

Ainsi, on peut dire que l'ammoniac est peu soluble dans un solvant polaire tel que l'eau. On peut aussi dire que l'ammoniac est plus soluble que l'oxygène ou le dioxygène dans l'eau (d'autant plus soluble que l'ammoniac forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau).

## 7.2 DESCRIPTION ET INTERPRÉTATION DE QUELQUES EXPÉRIENCES

### 7.2.1 Révélation de quelques cations métalliques de transition

**Durée de l'expérience :** < 15' (les expériences A et B sont indépendantes)

**Réactifs :**

- chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- sel de Mohr à  $10^{-1}$  et  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- chlorure de cobalt (II) ( $\text{CoCl}_2$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- hexacyanoferrate (II) de potassium ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- orthophénanthroline à 1 % en solution dans l'éthanol
- soude ( $\text{NaOH}$ ) à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**Dangers et sécurité :** soude à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (**Corrosif**), sels métalliques en solution souvent acidifiée orthophénanthroline (**toxique, dangereux pour l'environnement**) : porter des gants et des lunettes.

**Matériel :**

- 1 plaque chauffante, 1 éprouvette de 10 mL, tubes à essais,
- 1 feuille de papier-filtre, cotons-tiges, pipettes Pasteurs.

**Mode opératoire :**

#### A. Révélation

À l'aide des cotons-tiges et des diverses solutions d'ions métalliques à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , écrire quelque chose sur une feuille de papier-filtre (voir schéma ci-dessous). Entourer ensuite les lettres au crayon de papier pour les repérer avant qu'elles ne s'estompent et laisser sécher la feuille 5 à 10 minutes jusqu'à évaporation complète du solvant. Révéler en passant sur les lettres un coton-tige imbibé d'une solution d'un réactif approprié (voir schéma ci-dessous). Placer ensuite la feuille au-dessus d'une plaque chauffante pour révéler les ions cobalt (II).

C	H	I	M	I	E
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
+ $\text{SCN}^-$ (0,1 mol/L)	+ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (0,1 mol/L)	+ o-phen	+ $\text{NH}_3$ (0,1 mol/L)	+ $\text{HO}^-$ (0,1 mol/L)	chauffage
↓	↓	↓	↓	↓	↓
rouge-orange	bleu intense	rouge sang	bleu pâle	bleu violet	bleu



**B. Sensibilité et seuil de détection**

Ajouter quelques gouttes de soude à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à quelques mL de sel de Mohr à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; on forme un précipité vert  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .  
 Dans un tube à essais, introduire 5 gouttes de sel de Mohr à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 10 mL d'eau. Agiter et partager la solution en deux parts sensiblement égales.  
 Dans l'une, ajouter quelques gouttes de soude à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (on n'observe rien), dans l'autre quelques gouttes d'une solution d'orthophénanthroline (on observe une coloration rouge caractéristique de la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ).

**Remarques concernant l'expérience**

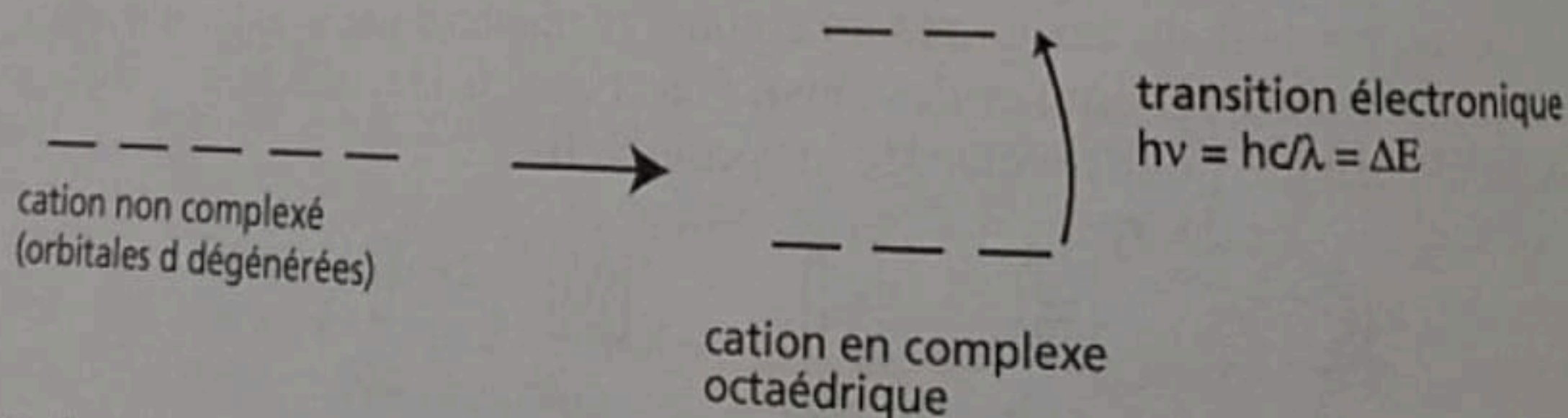
Comme le met en évidence l'expérience B, pour que les tests soient visibles les concentrations en ions métalliques et en réactif associé ne peuvent pas être quelconques. Ces concentrations doivent en effet être telles que l'espèce colorée formée soit en concentration suffisante pour pouvoir être visible. Cette « visibilité » dépend de sa concentration (donc de la constante d'équilibre de la réaction mise en jeu) et de l'intensité avec laquelle le complexe ou le précipité absorbe. Même si les tests restent qualitatifs, il est à ce titre important de respecter à peu près les concentrations indiquées.

