LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

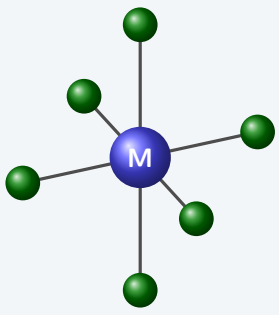
FICHE RÉSUMÉ

SA3

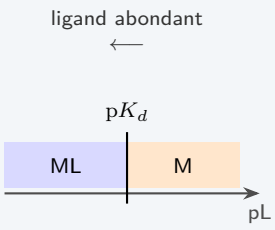
CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

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 — Fiche résumé

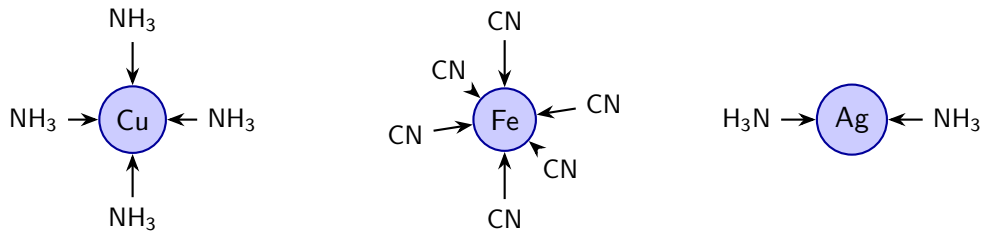
L'essentiel en trois phrases

Un complexe ML_n associe un cation central, accepteur de doublets, à des ligands donneurs de doublets. La complexation se traite **exactement comme l'acido-basicité**, la particule échangée étant le ligand L : constantes K_d, β_n, variable $\mathrm{pL} = -\log[\mathrm{L}]$, diagrammes de prédominance, règle du gamma et réaction prépondérante. Le complexe le plus stable se forme aux dépens des autres, et un complexe à ligand basique est détruit en milieu acide.

I Les complexes

Définition — Complexe, ligand, indice de coordination R

- Un **complexe** (composé de coordination) est formé d'un **atome ou cation central** M, généralement métallique, **accepteur** de doublets, lié à des **ligands** L (molécules ou ions possédant un doublet non liant, **donneurs**).
- **Indice de coordination** : nombre de liaisons formées par l'atome central (2, 4 ou 6 le plus souvent).
- Ligand **monodente** (NH_3, H_2O, Cl^-, CN^-, SCN^-) ou **polydente** (éthylènediamine et oxalate bidentes, **EDTA** Y^{4-} hexadente) ; les **chélates** (ligands polydentes) sont très stables.



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

Chaque flèche représente un doublet apporté par le ligand (liaison de coordination).

☞ Méthode — Nommer un complexe M

Formule entre crochets, charge globale en exposant. Nom : **préfixe multiplicatif** (di, tri, tétra, penta, hexa) + **ligands** (ordre alphabétique) + **atome central** (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)

II Constantes d'équilibre

★ À retenir

Couple **donneur/accepteur de ligand** ML/M : ML = M + L. Analogie avec l'acido-basicité :

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

Constantes successives et globales R D

Étape i : $ML_{i-1} + L = ML_i$, constante de formation $K_{fi} = \dfrac{[ML_i]\,c^\circ}{[ML_{i-1}][L]}$, de dissociation $K_{di} = 1/K_{fi}$, $pK_{di} = \log K_{fi}$. Formation globale $M + nL = ML_n$:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]\,c^{\circ n}}{[M][L]^n} = K_{f1}K_{f2}\cdots K_{fn} \qquad \log\beta_n = \sum_{i=1}^{n} pK_{di} \qquad pK_{di} = \log\beta_i - \log\beta_{i-1}$$

(somme des étapes successives, $\beta_0 = 1$). Plus $\log\beta$ est grand, plus le complexe est stable.

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
$[Fe(SCN)_i]^{3-i}$	3,0	4,3	4,6	—

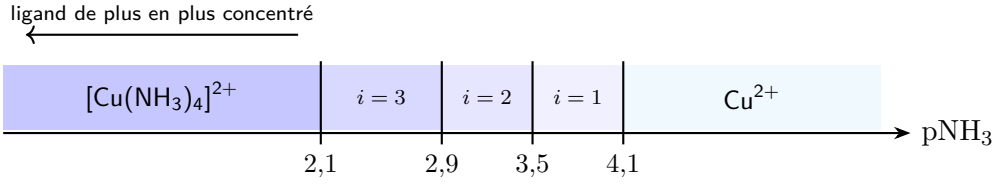
Complexes de l'EDTA Y^{4-} (un seul ligand par cation), $\log\beta$: Ba^{2+} 7,8 ; Mg^{2+} 8,7 ; Ca^{2+} 10,7 ; Zn^{2+} 16,3 ; Pb^{2+} 18,0 ; Fe^{3+} 25,1.

