

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE
- Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°5

FICHE DE CHOIX (à rendre)

**LISTE DE MATÉRIEL ET DE PRODUITS NÉCESSAIRES A LA MISE EN ŒUVRE DE LA SYNTHÈSE
ET DE L'ANALYSE D'UN COMPLEXE DU CUIVRE (II).**

*Après avoir lu le texte du sujet, répondre aux questions suivantes
(durée maximale 30 min).*

La calculatrice est interdite pour cette partie.

Le matériel convenable ne sera délivré qu'après remise de cette feuille de choix

Synthèse du complexe

- Faut-il manipuler l'éthylènediamine sous la hotte ? Justifier la réponse.

- Comment peut-on estimer que le séchage du solide est terminé ?

Dosage des ions Cu^{2+} par complexométrie

Indiquer la couleur de l'indicateur coloré,

avant l'équivalence :	
après l'équivalence :	

Dosage du ligand éthylènediamine par pH-métrie

Choix de l'appareil de mesure	
Choix des électrodes avec leurs rôles respectifs	

Dosage du ligand éthylènediamine par conductimétrie

Choix de l'appareil de mesure	
Choix des électrodes	

SYNTHESE ET ANALYSE D'UN COMPLEXE DU CUIVRE (II)

En première partie, on synthétise un solide cristallisé, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n(\text{NO}_3)_2$, et on détermine le nombre n de ligands éthylènediamine coordonnés à l'ion central Cu^{2+} . Par commodité d'écriture, on notera l'éthylènediamine (ed). La formule du solide s'écrira donc : $\text{Cu}(\text{ed})_n(\text{NO}_3)_2$.

En deuxième partie, on effectue une série d'analyses du complexe synthétisé pour vérifier la valeur trouvée pour le nombre de ligands n .

Pour pouvoir réaliser les analyses de manière indépendante, le centre d'examen fournit une solution S du complexe préalablement synthétisé pour les analyses demandées.

TRAVAIL A EFFECTUER

SYNTHESE

- Synthèse du complexe à partir du nitrate de cuivre (II) et d'éthylènediamine.
- Analyse du complexe par spectrophotométrie infrarouge.
- Calcul du rendement de la synthèse.
- Détermination du nombre n de ligands par une méthode spectrophotométrique.

ANALYSE DU COMPLEXE SYNTHETISE

- Les ions Cu^{2+} sont dosés par volumétrie.
- L'éthylènediamine est dosée par conductimétrie.

Concentrations exactes fournies par le centre d'examen

- | | | |
|--------------------------------------|----------------------|--|
| • Solution de nitrate de cuivre (II) | S₂ | $C_{\text{Cu}} \approx 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| • Solution d'acide nitrique | S₃ | $C_{\text{HNO}_3} \approx 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| • Solution d'hydroxyde de sodium | | $C_{\text{NaOH}} \approx 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| • Solution d'acide chlorhydrique | | $C_{\text{HCl}} \approx 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| • Solution d'EDTA | | $C_{\text{EDTA}} \approx 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ |

MANIPULATIONS

1. Synthèse et analyse du solide cristallisé

1.1. Synthèse

- Dans un erlenmeyer, dissoudre 3,0 g de nitrate de cuivre (II) trihydraté dans 15 mL d'éthanol et placer la solution obtenue dans un bain eau-glace.
- Ajouter alors 2,0 mL d'éthylènediamine monohydratée ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, H_2O) tout en agitant. Laisser cristalliser quelques minutes puis filtrer sur büchner.
- Rincer le solide avec 10 mL d'éther diéthylique.
- Peser le produit humide (masse m_1).
- Mettre les cristaux de solide cristallisé dans une boîte de Pétri préalablement tarée et faire sécher à l'étuve à 60 °C.
- Peser le produit sec (masse m_2).

Remplir la feuille de résultats

Q1- Écrire l'équation de la réaction associée à la synthèse du solide cristallisé.

1.2. Contrôle de la synthèse.

- Calculer le taux d'humidité dans le produit brut synthétisé.
- Tracer le spectre infrarouge du produit sec synthétisé, en suivant la procédure habituelle du centre d'examen.

