

Expériences illustrant les réactions de complexation; applications.

Chap 1) Expériences qualitatives d'utilisations de complexes

Expérience 1) Compétition avec la précipitation, compétition entre ligands.

Avec une solution de fer III (Nitrate de fer III de préférence), prenez 1 tube à essais et versez-y un volume V de solution de Fer III. Ajouter des quantités égales V de soude, d'ions thiocyanate et d'ions fluorure à la même concentration que les ions Fer III dans un ordre montrant la stabilité croissante des complexes ou du précipité.

Tables :

L'ion fluorure donne avec l'ion Fe^{3+} 4 complexes successifs d'indice de coordination 1,2,3 et 4.

Les constantes globales de formation β_i sont telles que: $\log \beta_1 = 5,5$ $\log \beta_2 = 10,7$ $\log \beta_3 = 13,7$ $\log \beta_4 = 16,1$

Dans l'eau, les ions fer(III) existent sous la forme d'ions complexes $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

Les ions Fe^{3+} (symbolisés par M dans la suite du texte) forment avec les ions thiocyanate (notés L) des complexes successifs : $[ML]^{2+}$, $[ML_2]^+$, $[ML_3]$, $[ML_4]^-$, $[ML_5]^{2-}$ et $[ML_6]^{3-}$ pour lesquels on a :

$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
2,18	3,60	5,00	6,30	6,23	6,14

Variantes:

Vous pouvez également dissoudre un précipité de chlorure, bromure ou iodure d'argent par une même quantité d'ammoniaque.

$K_s AgCl: 10^{-10}$ $AgBr: 7,7 \cdot 10^{-13}$ $AgI: 10^{-16}$ (rem: AgF est très soluble dans l'eau...1,82kg/L !!!)

K_f 1 du complexe ammine argent: 3,4

K_f 2 du complexe diammine argent : $1,4 \cdot 10^7$

Expliquez, la possible dissolution de $AgCl$ et de $AgBr$ dans un excès d'ammoniaque et pas celle de AgI ??

Données: voir feuille 2

Expérience 2) Influence du ligand sur la couleur (champ cristallin)

En préambule de l'expérience 1 du chap 2) :

Les ions cuivre forment dans l'eau un complexe hexa-aquacuvre II noté $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Ce complexe, relativement stable, peut échanger des ligands avec d'autres selon la compétition imposée par les stabilités des complexes potentiellement possibles .

Ainsi, en ajoutant $NaCl$ solide dans un peu de sulfate de cuivre initialement bleu, la solution vire au vert, à cause de la formation du complexe $[Cu(Cl)_4]^{2-}$

Rem: il y a des complexes successifs avec 1,2, 3 puis 4 ions chlorure... $pK_d1 = 0.1$; $pK_d2 = -0.7$; $pK_d3 ?$; $pK_d4 ?$

Même chose pour la même expérience mais en ajoutant qqs gouttes d'acide sulfurique concentré. (complexe vert)

Constantes de stabilité des complexes métalliques avec l'ammoniac.

Ion	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
Ag ⁺	3,4	7,4				
Au ⁺		27				
Au ³⁺				30		
Ca ²⁺	-0,2	-0,8	-1,6	-2,7		
Cd ²⁺	2,6	4,7	6,0	6,9	6,6	4,9
Co ²⁺	2,1	3,6	4,6	5,3	5,4	4,8
Co ³⁺	7,3	14,0	20,1	25,7	30,8	35,2
Cu ⁺	5,9	10,8				
Cu ²⁺	4,1	7,6	10,5	12,6		
Fe ²⁺	1,4	2,2		3,7		
Hg ²⁺	8,8	17,5	18,5	19,4		
Mg ²⁺	0,23	0,08	-0,36	-1,1		
Mn ²⁺	0,8	1,3				
Ni ²⁺	2,8	5,0	6,6	7,8	8,5	8,5
Tl ⁺	-0,9					
Tl ³⁺				17		
Zn ²⁺	2,3	4,6	7,0	9,1		

Expérience 3) Influence du ligand et de la géométrie sur la couleur .

