

Programme – capacité exigible

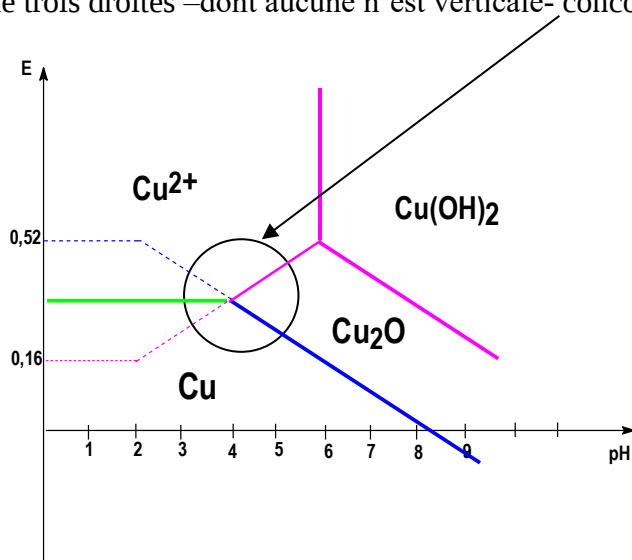
Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d. Mettre en oeuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.

Préliminaires

■ En respectant la règle de Kleschkowski, on obtient la configuration électronique **[Ar]4s² 3d⁹**

L'irrégularité observée s'explique par le fait qu'une sous couche d complètement remplie constitue un facteur de stabilisation.

■ En solution aqueuse, si on se réfère au diagramme potentiel –pH fourni, l'ion cuivreux Cu⁺ n'apparaît pas ; on ne peut pas associer de domaine de stabilité à cette espèce. Le cuivre au degré d'oxydation I ne peut se trouver que sous la forme d'oxyde cuivreux Cu₂O et pour un pH > 4. Pour pH < 4, le cuivre au degré d'oxydation I se dismute en Cu et Cu²⁺ ; le phénomène de dismutation est associé à la présence de trois droites –dont aucune n'est verticale– concourantes



Première partie : synthèse du complexe

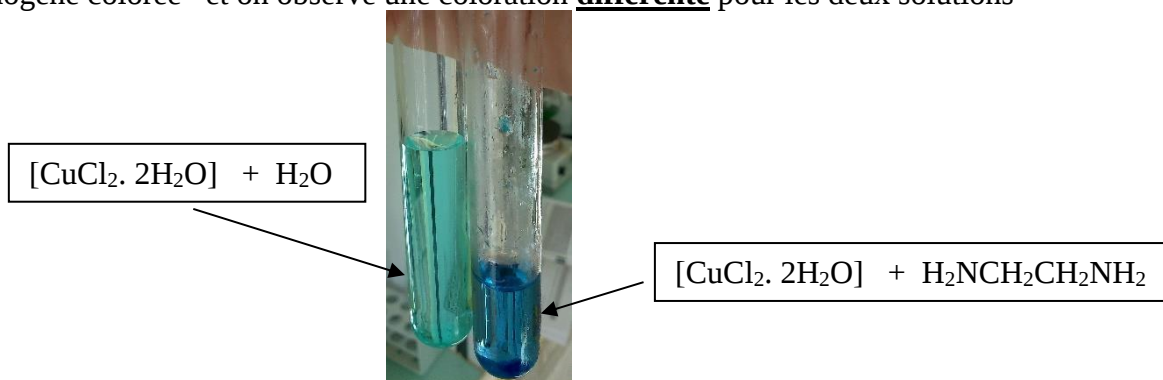
Compte tenu des pictogrammes de sécurité associés à l'éthylènediamine, il est **IMPÉRATIF de se placer sous une hotte aspirante** et de prendre toutes les précautions nécessaires lors de sa manipulation

Extrait du programme : Compétences spécifiques mobilisées lors des activités expérimentales

Réaliser	- mettre en oeuvre un protocole - utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée, en autonomie pour celui de la liste « matériel », avec aide pour tout autre matériel - mettre en oeuvre des règles de sécurité adéquates - effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales
----------	---

I- Expérience préliminaire

La dissolution du chlorure cuivreux dans l'eau ou l'éthylènediamine ne pose aucune difficulté : on obtient une solution homogène colorée et on observe une coloration **différente** pour les deux solutions



