

PROPOSITION DE COMPTE-RENDU DE TP

PROBLEMATIQUE : Quelles sont les valeurs des paramètres n , p et q dans la formule du sel $Co(Cl)_n(NH_3)_p(H_2O)_q$

DEMARCHE:

① Décomposition du sel en milieu basique sous l'effet d'un chauffage puis quantification des produits.

⊗ Co_2O_3 formé \Rightarrow transformé par donner I_3^- faite à dom.

⊗ NH_3 formé piégé par de l'acide chlorhydrique par déterminé par titrage la valeur de p .

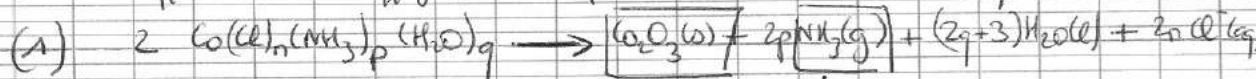
② Réalisation d'une solution du sel par dissolution dans l'eau \Rightarrow Séparation cations / anions.

⊗ Anion Cl^- \Rightarrow dosé par Ag^+ \Rightarrow connaissance du nombre de Cl^- non liés à Co dans le complexe

⊗ Cations échangés par H^+ dans une résine échangeuse de cations \Rightarrow dosage de H^+ par connaître la charge du complexe.

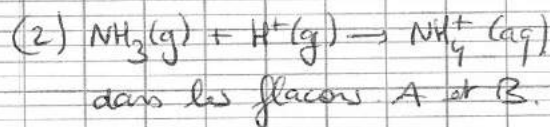
① DECOMPOSITION DU SEL.

Sous l'effet du chauffage, le complexe et le sel sont transformés:



solide
présent dans l'érlenmeyer
en fin de chauffage

dégagement gazeux
observé. Il faut récupérer
ce gaz. Il est piégé par
un acide selon:

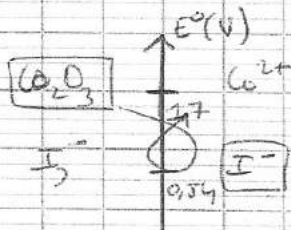


A) ANALYSE DU CONTENU DE L'ERLENMEYER

A la fin de la transformation (1), le sel introduit a disparu.

$$\frac{1}{2} n_{\text{sel introduit}} = n_{\text{CO}_2\text{O}_3 \text{ formé}}$$

* Nécessité de déterminer la quantité de moles de CO_2O_3 qui a été dérivé totalement par action des ions iodure en milieu acide.



$$K^o = 10^{\frac{z}{0.059} (1.7 - 0.54)} = 10^{77}$$

⇒ Très favorable (nécessaire pour un titrage)

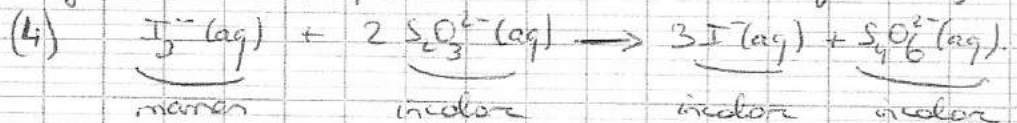
Nécessité d'avoir H^+ et I^- en excès pour convertir totalement CO_2O_3 .

A la fin de la transformation (2),

$$\frac{1}{2} n_{\text{Co}^{2+} \text{ formé}} = n_{\text{I}_3^- \text{ formé}} = n_{\text{CO}_2\text{O}_3 \text{ transformé}} = \frac{1}{2} n_{\text{sel introduit}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{I}_3^- \text{ formé}} = \frac{1}{2} n_{\text{sel introduit}}$$

* Titrage des ions I_3^- formés par les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.



Justif

L'équivalence est repérée par la disparition de la coloration brune due à la présence d'ions triiodure I_3^- .
Utilisation de thiodone qui agit comme agent de contraste par mieux apprécier la coloration brune quand celle-ci devient faible.

