

Complément à l'article « L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II) : un exemple de TP d'investigation », par Laurent Heinrich (L'Act. Chim., 2011, 358, p. 32)

1 - Protocole pour la synthèse du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$

La réalisation de ce TP nécessite de préparer au préalable le solide $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$:

- Introduire 6,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans un bécher.
- Sous la hotte, ajouter alors 10 mL d'ammoniaque concentrée et 6 mL d'eau.
- Agiter vigoureusement le mélange pendant 5 minutes en veillant à ce que tout le sulfate de cuivre réagisse (agiter si nécessaire avec une baguette en verre ou une spatule pour dissoudre tout le solide bleu clair).
- Additionner alors 10 mL d'éthanol et laisser précipiter le complexe en plaçant le bécher dans un bain de glace pendant 40 minutes.
- Filtrer sur Büchner et laver avec 20 mL d'une solution 50/50 éthanol/ammoniaque concentrée, puis 5 mL d'éthanol et enfin 5 mL d'éther.
- Bien essorer le solide.
- Peser en fin de manipulation.

2 - Énoncé du TP fourni aux élèves

PRÉPARATION ET ANALYSE D'UN COMPLEXE MONONUCLÉAIRE DU CUIVRE(II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$

But du TP

Déterminer la formule brute du solide $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$, qui se dissout en complexe mononucléaire de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a^{2+}$ et ion sulfate dans l'eau. Il s'agit donc de déterminer a, b et c en effectuant trois dosages : celui de l'ammoniac, celui des ions sulfate et celui du cuivre contenus dans un échantillon du solide.

Déroulement du TP

- Le professeur partage les étudiants en groupes de 4 ou 5 élèves. Chaque groupe désigne un « coordinateur » qui devra répartir les tâches et collecter les résultats au sein du groupe.
- Après une première phase de réflexion utilisant les données fournies, les solutions à disposition et éventuellement le logiciel de simulation ChimGéné 1.3, le groupe décide des différentes manipulations à réaliser et les expose au professeur. On pourra également faire des tests (certains seront suggérés) en tubes à essai pour vérifier expérimentalement certaines hypothèses.
- Une fois l'ensemble des protocoles validés et/ou fournis par le professeur, le coordinateur répartit les différents dosages à effectuer entre les membres de son groupe.

Recommandations

- Ne pas attendre d'avoir étalonné une solution pour l'utiliser dans un dosage.
- Préparer suffisamment de solution titrante.

- Pour des titrages suivis par conductimétrie, il est parfois nécessaire d'étudier la courbe $\gamma(V_0 + V) = f(V)$. Quel est l'intérêt de cette courbe par rapport à la courbe $\gamma = f(V)$?

I. Matériel, produits et données disponibles

1) Matériel disponible

- Conductimètre et électrode
- Ordinateur
- Büchner, fiole à vide
- Série de tubes à essai
- Burettes
- Pipettes jaugées de 5, 10 et 20 mL
- Bêchers de 50 mL et 200 mL
- Fiole jaugée de 50 mL

2) Produits disponibles pour l'analyse du complexe

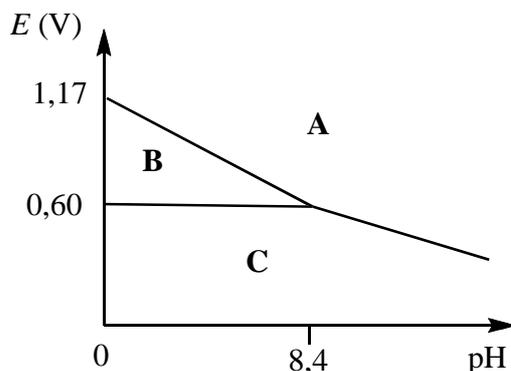
- Solide $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{H}_2\text{O})_b(\text{SO}_4)_c$ à analyser (solide bleu nuit conservé dans un dessiccateur)
- Hélianthine, phénolphthaléine, bleu de bromothymol
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Acide sulfurique concentré à 98 %
- HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Hydroxyde de sodium en pastilles
- Chlorure de baryum BaCl_2 à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Iodure de potassium solide KI
- Empois d'amidon (ou thiodène ou iotect)
- Thiosulfate de sodium à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Données

- Numéro atomique
Cu : 29
- Masse atomique (g.mol^{-1})
Cu : 63 S : 32 H : 1 O : 16 N : 14
- Constantes d'acidité (pK_A)
Hélianthine : 3,7 phénolphthaléine : 9,6 bleu de bromothymol : 7
 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,2
- Produit de solubilité (pK_S)
hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 19,7 sulfate de baryum BaSO_4 : 11,0
iodure cuivreux CuI : 11,0
- Constante de formation globale ($\log \beta_a$)
ion complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a^{2+}$: 12,0
- Conductivité molaire ionique ramenée à une mole de charge à 298 K ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)
 $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,63$ $\lambda^\circ(1/2 \text{SO}_4^{2-}) = 8,00$ $\lambda^\circ(1/2 \text{Cu}^{2+}) = 5,36$
 $\lambda^\circ(1/2 \text{Ba}^{2+}) = 6,36$ $\lambda^\circ(1/2 \text{Cu}(\text{NH}_3)_a^{2+}) = 3,80$ (pour le complexe analysé)
- Potentiel redox standard (volt)
 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : 0,17$ $\text{Cu}^+/\text{Cu} : 0,52$
 $\text{I}_3^-/\text{I}^- : 0,54$ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 0,08$

