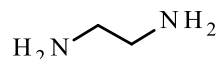


Sujet MG n°01 (I)

Synthèse et analyse d'un complexe du cuivre (II)

1. Présentation

L'objectif de cette activité expérimentale est de synthétiser et de déterminer la structure exacte d'un complexe qui associe un centre métallique - l'ion cuivre (II) - avec un ligand organique : la molécule d'éthylènediamine (ed).



Le complexe cible, de formule $[\text{Cu}(\text{ed})_n](\text{NO}_3)_2$, est soluble dans l'eau.

Il convient donc de déterminer la valeur de l'entier n . Pour ce faire, on mettra en place deux dosages : un dosage des ions cuivre (II) et un dosage de l'éthylènediamine.

Le port de la blouse et des lunettes est obligatoire durant toute la durée de la manipulation

2. Informations diverses et matériel mis à disposition du candidat

2.1. Matériel et produits disponibles

Matériel









Béchers de 100 mL et 250 mL
 Erlenmeyers de 100 mL
 Pipettes jaugées (5, 10, 20, 25 mL)
 Pipettes graduées (2 et 5 mL)
 Eprouvette graduée (10 mL)
 Fiole à vide et entonnoir de Büchner
 Agitateur magnétique + barreau aimanté
 Burette de 25 mL
 pH-mètre + électrode de verre combinée
 conductimètre + cellule de conductimétrie
 Logiciels Dozzaqueux, Regressi et GUM
 Papier pH






Produits

Nitrate de cuivre(II) trihydraté
 Solution aqueuse d'éthylènediamine à 50 % en volume
 (7,5 mol.L⁻¹)
 Ethanol à 95 %
 Ether diéthylique
 Solution titrée d'EDTA à 0,010 mol.L⁻¹
 Solution titrée d'acide nitrique à 0,200 mol.L⁻¹
 Solution titrée de soude à 0,200 mol.L⁻¹
 Indicateur coloré : murexide
 Feuilles de papier filtre
 Glace
 Solutions tampons pH = 4, 7 et 10

2.2. Sécurité et produits chimiques

Les rappels concernant les pictogrammes de danger, les mentions de danger (H), et les conseils de prudence (P) sont à votre disposition dans le laboratoire.

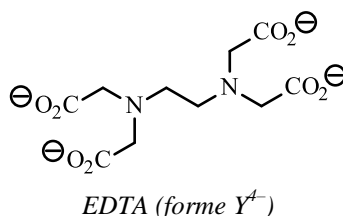
Produits	Constantes physiques	Sécurité
Nitrate de cuivre(II) trihydraté	M = 241,6 g.mol ⁻¹ Très soluble dans l'eau. Soluble dans l'éthanol $\theta_{\text{fus}} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$	    H : 272-302-315-318-400 P : 220-273-280-305+351+338
Ethylènediamine	M = 60,0 g.mol ⁻¹ d = 0,90	    H : 226 - 302 + 312 - 314 - 334 - 317 P : 210 - 280 - 302+352 - 304+341 - 305+351+338 - 301+330+331

Ethanol	M = 46 g.mol ⁻¹ d = 0,78 θ _{fus} = -114 °C θ _{éb} = 78 °C (sous P = 1 bar)	 H225 P : 210 - 233 - 240 – 243 - 280
Ether diéthylique	M = 74,12 g.mol ⁻¹ d = 0,71 θ _{éb} = 35 °C	 H : 224-302-336-EUH019-EUH066 P : 210-261
Solution d'EDTA à 0,010 mol.L ⁻¹	-	 H319 P : 280 - 305+351+338
Soude à 0,200 mol.L ⁻¹	M = 40 g.mol ⁻¹	 H : 314 P : 280-301+330+331-305+351+338-309+310
Acide nitrique à 0,200 mol.L ⁻¹	M = 63,01 g.mol ⁻¹	 H : 314 P : 260-280-301+330+331-303+361+353-304+340-305+351+338-310+363
Murexide	M = 284,19 g.mol ⁻¹ Faiblement soluble dans l'eau.	-

2.3. Données

L'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) est un tétraacide organique de formule notée H₄Y.

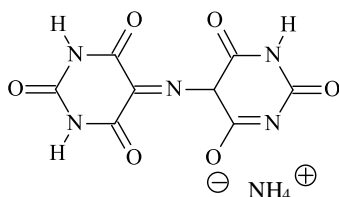
Les solutions titrantes d'EDTA sont généralement préparées à partir du sel disodique NaH₂Y, 2H₂O, qui se dissocie et s'ionise totalement en solution aqueuse.



Le murexide est un indicateur coloré de complexation. C'est un pentaacide organique, noté H₅In. Il est commercialisé sous la forme d'un sel d'ammonium NH₄H₄In, encore appelé purpurate d'ammonium. Il complexe de nombreux ions métalliques comme Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Ca²⁺ et les ions dérivés des lanthanides.

pK_a et couleur des différentes formes :

Forme	H ₅ In	H ₄ In ⁻	H ₃ In ²⁻	H ₂ In ³⁻	HIn ⁴⁻
Couleur	jaune	pourpre	violet	bleu	bleu
pK _a		1,6	9,2	10,5	13,5



Murexide (purpurate d'ammonium NH₄⁺ + H₄In⁻)

Constantes de formation de complexes (à 25 °C)

	[CuY] ²⁻	[Cu(ed) _n] ²⁺	[CuH ₄ In] ⁺
log β	18,5	19,5	11
Couleur	incolore	violet	jaune-orangé