A l'équivalence, $n_{\text{I}_3^- \text{ titre}} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}}$

$$\Rightarrow n_{\text{sel}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ équivalence}} = C V_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

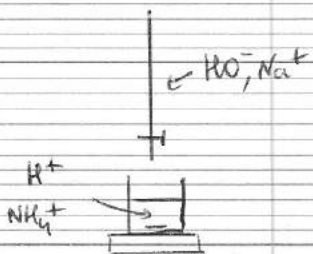
comme masse de sel $m_{\text{sel}} = 0,500\text{g} \Rightarrow M_{\text{sel}} = \frac{m_{\text{sel}}}{n_{\text{sel}}} = 250\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

B) ANALYSE DES FLACONS LAVEURS.

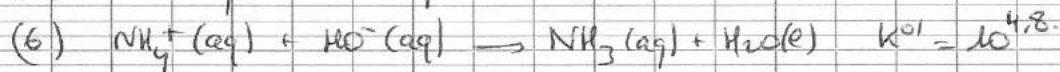
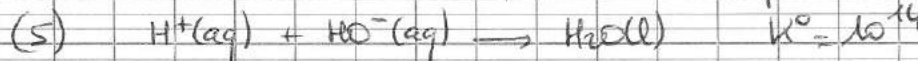
↳ flacons laveurs contiennent $H^+(aq)$ et $NH_4^+(aq)$

introduit nécessairement
en excès pour être sûr
de piéger tout NH_3 .

obtenus par réaction de
 NH_3 avec H^+ (voir (2)).



Equations de réaction des transformations implicites pendant l'ajout de HO^- .



Ces deux titrages sont successifs ^{vu} des constantes fort différents.

→ 2 équivalences attendues :

$0 \rightarrow V_{eq1}$: titrage de H^+ restant. (20° (5))

$V_{eq1} \rightarrow V_{eq2}$: titrage de NH_4^+ formés. (10° (6)).

Choix d'une méthode pour repérer l'équivalence.

⊗ Colorimétrie : difficile de trouver pH à la première équivalence
(H^+ consommé, mais NH_4^+ présent en qt inconnue).

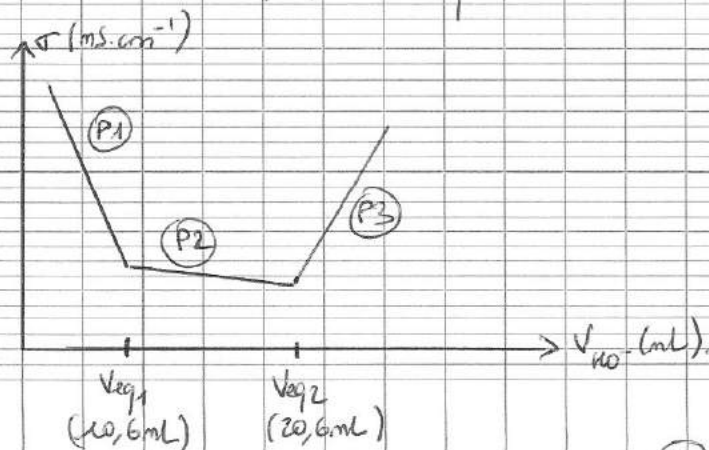
Pas de courbe fournie par l'évolution du pH...

Choix abandonné.

⊗ Conductimétrie : Étonnamment, il suffit de prendre 1 mesure
tous les 1 mL, sans nécessité de rapprocher les
mesures proche de l'équivalence.

⊗ pH-métrie (= potentiométrie ~~ou~~ électrode indicatrice = électrode
de verre). Le record sert surtout à ne pas
être détectable / trop peu marqué.

Courbe obtenue



Exploitation: Seul première équivalence vlu.