Interprétation :

La coloration des solutions doit faire penser aux complexes. Aussi la mise en solution de chlorure cuivreux peut être décomposée en plusieurs phases

1) mise en solution $[\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}]_{\text{solide}} = [\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}]_{\text{solution}}$

2) dissociation du composé ionique en ses ions $[\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}]_{\text{solution}} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

3) Complexation

Dans le premier tube, le ligand n'est autre que l'eau $\text{Cu}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

Dans le deuxième tube, le ligand est l'éthylènediamine $\text{Cu}^{2+} + 3\text{en} = \text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$

Dans la suite, l'aquacomplexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sera plus simplement noté $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$

Dans les deux cas, l'indice de coordination est de 6, valeur la plus fréquente et associée à une géométrie octaédrique

II. Synthèse

► Compte tenu de la toxicité de l'éthylène diamine (« liquide fumant »), il est préférable de ne pas (il ne faut pas) utiliser la balance qui ne dispose pas de système d'aspiration : l'éthylène diamine sera prélevée à l'aide d'une pipette sous hotte.

Calcul du volume à prélever : à partir de la densité fournie $V = \frac{m}{\rho} = \frac{m}{d\rho_{\text{eau}}}$ soit $V = \frac{3,0}{0,898 \cdot 1} = 3,34 \text{ mL}$

Rappel : la densité est une grandeur sans dimension, mais si on consulte le Handbook ou les données, on lit $d = 0,898 \text{ g cm}^{-3}$... il s'agit en fait de la masse volumique.

Au final, on prélève $V = 3,3 \text{ mL}$ à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL dont la tolérance est $0,05 \text{ mL}$

Calcul des quantités de matière des espèces introduites :

	Quantité prélevée	Quantité en moles
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $M = 170,48 \text{ g mol}^{-1}$	7,0 g	0,041
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ $M = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$	3,0 g	0,050
$\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$	60 mL d'une solution $C = 6 \text{ mol L}^{-1}$	0,360

2025/2026 : utilisation de CuCl_2 solide au lieu de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et quantités de matière divisées par 2 :
Masse de CuCl_2 utilisée : 2,76 g

On observe bien la formation d'un solide en suspension dans une solution colorée en vert



Après filtration sous vide sur Büchner, on isole le produit solide



Remarque : Le produit étant solide, la méthode de purification la plus adaptée serait la **recristallisation**. Le protocole original proposait une recristallisation dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

3. Première approche qualitative de la formule du complexe.

Extrait du programme : Compétences spécifiques mobilisées lors des activités expérimentales

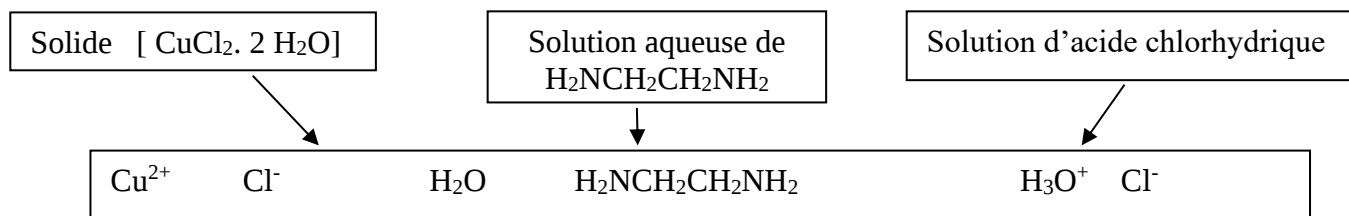
Valider	- exploiter des observations, des mesures en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes - confronter un modèle à des résultats expérimentaux - confirmer ou infirmer une hypothèse, une information - analyser les résultats de manière critique - proposer des améliorations de la démarche ou du modèle
----------------	--

Extrait du programme : Compétences spécifiques mobilisées lors des activités expérimentales

Communiquer	à l'écrit comme à l'oral : - o présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible - o utiliser un vocabulaire scientifique adapté - o s'appuyer sur des schémas, des graphes - faire preuve d'écoute, confronter son point de vue
--------------------	---

1^{ère} hypothèse : conformément aux expériences dans les tubes à essais, le chlorure cuivreux, solide ionique, est totalement dissocié lors de sa mise en solution : on a alors en solution des ions Cu^{2+} , des ions chlorure Cl^-

