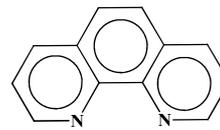


## TP 9 : La 1,10 phénanthroline

La 1-10 phénanthroline est un ligand azoté classique de la chimie de coordination dont la formule est représentée ci -contre .

On la notera par la suite *phen*

Elle est disponible commercialement sous forme monohydratée avec les caractéristiques indiquées ci contre :



Empirical Formula  $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$

Molecular Weight 198.22

Assay : 99%



### Première Partie : Propriétés basiques de la 1,10 –phénanthroline

1-Réaliser le titrage de la solution aqueuse de 1,10 phénanthroline fournie (solution S) par la solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,050 \pm 0,001 \text{ molL}^{-1}$ .

On utilise un volume  $V_0 = 25,0 \text{ mL}$  de la solution sans ajouter d'eau .

Le titrage est suivi simultanément par pH –métrie et par conductimétrie

*Indication* : La solution S a été préparée à partir d'une masse m connue (*elle sera précisée le jour du TP*) la phénanthroline commerciale introduite dans une fiole jaugée de 1 litre .

2-Rappeler l'expression de la conductivité  $\sigma$  d'une solution en fonction des concentrations des espèces ioniques .

A quelle condition la courbe  $\sigma ( V )$  associée à un dosage volumétrique est elle constituée de segments de droites ? Si cette condition n'est pas réalisée , comment obtenir des segments de droite ?

3- Expliquer pourquoi il est préférable de ne pas rajouter d'eau à l'échantillon dosé .

4. Exploiter les courbes pH ( V ) et  $\sigma ( V )$  obtenues pour

- préciser le comportement basique de phen en solution aqueuse : monobase ou dibase ?
- Déterminer la valeur du ou des pKa associés .

### Deuxième Partie : Détermination de la stoechiométrie du complexe $Fe^{2+}$ - phen

5. A partir des solutions fournies , réaliser les solutions diluées suivantes :

**Solution  $S_{Fe}$**  : introduire dans une fiole jaugée de 100 mL

20,0 mL de la solution titrée de sulfate de fer acidifiée de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

10 mL de la solution tampon acétique

10 mL de la solution de chlorure d'hydroxylammonium  $C \approx 1 \text{ g L}^{-1}$

Compléter avec de l'eau distillée , agiter.

**Solution  $S_{phen}$**  : introduire dans une fiole jaugée de 100 mL

20,0 mL de la solution titrée de phen de concentration  $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Compléter avec de l'eau distillée , agiter.

► *Justifier l'utilisation de la solution tampon .*

6. Remplir deux burettes avec les solutions  $S_{Fe}$  et  $S_{phen}$ . Réaliser dans des béchers les mélanges indiqués dans le tableau suivant, agiter afin de bien homogénéiser. Attendre environ 15 minutes avant de mesurer pour chacun d'eux l'absorbance à  $\lambda = 508 \text{ nm}$ .

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V ( $S_{Fe}$ ), mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V ( $S_{phen}$ ), mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
A											

Rappeler loi de Beer –Lambert.

Justifier le choix de la longueur d'onde de travail, quelle expérience faudrait-il réaliser ?

Rappeler le protocole d'une mesure d'absorbance.

Exprimer simplement en fonction du volume  $V_i = V_i(S_{Fe})$  l'absorbance  $A_i$  du mélange n° i moyennant des hypothèses que l'on précisera ; on pourra distinguer 2 domaines pour les volumes  $V_i$ .

7. Montrer comment à partir de la courbe A ( V ), on peut déterminer la stoechiométrie du complexe et le faire !

Représenter le complexe Fe-phen dans l'espace et préciser s'il est chiral.

### **Troisième partie : Influence de la présence de phen lors du dosage redox d'un mélange Fer-Cobalt**

▪La solution correspondant au mélange à doser a été préparée selon le protocole expérimental suivant : Dans une fiole jaugée de 200 mL, introduire environ 0,5096 g de sel de Mohr, 0,2141 g de chlorure de cobalt hexahydraté, 0,5 mL d'acide sulfurique à  $0,05 \text{ molL}^{-1}$ . Dissoudre et compléter avec de l'eau distillée.

Un premier dosage a été réalisé sur un échantillon de 20,0 mL de la solution précédente ; la solution titrante est une solution acidifiée de sulfate de cérium (IV) de concentration  $C = (1,50 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ .

Le dosage est suivi par potentiométrie.

Un deuxième dosage a été réalisé en reprenant les conditions précédentes et en ayant ajouté sous agitation à environ 0,2 g de phen avant le dosage et après avoir attendu 30 minutes d'agitation.

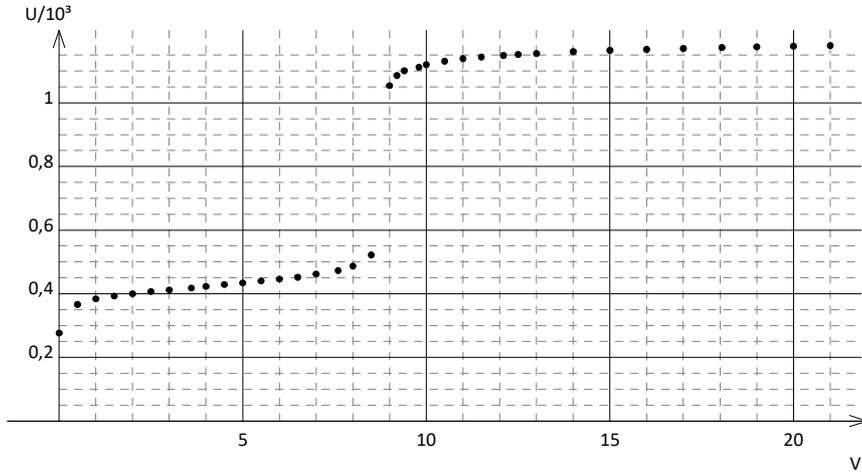
Les courbes obtenues sont données en annexe.

8. Indiquer ce que représente la grandeur U portée en ordonnée des graphes fournis et comment elle est mesurée.

9. Interpréter les deux courbes précédentes ; préciser la composition du système pour les points particuliers des courbes. Les exploiter pour déterminer les potentiels redox standard des couples Fe(III) / Fe(II) et Co (III) / Co ( II)

Annexe :

1- Dosage du mélange Fe/Co en l'absence de phénanthroline



20,0 mL d'eau ont été ajoutés à l'échantillon

Coloration de la solution : rose

2-Dosage du mélange Fe/Co en présence de phénanthroline

Prise d'essai : 20,0 mL de solution S + 0,2007 g de phen en poudre ( $n = 1,01 \cdot 10^{-3}$  mol)

Agitation pendant 10 minutes puis solution abandonnée pendant 2h30

Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue

