du fer(II) (l'hème). Le monoxyde de carbone forme avec le même site un complexe environ 200 fois plus stable : il déplace O_2 (intoxication), d'où le traitement par oxygénothérapie hyperbare.
- La chlorophylle est un complexe du magnésium ; la vitamine B_{12} un complexe du cobalt.

VII Synthèse

★ À retenir

- Complexe ML_n : cation central (accepteur de doublets) + ligands (donneurs) ; nomenclature ; indice de coordination.
- $\beta_n = \frac{[ML_n]c^{\circ n}}{[M][L]^n}$; $K_{di} = 1/K_{fi}$; $\log \beta_n = \sum \mathrm{p}K_{di}$.
- Prédominance : $\mathrm{pL} = \mathrm{p}K_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$; le complexe prédomine si $\mathrm{pL} < \mathrm{p}K_{di}$.
- Compétitions : $K^\circ = 10^{\Delta \mathrm{p}K_d}$; le complexe le plus stable se forme.
- Un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 7 Thiocyanatofer(III) et spectrophotométrie

★★★☆☆

On mélange $10\,\text{mL}$ de Fe^{3+} à $1{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10\,\text{mL}$ de SCN^- à $1{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (constante de dissociation : $\text{p}K_d=3{,}0$). Seul le complexe absorbe à $470\,\text{nm}$ ($\varepsilon=4{,}5\times10^3\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, cuve de $1\,\text{cm}$).

Q-1) Déterminer la concentration du complexe à l'équilibre et l'absorbance de la solution.

Q-2) Pour doser Fe^{3+}, on ajoute un large excès de thiocyanate ($[SCN^-]\approx0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Quelle fraction du fer est alors complexée ? Justifier la méthode.

Correction

Q-1) Après mélange, $c=5{,}0\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour chaque réactif ; $\dfrac{x}{(c-x)^2}=10^3$ donne $10^3x^2-2x+2{,}5\times10^{-4}=0$, d'où $x=1{,}34\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (27 % seulement) et $A=\varepsilon\ell x=0{,}60$.

Q-2) $\dfrac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}]}=\beta[SCN^-]=100$: 99 % du fer est complexé ; l'absorbance devient proportionnelle à la concentration totale en fer, ce qui permet un étalonnage.

EXERCICE 8 Compétition entre deux ligands

★★☆☆☆

On ajoute de l'EDTA à une solution bleu céleste de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($\log\beta_4=12{,}6$) ; $\log\beta(CuY^{2-})=18{,}8$.

Q-1) Écrire la réaction et calculer sa constante. Conclure.

Q-2) Retrouver le résultat sur une échelle de stabilité, en raisonnant sur la particule échangée Cu^{2+}.

Correction

Q-1) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}+Y^{4-}=CuY^{2-}+4\,NH_3$, $K^\circ=\dfrac{\beta(CuY^{2-})}{\beta_4}=10^{6{,}2}$: réaction quantitative, la teinte s'éclaircit.

Q-2) Ici, Cu^{2+} est la particule échangée : le meilleur donneur de Cu^{2+} (le complexe le moins stable, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$) réagit avec le meilleur accepteur (Y^{4-}) : la règle du gamma est vérifiée.

EXERCICE 9 Méthode de Job

★★★☆☆

On mesure l'absorbance de mélanges de Ni^{2+} et d'éthylènediamine (en) de concentration totale $0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$x=c_{en}/c_{tot}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
A	0,08	0,16	0,25	0,33	0,41	0,50	0,58	0,50	0,25

Q-1) Tracer $A(x)$ et en déduire la formule du complexe absorbant.

Q-2) L'éthylènediamine est bidente : quel est l'indice de coordination du nickel ? Quelle géométrie peut-on proposer ?

Correction

Q-1) Les points s'alignent sur deux droites, $A\approx0{,}83\,x$ et $A\approx2{,}5\,(1-x)$, qui se coupent en $x=0{,}75=\frac{n}{n+1}$: $n=3$, complexe $[Ni(en)_3]^{2+}$.

Q-2) Trois ligands bidentes : indice de coordination 6, géométrie octaédrique.

EXERCICE 10 Complexation contre précipitation

★★★☆☆

On donne $\log\beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 7{,}2$, $pK_s(AgCl) = 9{,}75$, $pK_s(AgI) = 16{,}1$ (chapitre SA4).