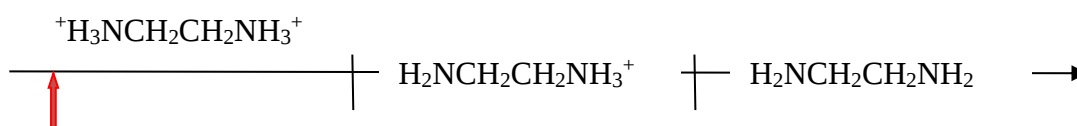
Les espèces introduites sont indiquées ci-dessous :



- L'éthylènediamine est un ligand classique, cependant on n'observe pas la coloration bleue du deuxième tube à essais : on peut donc en déduire que dans le cadre de cette expérience, l'éthylènediamine n'est pas le ligand. Ceci se justifie par le milieu fortement acide imposé par la solution d'acide chlorhydrique très concentrée (6 mol L^{-1}) : l'éthylène diamine, base faible se retrouve sous forme protonée

$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ et a donc perdu toutes ses propriétés nucléophiles.

pH de la solution imposé par la solution d'acide chlorhydrique : $\text{pH} = -\log(6) = -0,77^{(1)}$



⁽¹⁾ Ce calcul de pH sous la forme $\text{pH} = -\log(C/C^\circ)$ n'est pas vraiment correct : à ces concentrations on ne peut plus assimiler l'activité d'un soluté à C / C°

En conclusion , les seules espèces nucléophiles présentes dans le milieu sont H_2O et Cl^-

D'autre part la coloration bleue du premier tube a essais n'est pas observée : il ne peut pas s'agir de l'aquacomplexe

**Finaleme nt , le complexe synthétisé admet l'ion chlorure comme ligand $\text{L} = \text{Cl}^-$ et la formule du complexe s'écrit $\text{CuCl}_x^{(x-2)-}$
Le produit P1 est un solide ionique résultant de l'association du complexe et du cation présent dans le milieu : $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ou enH_2^{2+}
On peut proposer la formule suivante pour P1 $[\text{CuCl}_x^{(x-2)-}; (x-2)/2 \text{enH}_2^{2+}]$**

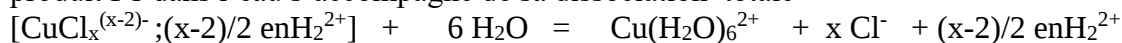
Remarque : la précipitation du produit P1 n'a pu être observée qu'après l'introduction de la solution d'éthylènediamine , ce qui laisse supposer que l'éthylènediamine intervient bien dans la formule et permet d'éliminer le cation H_3O^+

Deuxième partie : analyse du complexe

4. Préparation de la solution S :

Cette solution va être utilisée pour réaliser une analyse quantitative ; son volume et les quantités de matière utilisées pour la réaliser doivent être connus avec précision : elle est réalisée dans **une fiole jaugée** .

Pour cette solution on observe la même coloration que celle de la solution du premier tube a essais : on en déduit que la solution S contient l'aqua complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et on peut alors décrire la dissolution du produit P1 dans l'eau s'accompagne de sa dissociation totale



Ou



La solution S est donc une solution contenant les ions cuivriques Cu^{2+} et les ions chlorure Cl^- constituant le complexe .

5. Il s'agit ici de proposer une méthode de dosage des ions chlorure Cl^- :

S'il n'y a pas d'hésitation concernant l'agent titrant : une solution de nitrate d'argent , on peut envisager différentes méthodes pour repérer l'équivalence :

- colorimétrie : on introduit du chromate
- potentiométrie : l'équivalence est repérée par un saut de potentiel
- conductimétrie : l'équivalence est repérée par un point anguleux

Dans tous les cas la réaction support de dosage est la réaction de précipitation du chlorure d'argent
 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$

1^{ère} méthode : potentiométrie

Principe : mesure de la différence de potentiel U entre une électrode d'argent (électrode de mesure) et une électrode au calomel saturé (électrode de référence)

$$U = V_{\text{Ag}} - V_{\text{ref}} \quad \text{et} \quad V_{\text{Ag}} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

L'électrode au calomel saturé (ECS) doit être protégée : par immersion prolongée dans une solution d'ions argent, ces derniers peuvent diffuser à travers le joint poreux à l'intérieur de l'électrode et modifier la concentration des ions chlorure ; la valeur du potentiel de l'ECS serait alors modifiée.