III Diagrammes de prédominance et de distribution

Prédominance en fonction de pL R

$$pL = pK_{di} + \log\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

Si $pL < pK_{di}$ (ligand abondant), le complexe ML_i prédomine ; si $pL > pK_{di}$, c'est ML_{i-1}, plus pauvre en ligand. Les **complexes sont à gauche**, le cation libre à droite (comme l'acide en acido-basicité).



Complexes ammine du cuivre(II) (i : nombre de ligands) : les $\mathrm{p}K_{di}$ (4,1 ; 3,5 ; 2,9 ; 2,1) décroissent, chaque complexe a un domaine.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Si les $\mathrm{p}K_{di}$ ne décroissent pas quand i augmente, les complexes intermédiaires n'ont pas de domaine (ils se **dismutent**) : on ne garde que $\mathrm{M} + n\,\mathrm{L} = \mathrm{ML}_n$, de frontière $\mathrm{pL} = \frac{1}{n}\log\beta_n$. Ex. : $\mathrm{Ag^+/NH_3}$, $\mathrm{p}K_{d1} = 3{,}3 < \mathrm{p}K_{d2} = 3{,}9$: frontière unique $\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag^+}$ à $\mathrm{pNH_3} = 3{,}6$; de même pour $\mathrm{Zn^{2+}/NH_3}$ ($\mathrm{pNH_3} = 8{,}9/4 = 2{,}2$).

Diagramme de distribution D

Conservation du métal : $c = [\mathrm{M}]\sum_{j=0}^{n}\beta_j\,\ell^j$ avec $\ell = [\mathrm{L}]/c^\circ = 10^{-\mathrm{pL}}$, d'où

$$\alpha_i = \frac{[\mathrm{ML}_i]}{c} = \frac{\beta_i\,\ell^i}{\sum_{j=0}^{n}\beta_j\,\ell^j}$$

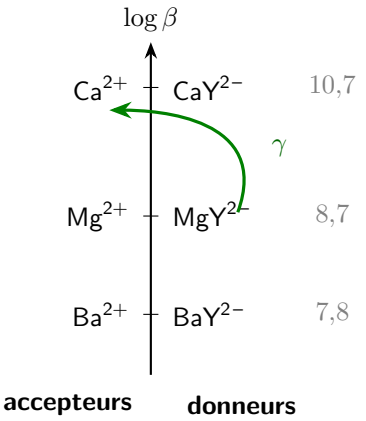
Les fractions ne dépendent que de pL (pas de c) ; deux courbes successives se croisent en $\mathrm{pL} = \mathrm{p}K_{di}$.

IV Prévision des réactions : compétitions

Compétition entre deux cations R

$$\mathrm{M_1L} + \mathrm{M_2} = \mathrm{M_1} + \mathrm{M_2L} \qquad K^\circ = 10^{\,\mathrm{p}K_{d2} - \mathrm{p}K_{d1}}$$

Le complexe **le plus stable** se forme. Échelle des $\mathrm{p}K_d$ (ou $\log\beta$) et règle du gamma, comme en acido-basicité : le donneur situé **en dessous** réagit avec l'accepteur situé au-dessus.



$\mathrm{MgY^{2-}} + \mathrm{Ca^{2+}} \longrightarrow \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{CaY^{2-}}$, $K^\circ = 10^2$.

☞ Méthode — Compétition entre deux ligands pour un même cation M

On suppose formé le complexe le moins stable et l'on étudie sa réaction avec l'autre ligand. Ex. : $\mathrm{Fe^{3+}}$ donne avec $\mathrm{SCN^-}$ un complexe rouge sang ($\mathrm{p}K_d = 3{,}0$), avec $\mathrm{F^-}$ un complexe incolore ($\mathrm{p}K_d = 5{,}5$) : $\mathrm{[Fe(SCN)]^{2+} + F^- = [FeF]^{2+} + SCN^-}$, $K^\circ = 10^{5{,}5-3{,}0} = 10^{2{,}5}$: la solution se décolore. De même $\mathrm{[CaP_2O_7]^{2-} + Y^{4-} = CaY^{2-} + P_2O_7^{4-}}$, $K^\circ = 10^{10{,}7-5{,}0}$.