Q-1) Calculer la constante de $[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- = AgI(s) + 2\,NH_3$. Même question avec Cl^-.

Q-2) Calculer la solubilité de AgCl et de AgI dans l'ammoniac à $1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En déduire une méthode de séparation des ions Cl^- et I^-.

Correction

Q-1) $K^\circ = \dfrac{1}{\beta_2 K_s}$: $10^{16{,}1-7{,}2} = 10^{8{,}9}$ pour AgI, $10^{9{,}75-7{,}2} = 10^{2{,}55}$ pour AgCl.

Q-2) $AgX(s) + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + X^-$ a pour constante $\beta_2 K_s = \dfrac{s^2}{[NH_3]^2}$: $s = 5{,}3\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour AgCl et $3{,}5\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour AgI. On précipite les deux halogénures par Ag^+, puis on traite par l'ammoniaque : AgCl se dissout, AgI reste solide.

IX Classiques des concours

EXERCICE 11 Dureté d'une eau minérale

★★★★☆

On dose $V_0 = 50{,}0\,\text{mL}$ d'eau minérale, tamponnée à $\text{pH} = 10$, par l'EDTA (Na_2H_2Y) à $c = 1{,}00\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de noir ériochrome T. Le virage du rouge au bleu se produit pour $V_e = 12{,}4\,\text{mL}$. Données : H_4Y : $pK_a = 2{,}0\,;\ 2{,}7\,;\ 6{,}2\,;\ 10{,}3$; $\log\beta(CaY^{2-}) = 10{,}7$; $\log\beta(MgY^{2-}) = 8{,}7$.

Q-1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA. Sous quelle forme est-il majoritaire à $\text{pH} = 10$? Écrire les réactions de dosage.

Q-2) Calculer la constante de la réaction de dosage de Ca^{2+} par HY^{3-}, puis sa constante « apparente » à pH fixé. Est-elle quantitative ?

Q-3) Pourquoi travaille-t-on à $\text{pH} = 10$ et non à $\text{pH} = 5$?

Q-4) Calculer $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$, puis la dureté en degrés français ($1°f$ correspond à $1\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Correction

Q-1) H_4Y | 2,0 | H_3Y^- | 2,7 | H_2Y^{2-} | 6,2 | HY^{3-} | 10,3 | Y^{4-} : à $\text{pH} = 10$, HY^{3-} est majoritaire. Réactions : $Ca^{2+} + HY^{3-} \longrightarrow CaY^{2-} + H^+$ et de même pour Mg^{2+}, le tampon captant les protons libérés.

Q-2) $K^\circ = \beta K_{a4} = 10^{10{,}7-10{,}3} = 10^{0{,}4}$. À pH fixé, $\dfrac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][HY^{3-}]} = \dfrac{K^\circ}{h} = 10^{10{,}4}$: quantitative.

Q-3) À $\text{pH} = 5$, l'EDTA est sous forme H_2Y^{2-} : la constante apparente vaut $\beta\dfrac{K_{a3}K_{a4}}{h^2} = 10^{4{,}2}$ pour le calcium et $10^{2{,}2}$ pour le magnésium : dosage non quantitatif.

Q-4) $c_{\text{tot}} = \dfrac{cV_e}{V_0} = 2{,}48\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit une dureté de $24{,}8°$f (eau dure).

EXERCICE 12 Teneur en plomb d'une essence

★★★☆☆

Pour doser le plomb d'une essence, on traite $50\,\text{mL}$ d'essence par l'acide chlorhydrique concentré, qui détruit le plomb tétraéthyle et forme des chlorocomplexes du plomb(II) solubles dans la phase aqueuse. Après séparation et évaporation de cette phase, le résidu est dissous dans $100\,\text{mL}$ d'eau : c'est la solution S_1. On titre $25{,}0\,\text{mL}$ de S_1, additionnés de $20\,\text{mL}$ de tampon éthanoïque ($\text{pH} = 4{,}75$) et d'orangé de xylénol, par l'EDTA à $C_2 = 1{,}00\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'indicateur vire du violet au jaune pour $V_2 = 7{,}00\,\text{mL}$. Données : H_4Y : $\text{p}K_a = 2{,}0\,;\ 2{,}7\,;\ 6{,}2\,;\ 10{,}3\,;\ \log\beta(PbY^{2-}) = 18{,}0\,;\ \text{p}K_s(Pb(OH)_2) = 15{,}3\,;\ M(Pb) = 207\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q-1) Sous quelle forme l'EDTA est-il majoritaire dans le tampon ? Écrire la réaction de titrage et calculer sa constante apparente à $\text{pH} = 4{,}75$.

