

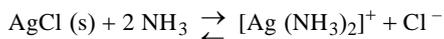
Que reste-t-il de nos complexes ?

par Marcel GENEVIÈVE, M. GREZIT, M. MONNEREAU
 Lycée de Saint Girons - 09200 Saint Girons
 et Nicolas MONACO
 Lycée de Nogaro - 32110 Nogaro

L'option «Chimie et Lumière» en classe de première S donne un nouvel éclairage à des réactions chimiques souvent utilisées dans l'enseignement secondaire.

1. COMPÉTITION ENTRE COMPLEXATION ET PRÉCIPITATION : DISSOLUTION D'UN PRÉCIPITÉ PAR FORMATION DE COMPLEXE (K_d , K_s)

I - Soit un précipité de chlorure d'argent ; ajouter de l'ammoniac en excès, le précipité se dissout par formation du complexe diammine argent (I) :



La constante de cet équilibre est :

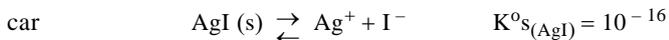
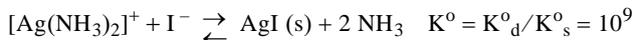
$$K^o = K^o_s / K^o_d = 10^{-3}$$

$$\text{avec : } K^o_s = \frac{(\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl}_s)} = 10^{-10} \quad \text{et} \quad K^o_d = \frac{(\text{Ag}^+) (\text{NH}_3)^2}{(\text{Ag (NH}_3)_2)^+} = 10^{-7}$$

Par simplification, nous assimilerons les activités (X) et les concentrations [X] qui sont représentées par un même nombre pour les espèces dissoutes.

$$(X) \cong [X] / C^o \quad \text{avec} \quad C^o = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pour le solide (AgCl}_s) = 1.$$

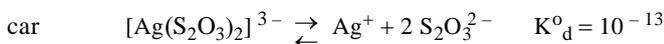
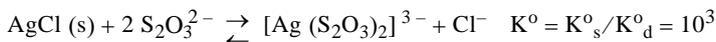
Inversement, à partir d'un complexe, on peut faire apparaître un précipité : ajouter une solution d'iode de potassium à la solution précédente ; on observe la précipitation de l'iode d'argent :



Le précipité d'iode d'argent ne peut pas se dissoudre, même dans un excès d'ammoniaque. D'une façon plus générale :

- si K^0_{d} est faible : le complexe est stable, il est plus facile de détruire le précipité,
- si K^0_{s} est faible : il est facile d'obtenir le précipité.

2 - Faire un précipité de chlorure d'argent, ajouter du thiosulfate de sodium : le chlorure d'argent se dissout :

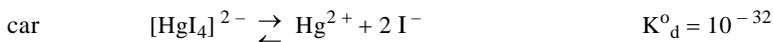
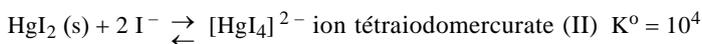


contre expérience : complexer les ions argent Ag^+ par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, puis additionner des ions chlorure Cl^- : pas de précipité (application à la photographie).

3 - A une solution de chlorure de mercure (II) ajouter une solution d'iode de potassium goutte à goutte. Il y a formation d'un précipité rouge d'iode de mercure (II) :



Avec un excès d'iode de potassium le précipité se dissout (on obtient le réactif de Nessler) :



D'une façon générale la formation de complexe en solution constitue la meilleure technique utilisée par les chimistes pour la mise en solution d'un précipité.

2. COMPÉTITION ENTRE COMPLEXATION ET ACIDITÉ (K_d , K_a)

I - A une solution de chlorure de fer (III) ajouter une solution de thiocyanate de potassium (figure 1).