**Discussion**

## ➤ Couleur des cations métalliques de transition en solution aqueuse

Les ions métalliques de transition étudiés sont tous colorés en solution aqueuse ce qui constitue déjà en soit un moyen de les identifier. Leur coloration, liée à l'existence de complexes hexaaqua ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  jaune ;  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vert ;  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  bleu ;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  rose) est cependant très pâle et insuffisamment visible en solution diluée.

Lorsque l'ion métallique de transition s'entoure de 6 ligands pour former un complexe octaédrique, cela a pour effet de lever la dégénérescence des orbitales d du cation en deux groupes d'orbitales ainsi que cela est représenté ci-dessous (voir fiche n° 10 chap. 10) :



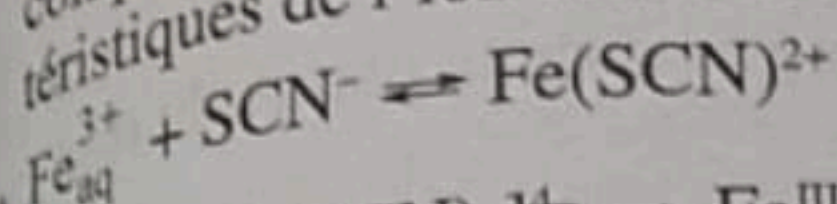
Cette levée de dégénérescence permet une transition électronique (passage d'un électron du niveau inférieur au niveau supérieur) par absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ . Pour de tels complexes, la longueur d'onde d'absorption correspondante appartient au domaine visible ce qui explique leur coloration (égale à la couleur complémentaire de la couleur absorbée).



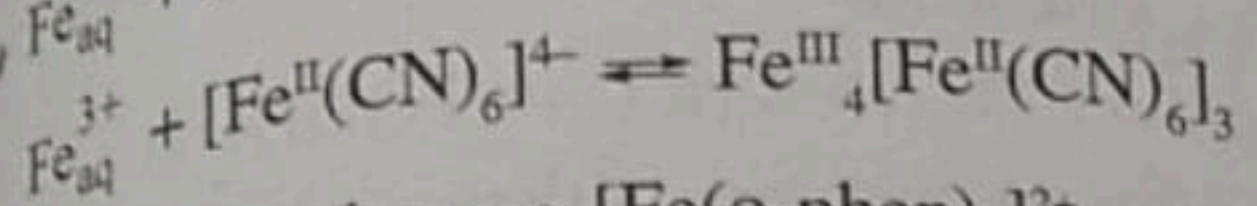
Pour des raisons qui ne seront pas détaillées ici, ces transitions entre deux orbitales d dans un complexe octaédrique conduisent à des solutions faiblement colorées (coefficient d'extinction molaire  $\epsilon \leq 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

### Équations des réactions mises en jeu

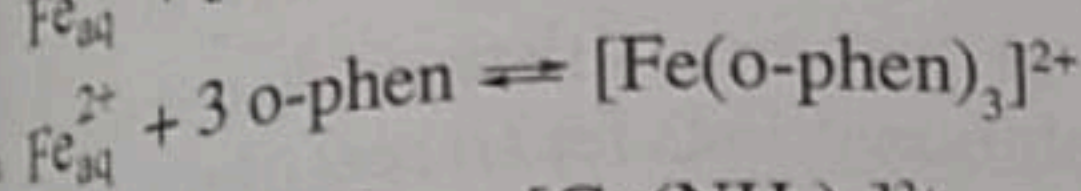
Les réactions mises en jeu lors des différents tests sont des réactions de formation de complexes ou de précipités (dans lesquels l'ion est encore entouré de ligands) caractéristiques de l'ion considéré, soit dans l'ordre des expériences proposées :



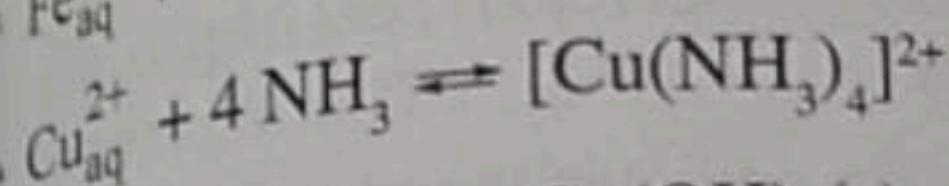
(ion thiocyanatofer (III), rouge intense)