A la première équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation de réaction (5)

$$\frac{n_{H^+}(\text{titre})}{1} = \frac{n_{\text{NO}}(0-\text{veg})}{1}$$

$$n_{H^+}(\text{titre}) = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 1 \times 10,6 \times 10^{-3} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Les ions H^+ sont ceux qui n'ont pas réagi lors du préajout de l'ammoniac (équation de réaction (2)).

$$\begin{aligned} n_{H^+ \text{ initialement}} &= n_{H^+}(\text{titre}) + n_{H^+ \text{ ayant}} \\ &\text{introduit dans} && \text{réagi avec } NH_3 \\ &\text{flacon B} && \\ & && = n_{NH_3} \text{ d'après (2)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow n_{NH_3} = n_{H^+ \text{ introduit}} - n_{H^+ \text{ titre}}$$

↳ flacon A

$$= 0,1 \times 200 \cdot 10^{-3} - 1,06 \cdot 10^{-2}$$

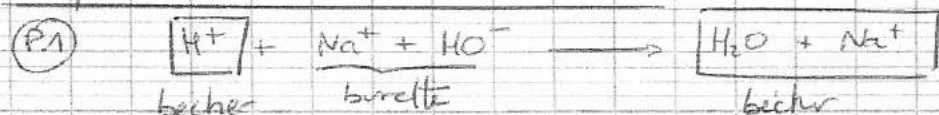
$$n_{NH_3} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Cet ammoniac provient de la décomposition totale de n_{sel} (q^+ de sel utilisée: $n_{\text{sel}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) selon équation (1).

$$\text{D'après (1), } \frac{1}{2} n_{\text{sel}} = \frac{1}{2} n_{NH_3} \text{ formé}$$

$$\boxed{p = \frac{n_{NH_3} \text{ formé}}{n_{\text{sel}}} \approx 5}$$

Justification de l'allure de la courbe:



Dans le bêcher, H^+ est remplacé par Na^+ .

Comme $\lambda_{H^+} \gg \lambda_{Na^+} \Rightarrow$ Perte potentielle négative



Dans le bêcher, NH_4^+ est remplacé par Na^+ .

$\lambda_{\text{NH}_4^+} > \lambda_{\text{Na}^+} \Rightarrow$ Porte négative (σ décroît) mais moins rapidement qu'en (P1), car la différence des conductivités ioniques molaires ($\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+}$ ou $\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{NH}_4^+}$) est ici moins importante.

$\textcircled{P3}$ Aucune réaction ne se produit. La conductivité augmente par accumulation des ions Na^+ et HO^- apportés par la burette.

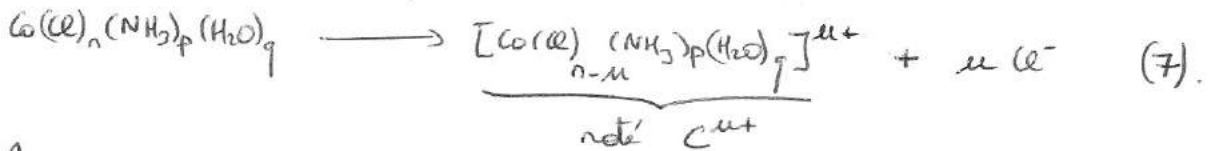
② ECHANGE D'IONS.

Lors de la mise en solution du sel, celui-ci est dissous.

⚠ les ions (cations et anions) du sel se séparent mais les ligands ne se séparent pas du centre métallique dans le complexe (\neq entre une interaction électrostatique dans le sel et liaisons covalentes dans le complexe).

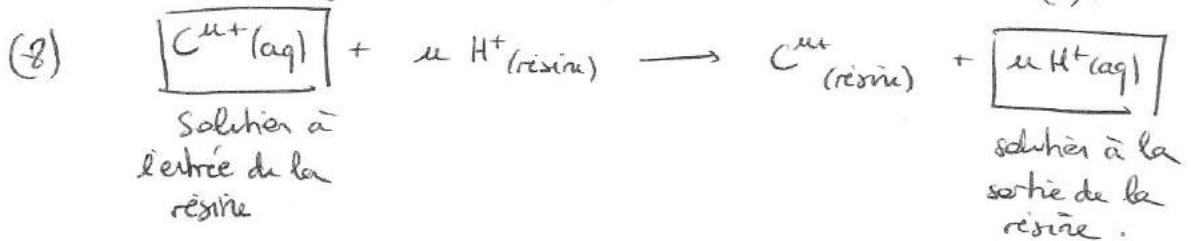
Les seuls anions possibles dans la formule sont les ions chlorure Cl^- . (H_2O et NH_3 sont neutres).