Q-2) Calculer la concentration en Pb^{2+} de S_1. Vérifier que l'hydroxyde de plomb ne précipite pas.

Q-3) En déduire la teneur massique en plomb de l'essence. La limite légale étant de $0{,}15\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, l'essence est-elle conforme ?

Correction

Q-1) $2{,}7 < 4{,}75 < 6{,}2$: H_2Y^{2-} majoritaire. $Pb^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow PbY^{2-} + 2\,H^+$, de constante $\beta K_{a3}K_{a4} = 10^{18{,}0-16{,}5} = 10^{1{,}5}$; à pH fixé, la constante apparente vaut $10^{1{,}5}/h^2 = 10^{11}$: titrage quantitatif.

Q-2) $C_1 = \dfrac{C_2V_2}{25{,}0\,\text{mL}} = 2{,}8\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Précipitation de l'hydroxyde si $[HO^-] > \sqrt{K_s/C_1} = 1{,}3\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} > 8{,}1$: à $\text{pH} = 4{,}75$, pas de précipité (c'est aussi le rôle du tampon).

Q-3) S_1 contient $2{,}8\times10^{-5}$ mol de plomb, provenant de $50\,\text{mL}$ d'essence : $5{,}6\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $0{,}12\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1} < 0{,}15\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: l'essence est conforme.

EXERCICE 13 La liqueur de Schweitzer (problème)

★★★★☆

Données à $25\,^\circ\text{C}$: $\text{p}K_s(Cu(OH)_2) = 19{,}7$; complexes $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$: $\log\beta_i = 4{,}1\,;\ 7{,}6\,;\ 10{,}5\,;\ 12{,}6$; $\text{p}K_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$.

Q-1) On ajoute progressivement de la soude à une solution d'ions Cu^{2+} à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de cuivre(II).

Q-2) On ajoute goutte à goutte de l'ammoniac concentré à une solution de Cu^{2+} : un précipité bleu pâle apparaît, puis se dissout en une solution bleu céleste. Interpréter.

Q-3) Écrire la dissolution de $Cu(OH)_2(s)$ par l'ammoniac avec formation de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ et calculer sa constante K.

Q-4) $Cu(OH)_2$ est mis en excès dans de l'ammoniac à $1{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Montrer que $\omega = [HO^-]/c^\circ$ vérifie $\omega = \frac{2K}{\omega^2} + \frac{K_b}{\omega}$ (avec $[NH_3] \approx 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La résolution numérique donne $\omega = 6{,}4\times10^{-3}$. En déduire la solubilité.

Q-5) On utilise un tampon NH_3 ($1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + NH_4^+ ($1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Calculer la solubilité de $Cu(OH)_2$ à pH maintenu et conclure sur le rôle des sels d'ammonium.

Q-6) Cette solution (liqueur de Schweitzer) dissout la cellulose. Pourquoi les fibres se reforment-elles lorsque l'on verse la solution dans un bain acide ?

Correction

Q-1) $\omega = \sqrt{K_s/C} = 10^{-8{,}85}$: $\text{pH} = 5{,}15$.

Q-2) L'ammoniac, base, apporte des ions HO^- : $Cu(OH)_2$ précipite. En excès, il complexe le cuivre(II) et dissout le précipité.

Q-3) $Cu(OH)_2(s) + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,HO^-$, $K = K_s\beta_4 = 10^{-7,1}$.

Q-4) $s = [[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = K/\omega^2$; électroneutralité : $\omega = 2s + [NH_4^+]$ avec $[NH_4^+] = K_b/\omega$ ($K_b = 10^{-4,8}$). On obtient $s = 1{,}9 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: dissolution modeste.

Q-5) $\text{pH} = \text{p}K_a = 9{,}2$, $\omega = 10^{-4,8}$: $s = K/\omega^2 = 10^{2,5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la dissolution est totale. Les ions ammonium consomment les ions HO^- libérés.

Q-6) L'acide protone NH_3 et détruit le complexe : le cuivre(II) ne retient plus la cellulose, qui précipite sous forme de fibres (procédé « cupro »).