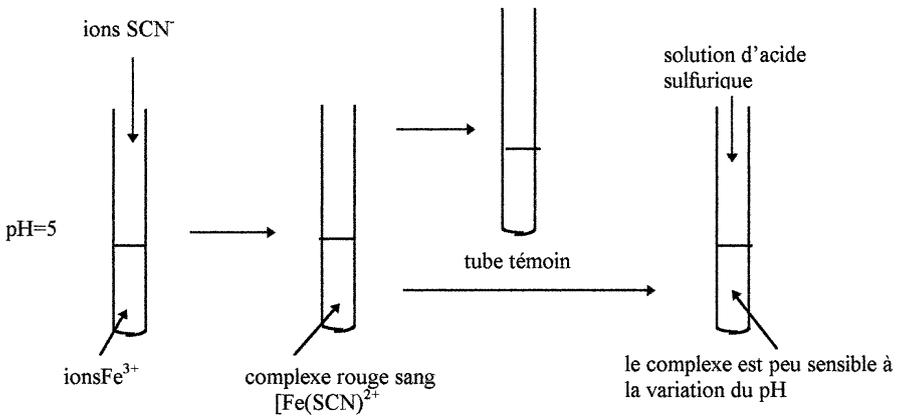
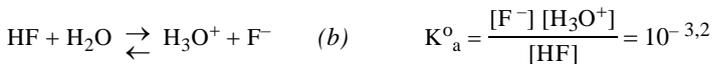
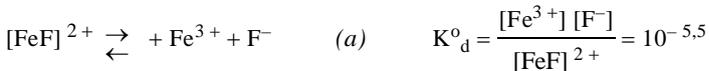
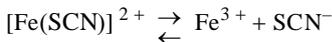


Figure 1

A une solution de complexe thiocyanatofer (III) on ajoute une solution de fluorure de sodium : la solution se décolore (figure 2) :



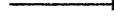
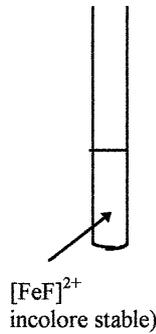
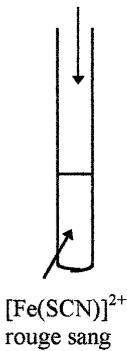
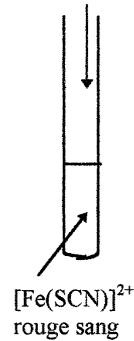
ions F⁻ (fluorure de sodium)ions H₃O⁺ (solution d'acide sulfurique)

Figure 2 : le complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ est plus stable que le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

A la solution de complexe fluorofer (III) $[\text{FeF}]^{2+}$ on ajoute un acide, l'équilibre (b) est déplacé vers la gauche, les ions fluorure disparaissent et par conséquent l'équilibre (a) se déplace vers la droite : des ions complexes se dissocient, des ions Fe^{3+} apparaissent et le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ se reforme.

Équilibre global :

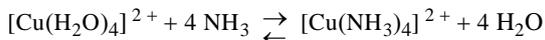


Le complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ sera détruit en milieu acide. En modifiant le pH de la solution on agit sur la dissociation apparente du complexe.

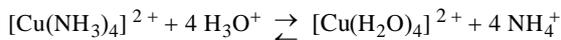
Remarques :

- HF est dangereux (gants et solutions diluées),
- HSCN est un acide fort et donc l'ion SCN^- est une base infiniment faible, un ion indifférent ; il ne peut donc pas réagir avec les ions hydronium.

2 - A une solution de sulfate de cuivre, ajouter une solution d'ammoniac : il y a formation de l'ion tétramminecuivre (II) de couleur bleu céleste :



Ajouter un peu d'acide nitrique dilué, la couleur bleu céleste disparaît et on obtient un bleu plus léger :



Le complexe aminé ne peut exister qu'en milieu basique ; de plus il est remplacé par le complexe hydraté. On peut mettre en évidence le même type de réaction avec les complexes de l'ion hydroxyde (Zincate ou Aluminate).

Par simplification d'écriture Cu^{2+} désignera à partir de maintenant le complexe hydraté.

3 - Le Noir Eriochrome T (N.E.T.) : indicateur pour l'ion Magnésium Mg^{2+} . Le N.E.T. est bleu en milieu basique ($\text{pH} \cong 10$) et il est rose en milieu acide ($\text{pH} \cong 4$) (figure 3).