En supposant qu'une partie des ions Cl^- joue le rôle de ligand, la dissolution peut être modélisée par l'équation de réaction (7)



A ACTION DE LA RESINE

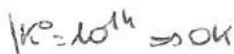
Cette résine échange les cations par des ions H^+ selon (8):



En sortie de résine, la solution contient :

- ↗ H^+ (issus de l'échange d'ions)
- ↘ Cl^- (non échangés).

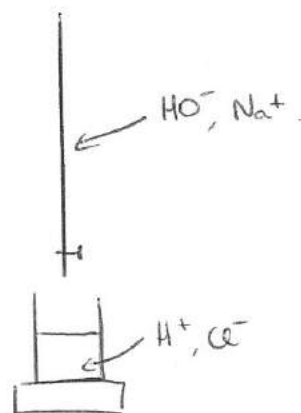
B) TITRAGE DES IONS H⁺



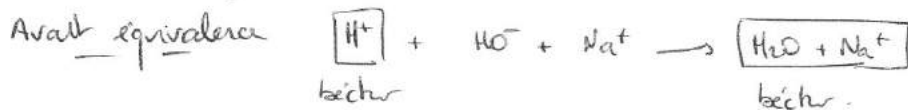
* Equation de réaction : (3) $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$.

* Choix de la technique de repérage de l'équivalence:

⊕ Colorimétrie: Très pertinent ici. A l'équivalence, il n'y a plus ni H⁺, ni HO⁻, seulement de l'eau $\Rightarrow pH_{\text{équiv}} = 7$
 \Rightarrow BBT et 1 indicateur adapté.
 Rapide et précis à la goutte près.



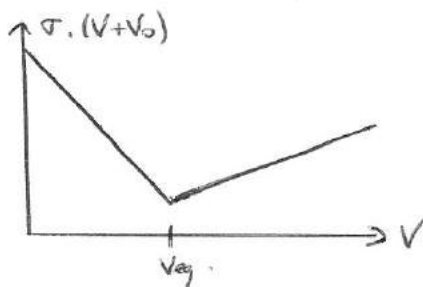
⊕ Conductimétrie: Rapide et inutile de connaître à l'avance V_{eq} .



$\Delta_{H^+} > \Delta_{Na^+} \Rightarrow$ conductivité diminue.

Après équivalence: Accumulation des ions Na⁺ et HO⁻ $\Rightarrow \uparrow \uparrow$.

Courbe attendre



⊕ pH-métrie: (électrodes = électrode de verre + ECS comme référence).

Saut très marqué à l'équivalence \Rightarrow très précis si les points sont resserrés fortement autour de l'équivalence.

Plus V_{eq} inconnu à l'avance

\Rightarrow Nécessité d'être très attentif à l'évolution du pH après chaque ajout (Tracé en direct).

* Résultat obtenu: Titrage de 25 mL de solution donne $V_{\text{eq}} = 8,0 \text{ mL}$.

* Exploitation A l'équivalence, $n_{H^+ \text{ libérés } 25 \text{ mL}} = n_{HO^- \text{ résé. à équiv.}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

↳ H⁺ proviennent de l'échange d'ions dans la résine.

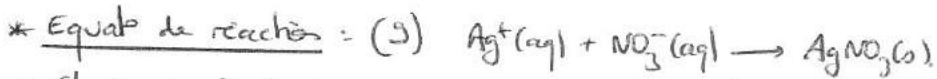
D'après l'équation de réaction (3): $\frac{n_{\text{Ca}^{2+}}}{1} = \frac{n_{H^+ \text{ ds } 100 \text{ mL}}}{2}$

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{n_{\text{sel}}}{H_{\text{sel}}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{H^+ \text{ ds } 100 \text{ mL}} = 4 \cdot n_{H^+ \text{ dans } 25 \text{ mL}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

} $\mu = 2 \Rightarrow$ complexe chargé (2+) Ca^{2+}

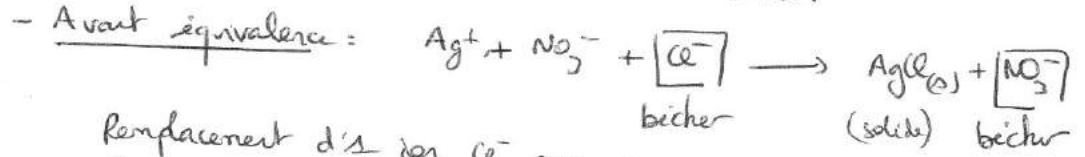
C) TITRAGE DES IONS CHLORURE.