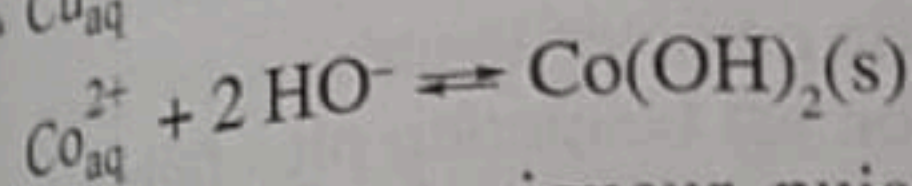
(bleu intense appelé bleu de Prusse)



(complexe rouge sang intense)



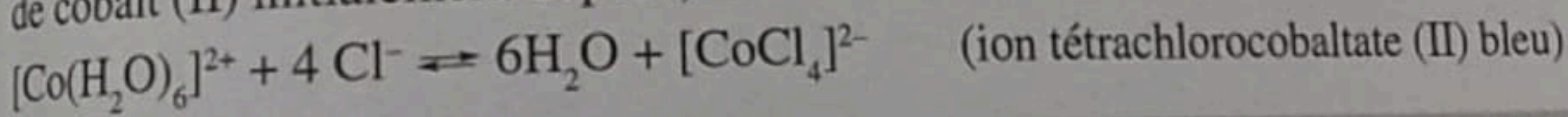
(ion tétraamminecuivre (II), bleu céleste)



(précipité bleu violet)

Il s'agit en toute rigueur, puisque les ions métalliques sont initialement complexés par l'eau, de réactions d'échange de ligands, la présence d'un ligand différent ayant pour effet de modifier à la fois la couleur et l'intensité du complexe. Par soucis de simplification cependant, les complexes hexaaqua sont sous-entendus par le « aq ».

Pour le dernier test de révélation des ions cobalt au chauffage, il est d'ailleurs nécessaire de prendre en compte le complexe hexaaqua initial pour expliquer l'apparition de la couleur bleue. Le complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est en effet si peu coloré (rose pâle) que sa coloration n'est pas visible sur le papier-filtre. Par chauffage, les ligands  $\text{H}_2\text{O}$  sont éliminés et du coup remplacés par les ligands chlorure (provenant du chlorure de cobalt (II) initialement déposé). La réaction s'écrit ainsi :



Si on laisse le papier ainsi révélé à l'air humide, l'eau remplace à nouveau les ligands chlorure et la couleur disparaît. Ce phénomène est utilisé dans les testeurs d'humidité.

Dans toutes les révélations effectuées, on remplace un complexe hexaaqua faiblement coloré par un complexe plus fortement coloré, donc de coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  plus grand. La raison de cette augmentation fait appel à des théories complexes et dépasse le cadre de cet ouvrage. Signalons tout de même que pour une transition entre deux orbitales d, une perte de symétrie conduit à une augmentation sensible de l'intensité de la couleur. Ainsi, le complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , tétraédrique, est plus visible que le complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octaédrique, du fait de la perte du centre de symétrie.

Lorsque l'augmentation de l'intensité est beaucoup plus importante, il ne peut plus s'agir de transitions d-d, pour lesquelles  $\epsilon$  reste relativement faible même pour un complexe tétraédrique (de 1 à  $1000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Les transitions correspondantes sont appelées *transfert de charge* : elles peuvent mettre en jeu un transfert d'électrons



des ligands vers le cation métallique (par exemple dans les complexes  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  et  $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ ) ou du fer (II) vers le fer (III) dans le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-}$  (bleu de prusse). Ces complexes à transfert de charge ont une couleur considérablement plus intense que les complexes de départ ( $\epsilon$  de 1000 à 50 000  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Leur formation conduit à des tests beaucoup plus sensibles et permet la détection de traces de cations métalliques.

➤ Sensibilité et seuil de détection

Ainsi que cela vient d'être évoqué, la sensibilité du test dépend de la nature du réactif. C'est ce qui est mis en évidence dans l'expérience B.

L'obtention d'un précipité vert selon la réaction :  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  par action de la soude sur les ions  $\text{Fe}^{2+}$  constitue un test caractéristique de ces ions. Cependant ce test ne fonctionne plus lorsque la solution d'ions fer (II) est trop diluée car on se situe en dessous du seuil de détection du test.

L'action de l'orthophénanthroline permet au contraire de détecter la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  même en solution très diluée. Son seuil de détection est beaucoup plus faible.

Un test négatif ne constitue donc pas une preuve de l'absence de l'ion que l'on cherche à mettre en évidence. Chaque test a un seuil de détection qui lui est propre.