Remplir la feuille de résultats

Q2- *Interpréter les principales bandes sur les spectres IR de l'eau et de l'éthylènediamine, fournis en annexe, page 8/12.*

Q3 – *Repérer les analogies et les différences entre le spectre du produit synthétisé et celui de l'éthylènediamine. Expliquer comment on peut déceler la présence d'eau dans le complexe synthétisé.*

2. Détermination de la formule de l'ion complexe.

2.1. Dosage d'une solution S_1 d'éthylènediamine par pH-métrie.

Le candidat pourra choisir, pour ce dosage, d'utiliser un titrateur automatique.

On dispose d'une solution aqueuse S_1 d'éthylènediamine, de concentration voisine de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Prélever $E_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution S_1 et doser par une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_{HCl} connue (valeur exacte de la concentration fournie par le centre d'examen).
- Tracer la courbe correspondante.

Q4- *Écrire les équations des réactions mises en jeu successivement dans ce dosage.*

Q5- *Indiquer la valeur V_1 du volume à l'équivalence retenue pour exploiter ce dosage, en justifiant le choix effectué.*

Q6- *Donner la relation littérale qui permet de calculer la concentration C_{S_1} de la solution S_1 en éthylènediamine.*

Remplir la feuille de résultats

2.2. Analyse par spectrophotométrie

Pour déterminer le nombre de ligands n du complexe $[\text{Cu}(\text{ed})_n]^{2+}$, on utilise une méthode spectrophotométrique qui consiste à mesurer l'absorbance de différentes solutions préparées avec des proportions variables de cuivre (II) et d'éthylènediamine.

Par analyse du graphe donnant l'absorbance en fonction du rapport molaire X (ligand/atome central), on peut trouver la valeur de n : l'absorbance est maximale quand les ions cuivre (II) et l'éthylènediamine sont dans les proportions stœchiométriques pour l'obtention du complexe $[\text{Cu}(\text{ed})_n]^{2+}$.

2.2.1. Préparation de la gamme (ligand/atome central)

A l'aide de la solution **S**₁ d'éthylènediamine préalablement dosée et d'une solution **S**₂ de nitrate de cuivre (II) de concentration connue (valeur exacte de la concentration fournie par le centre d'examen), préparer une série de solutions selon le tableau ci-dessous, dans des erlenmeyers de 50 mL munis de bouchons.

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Solution S ₁ , $V_{(ed)}$ / mL	20	16	15	14	13	12,5	12	10	8
Solution S ₂ , V_{Cu} / mL	0	4	5	6	7	7,5	8	10	12

2.2.2. Mesure de l'absorbance

Régler le spectrophotomètre à une longueur d'onde de 550 nm ; faire le blanc avec la solution n°1, puis mesurer l'absorbance pour chaque solution de la gamme.

Q7- Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion complexe en solution.

Q8- Compléter le tableau dans la feuille de résultats, page 11/12 en calculant la quantité de matière n_{Cu} en ions Cu^{2+} , la quantité de matière $n_{(ed)}$ d'éthylènediamine, ainsi que le rapport molaire $X = \frac{n_{(ed)}}{n_{Cu}}$, pour chaque solution.

Q9- Tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de X : commenter l'allure de ce graphe.

Q10- Indiquer alors le nombre de ligands n dans le solide synthétisé.

Q11- Calculer maintenant le rendement de la synthèse en solide cristallisé sec.

3. Dosage complexométrique des ions Cu^{2+} dans une solution **S** du complexe synthétisé

Une solution **S** (fournie par le centre d'examen) a été préparée par dissolution d'une masse m égale à 1,00 g du complexe synthétisé par le centre d'examen, dans 100 mL d'eau.

Introduire dans un becher :

- une prise d'essai $E_2 = 10$ mL de solution **S** ;
- une petite pointe de spatule de murexide ;
- de l'acide nitrique (solution **S**₃) de concentration voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (environ 10 mL) jusqu'à ce que le pH soit d'environ 4.

Verser la solution d'EDTA de concentration C_{EDTA} connue (valeur exacte de la concentration fournie par le centre d'examen), jusqu'au virage de l'indicateur. On effectuera deux dosages concordants.

Le volume versé à l'équivalence est noté V_2 .

Q12- Expliquer le rôle de l'acide nitrique dans le protocole proposé.

Q13- Écrire l'équation de la réaction de l'acide nitrique avec le complexe, en supposant que n est égal à 2. Justifier.