* Choix de la technique

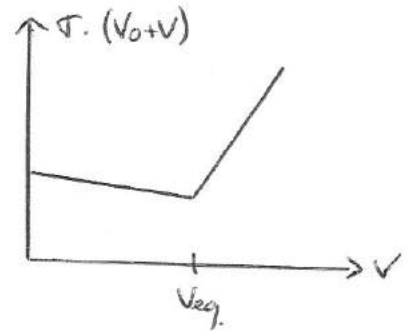
⊕ Colorimétrie : possible mais non faite ici.

⊕ Conductimétrie : Prédiction de l'allure de la courbe :



Remplacement d'un ion Cl^- par un ion NO_3^- .
 $d_{Cl^-} > d_{NO_3^-}$ (mais valeurs proches) $\Rightarrow \sigma$ diminue faiblement.

- Après équivalence : accumulation des ions Ag^+ et Cl^- versés.
 $\Rightarrow \sigma$ réaugmente.



Allure attendue.

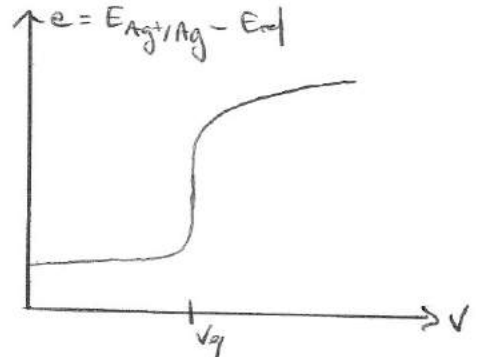
⊕ potentiométrie

Electrodes $\left\{ \begin{array}{l} \text{indicatrice : electrode d'argent} \\ \text{reference : ECS protégée} \end{array} \right.$

En utilisant une electrode d'argent, le couple Ag^+/Ag est présent, donc le potentiel peut être exprimé par la relation de Nernst.
 versé par burette \uparrow \nwarrow electrode

$E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log \frac{[Ag^+]}{c^{\circ}}$ \rightarrow indique les variations de $[Ag^+]$ pendant le titrage.

Courbe attendue :



$E_{Ag^+/Ag}$ augmente car ajout de Ag^+ par la burette.

* Résultat obtenu : Titrage de 25 mL de solution $\rightarrow V_{eq} = 8,0 \text{ mL}$.

* Explication :

A l'équivalence,
$$\frac{n_{\text{Ag}^+ \text{ versé}}}{1} = \frac{n_{\text{Cl}^- \text{ libre de 25 mL}}}{1}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cl}^- \text{ de 25 mL}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cl}^- \text{ de 100 mL}} = 4 \cdot n_{\text{Cl}^- \text{ de 25 mL}} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Les ions Cl^- sont issus de la dissolution de 0,100 g de sel ($4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) selon l'équation de réaction (7).

Ainsi,
$$\frac{n_{\text{Cl}^- \text{ libres}}}{u} = n_{\text{sel}} \Rightarrow \boxed{u=2}$$

Normal car complexe chargé $(2+)$ \Rightarrow 2 Cl^- nécessaires pour équilibrer la charge.

③ CONCLUSION:

$$M_{\text{sel}} = 250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formule connue à ce stade: $\text{Co}(\text{Cl})_{2+x}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_9$.

En ne comptant que les masses molaires ~~par~~ les entités dont les nombres sont connus:

$$1 \text{ Co} \rightarrow 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$5 \text{ NH}_3 \rightarrow 85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2 \text{ Cl} \rightarrow 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\underline{\quad\quad\quad} 215 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \text{Reste } 35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

\Rightarrow c'est-à-dire un atome de chlore.

$$\Rightarrow \boxed{\text{Formule } \text{Co}(\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_5)}$$

sel constitué d'un complexe (cation): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
et d'ions chlorure (anions): 2Cl^-