

TP 18

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE FORMATION D'UN COMPLEXE

	 fiche(s) TP à maîtriser	 	 à préparer en amont
2 h	• Fiche TP n° 4 : potentiométrie	blouse tout le TP	

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, formule de NERNST, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.

Lorsqu'ils sont en milieu ammoniacal (présence d'ammoniac NH_3 , les ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ peuvent former un complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+}$. Le but de cette activité expérimentale est de déterminer, à l'aide d'une technique potentiométrique, la constante de formation globale de ce complexe.



Matériel à disposition :

- 2 béchers de 150 mL
- pont salin
- plaques de cuivre
- fils de connexion
- multimètre
- pinces crocodile
- pipette jaugée de 50 mL
- pipette jaugée de 5 mL



Produits à disposition :

- solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) à $c_{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution d'ammoniaque ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$) à $c_a = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

OBJECTIF(S) DU TP :

- Déterminer la constante de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+}$.

I. Principe de la pile de concentration

La mesure de la tension à vide d'une pile peut permettre d'accéder à des grandeurs thermodynamiques. En effet, cette mesure permet de remonter à des concentrations à l'équilibre qui peuvent être très faibles parfois.

Question 1 - Écrire et ajuster l'équation de la réaction qui modélise la **formation** du complexe $[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$.

La valeur tabulée de constante de formation globale du complexe $[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$ vaut $\beta = 4,0 \cdot 10^{12}$. Dans une solution de 100 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est introduit un volume $V_a = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Question 2 - Calculer les concentrations à l'équilibre de NH_3 , de complexe $[Cu(NH_3)_4]_{(aq)}^{2+}$ et d'ions cuivre $Cu_{(aq)}^{2+}$ lorsque l'équilibre est établi.

Définition : pile de concentration

Une **pile de concentration** est un dispositif électrochimique constitué de **deux demi-piles** contenant le **même couple rédox** $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$ de part et d'autre mais différant par la **concentration** des ions $M_{(aq)}^{n+}$ en solution.

La tension à vide $\Delta E = E_2 - E_1$ de la pile suivante est mesurée.



Question 3 - Schématiser cette pile.

Question 4 - Exprimer la tension à vide ΔE en fonction de c_1 et c_2 .

On considère une pile où les deux compartiments contiennent 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Une différence de potentiel ΔE_0 est lue. Un volume $V_a = 5 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac à $c_a = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est ajouté dans le compartiment n° 2. La différence de potentiel lue dans ce cas est notée $\Delta E'$.

Question 5 - Calculer les valeurs numériques de ΔE_0 et de $\Delta E'$.

II. Détermination de la constante globale de formation

Protocole à suivre

- Réaliser une pile à l'aide de deux béchers, deux électrodes (plaques) de cuivre reliées par un voltmètre avec des fils de connexion et un pont salin. Verser dans chaque compartiment un volume $V_{\text{Cu}} = 50,0 \text{ mL}$ de solution de cuivre à la concentration $c_{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Mesurer, à l'aide du voltmètre, la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes.

Question 6 - Indiquer la valeur lue pour la différence de potentiel ΔE .

Protocole à suivre

- Ajouter dans le compartiment noté n° 2, relié alors à la borne COM du multimètre, un volume $V_a = 5,0 \text{ mL}$ d'ammoniaque à $c_a = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Mesurer à nouveau la différence de potentiel $\Delta E'$.

Question 7 - Indiquer la valeur lue pour la différence de potentiel $\Delta E'$.

Question 8 - Dédire de la mesure de $\Delta E'$ la valeur de la constante globale de formation du complexe. Comparer avec la valeur tabulée.

Indications : dresser un tableau d'avancement, puis étudier l'état d'équilibre et relier les concentrations à l'équilibre à l'aide de la relation de GULDBERG et WAAGE .

VAISSELLE ET ÉLIMINATION DES DÉCHETS :

- Solutions contenant de l'ammoniac : bidon « bases ».
- Solutions contenant uniquement du sulfate de cuivre : bidon « métaux ».

Données

$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = 0,34 \text{ V}$$

Compétences évaluées

À la fin du TP, je dois savoir...

- ☞ Réaliser une pile de concentration.
- ☞ Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre par mesure de potentiel.

compétence	capacité	évaluation		
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
APP S'approprier	Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale.			
ANA Analyser	Justifier un protocole.			
REA Réaliser	Effectuer des représentations graphiques à partir de données. Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. Utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée			
VAL Valider	Analyser les résultats de manière critique. Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux.			
COM Communiquer	Rédiger un compte-rendu de TP. Utiliser un vocabulaire scientifique adapté			

Sécurité

produit	pictogrammes de sécurité	phrases de risque H
<p>ammoniac (NH₃) $M = 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_{\text{a}} = 9,2$</p>		<p>H290 - Peut être corrosif pour les métaux H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>
<p>solution de sulfate de cuivre CuSO₄ · 5H₂O_(aq) solubilité dans l'eau : 317 g/L</p>		<p>H302 - Nocif en cas d'ingestion. H318 - Provoque de graves lésions des yeux. H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>