Produits de solubilité (à 25 °C) :

$$pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19,3$$

Constantes d'acidité (à 25 °C) :

EDTA :

$$pK_{a1}(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0 ; pK_{a2}(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7 ; pK_{a3}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6,2 ; pK_{a4}(\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10,3.$$

Ethylènediamine :

$$pK_{a1}(\text{edH}_2^{2+}/\text{edH}^+) = 6,9 ; pK_{a2}(\text{edH}^+/\text{ed}) = 9,9.$$

Masses molaires (g.mol⁻¹)

H	C	N	O	Cu
1,01	12,01	14,01	16,00	63,55

Conductivités molaires ioniques limites dans l'eau (à 25 °C) :

Ion	H ₃ O ⁺	HO ⁻	Na ⁺	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻	edH ₂ ²⁺	[Cu(ed) _n] ²⁺
λ° (en mS.m ² .mol ⁻¹)	35,0	19,9	5,0	10,7	7,1	14,8 (estimé)	9,5 (estimé)

3. Synthèse du complexe

- 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 au goutte à goutte 5,0 mL d'une solution aqueuse d'éthylènediamine à 50 % en volume (7,5 mol.L⁻¹) tout en agitant.
- Laisser cristalliser quelques minutes puis filtrer sur büchner.
- Rincer le solide avec 10 mL d'éther diéthylique.
- Sécher le produit entre deux feuilles de papier filtre.
- Peser la masse m₁ de produit obtenu.

4. Préparation d'une solution S à doser

Afin d'analyser le complexe synthétisé, préparer une solution S de la façon suivante :

- Peser précisément environ 1,0 g de complexe. **Noter la masse m₂.**
 - Préparer V_S = 100 mL de solution aqueuse par dissolution de cette masse m₂ de complexe dans de l'eau distillée.
- On obtient ainsi la solution S destinée aux dosages ultérieurs.

5. Dosage complexométrique du cuivre

Il est possible de doser les ions cuivre (II) par l'EDTA en présence d'un indicateur coloré comme le murexide.

Question 1 :

On considère une solution à doser contenant des ions cuivre (II) à une concentration de l'ordre de 0,03 mol.L⁻¹.

- Dans quelle gamme de pH faut-il se placer pour que tous les ions cuivre (II) restent en solution ?
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du murexide. Dans quelle gamme de pH faut-il se placer pour observer une variation significative de couleur de l'indicateur coloré au cours du dosage ?

- Proposer alors un protocole détaillé permettant de doser les ions cuivre (II) contenus dans la solution S avec une précision raisonnable. On admettra que la concentration de cette solution est de l'ordre de 0,03 mol.L⁻¹.

→ **Appel n° 1 de l'examinateur.**

- Effectuer les manipulations proposées et approuvées par l'examinateur. Préciser le(s) volume(s) équivalent(s) obtenu(s).

Question 2 :

- a- Expliquer le changement de couleur observé lors de l'ajout d'acide nitrique. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide nitrique avec le complexe.
- b- Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- c- Comment repère-t-on l'équivalence du dosage ? Expliquer.
- d- Déterminer la valeur de la concentration (en mol.L⁻¹) en ions cuivre (II) dans la solution S. Préciser l'intervalle d'incertitude du résultat proposé.
- e- Estimer alors la masse molaire du complexe étudié et la valeur de n .

6. Dosage acido-basique de l'éthylènediamine

On envisage de réaliser un dosage acido-basique de l'éthylènediamine suivi par conductimétrie.

- Introduire dans un bécher un volume $V_0' = 25$ mL de solution S et un volume $V_1 = 20$ mL d'acide nitrique à 0,2 mol.L⁻¹.
- Relier la cellule de conductimétrie au conductimètre et la plonger dans la solution.
- Titrer par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,200 mol.L⁻¹.
- Tracer la courbe correspondante. Préciser les volumes équivalents obtenus.

Question 3 :

- a- En utilisant la valeur de n trouvée précédemment, montrer que l'acide nitrique est en excès.
- b- Ecrire les équations des réactions mises en jeu lors du dosage.

- Interpréter l'allure du graphe obtenu.

→ *Appel n°2 de l'examineur.*

Question 4 :

- a- Déterminer la valeur de la concentration (en mol.L⁻¹) en éthylènediamine dans la solution S. Préciser l'intervalle d'incertitude du résultat proposé.
- b- Déterminer la valeur de n et en déduire la formule du complexe.
- c- Calculer le rendement de la synthèse.

7. Indications relatives aux calculs d'incertitude

<i>Incertitudes conseillées</i>		
<i>Grandeur</i>	<i>Incertitude suggérée</i>	<i>Où la vérifier ?</i>
Volume d'une fiole jaugée, V_f	$\frac{\Delta V_f}{V_f} = 1,0 \cdot 10^{-3}$	Sur la fiole jaugée
Volume d'une pipette jaugée, V_p	$\frac{\Delta V_p}{V_p} = 2,0 \cdot 10^{-3}$	Sur la pipette jaugée
Volume d'une goutte, V_{gutte}	$\Delta V_{gutte} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$	
Volume d'une burette graduée, V_b	$\Delta V_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$	Notice de la burette
Volume lu sur la burette, V_{lect}	$\Delta V_{lect} = 25,0 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$	Une demi-graduation
Concentration en réactif titrant	0,1 %	