Q14- Écrire l'équation de la réaction de dosage, en utilisant la forme majoritaire de l'EDTA au pH du milieu réactionnel.

Q15- Donner la relation littérale qui permet de calculer la concentration C_{Cu} des ions Cu^{2+} dans la solution **S**.

Remplir la feuille de résultats

4. Dosage de l'éthylènediamine du complexe synthétisé par conductimétrie

- Introduire dans un bécher une prise d'essai $E_3 = 5$ mL de la solution **S**.
- Ajouter 10 mL d'acide nitrique (solution **S**₃), dont la concentration exacte est fournie par le centre d'examen.
- Ajouter 100 mL d'eau.
- Effectuer un dosage conductimétrique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_{NaOH} connue (valeur exacte de la concentration fournie par le centre d'examen).
- Tracer le graphe correspondant.

On appelle V_{3-1} le volume relevé à la première équivalence et V_{3-2} le volume relevé à la deuxième équivalence.

Q16- En utilisant l'équation de la réaction écrite à la question Q13, montrer que l'acide nitrique est en excès.

Q17- Interpréter alors l'allure du graphe obtenu (on écrira les équations des réactions mises en jeu lors du dosage).

Q18- Etablir l'expression littérale permettant de calculer la concentration $C_{(ed)}$ de l'éthylènediamine dans la solution **S**.













Remplir la feuille de résultats

5. Vérification de la formule du complexe

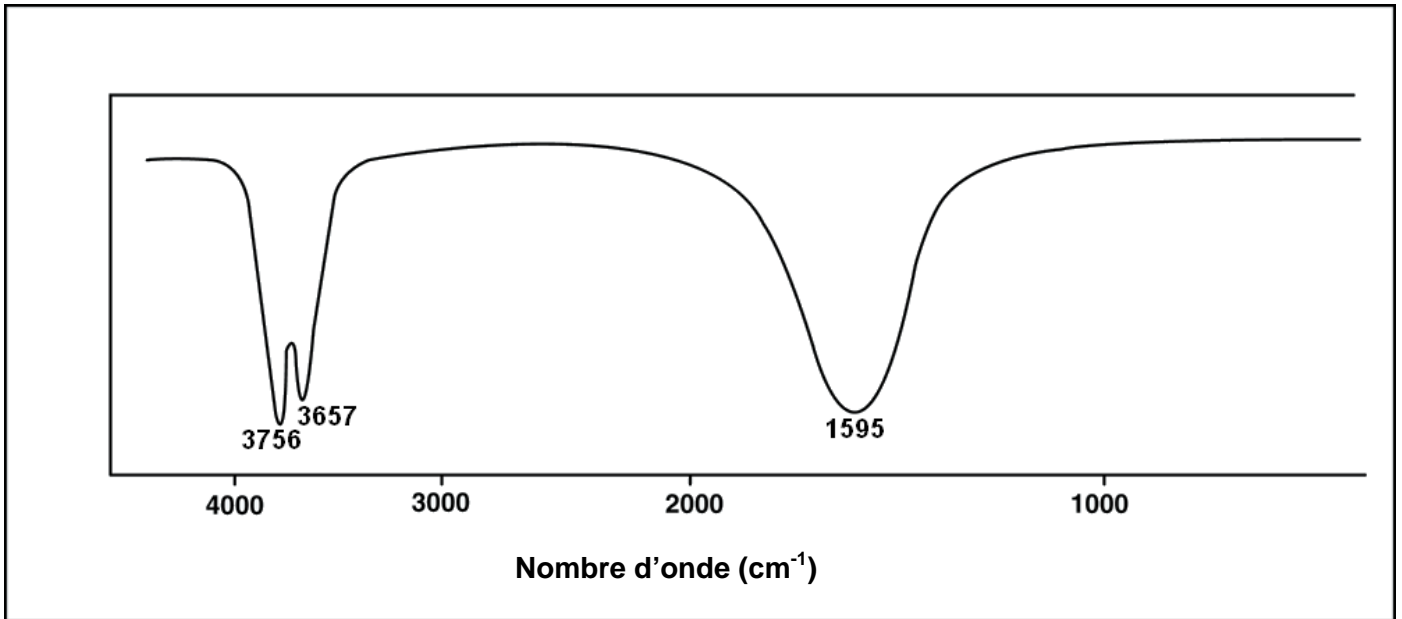
Q19- Les résultats obtenus pour C_{Cu} et $C_{(ed)}$ sont-ils en accord avec la valeur trouvée pour le nombre n de ligands.