Au cours du TP, l'ECS a été protégée en la plaçant dans une allonge de protection remplie de nitrate de potassium



☞ Lors de la réalisation du TP, c'est une électrode de référence $\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}$ qui a été utilisée à la place de l'électrode au calomel saturé.

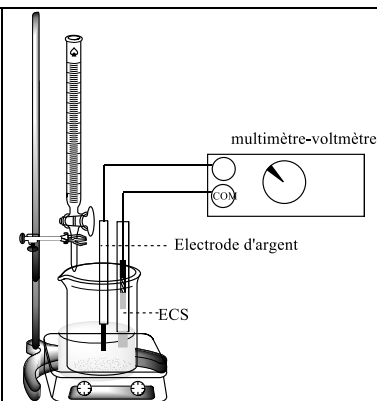
Protocole expérimental :

Dosage de $V_1 = 25 \text{ mL}$ de la solution S prélevée à l'aide d'une pipette jaugée

Solution titrante : solution aqueuse de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-)

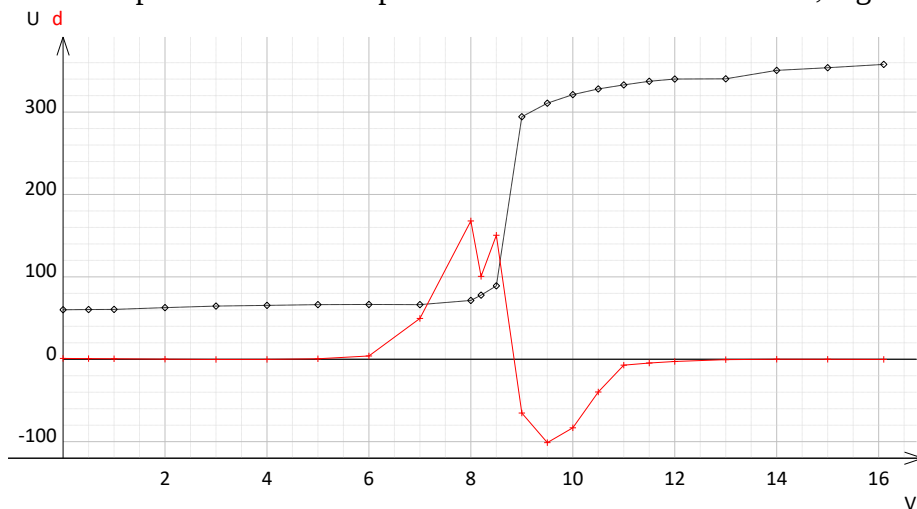
$C_{\text{Ag}} = 0,05 \text{ molL}^{-1}$

Electrode de référence : ECS $V_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$



Allure de la courbe obtenue :

Masse de produit P1 utilisée pour réaliser la solution S : $m = 0,11 \text{ g}$

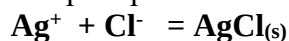


V	U	der	d
0,000	60,10	0,4442	1,046
0,5000	60,40	0,8155	0,8142
1,000	60,50	1,187	0,5822
2,000	62,70	1,628	0,1454
3,000	64,60	1,430	-0,2172
4,000	65,40	0,9300	-0,1837
5,000	66,30	0,4500	0,6239
6,000	66,50	1,200	4,039
7,000	66,30	4,414	49,57
8,000	71,40	19,14	167,9
8,200	77,80	156,0	100,6
8,500	89,10	188,7	150,5
9,000	294,3	173,3	-65,21
9,500	310,8	101,0	-101,1
10,00	321,2	18,94	-83,14
10,50	328,1	13,00	-39,69
11,00	333,0	9,420	-7,132
11,50	337,4	6,504	-4,565
12,00	340,1	4,359	-2,662
13,00	340,4	4,559	-0,4461
14,00	350,6	4,802	0,07517
15,00	353,8	4,722	-0,04761
16,10	357,9	4,635	-0,1827

Volume équivalent déterminée par la méthode de la dérivée seconde

$V_{e1} = 8,8 \text{ mL}$

La réaction support de dosage est la réaction de précipitation du chlorure d'argent



