

---

# SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN COMPLEXE

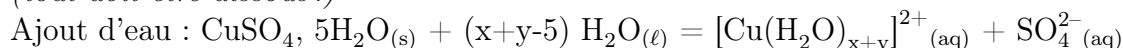
---

## Synthèse du complexe

1. Placer 3,1 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans un erlenmeyer.

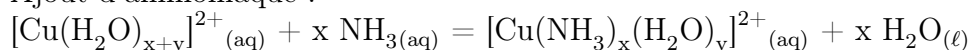
$$n_i = \frac{m_i}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,1}{63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 + 5 \times 18,0} = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Ajouter sous la hotte 3 mL d'eau et 5 mL d'ammoniaque concentré. Agiter 5 minutes (tout doit être dissous!)



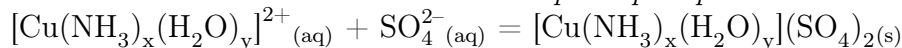
Solution bleu clair du fait de la présence de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x+y}]^{2+}_{(\text{aq})}$  (Probablement :  $x+y=6$ )

Ajout d'ammoniaque :



Solution bleu foncé du fait de la présence de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}_{(\text{aq})}$ .

3. Additionner 5 mL d'éthanol. Le sel complexe précipite.



Remarque : Il est aussi possible que certains ligands soient échangés avec l'éthanol, on ne tiendra pas compte de ce phénomène.

Remarque : Il était presque évident que  $z = 1$ , mais le dernier titrage permettra de le confirmer (on pourrait envisager une réduction en  $\text{Cu(I)}$  au cours d'une étape précédente).

4. Placer l'erlenmeyer dans un bain de glace pendant 40 min (toujours sous la hotte!).

Diminution de la température pour diminuer la solubilité du sel complexe.

5. Essorer sur Büchner. Laver le solide avec 5 mL d'ammoniaque concentré, puis 5 mL d'éthanol et enfin 5 mL d'éther. Ne pas laver à l'eau afin d'éviter une chute importante du rendement.

Rappel : essorage (on récupère le solide, comme pour le linge)  $\neq$  filtration (on récupère le liquide, comme pour le café).

Pour que les lavages soient efficaces, triturer le solide en présence du liquide, sans aspiration.

6. Sécher au mieux le solide. Déposer le solide bien écrasé et bien étalé dans une boîte de Pétri préalablement tarée et le faire sécher à l'étuve. Quand le solide est sec, noter sa masse.

Pour sécher le solide le laisser sur le filtre Büchner sous agitation, la fiole à vide étant vide. Le caractère sec se détermine par pesées successives : si la masse ne varie plus le solide est sec.

## Estimation de la masse molaire du sel

7. Peser dans un bécher de 100 mL une masse d'environ 150 mg de sel de cuivre synthétisé connue précisément.

Remarque : 150 mg = 0,150 g.

8. Introduire 10 mL d'eau distillée.

Dissolution du solide :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y](\text{SO}_4)_{(s)} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

Echange de ligand :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}_{(aq)} + x \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x+y}]^{2+}_{(aq)} + x \text{NH}_3_{(aq)}$

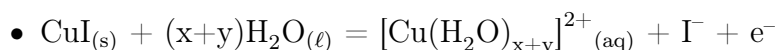
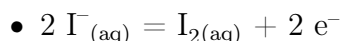
9. Ajouter goutte à goutte une solution d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  jusqu'au retour à la couleur bleu clair et dissolution complète du précipité. Ajouter 2 gouttes supplémentaires de solution d'acide éthanoïque afin d'être en léger excès. La solution est alors au bon pH pour réaliser le titrage.

Ajout d'acide pour consommer  $\text{NH}_3_{(aq)}$  en équilibre avec le complexe et déplacer l'équilibre en faveur du complexe aqua.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}_{(aq)} + x \text{H}_3\text{O}^+_{(\ell)} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x+y}]^{2+}_{(aq)} + x \text{NH}_4^+_{(aq)}$

10. Ajouter environ 10 mL d'une solution de KI à  $c_1 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La couleur brune du diiode apparaît ainsi qu'un précipité de  $\text{CuI}_{(s)}$ .

Demi-équations :



Globalement :  $2 [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{x+y}]^{2+}_{(aq)} + 4 \text{I}^- = 2 \text{CuI}_{(s)} + \text{I}_{2(aq)} + 2(x+y)\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  (\*)

11. Effectuer un titrage colorimétrique par une solution de thiosulfate de sodium à la concentration  $c_2 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en utilisant un indicateur coloré.

Dosage classique avec empois d'amidon / Thiodène / Iodex comme IC.

Equation :  $\text{I}_{2(aq)} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} = 2 \text{I}^-_{(aq)} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}$

Relation à l'équivalence :  $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{eq}} = c_2 \times V_{\text{eq}} = 2 n_{\text{I}_2 \text{ formé par}}$  (\*)

Or  $n_{\text{I}_2 \text{ formé par}} (*) = \frac{1}{2} n_{\text{Cu}}$  donc  $n_{\text{sel}} = n_{\text{Cu}} = 2 n_{\text{I}_2 \text{ formé par}} (*) = c_2 \times V_{\text{eq}}$  et :

$$M_{\text{sel}} = \frac{m_{\text{sel}}}{n_{\text{sel}}} = \frac{m_{\text{sel}}}{c_2 \times V_{\text{eq}}}$$

Pour  $m_{\text{sel}} = 0,150 \text{ g}$  on obtient  $V_{\text{eq}} = 11,4 \text{ mL}$  et  $M_{\text{sel}} = 263 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

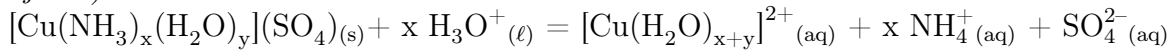
## Titration de l'ammoniac suivi par pH-métrie

12. Peser dans un bécher de 150 mL une masse d'environ 75 mg de sel de cuivre synthétisé connue précisément.

Remarque : 75 mg = 0,075 g

Quantité de matière de sel :  $n = \frac{m}{M_{\text{sel}}} = \frac{0,075}{263} = 2,85 \cdot 10^{-4}$  mol

13. Ajouter un volume  $V_0 = 15,0$  mL d'acide chlorhydrique à  $c_3 = 0,10$  mol · L<sup>-1</sup>, et ajouter éventuellement assez d'eau pour que les électrodes soient immergées (mesurer le volume ajouté).