DONNEES (A 25 °C)

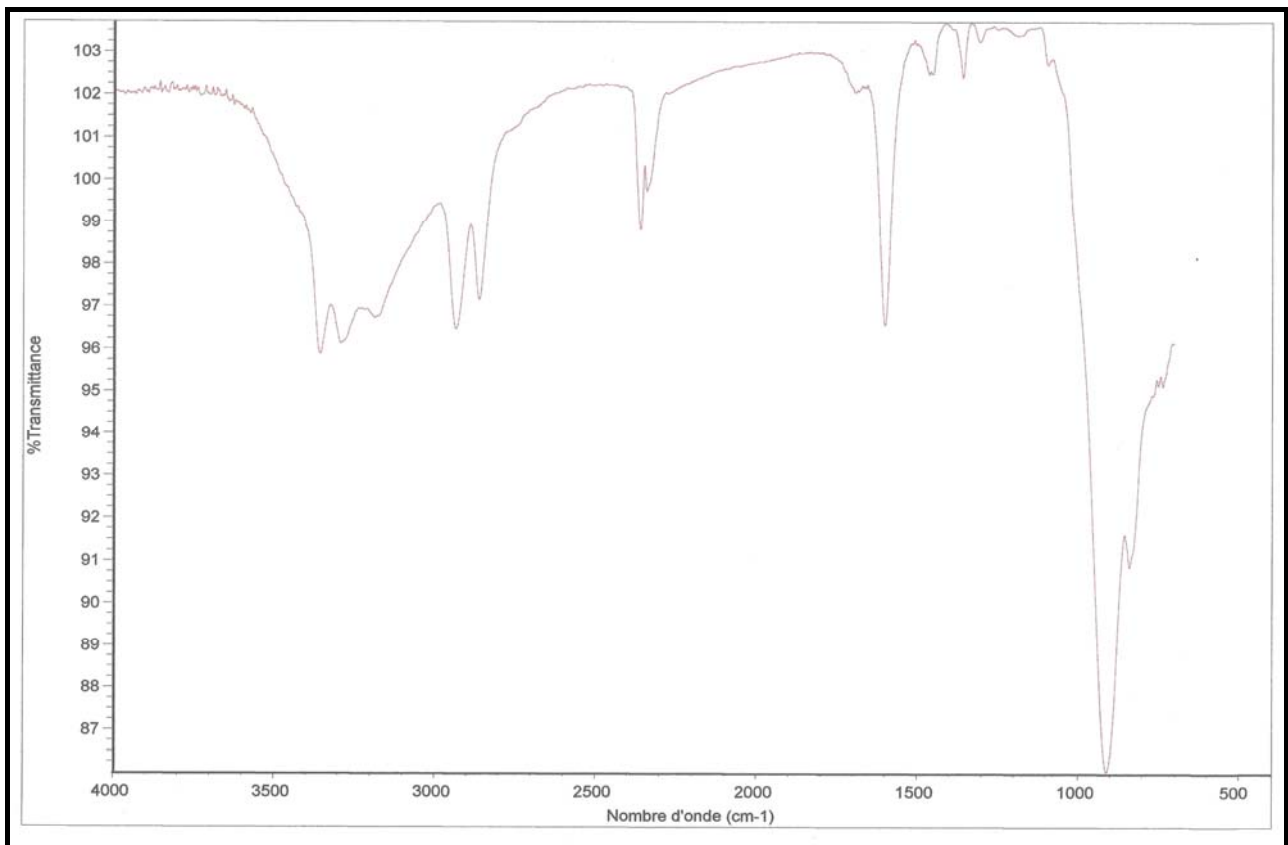
(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)