Déposer sur papier filtre quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure de Cobalt II.

La solution est rose, couleur par transmission du complexe hexaaquacobalt II $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ (octaédrique).

Chauffer le papier filtre sur plaque chauffante, l'eau s'évapore et le complexe tétrachlorocobalt II $[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]$ se forme (tétraédrique) de couleur bleue.

$$\log \beta_{\text{CoCl}_4^{2-}} -4.26$$

Expérience 4) Suivi d'une réaction

On va utiliser la couleur de deux complexes et d'un solide:

L'hexacyanoferrate III de potassium de couleur jaune. $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$

Le complexe formé par les deux ions métalliques simultanés: Fe^{3+} et Fe^{2+} avec les ions cyanure : $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$

Gel d'Agar-agar:

La base est faite en ajoutant 6g d'Agar-agar en poudre à 200mL de chlorure de sodium à environ 3%. Porter à ébullition 10 min tout en agitant

Réactifs: Ajouter au gel (selon la concentration voulue) qqs mL d'hexacyanoferrate de potassium et qqs mL de phénolphthaléine.

Placer une large goutte sur une plaque de fer décapée: observer au bout d'une heure.



Placer un clou dans un boîte de pétri et versez le gel-réactif pour recouvrir le clou.

Même expérience mais ensuite en plaçant une lame de Zinc et un clou dans la boîte et en court-circuitant les deux métaux: le fer n'est plus oxydé, le coloration bleue n'apparaît pas ou alors très faiblement.

Un précipité d'hexacyanoferrate de Zinc II est visible.

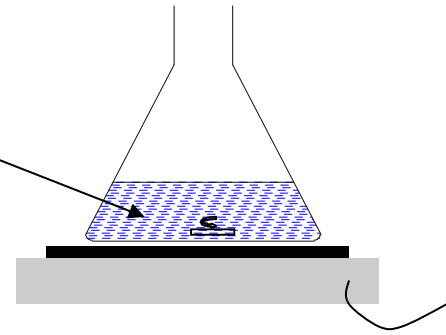
Expérience 5) Stabilisation du cuivre au degré d'oxydation +I

Solution de sulfate de cuivre à 0,01 ou 0,1M.

La solution est saturée en sel.

Il y a inversion de la position des couples électrochimiques sur l'axe des potentiels et amphotérisation des ions complexe $[\text{Cu}(\text{Cl}_3)]^{2-}$

Sulfate de cuivre + copeaux de cuivre + NaCl solide.



