

3. PROTOCOLES

3.1. Synthèse du sulfate de tétraamminecuivre (II) hydraté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En phase aqueuse, l'addition d'une solution d'ammoniac sur une solution de sulfate de cuivre conduit à la formation d'un complexe : l'ion tétraamminecuivre (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Il précipite en présence des ions sulfate SO_4^{2-} et peut ensuite être isolé par filtration.

Protocole expérimental :

1. Dans un erlenmeyer, dissoudre 2,5 g de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée.
2. Ajouter ensuite, sous la hotte et en agitant, 25 mL d'une solution d'ammoniac à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à disparition totale du précipité d'hydroxyde de cuivre (II) formé au début de l'addition d'ammoniac.
3. Refroidir la solution dans un bain eau-glace, puis ajouter 15 mL d'éthanol à 90° : un précipité se forme lentement.
4. Laisser refroidir le mélange dans un bain eau-glace.
5. Lorsque les cristaux sont formés, filtrer le mélange sur un filtre Buchner puis laver les cristaux avec 5 mL d'éther diéthylique.

À partir du solide synthétisé, une solution aqueuse, couleur bleu nuit, de complexe tétraamminecuivre (II) à la concentration $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ est préparée. On trace le spectre d'absorption du complexe :

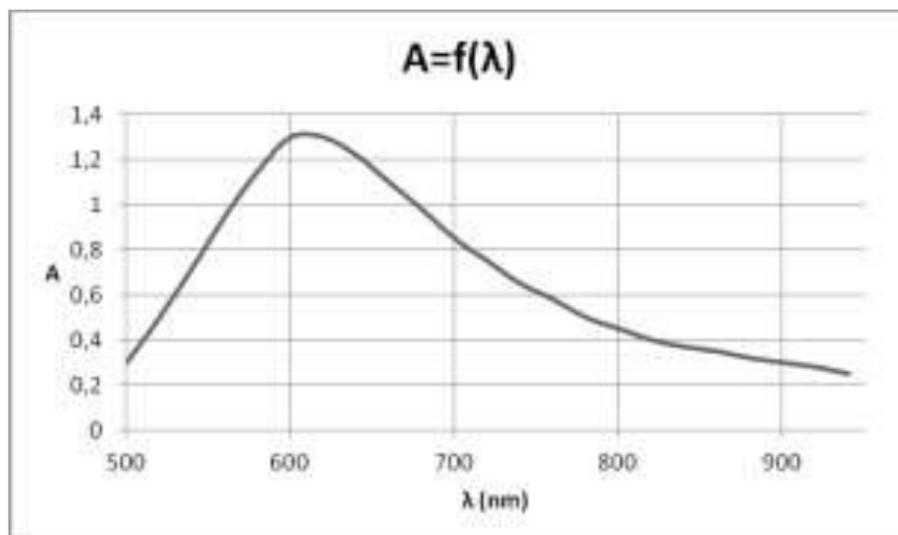


Figure 1 – Spectre du complexe synthétisé

Questions

1. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
2. Calculer les quantités de matières des réactifs introduits. Construire un tableau d'avancement. Quel est le réactif limitant ?
3. Exprimer, puis calculer le rendement de cette synthèse.
4. Quel est le rôle de l'ajout d'éthanol ? Pourquoi utilise-t-on un bain eau-glace ?
5. Quels sont les avantages d'une filtration Buchner sous pression réduite par rapport à une filtration simple ?

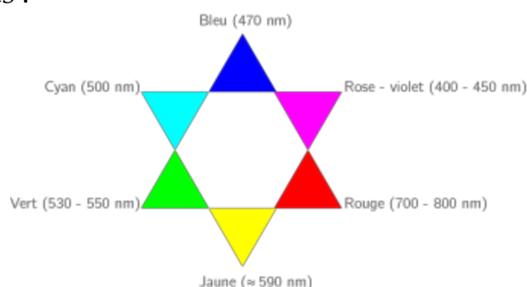
- Décrire le protocole expérimental permettant de préparer une solution aqueuse homogène à partir du solide précédemment synthétisé.
- Décrire le protocole expérimental permettant de tracer le spectre ci-dessus.
- La couleur du complexe obtenu est-elle cohérente avec l'allure du spectre d'absorption ?

Données :

— Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$M(\text{Cu}) = 63,5$ $M(\text{H}) = 1,0$ $M(\text{O}) = 16$ $M(\text{S}) = 32,1$ $M(\text{N}) = 14$

— Couleurs complémentaires :



Remarques Le site propose d'utiliser ce complexe pour l'analyse de la teneur en nitrate d'une eau, le tout toujours dans le thème synthèse inorganique. Vous pouvez donc aller plus loin que ce qui est fait ici. L'expérience dure 1h et demande de faire une gamme étalon mais est très complète.