Nom	Données physico-chimiques	Sécurité	
Éthanol	d = 0,79 T _{eb} = 78 °C Soluble dans l'eau et dans l'éther diéthylique.		R : 11 S : 7-16
Acide nitrique (solution)		 	R : 12-19-22-66-67 S : 9-16-29-33
Ether diéthylique	T _{eb} = 35 °C d = 0,7	 	R 12-19-22-66-67 S 2-9-16-29-33
Acide chlorhydrique (solution)		 	R 34-37 S 26-36/37/39-45
Nitrate de cuivre (II) trihydraté	M = 237,7 g.mol ⁻¹ Très soluble dans l'eau Soluble dans l'éthanol. Déliquescent à l'air humide		R : 40-43 S : 22-36-37
Ethylènediamine monohydratée	M=78,1 g.mol ⁻¹ d = 0,962 Pureté > 99 %		
Hydroxyde de sodium (solution)			R 35 S 26-37/39-45
EDTA disodique (solution)		 	R : 37 S : 22

Spectre IR de l'eau



Spectre IR de l'éthylènediamine



DONNEES (à 25 °C)

L'ion cuivre (II) en solution aqueuse existe sous la forme $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

N : 14,01 H : 1,01 C : 12,01 O : 16,00 Cu : 63,54

Constantes d'acidité

- EDTA (H_4Y) :

$\text{pK}_{\text{a}1} = 2,1$ $\text{pK}_{\text{a}2} = 2,7$ $\text{pK}_{\text{a}3} = 6,2$ $\text{pK}_{\text{a}4} = 10,3$

- éthylènediamine, ed :

($\text{edH}_2^{2+} / \text{edH}^+$) : $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,9$

(edH^+ / ed) : $\text{pK}_{\text{a}2} = 9,9$

L'acide nitrique est un acide fort.

Constantes de formation de complexes

Complexe	$[\text{CuY}]^{2-}$	$[\text{Cu}(\text{ed})_n]^{2+}$
$\lg(\beta)$	18,7	19,5

Indicateur complexométrique

L'indicateur murexide forme avec l'ion cuivre (II) un complexe de couleur **jaune orange**.

L'indicateur murexide à l'état libre est de couleur **rouge pourpre** tant que le pH reste inférieur à 9.

Conductivités molaires ioniques limites dans l'eau

λ° , en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

H_3O^+	OH^-	Na^+	NO_3^-	$\frac{1}{2} \text{edH}_2^{2+}$
35,0	19,9	5,0	7,1	7,4 (estimé)

Spectroscopie infrarouge

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine primaire	Élongation	3300-3500	m ; 2 bandes
N-H amine secondaire	Élongation	3300-3400	m ; 1 bande
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂)	Élongation	1500-1550	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1600	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
N-H	Balancement	700 - 1000	variable
O-H	Déformation	650-770	variable
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C _{tet} -I	Élongation	≈ 500	F

C_{tet} : C tétragonal

C_{tri} : C trigonal >C=

C_{di} : C digonal -C≡

NOM du candidat :
 Prénom :
 Poste :
 N° d'inscription :

FEUILLE DE RESULTATS
(à rendre avec la copie)

1. Synthèse du solide cristallisé

Masse de solide humide : $m_1 =$

Masse de solide sec : $m_2 =$

Taux d'humidité :

Rendement :

2. Détermination de la formule du complexe

2.1. Dosage de la solution S₁ d'éthylènediamine par pH-métrie (précision 0,8 %)

Volume à l'équivalence retenu	Concentration d'éthylènediamine dans S ₁
$V_1 =$	$C_{S_1} = \quad \pm$

2.3. Mesure des absorbances

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$n_{(ed)} / \text{mol}$									
n_{Cu} / mol									
$X = \frac{n_{(ed)}}{n_{Cu}}$									
A									

Nombre de ligands :

n =

3. Dosage complexométrique des ions Cu^{2+} dans une solution S du complexe synthétisé (précision 1 %)

Volume versé à l'équivalence / mL	$V_2 =$	$V_2' =$	$V_2'' =$ (si nécessaire)
Concentration calculée / mol.L ⁻¹	$C_{\text{Cu}} =$	$C_{\text{Cu}'} =$	$C_{\text{Cu}''} =$

Concentration retenue : $C_{\text{Cu}} =$ \pm

4. Dosage de l'éthylènediamine du complexe synthétisé, par conductimétrie (précision 1 %)

Volumes relevés aux équivalences	Concentration de (ed) dans S
$V_{3-1} =$	$C_{(\text{ed})} =$ \pm
$V_{3-2} =$	