

ORSINI

Alexandre

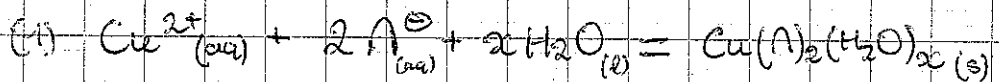
PAJON

Walfried

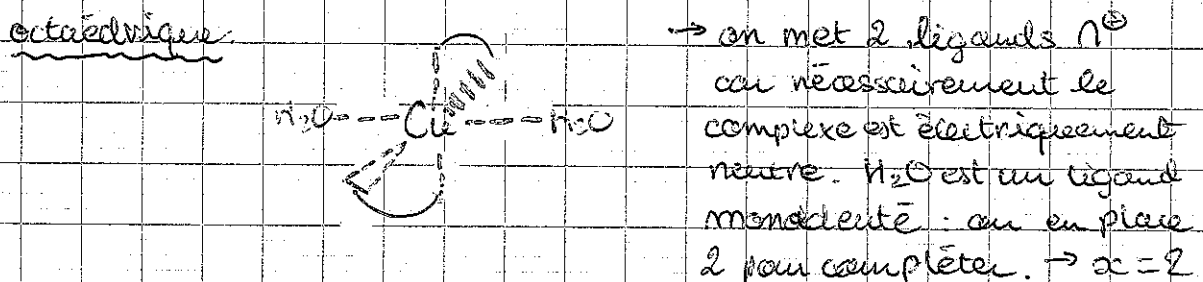
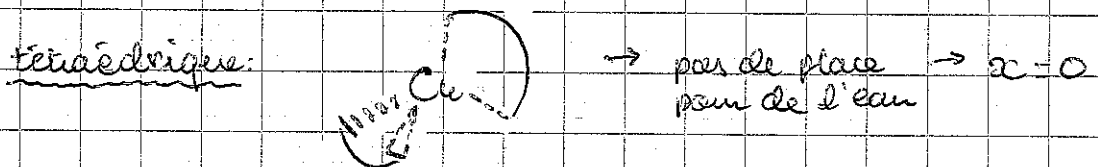
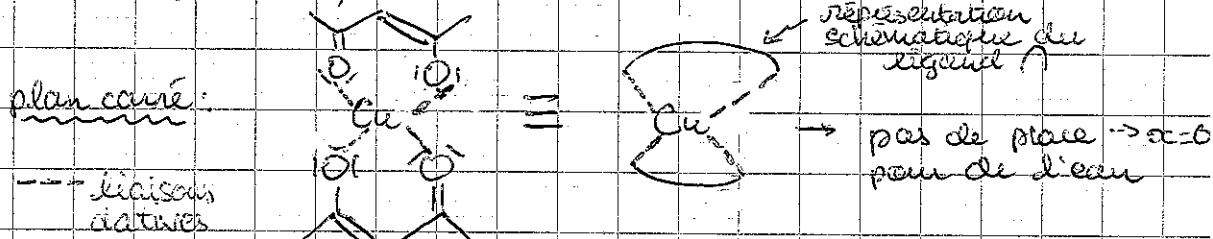
TP 3

Synthèse et analyse d'un complexe d'un métal de transition: le di-(acetylacetonate)cuivre(II) (Partie 2)

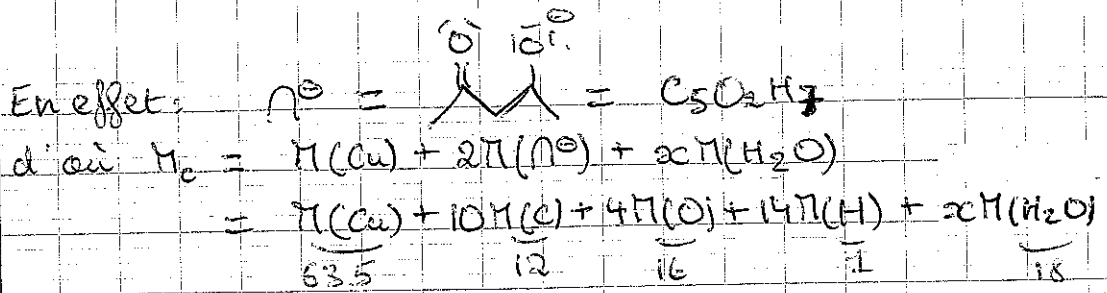
Dans la partie 1: Nous avons synthétisé un complexe à partir du cuivre et d'un ligand bidenté Acac^\ominus (noté A^\ominus dans ce compte-rendu) selon la réaction suivante:



Dans cette partie: On cherche à déterminer la stoechiométrie de cette réaction. En effet, selon la géométrie du complexe synthétisé, il peut contenir des molécules d'eau.