3. 2. Complexes à base d'éthylène diamine



Les solutions de nickel sont irritantes, l'éthylène diamine est toxique et devra être manipulée avec soin sous hotte. Boucher les tubes à essai une fois les solutions formées. Jeter les solutions à la poubelle à métaux lourds, sous hotte.

Protocole Le protocole est dérivé de la référence pour le nickel mais correspond à celui décrit dans le JFLM pour le cuivre. Il permet de répondre à diverses lignes du programme officiel. (nombre d'atomes coordonnés, existence de complexations successives)

- Introduire 10 mL de solution de sulfate de nickel 0,1 M dans 4 tubes à essai identiques numérotés de 1 à 4 (pipette jaugée);
- **Sous hotte**, introduire 0,2; 0,4 et 0,6 mL de la solution d'éthylène diamine 5 M dans les tubes numérotés 2 à 4 respectivement;
- Prendre les spectres UV-visibles des 4 complexes;
- Répéter l'opération pour le sulfate de cuivre. Pour les spectres UV-visible (du cuivre), diluer les solutions 3 et 4 d'un facteur 5;

Questions

- Donner la formule de l'éthylène diamine;
- Indiquer par combien d'atome elle peut se lier au métal; Comparer à l'ammoniac.
- Calculer les quantités de matière respectives introduites (métal et ligand éthylènediamine). Proposer une structure pour chacun des complexes.
- En particulier, proposer deux structures possibles pour le complexe de nickel coordonné par deux ligands éthylènediamine;
- Indiquer la différence principale observable entre le cuivre et le nickel.
- En quoi les spectres UV-visibles permettent-ils bien de présager l'existence d'espèces différentes.

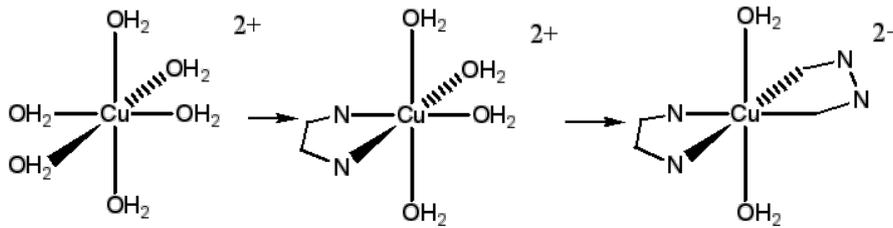


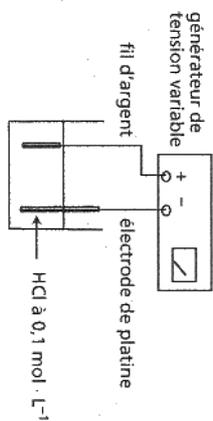
Figure 2 – Complexes formés pour le cuivre.

3. 3. Remarques

En expérience qualitative, il est aussi possible de montrer le thermochromisme (JFLM 1 p 96 ou Fosset p 207) ou une version un peu moins explicite avec les complexes de nickel et d'ammoniac (JFLM p 105)

4. RÉALISATION ET UTILISATION D'UNE ÉLECTRODE AGCl/AG

4. 1. Protocole



Mode opératoire :
Réalisation de l'électrode par électrolyse :
 Nettoyer l'extrémité du fil d'argent à l'aide d'un papier de verre peu abrasif.
 Réaliser le montage ci-dessous en plongeant les électrodes de 1 cm environ.

- 1 millivoltnètre, petits béchers.

- Matériel :**
- 1 fil d'argent et une électrode de platine,
 - 1 générateur de tension continue variable,
 - 1 électrode ECS éventuellement munie d'une allonge,
 - sérum physiologique

Durée de l'expérience : < 30'

Réactifs :

- acide chlorhydrique à 10^{-1} mol · L⁻¹
- chlorure de sodium ou de potassium (NaCl ou KCl)

- à 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} mol · L⁻¹

- nitrate d'ammonium ou de potassium (NH₄NO₃ ou KNO₃) en solution saturée pour pont salin

5.2.3 Réalisation^{ref(6)} et utilisation d'une électrode AgCl/Ag

Ainsi utilisées pour la détection et le dosage d'une espèce chimique, ces électrodes peuvent servir de « capteur électrochimique » (voir § 5 fiche n° 4 chap. 10).

– à un décalage de la valeur de l'électrode de référence (ce qui n'influe que sur la valeur de l'ordonnée à l'origine) ;
 – enfin, à la température si celle-ci est très différente de 25 °C.

• Les deux électrodes d'argent et de cuivre sont dites *indicateurs* respectivement des ions Ag⁺ et Cu²⁺ et leur réponse $E = f(\log C)$ permet d'accéder à leur concentration. En utilisant les droites d'étalonnage $E_{Ag} = f(\log[Ag^+])$ ou $E_{Cu} = f(\log[Cu^{2+}])$ tracées ici, il est en effet possible d'accéder à la concentration d'une solution in-