☞ Méthode — Complexe parfait ou imparfait (méthode de la RP) M

ML_n seul à la concentration C : RP $\mathrm{ML}_n = \mathrm{M} + n\,\mathrm{L}$, $K_d = 1/\beta_n$, avec $[\mathrm{M}] = x$, $[\mathrm{L}] = nx$: $\dfrac{x\,(nx)^n}{C - x} = K_d$.

- $x \ll C$: complexe **parfait** ; $\mathrm{[Ag(NH_3)_2]^+}$ à $10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: $4x^3 \approx K_dC$, $x = 5{,}4\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (5 % de dissociation).
- Sinon complexe **imparfait** : $\mathrm{[Fe(SCN)]^{2+}}$ à $10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ ($\log\beta_1 = 3{,}0$) est dissocié à 27 % ; un large **excès de ligand** est nécessaire pour le former quantitativement.

V Influence du pH et applications

Ligand basique R

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

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

Inversement, la complexation de la base **exalte l'acidité** : $2\,HCN + Ag^+ + 2\,H_2O = [Ag(CN)_2]^- + 2\,H_3O^+$, $K^\circ = \beta_2 K_a^2 = 10^{2,1}$.

Remarque

Dureté de l'eau. L'EDTA (tétraacide H_4Y, pK_a : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3) titre Ca^{2+} et Mg^{2+} en milieu tamponné à $pH \approx 10$ (Y^{4-} disponible, hydroxydes non encore précipités). 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.

Complexes colorés : spectrophotométrie R

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda)\,\ell\,c \quad \text{(loi de Beer-Lambert, additive)}$$

On travaille au maximum d'absorption. **Méthode de Job** M : mélanges de M et L à concentration totale constante, fraction $x = \frac{c_L}{c_M + c_L}$ variable ; si seul ML_n absorbe, A est maximale pour $x_{\max} = \frac{n}{n+1}$ (0,5 pour ML ; 0,67 pour ML_2).

Ordres de grandeur

- $\log \beta$ va de 2–3 (complexes imparfaits, $FeSCN^{2+}$) à plus de 20 ($[Ag(CN)_2]^-$: 20,5 ; FeY^- : 25,1).
- Couleurs : Cu^{2+} aqueux bleu pâle, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bleu céleste intense ; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ vert ; $[Fe(SCN)]^{2+}$ rouge sang.
- Hémoglobine : complexe du fer(II) ; CO s'y fixe environ 200 fois plus fortement que O_2. Chlorophylle : complexe du magnésium.

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Démarche type M

Écrire les équilibres de formation → calculer les pK_{di} et vérifier leur ordre → tracer le diagramme en pL → placer pL imposé par l'excès de ligand (souvent $[L] \approx c_L - n\,c_M$) pour identifier l'espèce majoritaire → calculer les espèces minoritaires par les β_i. Pour une compétition : écrire la réaction entre les espèces majoritaires incompatibles, K° par combinaison de constantes.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le diagramme est gradué en pL : le complexe est du côté des **petits** pL (fortes concentrations de ligand).

- Ne pas confondre K_{fi} (successive) et β_i (globale) : $\mathrm{p}K_{di} = \log\beta_i - \log\beta_{i-1}$, pas $\log\beta_i$.
- Penser à vérifier l'ordre des $\mathrm{p}K_{di}$ avant de tracer un diagramme à $n+1$ domaines.
- Un ligand basique peut être consommé par l'acide : tenir compte du pH.
- Un précipité n'est pas un complexe : le complexe est une espèce dissoute.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je décris et je nomme un complexe (ligands, indice de coordination, n.o.).
- ☐ Je relie K_{fi}, K_{di}, β_n et je calcule les $\mathrm{p}K_{di}$.
- ☐ Je trace un diagramme de prédominance en pL, y compris lorsqu'un intermédiaire n'a pas de domaine.
- ☐ Je prévois une compétition entre cations ou entre ligands et je calcule sa constante.
- ☐ Je distingue complexe parfait et imparfait par la méthode de la RP.
- ☐ J'explique l'influence du pH sur un complexe à ligand basique.