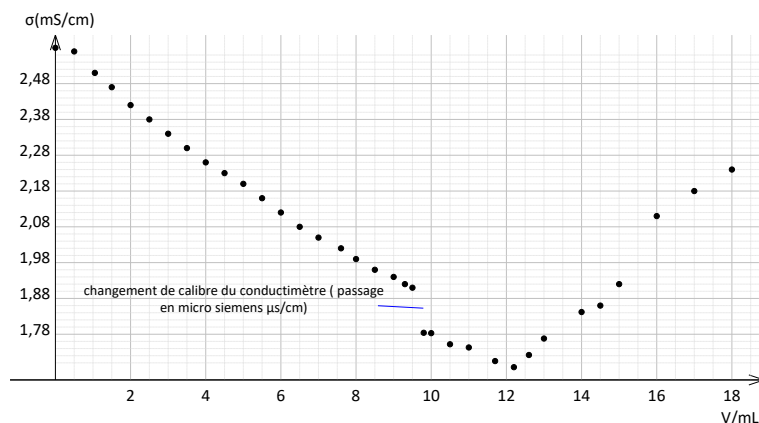
La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{Ag}^+)_{0 \rightarrow v_e} = n(\text{Cl}^-)_0$ soit $n(\text{Cl}^-)_0 = C_{\text{Ag}} V_{e1}$

$n(\text{Cl}^-)_0$ représente la quantité d'ions chlorure présent dans $V_1 = 25 \text{ mL}$ de la solution S de volume total $V = 100 \text{ mL}$

On en déduit le nombre de moles d'ions chlorure contenus dans la solution S : $n(L) = \frac{100}{25} n(Cl^-)_0 = 4n(Cl^-)_0$

$$n(L) = 4 C_{Ag} V_{e1}$$

2^{ème} méthode : suivi conductimétrique conduit à la courbe suivante (pour une solution de 100 ml réalisée à partir m= 0,1566g)



Coefficient directeur pour $V < V_e$

$$\lambda^\circ(NO_3^-) - \lambda^\circ(Cl^-) < 0$$

$$\lambda^\circ(NO_3^-) = 71,4 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(Cl^-) = 76,3 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

Coefficient directeur pour $V > V_e$

$$\lambda^\circ(NO_3^-) + \lambda^\circ(Ag^+) > 0$$

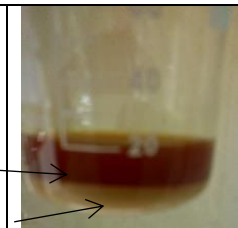
$$\lambda^\circ(Ag^+) = 61,9 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$$

6. Dosage des ions cuivriques

■ Préparation de la solution à doser :

L'addition d'une solution aqueuse d'iodure de potassium conduit à un système hétérogène : solution colorée en marron (couleur caractéristique d'une solution de diiode)

et d'un solide finement divisé blanc



La formation de diiode (I_2 , $do(I) = 0$) ne peut s'expliquer que par l'oxydation des ions iodure (I^- , $do(I) = -1$)

Or dans le milieu, le seul oxydant présent est le cuivre sous la forme d'ions $Cu_{(aq)}^{2+}$.

En premier lieu on pourrait envisager alors comme réaction redox : $2Cu_{aq}^{2+} + 2I^- = 2Cu^+ + I_2$ (R1)

.....Mais

-d'après les questions préliminaires et le diagramme E-pH, l'ion cuivreux n'est pas stable en solution aqueuse

-en se référant aux données $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16 \text{ V}$ et $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$, soit

« $E^\circ(\text{oxydant}) < E^\circ(\text{réducteur})$: la réaction n'est pas quantitative.

-ce bilan ne permet pas d'interpréter la formation du solide.

En fait le solide s'identifie à de l'iodure cuivreux et constitue une forme stable du cuivre au degré d'oxydation +I

Ainsi dans le milieu, les deux couples redox à considérer sont $Cu^{2+}/CuI_{(s)}$ et I_2/I^- ,

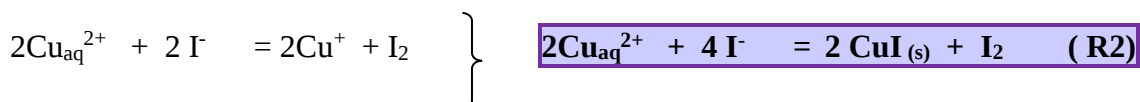
Or la précipitation du réducteur d'un couple redox a pour effet de diminuer son pouvoir réducteur, ce qui se traduit par une augmentation du potentiel redox standard :