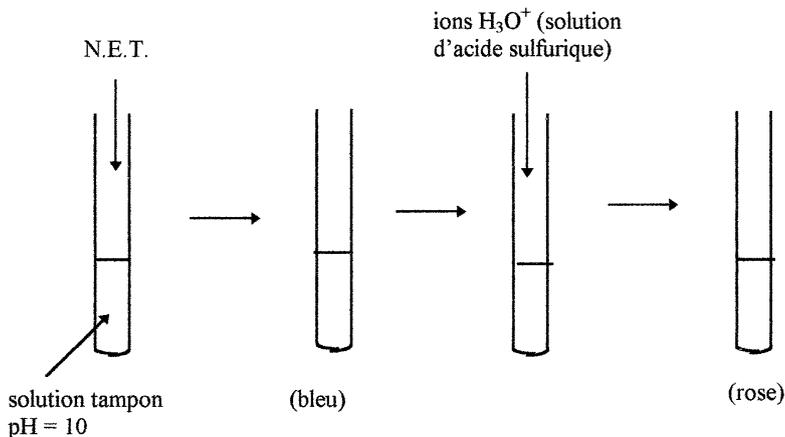
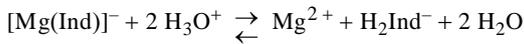
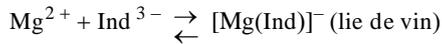
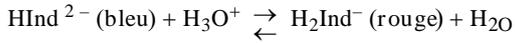


Figure 3

A une solution de chlorure de magnésium additionnée de N.E.T. (pH \cong 10) on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique : la solution passe de la couleur lie de vin au rose :



Le complexe $[\text{Mg}(\text{Ind})]^-$ est détruit en milieu acide.

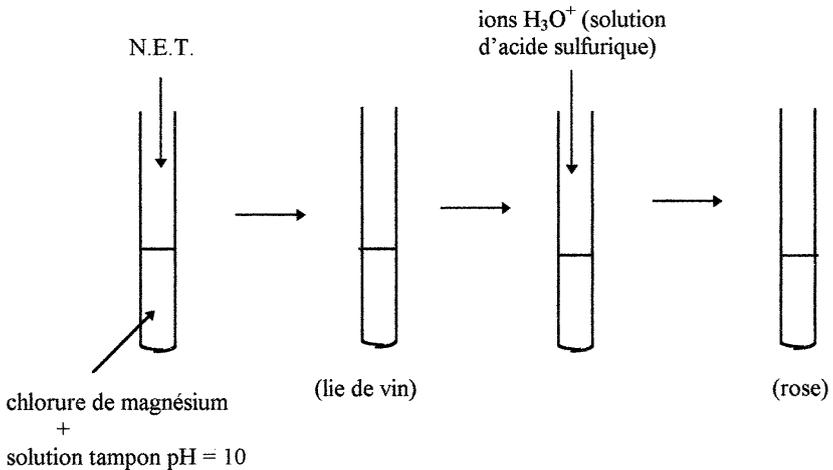


Figure 4

3. COMPÉTITION ENTRE COMPLEXATION ET OXYDORÉDUCTION

I - Pile : réaliser une pile Daniell. Mettre de l'ammoniaque dans le compartiment contenant les ions cuivriques Cu^{2+} . La f.é.m. de la pile diminue (figure 5).