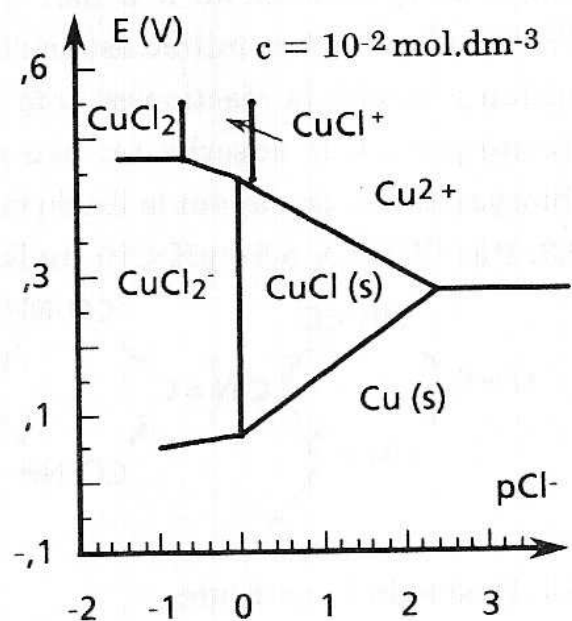
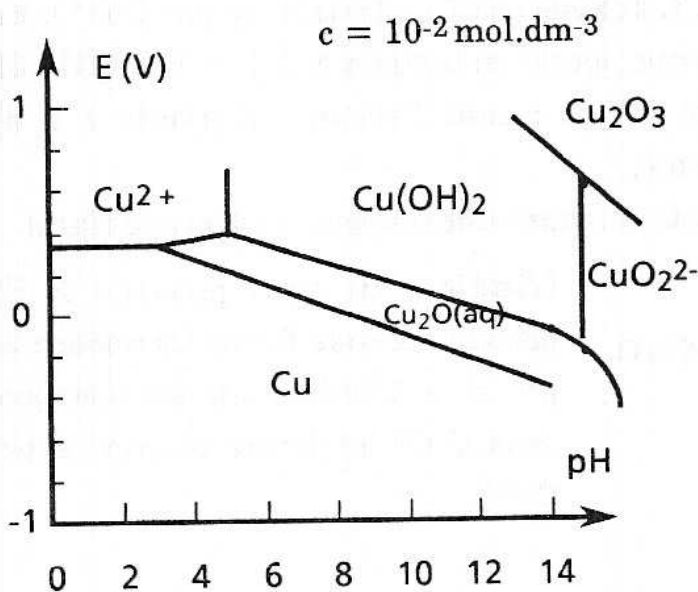
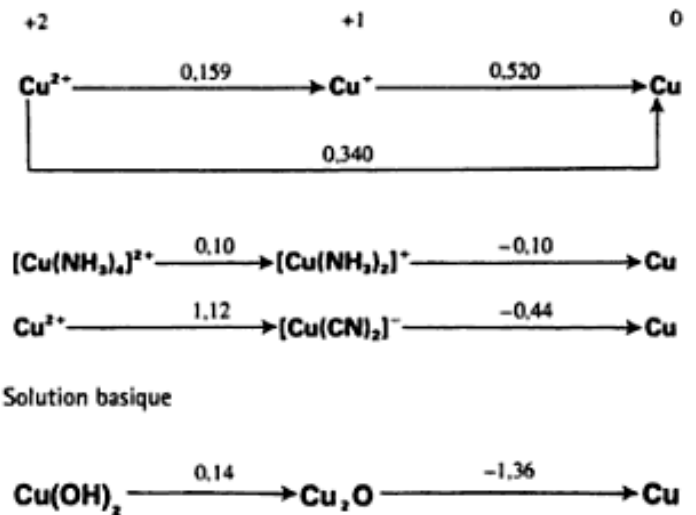
Porter à ébullition douce pendant une demi-heure.

Puis, caractériser l'ion Cu^+ en prélevant à la pipette plastique quelques gouttes de la solution que vous versez dans la soude:

$\text{Cu}(\text{OH})$ précipite (jaune) (se déshydrate souvent en Cu_2O rouge brique par chauffage)

On peut également, à condition d'en avoir suffisamment, montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable en milieu acide en acidifiant lentement le bécher qui contient $\text{Cu}(\text{OH})$: la solution redevient bleue.

Données (Bréal Tome 2)



Chap 2)