Diagramme E-pH simplifié de l'élément iode :

L'allure du diagramme E-pH simplifié de l'élément iode est fourni ci-contre, avec la convention suivante : chaque espèce dissoute a une concentration égale à 10^{-1} mol.L⁻¹ sur une frontière. Il a été tracé en considérant uniquement les espèces I₃⁻ (aq), I⁻ (aq) et IO₃⁻ (aq). On précise que l'ion triiodure est un complexe formé entre le diiode et l'ion iodure. L'ion triiodure possède donc des propriétés chimiques identiques à celles du diiode.



II. Détermination de la formule brute du complexe

1) Détermination de la quantité de ligand ammine

But : doser la quantité de ligand NH₃ présente dans un échantillon du complexe solide.

Test qualitatif : dissoudre dans un tube à essai une pointe de spatule de complexe solide dans 2 à 3 mL d'eau. Observer. Dans le tube précédent, ajouter 1 mL d'acide sulfurique. Observer et écrire l'équation bilan de la réaction qui s'est produite.

APPELER LE PROFESSEUR : expliquer le principe et les modalités précises du protocole envisagé (volume ajouté, volume titré, réactif titrant, choix éventuel d'un indicateur coloré de fin de réaction) en vue du titrage de l'ammoniac contenu dans le complexe.

Après discussion avec le professeur, réaliser le protocole expérimental envisagé en pesant environ exactement 0,25 g de ce solide (*i.e.* relever exactement sa masse m_1 !). Relever le volume équivalent. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. En déduire la quantité de matière de ligand ammine présente dans :

- la masse m_1 ,
- 1 g de complexe solide.

Évaluer l'incertitude expérimentale.

2) Détermination de la quantité d'ion sulfate

But : doser la quantité d'ion sulfate présente dans un échantillon du complexe solide.

APPELER LE PROFESSEUR : expliquer le principe et les modalités du protocole envisagé en vue du titrage des ions sulfate contenus dans le complexe.

Après discussion avec le professeur, peser environ exactement 0,25 g de ce solide (relever exactement sa masse m_2) et le dissoudre dans un volume judicieusement choisi d'eau distillée, puis réaliser le protocole expérimental envisagé.

Relever le volume équivalent. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. En déduire la quantité de matière d'ion sulfate présente dans :

- la masse m_2 ,
- 1 g de complexe solide.

Évaluer l'incertitude expérimentale.

3) Détermination de la quantité d'ions cuivre(II)

But : doser la quantité d'ions cuivre(II) présente dans un échantillon du complexe solide.

Test qualitatif : dissoudre quelques grains de sulfate de cuivre pentahydraté dans 5 mL d'eau, ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, une spatule (grand excès) d'iodure de potassium solide et 1 mL d'empois d'amidon. Observer et interpréter ce qui se passe après chaque ajout. Pourquoi a-t-on acidifié le milieu ?

APPELER LE PROFESSEUR : expliquer le principe et les modalités précises du protocole envisagé (volume ajouté, volume titré, réactif titrant, choix éventuel d'un indicateur coloré de fin de réaction) en vue du titrage des ions cuivre(II) contenus dans le complexe.

Après discussion avec le professeur, peser environ exactement 0,25 g de ce solide (relever exactement sa masse m_3). Réaliser le protocole expérimental envisagé.

Relever le volume équivalent. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre. En déduire la quantité de matière d'ion cuivre(II) présente dans :

- la masse m_3 ,
- 1 g de complexe solide.

Évaluer l'incertitude expérimentale.

4) Exploitation

Déterminer la formule brute du complexe solide.

3 - Exemples de protocoles expérimentaux (non fournis aux élèves)

• Protocole pour la détermination de la quantité de ligands ammine

Peser e mL de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ mesurés le plus précisément possible. Doser l'excès d'acide avec de la soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après avoir ajouté un indicateur coloré approprié (l'hélianthine ici).

• Protocole pour la détermination de la quantité d'ions sulfate

Peser environ exactement 0,25 g de solide (masse m_2). Dissoudre le solide dans $V_0 = 150 \text{ mL}$ d'eau mesurés avec précision (grand volume d'eau pour pouvoir négliger la dilution). Il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre. Plonger la cellule de conductimétrie dans le bécher et titrer par une solution de chlorure de baryum à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tracer la courbe $\gamma = f(V)$. En principe, cette courbe montre des portions de droites (ajout du grand volume d'eau). Sinon porter sur la même figure $\gamma(V_0+V)/V_0 = f(V)$.

• Protocole pour la détermination de la quantité d'ions cuivre(II)

Peser environ exactement 0,25 g de solide (masse m_3). Dissoudre le solide en présence de 20 mL d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter 1 mL d'acide sulfurique concentré, une spatule (grand excès) d'iodure de potassium solide et 1 mL d'empois d'amidon. Titrer le diode formé par une solution de thiosulfate à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.