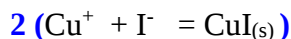
$$E^\circ(Cu^{2+}/CuI_{(s)}) = E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) + 0,06 \text{ pKs}$$

$$E^\circ(Cu^{2+}/CuI) = 0,16 + 0,06 \cdot 12 = 0,88 \text{ V}$$

On a alors $E^\circ(Cu^{2+}/CuI) > E^\circ(I_2/I^-)$: la réaction redox est par conséquent favorisée

Son équation bilan s'écrit :





Pour la réaction (R2), la constante d'équilibre s'exprime selon $K_2^\circ = K_1^\circ / K_s^2$

Pour la réaction (R1), la constante d'équilibre vérifie, à 25°C : $0,06 \log K_1^\circ = 2 (E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{I}})$; $K_1^\circ = 10^{-15,3}$

$$K_2^\circ = 10^{8,7} \quad \text{La réaction est quantitative}$$

Par ailleurs, la solution d'iodure de potassium est plutôt concentrée :

10% en masse équivaut à 100g de KI pour un litre de solution (masse volumique de la solution assimilée à celle de l'eau), $[\text{I}^-] = 100 / (127 + 39) = 10/166 = 0,6 \text{ molL}^{-1}$

En conclusion l'avancement de la réaction se déduit de la quantité de réactif limitant, c'est-à-dire l'ion

cuivrique, soit $n(\text{I}_2 \text{ formé}) = \frac{n(\text{Cu}^{2+})}{2}$

■ Dosage

A la fin du dosage, la solution n'est plus colorée et le solide blanc est toujours présent.

Le thiosulfate de sodium est l'agent titrant spécifique du diode en solution aqueuse selon la réaction de dosage redox $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

L'équivalence est usuellement repérée par colorimétrie ; pour cela on introduit un indicateur coloré : empois d'amidon ou thiodène qui en présence de I_2 conduit à une coloration bleu foncé-noir

La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{0 \rightarrow \text{ve}} = 2 n(\text{I}_2)_0$ soit $2 n(\text{I}_2)_0 = C_S V_{e2}$

D'où $n(\text{Cu}^{2+}) = 2 n(\text{I}_2 \text{ formé}) = C_S V_{e2}$

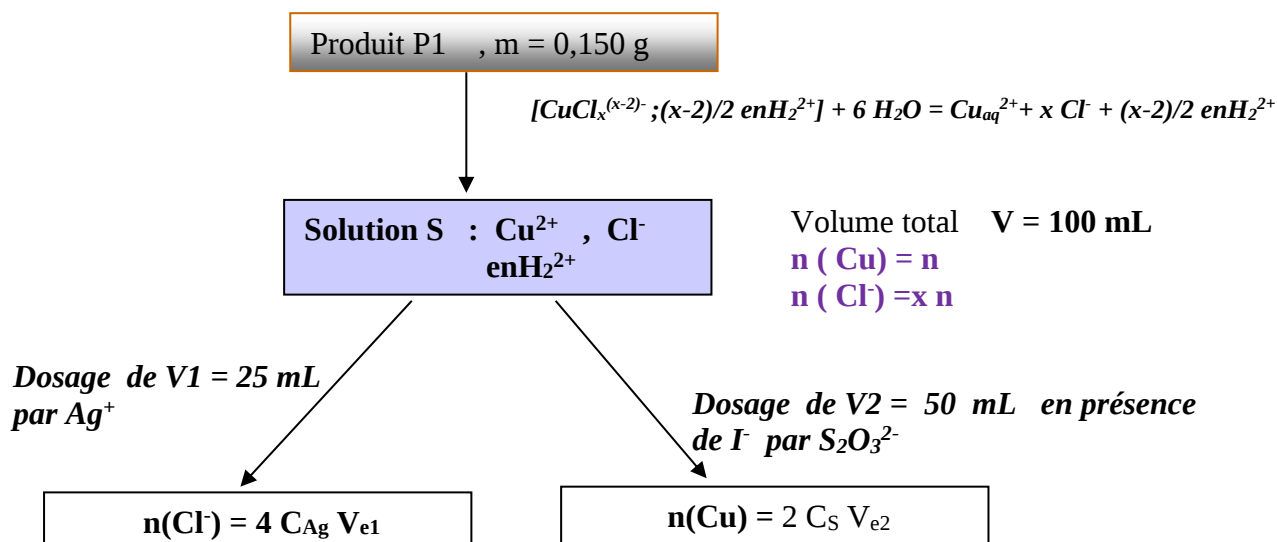
$n(\text{Cu}^{2+})$ représente le nombre de mole d'ions cuivrique présents dans $V_2 = 50 \text{ mL}$ de solution S. Par conséquent $n(\text{Cu}) = \frac{100}{50} n(\text{Cu}^{2+}) = 2(\text{Cu}^{2+})$