Expériences quantitatives d'utilisations de complexes

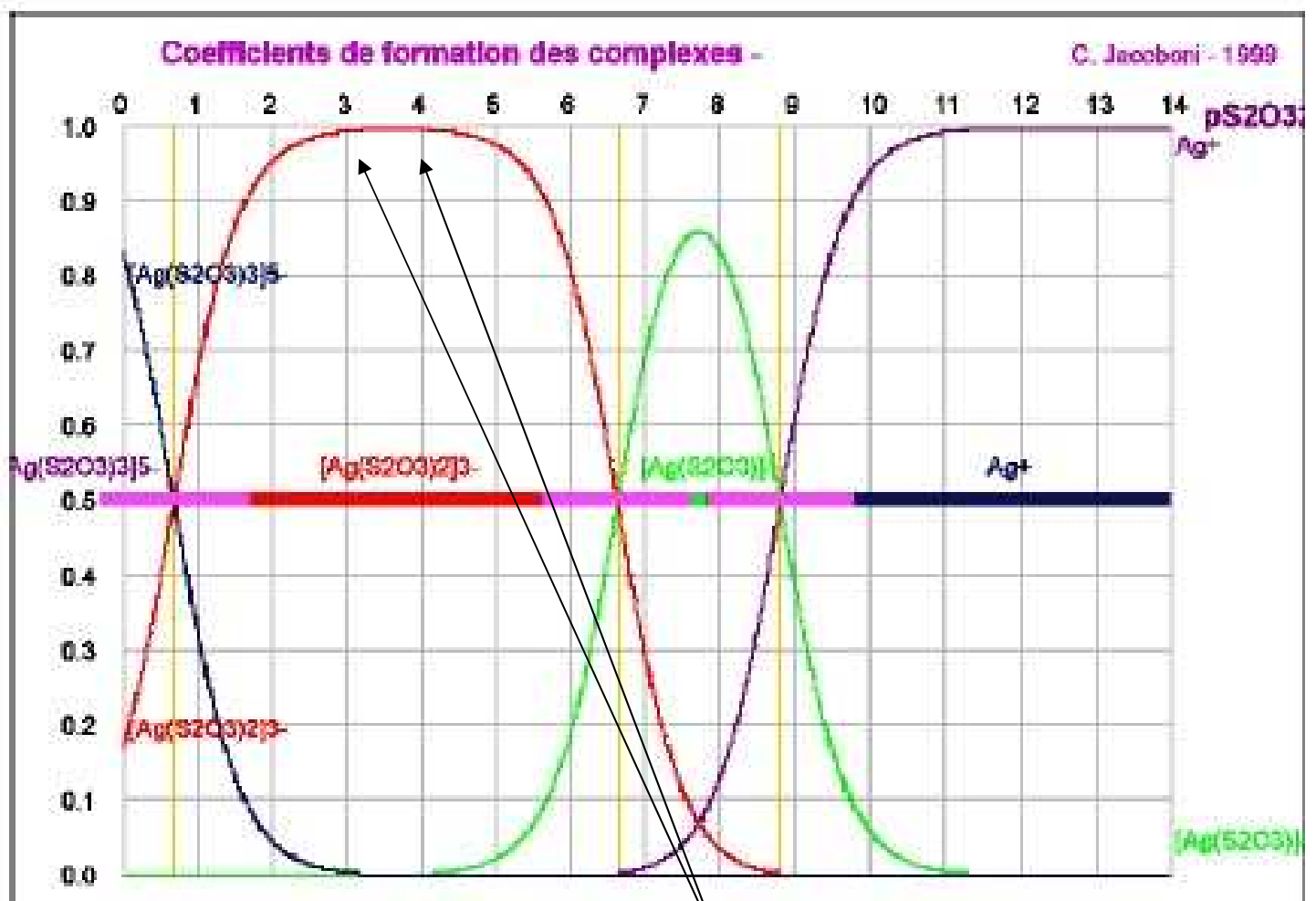
Expérience 6) Mesure d'une constante de dissociation d'un complexe.

Le complexe que nous allons étudier est le Dithiosulfatoargent +I pour plusieurs raisons:

- 1- il est stable dans la durée de l'expérience
- 2- la réaction de formation est très quantitative
- 3- le ligand n'est pas volatile (contrairement à l'ammoniaque)
- 4- Les électrodes d'argent sont courantes au laboratoire

Petit souci: l'ajout d'ions thiosulfate dans une solution d'ions argent entraîne leurs dis mutations. Il faudra donc réaliser l'ajout dan l'autre sens (argent dans thiosulfate) avant d'éviter cela.

$$K_f [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 3,2 \cdot 10^{13}$$



En se plaçant dans ces conditions, le complexe souhaité est majoritaire et quasi seul. Les autres espèces à base d'ions argent sont négligeables!