Remarque : l'ajout d'eau n'a aucun impact sur la suite.

14. Doser la solution obtenue par de la soude à  $c_4 = 0,10$  mol · L<sup>-1</sup> en effectuant un suivi pH-métrique du titrage.

3 réactions avec les ions HO<sup>-</sup> introduits (on assimile Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> et [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>x+y</sub>]<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>) :

- $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$   $K_a^\circ = 10^{14,0-0,0} = 10^{14,0}$
- $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \frac{1}{2} \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$   $K_b^\circ = \sqrt{10^{19,3}} = 10^{9,7}$
- $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$   $K_c^\circ = 10^{14,0-9,2} = 10^{4,8}$

Remarque : On se ramène à un coefficient égal à 1 devant HO<sup>-</sup> pour pouvoir comparer les constantes d'équilibre.

15. Tracer l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé  $V$ .

On observe une courbe avec trois sauts de pH, le troisième étant peu marqué (du fait de la valeur de  $K_c^\circ$ ).

- $c_4 V_{eq,1} = c_3 V_0 - x \times n$
- $c_4 (V_{eq,2} - V_{eq,1}) = 2n$
- $c_4 (V_{eq,3} - V_{eq,2}) = x \times n$

Pour  $m = 75$  mg on obtient  $V_{eq,1} = 3,6$  mL et  $x = 4$ .  $V_{eq,2} = 9,3$  mL permet de confirmer  $n$ ,  $V_{eq,3} \approx 20,7$  mL ne peut pas être déterminé expérimentalement avec assez de précision, le saut étant peu marqué.

Remarque : le deuxième saut de pH présente un point anguleux, il n'est donc pas possible d'y appliquer la méthode des tangentes.

## Titrage des ions sulfate suivi par conductimétrie

16. Peser dans un bécher de 150 mL une masse d'environ 200 mg de sel de cuivre synthétisé connue précisément.

Remarque : 200 mg = 0,200 g

Quantité de matière de sel :  $n' = \frac{m'}{M_{\text{sel}}} = \frac{0,200}{263} = 7,60 \cdot 10^{-4}$  mol

17. Introduire 50 mL d'eau distillée.

Dissolution du sel :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y](\text{SO}_4)_z(\text{s}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2+}(\text{aq}) + z \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$   
(rappel : du fait de l'électroneutralité on a a priori  $z = 1$ , sinon la formule du sel est incorrecte).

18. Ajouter 1 mL d'ammoniaque concentré sous la hotte.

19. Effectuer un dosage conductimétrique par une solution de nitrate de baryum à la concentration  $c_5 = 0,050$  mol · L<sup>-1</sup>.

Réaction de dosage :  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{BaSO}_4(\text{s})$

20. Tracer l'évolution de la conductivité  $\sigma$  et de la conductivité corrigée  $\sigma_{\text{corr}}$ . (compensation du facteur de dilution) en fonction du volume versé  $V$ .

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} [\text{Ba}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} [\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} [\text{NO}_3^-] + \sum_{\text{i autres ions}} \lambda_i^{\circ} C_i$$

Avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} \frac{\varepsilon}{V_0 + V} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} \frac{zn' - c_5 \times V}{V_0 + V} + \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} \frac{c_5 \times V}{V_0 + V} + \frac{cste}{V_0 + V}$$

soit :

$$\sigma_{\text{corr}} = \frac{V_0 + V}{V_0} \sigma = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} \frac{\varepsilon}{V_0} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} \frac{zn' - c_5 \times V}{V_0} + \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} \frac{c_5 \times V}{V_0} + \frac{cste}{V_0}$$

fonction affine du volume versé  $V$ .

De même après l'équivalence :

$$\sigma_{\text{corr}} = \lambda_{\text{Ba}^{2+}}^{\circ} \frac{c_5(V - V_{eq})}{V_0} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} \frac{\varepsilon'}{V_0} + \lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} \frac{c_5 \times V}{V_0} + \frac{cste}{V_0}$$

On effectue une régression linéaire sur chaque domaine et on obtient  $V_{eq} = 15,2$  mL par l'intersection des deux droites dont on vient de déterminer les équations. On en déduit  $z = \frac{c_5 \times V_{eq}}{n'} = 1$ .

## Conclusion

Masse molaire du sel :  $M_{\text{sel}} = M_{\text{Cu}} + xM_{\text{NH}_3} + yM_{\text{H}_2\text{O}} + zM_{\text{SO}_4}$  donc :  $y = \frac{M_{\text{sel}} - (M_{\text{Cu}} + xM_{\text{NH}_3} + zM_{\text{SO}_4})}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 2$ .

Le sel a pour formule  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)(\text{s})$

Rendement :

$$r = \frac{m_{\text{xp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{m_{\text{xp}}}{n_i \times M_{\text{sel}}} = \frac{m_{\text{xp}} \times M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{m_i \times M_{\text{sel}}}$$