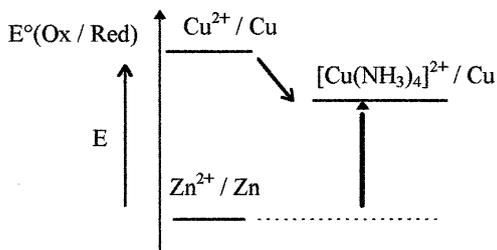


Figure 5

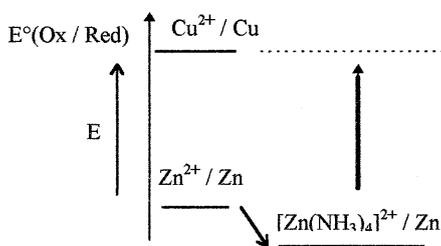


Figure 6

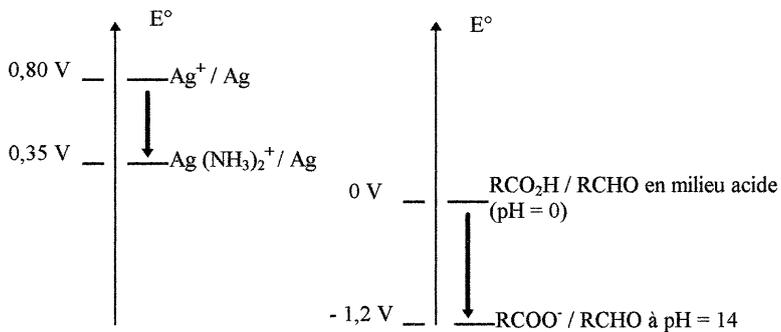
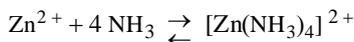
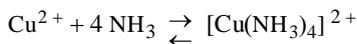


Figure 7

Mettre de l'ammoniac dans le compartiment contenant les ions zinc Zn^{2+} .

La f.é.m. de la pile augmente :



Les ions cuivriques Cu^{2+} et les ions zinc Zn^{2+} sont moins oxydants en présence d'ammoniac (la formation d'un complexe affaiblit le potentiel d'oxydoréduction du nouveau couple).

2 - A une solution de chlorure de fer (III) ajouter une solution diluée d'iodure de potassium, il y a apparition immédiate de la coloration de l'ion triiodure I_3^- .

Recommencer l'expérience en ajoutant aux solutions de chlorure de fer et d'iodure de potassium une solution de fluorure de potassium et mélanger ensuite les deux. Il n'y a plus apparition de l'ion triiodure I_3^- car il y a formation du complexe fluorofer III :



$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0([FeF]^{2+}/Fe^{2+}) = 0,41 \text{ V}$$

et

$$E^0(I_3^-/I^-) = 0,54 \text{ V}$$

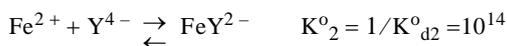
3 - Cas où l'oxydant et le réducteur sont tous les deux complexés.

A une solution de nitrate d'argent ajouter quelques gouttes de sulfate de fer II ; aucune réaction n'est apparente :

$$E^0(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$$

Reprendre les deux solutions et ajouter dans chacune d'elles l'E.D.T.A. et les mélanger. De l'argent se forme.

Y^{4-} symbolisera l'E.D.T.A. :



Le nouveau couple oxydo réducteur $Fe(III)Y^{-}/Fe(II)Y^{2-}$ a un potentiel standard de 0,11 V, la complexation des ions fer a rendu le couple plus réducteur.

La loi de Nernst permet de prévoir l'effet de la complexation sur la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'un couple.

En effet pour une réaction du type :



$$E = E^0_{(\text{Ox}/\text{Red})} - \frac{0,06m}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{(\text{Ox})^a}{(\text{Red})^b}$$

Pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} cette relation devient :

$$E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

et en présence d'E.D.T.A. :

$$E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 0,06 \log \frac{K^0_{d1} [FeY^{-}]}{K^0_{d2} [FeY^{2-}]}$$

$$E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - 0,06 (\text{p}K^0_{d1} - \text{p}K^0_{d2}) + 0,06 \log \frac{[FeY^{-}]}{[FeY^{2-}]}$$

Le potentiel standard du couple FeY^{-}/FeY^{2-} est donc :

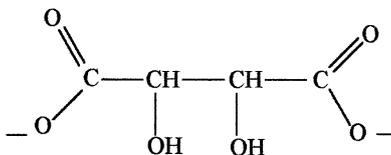
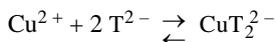
$$E^0(FeY^{-}/FeY^{2-}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 0,06 (\text{p}K^0_{d1} - \text{p}K^0_{d2}) \cong 0,11 \text{ V}$$

4. APPLICATIONS : RÉACTIFS SOUVENT UTILISÉS DANS L'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE

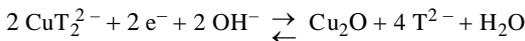
4.1. Identification de la fonction aldéhyde

a - Liqueur de Fehling

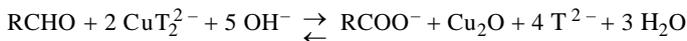
Solution de sulfate de cuivre (II) en présence d'ions tartrate T^{2-} en milieu basique :