Deux méthodes possibles:

Simple: Dans un bécher, placer une électrode d'argent, une électrode de référence, et le mélange suivant réalisé par l'ajout dans l'ordre, de:

25mL de thiosulfate de sodium à $2,0 \cdot 10^{-2}$ M ce qui représente $5 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions.

Puis, en agitant modérément, verser à la burette goutte à goutte du nitrate d'argent à $1,0 \cdot 10^{-2}$ M.

Les conditions précédemment repérées sont optimales pour $V = 20$ mL ($4 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions)

Réaction prépondérante: $\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ Kf recherché

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

On mesure la différence de potentiel du couple (Ag^+/Ag) ($E^\circ = 0.8\text{V}$) par rapport au sulfate mercurieux ($E^\circ = 0.658\text{V}$)

Retrouver que: $\Delta E = -0.658 + 0.8 - 0.06 \log(K_f) + 0.06 \log([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]) - 0.12 \log([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{libre}})$.

Attention : Les résultats dépendent beaucoup de la valeur de $RT \ln 10 / F$ habituellement arrondie à 0.06. C'est pourquoi la température doit être mesurée avec précision !

Pour précisez ce propos, le du potentiel attendu de Ag^+/Ag donne dans ces conditions:

- 0,188 V avec 0,058
- 0,178 V avec 0,059

Cela nous donne une variation du pKd de 13,5 à 13,7 ! En ajoutant à cela une erreur sur la précision de la mesure de la d.d.p., on peut atteindre une différence de 0,3 unité sur le pKd.

Ne soyez donc pas trop exigeant sur la précision de votre résultat, même s'il faut évidemment s'approcher le plus possible de la valeur tabulée, en toute honnêteté scientifique.

Exploitation plus complète et plus précise:

Le montage est le même. On fait 5 mesures et on calcule la moyenne....

Exemple de résultats obtenus, les valeurs sont en mol ou mol.L⁻¹

Volume Total	V burette (Ag ⁺ versé)	n Ag ⁺ introduit	n S ₂ O ₃ ²⁻	[Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻]	[S ₂ O ₃ ²⁻ libres]	ΔE lue	E Ag ⁺ /Ag
43mL	18 mL	1,8 10 ⁻⁴	5. 10 ⁻⁴	4,19 10 ⁻³	3,26 10 ⁻³	- 0.501V	0.157V
44mL	19 mL	1,9 10 ⁻⁴	„	4,32 10 ⁻³	2,73 10 ⁻³	- 0.491V	0.166V
45mL	20 mL	2 10 ⁻⁴	„	4,44 10 ⁻³	2,22 10 ⁻³	- 0.480V	0.178V
46mL	21 mL	2,1 10 ⁻⁴	„	4,57 10 ⁻³	1,74 10 ⁻³	- 0.467V	0.191V
47mL	22 mL	2,2 10 ⁻⁴	„	4,68 10 ⁻³	1,28 10 ⁻³	- 0.451V	0.207V

Avec 0.059 pour la valeur de $RT \ln 10 / F$, on obtient $\text{pKf} = -13,5 \pm 0.1$

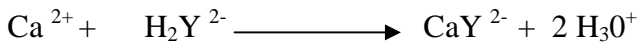
Expérience 7) Dosage des ions Calcium et magnésium par l'EDTA.

L'EDTA est très utilisé en dosage complexométrique. Il forme, avec la pluparts des ions, des complexes extrêmement stable du fait de sa géométrie. C'est un ligand hexadentate.

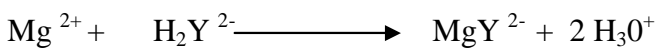
Le tableau ci-contre vous donne les valeurs des constantes de formations de quelques complexes avec l'EDTA (1 seul ligand à chaque fois!!)