$$n(\text{Cu}) = 2 C_S V_{e2}$$

7. Détermination de la formule du complexe

Soit n la quantité de matière en mole du complexe utilisée pour préparer la solution S et correspondant à la masse m de l'ordre de 0,150 g (connue précisément ...)

Les différentes étapes sont reprises dans le schéma suivant



$$x = \frac{n(Cl^-)}{n(Cu)} = \frac{2C_{Ag}V_{e1}}{C_S V_{e2}}$$

On peut alors déterminer la masse molaire du produit P1 :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m}{2C_S V_{e2}}$$

Évaluation du rendement en produit P1 de l'expérience

Dans les conditions de l'expérience, l'espèce limitante est l'ion cuivrique : se reporter au tableau donnant

les quantités de matière ; le rendement s'exprime donc selon : $\text{rendement} = 100 \frac{m(P1)}{0,041M}$

La masse maximale de produit P1 est de $m_{\max} = 0,041 * 267,5 = \mathbf{10,96 \text{ g}}$

Valeurs théoriques attendues

Complexe $CuCl_4^{2-}$; solide P1 $[CuCl_4^{2-} \cdot nH_2O]$, $M(P1) = 267,5 \text{ g mol}^{-1}$

Solution S, $m = 0,15 \text{ g}$, $n(Cu^{2+}) = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $n(Cl^-) = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$V_{e1} = 11,2 \text{ mL}$

$V_{e2} = 9,3 \text{ mL}$

Résultats expérimentaux

m *AgNO3* *I2-S2O3* *CuClx*
mmax=5,48g *Ve1* *Ve2* *x*

Fabre -Durel			12,24	7,8		5
Dixon -Bazin		4,19	10,74			
Fouillade - Diallo		2,89	24	8,5		9
Dufaure -Escaffit		3,1	11,56			
Corond-Fourcade		2,683	11,56			
Colia-Brachet			12,24			
Duthoit-Delas		1,97	24	8,5		9
Barthes-Bastiaens		4,4	14,6	9,4		5
Candalot-Baraton		3,4		8,4		

Lopez - Peyreffite		4,5	10,25			
Rebulard -Miquel			12,19	9		5
Garzuel-Rudzinski		4,06	10,65	8,2		4
Houery-Roux A.		4,465	23,5	8,9		9
Matteucci -Pichonneau		4,233	10,25	8,1		4
Giraud-Rey		3,73	10,2	8,2		4
Voirand-Metecherif		2,605	11,24			
Verstaevel			10,86			
Jouin -Laforgue		4,622	9	7,8		4
Olivier-Vacherand		4,78		8,1		

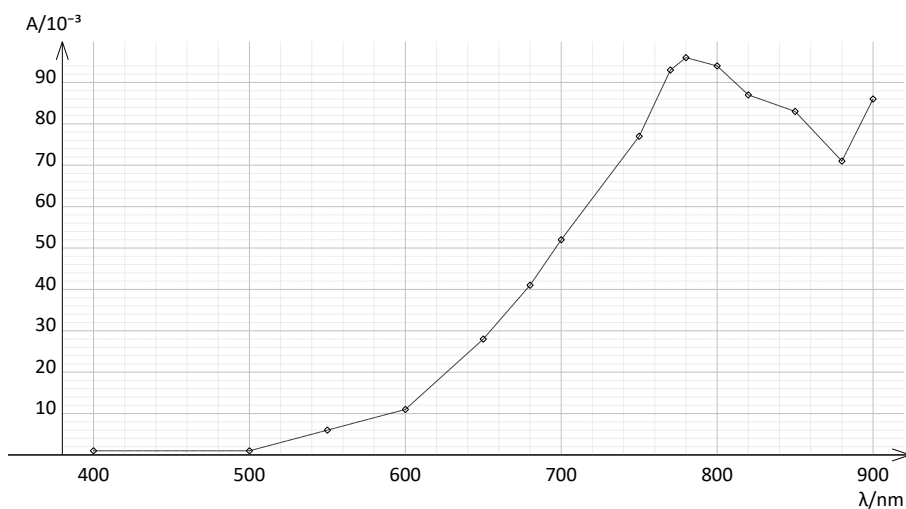
A titre indicatif , quelques résultats d'une année antérieure (synthèse réalisée avec les quantités initialement indiquées sur le texte du TP)