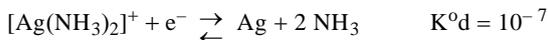
En présence d'aldéhyde, à chaud, il se forme un précipité rouge brique de Cu_2O :



Bilan :



b - Réactif de Tollens

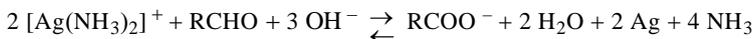


$$E = E^0_{(Ag^+/Ag)} - 0,06 \text{ pK}_d + 0,61g \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[NH_3]^2}$$

$$\begin{aligned} E^0([Ag(NH_3)_2]^+/Ag) &= E^0(Ag^+/Ag) - 0,06 \text{ pK}_d \\ &= 0,80 - 0,06 \times 7 = 0,35 \text{ V} \end{aligned}$$

La complexation des ions argent Ag^+ abaisse le potentiel, toutefois le potentiel standard du couple acide carboxylique / aldéhyde varie de 0 à -1,2 V.

Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ permet la solubilisation des ions argent Ag^+ en milieu basique (ammoniaque) et une meilleure qualité du dépôt métallique, dans le cas contraire on aurait de l'argent pulvérulent :



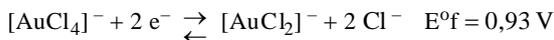
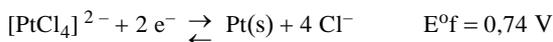
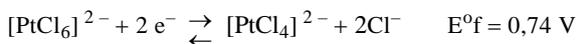
4.2. Eau régale

Ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide nitrique concentrés ne peuvent réagir sur l'or ou sur le platine :

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,20 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,42 \text{ V}$$

Mais l'eau régale mélange d'acide chlorhydrique et nitrique le peut, car son action est favorisée par la formation de complexes à partir d'ions chlorure :



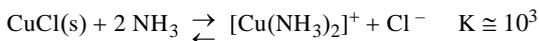
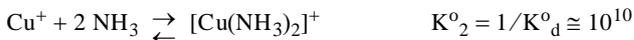
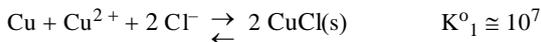
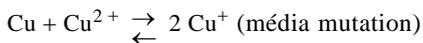
4.3. Réactif de Nessler

Voir partie 1.

4.4. Stabilisation des ions cuivre (I) Cu^+ par les ions chlorure Cl^-

Dans un erlenmeyer placer de la tournure de cuivre, recouvrir d'acide chlorhydrique concentré et ajouter ensuite un peu d'acide nitrique concentré. Chauffer modérément sans faire bouillir, la solution prend une teinte brunâtre. Laisser refroidir et verser ensuite avec

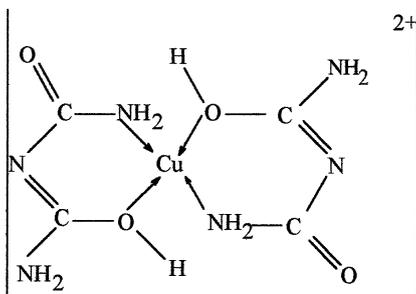
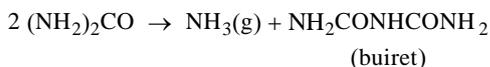
précaution dans l'eau froide. Le chlorure de cuivre(I) précipite ; ajouter la quantité minimum d'ammoniaque pour dissoudre le précipité :



Ce réactif permet la caractérisation des alcynes vrais et du monoxyde de carbone.

4.5. Le biuret

Chauffer un peu d'urée dans un tube à essais, il y a dégagement d'ammoniac et formation de biuret. Ajouter un peu de sulfate de cuivre(II) et de la soude. Il se forme une teinte violette (réaction du biuret qui caractérise la présence d'une molécule ayant au moins deux liaisons peptidiques.



Avec les ions Cu^{2+} il forme un complexe qui est violet :

Les constantes d'équilibre et la loi de Nernst ne sont pas au programme de la classe de première S, mais en utilisant nos complexes,

en se limitant strictement au domaine qualitatif nous pouvons donner un caractère moins mystérieux et donc moins complexant à de nombreux réactifs utilisés dans l'enseignement secondaire

FORMULE DU N.E.T.