L'expérience se fait en dosant, par l'EDTA (sel dissodique, noté H_2Y^{2-}), une solution contenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (par exemple de l'eau minérale).

Les réactions sont:

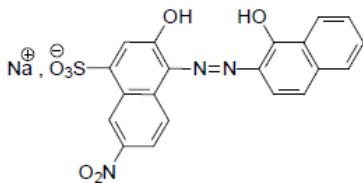


puis

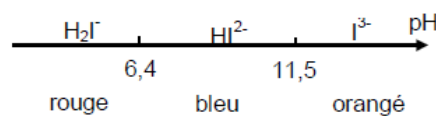


L'indicateur de fin de dosage sera le Noir Eriochrome T

- ✓ Le Noir Eriochrome T[®] (noté NaH_2I) est lui aussi un indicateur complexe de concentration pour les ions divalents et en particulier pour les ions calcium et magnésium.



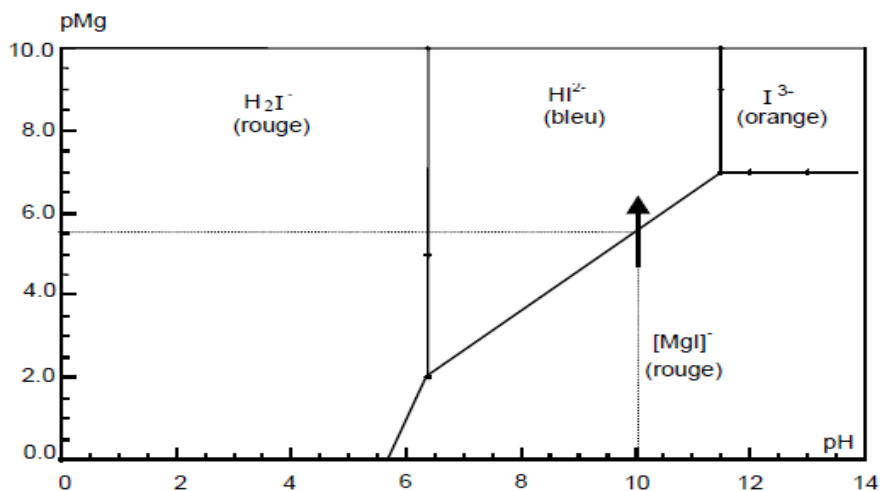
L'anion H_2I^- est un diacide :



Les ions calcium et les ions magnésium forment avec les ions I^{3-} un complexe $[CaI]^-$ et $[MgI]^-$ rouge, couleur lie de vin, de constante de formation respectivement $K_{f1} = 10^{6.4}$ et $K_{f2} = 10^{7.1}$.

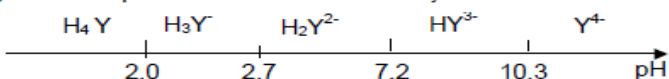
Cet indicateur peut servir d'indicateur de concentration molaire en ions magnésium, à pH fixé.

Pour comprendre son fonctionnement et ses conditions d'utilisation très spécifiques à $pH = 10$ dans le titrage des ions calcium et magnésium, d'une eau de boisson par exemple, le graphe $pMg = -\lg[Mg^{2+}] = f(pH)$ est tracé.



