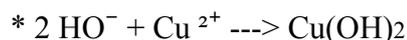
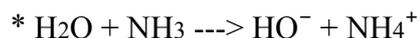


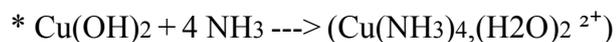
Etude spectrochimique des complexes du Cuivre

Les transitions électroniques des orbitales d des complexes formés par les métaux de transition (complexes octaédriques) sont responsables de l'absorption à différentes longueurs d'ondes et donc de la couleur complémentaire de cette dernière sous laquelle nous apparaît la solution en question. L'étude de ces complexes nous permet de classer les différents ligands d'un métal selon leur force et constitue ainsi la série spectrochimique.

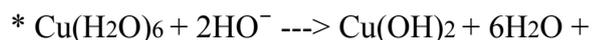
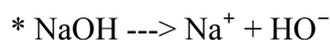
Essais qualitatifs. Nous avons introduit dans un premier temps 3 mL d'une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 0,3 M dans un tube à essais à la quelle nous avons ajouté 4 mL d'ammoniac à 2,0 M : on note l'apparition d'un précipité bleu laiteux (Hydroxyde de Cuivre II), témoins du complexe $\text{Cu}(\text{OH})_2$ selon les réactions :



Puis nous avons ajouté l'ammoniac en excès, ce qui eu pour conséquence la disparition du précipité et l'apparition d'une solution bleue translucide :



Nous avons réitéré l'expérience en remplaçant l'ammoniac par une solution de soude 2M et observé l'apparition du même précipité que précédemment, ce qui nous permet de conclure que pour de faibles quantités de NH_3 introduites, il existe un «complexe intermédiaire» $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dont la cause est la basicité de l'ammoniac, mais qui sera facilement remplacé par un complexe aminé.



Etude spectrochimique. Préparation de 100 mL d'une solution A de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 0,025M tamponée par de l'ammonitrate à 2,0M à partir de $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ commercial et d'ammonitrate.

$$M_{\text{CuN}_2\text{O}_6} = 241,60 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{CuN}_2\text{O}_6} = M \cdot 0,0025 = 604 \text{ mg}$$

On pèse donc 604 mg à la balance de précision que l'on dissout dans 20 mL d'eau distillée dans un bécher et que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL.

$$M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80 \cdot 0,2 = 16 \text{ g}$$

On pèse alors 16 g de nitrate d'ammonium que l'on dissout puis dilue dans la fiole jaugée précédente jusque'à un volume de 100 mL.

On préparer ensuite 250 mL d'une solution B d'ammoniac à 0,250M à partir d'une solution commerciale à 28 % en masse ($d=0,89$) :

$$Q = 28\% \cdot 890 = 249,2 \text{ g/L}$$

$$C_{\text{sol.com}} = Q/M_{\text{NH}_3} = 14,63 \text{ mol/L}$$

$$V_{\text{sol.com}} = 0,250^2 / n_{\text{NH}_3} = 4,3 \text{ mL (à prélever)}$$

On prélève 4,3 mL que l'on dilue dans une fiole jaugée de 250 mL, puis on titre 20 mL de cette solution avec HCl 0,100 M car il est possible qu'une partie de la solution commerciale se soit évaporée. On choisit de mettre en évidence l'équivalence au rouge de méthyle ($pK_a=5,0$) car on se retrouve en présence d'un sel d'acide faible.

$$\text{Volume équivalent} = 10,4 \text{ mL}$$

$$C_B = (0,020 \cdot 0,100) / (0,0104) = 0,192 \text{ mol/L}$$

Puis on introduit à la pipete jaugée 10 mL de A dans quatre béchers et on ajoute respectivement 1,2,3 et 4 équivalents de la solution B :

$$V_{B1} = 0,000025 / 0,192 = 130 \text{ mL}$$

$$V_{B2} = 260 \text{ mL}$$

$$V_{B3} = 390 \text{ mL}$$

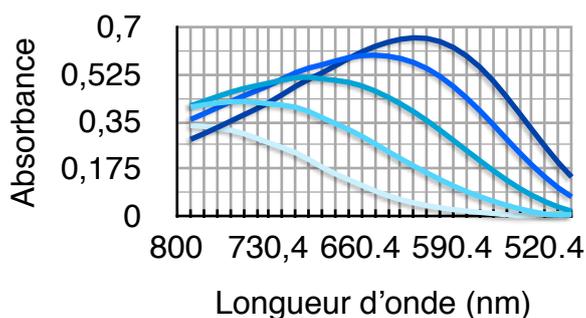
$$V_{B4} = 520 \text{ mL}$$

On obtient ainsi quatre solutions bleues dont l'intensité va croissant avec la quantité d'ammoniac ajouté, dont nous allons établir les spectres d'absorption entre 400 et 800 nm :

Etude spectrochimique des complexes du Cuivre

Abs B1	—	Corrélation 1
Abs B2	—	Corrélation 2
Abs B3	—	Corrélation 3
Abs B4	—	Corrélation 4
Abs A	—	Corrélation 5

Spectres visibles de A, B1, B2, B3 et B4



L'analyse de ces différentes courbes met bien en évidence le fait que plus la concentration en ammoniac est importante, plus la solution absorbe dans le rouge et nous apparaît donc selon des bleus de plus en plus intenses. Ce décalage s'explique par la formation de six complexes octaédriques qui diffèrent par la nature et le nombre de leurs ligands :

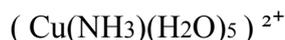
Dans la solution A, il se forme un complexe hexaaqua de Cuivre (II) :



$$\Delta = 1/\lambda_{\text{max}} = 1/800 = 12\,500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = A/l \cdot C = 0,3363/(0,22) = 13,5 \text{ L/mol/cm}$$

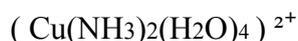
Dans la solution B1, il se forme le complexe pentaquaamine de Cuivre (II) :



$$\Delta = 1/\lambda_{\text{max}} = 1/760 = 131\,58 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = 19,2 \text{ L/mol/cm}$$

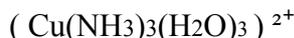
Dans la solution B2, il se forme le complexe tétraquadiamine de Cuivre (II) :



$$\Delta = 1/\lambda_{\text{max}} = 1/710 = 14\,085 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = 26,0 \text{ L/mol/cm}$$

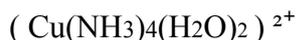
Dans la solution B3, il se forme le complexe triaquatrimine de Cuivre (II) :



$$\Delta = 1/\lambda_{\text{max}} = 1/600 = 15\,152 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = 33,2 \text{ L/mol/cm}$$

Dans la solution B4, il se forme le complexe diaquatétraamine de Cuivre (II) :



$$\Delta = 1/\lambda_{\text{max}} = 1/630 = 16\,120 \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon = 40,2 \text{ L/mol/cm}$$

On réalise bien qu'à chaque ajout d'un équivalent d'ammoniac, un NH_3 vient substituer un H_2O sur le complexe initial (on parle de compétition). De plus, l'augmentation de la valeur de Δ au fur et à mesure que des NH_3 viennent se substituer à des H_2O traduit le fait que NH_3 est un ligand à champ plus fort que celui de H_2O , il sera donc placé à la droite de ce dernier dans la série spectrochimique.