	m(P1)	m (S)	Ve1	Ve2	x	M	rendement
	g	g	mL	mL		g/mol	%
1er groupe -							
	7,68	0,14	12,8	10	4,3	233,3	70,1
	6,2	0,16	11,25	8,8	4,3	303,0	56,6
	4,45	0,16	10,2	8,2	4,1	325,2	40,6
	5,87	0,15	12,7	9,5	4,5	263,2	53,6
	8,8	0,18	21	9,7	7,2	309,3	80,3
	6,04	0,15	12	8,7	4,6	287,4	55,1
	8,96	0,17	11,2	9	4,1	314,8	81,8
				moyenne	4,7		
2ème groupe							
	5,67	0,16	14	9,5	4,9	280,7	51,7
	0,73	0,15	10,6	9,5	3,7	263,2	6,7
	8,29	0,15	10,5	8,8	4,0	284,1	75,6
	1,14	0,15	12,5	8,8	4,7	284,1	10,4
	2,16	0,16	11,1	9,7	3,8	274,9	19,7
	1,6	0,16	11,25	11,5	3,3	231,9	14,6
	8,1	0,15	10,5	8	4,4	312,5	73,9
	0,7	0,15	11,97	6,5	6,1	384,6	6,4
				moyenne	4,4		

Compléments .

Spectres d'absorption

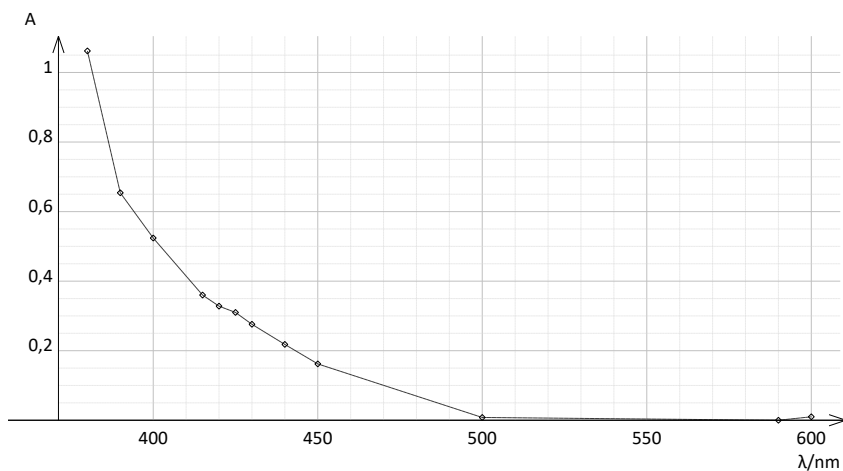
Pour la solution S , le spectre d'absorption correspond à l'ion complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$



λ nm	A
400,0	0,0010
500,0	0,0010
550,0	0,0060
600,0	0,0110
650,0	0,0280
680,0	0,0410
700,0	0,0520

Lorsqu'on réalise la solution dans le DMSO , on conserve la jaune-ocre du produit solide P1 , le solide P1 est dissocié mais pas le complexe . On conserve le complexe CuCl_4^{2-}

On peut en déduire que le DMSO est un solvant moins dissociant que l'eau , ce qui est compatible avec les valeurs des permittivité relatives ($\epsilon_r(\text{eau}) = 78$ $\epsilon_r(\text{DMSO}) = 47$)



λ nm	A
380,0	1,062
390,0	0,6540
400,0	0,5240
415,0	0,3600
420,0	0,3280
425,0	0,3100

La couleur observée est bien la couleur complémentaire de celle associée au maximum d'absorption