Ion	$\log K_{ML}$
Ag^+	7,3
Al^{3+}	16,1
Ba^{2+}	7,8
Be^{2+}	9,3
Bi^{3+}	22,8
Ca^{2+}	10,7
Cd^{2+}	16,5
Ce^{3+}	16,0
Co^{2+}	16,3
Co^{3+}	36
Cr^{3+}	23
Cu^{2+}	18,8
Fe^{2+}	14,3
Fe^{3+}	25,1
Hg^{2+}	21,8
Li^+	2,8
Mg^{2+}	8,7
Mn^{2+}	14,0
Na^+	1,7
Ni^{2+}	18,6
Pb^{2+}	18,0
Sn^{2+}	22,1
Sr^{2+}	8,6
Th^{4+}	23,2
Ti^{3+}	21,3
TiO^{2+}	17,3
VO^{3+}	18,8
Zn^{2+}	16,5

¹ Le diagramme de prédominance de l'acide éthylènediaminetétracétique, H_4Y (EDTA), est :



Il peut être intéressant de montrer au jury:

- la couleur de l'indicateur seul en fonction du pH
- la couleur des complexes MgI^- et CaI^-
- la disparition de la couleur avec l'EDTA....
- un dosage avec une quantité insuffisante de tampon (1)
- un dosage correct évidemment (2)

Il s'en suit la nécessité du tampon de pH=10

(transition de couleur plus franche, rouge vers bleu à l'équivalence)

Quelle concentration pour le tampon?

On prendra un tampon de pH=10 avec le couple (NH_4^+/NH_3) $pK_a=9,2$.

La quantité d'ions calcium et magnésium totale dans une eau minérale classique est de l'ordre de **500mg/L**.

Soit, pour un prélèvement de 25mL de solution à doser, une quantité de matière voisine de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Un dosage par l'EDTA à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ aura une équivalence à 25 mL (limite de la burette).

Quantité d'ion hydronium produite pendant le dosage: $n H_3O^+ = 1 \cdot 10^{-3}$ mol

Quantité finale d'ammoniaque pour rester à $pH \geq 10$: $pH = pK_a + \log ([NH_3]/[NH_4^+])$
Soit $[NH_3]/[NH_4^+] \geq 10^{+0.8}$

Les calculs montrent que le nombre de mole total en espèces du tampon doit être supérieur à $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

$n(NH_3) + n(NH_4^+) \geq 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol ($1,46 \cdot 10^{-2}$ mol pour être plus précis si vous refaites les calculs).

1) On peut donc se placer dans le cas d'une quantité insuffisante de tampon :

Prenez 10 mL d'un tampon pH =10 à 0,1M (Attention, si l'eau à doser est pauvre en ions calcium et magnésium, cela risque de suffire quand même... à vérifier!)

Le dosage ainsi réalisé montrera une équivalence par changement de couleur du rouge au....rouge!

2) Effectuer ensuite un dosage correct en se plaçant dans un milieu à fort pouvoir tampon.

Virage du rouge au bleu.

Compléments possibles pour les questions:

La teneur d'une eau en ions calcium et magnésium est mesurée par la dureté totale : la dureté totale est la teneur totale en ions calcium et magnésium exprimée en degré hydrotimétrique °TH : 1°TH correspond à une concentration molaire totale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

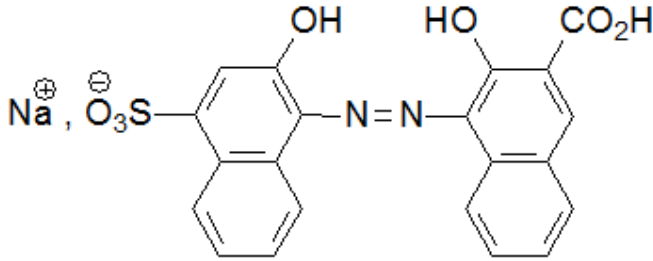
Les eaux sont alors classées selon leur dureté totale en eau :

Qualificatif	très douce	douce	demi-dure	dure	très dure
Degré hydrométrique	0-5°TH	5-13°TH	14-25°TH	26-37°TH	> 37°TH
Exemples	Eau permutée Eau distillée	Eaux de Bretagne		Eaux de région parisienne	Eaux du Nord

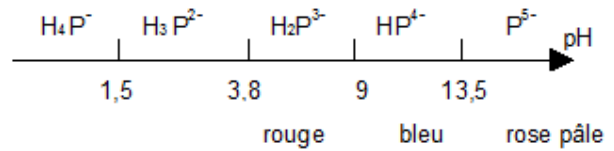
Il est possible également de doser uniquement les ions calcium en précipitant les ions magnésium à un $\text{pH} \geq 12$

Mais dans ce cas, l'indicateur ne peut plus être le N.E.T qui est orange dans de tel condition: le virage sera impossible à observer à l'œil nu.

Le titrage des ions calcium seuls est effectué à $\text{pH} > 12$ en présence d'un indicateur de fin de réaction, l'indicateur de Patton et Reeder. C'est également un colorant azoïque de formule :

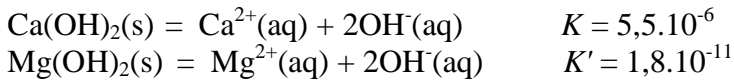


et qui peut être écrit plus simplement NaH_4P , c'est un tétraacide :



A ce pH, les ions magnésium précipitent sous forme d'hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Les ions calcium forment avec P^{5-} un complexe $[\text{CaP}]^{3-}$ rouge, couleur lie de vin, de constante de stabilité globale (constante de formation) $K = 10^{5,85}$.



Calcon (noir ériochrome bleu R) H_2I^{-}	HI	13,5	
	H_2I	20,5	
	CaI	5,3	rouge
	MgI	7,6	rouge
	ZnI	12,5	rouge
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{I}$	16,4	rouge

Matériel pour la séance complexation

Clous de Fer, lames de zinc, copeaux de cuivre
Orthophénantroline solide
Hexacyanoferrate de potassium (20 mL de solution concentrée pour test)
Phénolphtaléine (20 mL de solution concentrée pour test)
Soude concentrée (pastille)
Solution de soude à 0,1 M
Solution de CuSO₄ à 0,05 M (1 L)
NaCl solide
Solution de HCl pour décapage
Solution de nitrate de fer III à 10⁻¹ M (250 mL suffisent)
Solution de KSCN ou NaSCN à 10⁻¹ M (250 mL suffisent)
Solution de NaF à 10⁻¹ M (250 mL suffisent)
Solution de nitrate d'argent à 1,0 10⁻² M exactement pour dosage
Solution de chlorure de sodium à 3% environ en masse (1 L)
Solution de chlorure de sodium à 10⁻² M (250 mL suffisent)
Solution de Bromure à 10⁻² M (250 mL suffisent, le cation importe peu)
Solution de Iodure 10⁻² M (250 mL suffisent, le cation importe peu)
Solution d'ammoniaque à 10⁻² M et ammoniaque concentrée
Solution de thiosulfate de sodium à 2,0 .10⁻² M exactement
Chlorure de Cobalt II solide ou solution à 1 M (250mL suffisent)
Bouteille d'eau Hépar pleine
Sel dissodique d'EDTA à 2.0 10⁻² M exactement

Electrodes d'argent + fils
Électrodes de référence au sulfate mercureux + fils
pH-mètre avec fil d'alimentation, électrodes combinées + fils et solutions tampons 4, 7 et 9
Tubes à essais
Bouchons de tubes à essais
Turbulents- agitateurs magnétiques chauffants
Ensemble classique de bécher (assortiments)
Erlenmeyer de 250 mL environ que l'on peut chauffer sur plaque
Pipettes graduées de 10 mL et de 5 mL et une jaugée de 25 mL
Pipettes plastiques (compte goutte)
Pincres crocodiles, fils électriques
Récipient métallique pour contenir de la glace
Boite de pétri (2 par groupe)
N.E.T. solide
Calcon solide (patton reeder)
Solution tampon ammoniacal pH=10 à C=0.1M
Solution tampon ammoniacal à pH = 10 à C= 2M
Agar agar poudre
Papier filtre