Nous allons mesurer expérimentalement la masse molaire M_0 du complexe synthétisé et en déduire la valeur de x



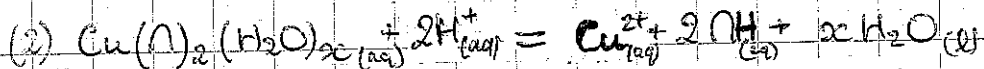
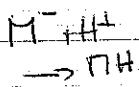
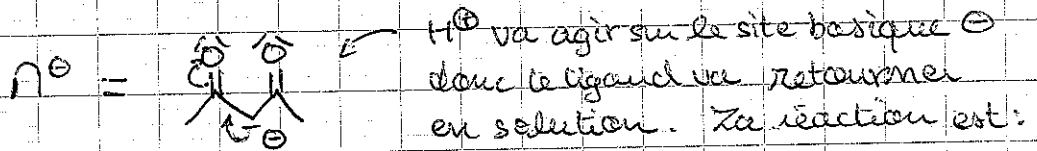
ie: $M_c = 261.5 + 18x \text{ g/mol}$

↳ si octaédrique: $M_{\text{cavec H}_2\text{O}} = 297.5 \text{ g/mol}$

↳ sinon: $M_{\text{c sans H}_2\text{O}} = 261.5 \text{ g/mol}$

1) Dosage du ligand de la phase organique

Dans la partie 1: on a dissout $m = 0.26 \text{ g}$ du complexe dans de l'acide sulfurique: cela a permis de le détruire:



$m_1 = \frac{m}{M_c}$

$n_1 = \frac{m}{M_c}$

excès n_0

$n_0 - 2x$

0

2x

0

2x

0

2x

↑

dosage A/B

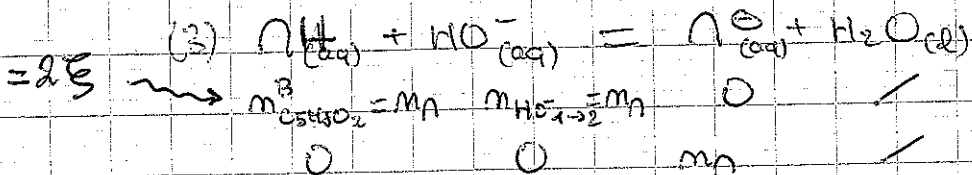
→ $x \approx n_1$
réaction quantitative

On dose alors la qte $2x$ de NH_3 obtenue à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^\oplus, \text{HO}^\ominus$)_(aq) à $C_{\text{NaOH}} = (2.00 \pm 0.02) \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (suivi pH-métrique).

On lit 2 volumes équivalents $V_{\text{eq1}} = 20 \text{ mL}$ et $V_{\text{eq2}} = 12.0 \text{ mL}$

→ De 0 à V_{E1} : on dose l'excès de H^+

→ De V_{E1} à V_{E2} : on dose le ligand:



d'où à l'équivalence: $M_N = M^{\text{B}}_{\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2} = C_{\text{NaOH}}(V_{\text{E2}} - V_{\text{E1}})$

Q1) En exploitant la courbe: AN:

$$m \xrightarrow{\text{maté } m_n} n_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2} = 20 \cdot 10^{-1} (12,0 - 2,0) \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{d'où } 2 \frac{m}{M} = n_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2} \Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{n_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}}{2}$$

$$\text{d'où } \frac{m}{M} = \frac{n_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}}{2} \Rightarrow M = \frac{2m}{n_{\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2}} \rightarrow \text{on a déjà une première mesure de } M$$

Q2) On évalue alors l'incertitude-type sur m_n à l'aide d'une simulation de Monte-Carlo sur Jupyter Notebook:

TP3a - Analyse d'un complexe d'un métal de transition, le di-(acétylacétonato)cuivre(II)

1. Importation des bibliothèques

```
Entrée [1]: import numpy as np
import numpy.random as rd
import matplotlib.pyplot as plt
```

2. Calcul de la quantité de ligand n_{ligand}

Lors du titrage pH-métrique, le ligand est titré entre la première et la seconde équivalence par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_{\text{NaOH}} = 2,000 \cdot 10^{-1} \text{ mol. l}^{-1}$. La demi-étendue associée à cette concentration est égale à $\Delta(C_{\text{NaOH}}) = 0,020 \cdot 10^{-1} \text{ mol. l}^{-1}$.

La quantité de ligand n_{ligand} déterminée par titrage dans la masse du complexe analysée s'écrit:

$$n_{\text{ligand}} = C_{\text{NaOH}}(V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})$$

- Saisir des données expérimentales

```
Entrée [14]: C_NaOH = 0.2000 # Concentration de la soude, en mol/L
D_C_NaOH = 0.0020 # Demi-étendue associée à C_NaOH, en mol/L

V_eq1 = 2e-3 # 1er volume équivalent, en L
V_eq2 = 12.2e-3 # 2nd volume équivalent, en L
D_V_eq1 = 0.4e-3 # Demi-étendue associée au 1er volume équivalent, en L
D_V_eq2 = 0.4e-3 # Demi-étendue associée au 2e volume équivalent, en L
```

- Saisir le nombre N de simulations Monte-Carlo:

```
Entrée [15]: N = 100000
```

- Simuler N valeurs pour la concentration de soude, en supposant une loi uniforme de demi-étendue ΔC_{NaOH} :

```
Entrée [16]: u_C_NaOH = D_C_NaOH/(3**0.5)
C_NaOH_sim = C_NaOH + u_C_NaOH*rd.uniform(-1,1,N)
```

- Simuler N valeurs pour les volumes équivalents V_{eq1} et V_{eq2} , en supposant que le volume délivré par la burette V_{burette} et le volume d'une goutte V_{goutte} soient décrits par une distribution uniforme (rectangulaire):

```
Entrée [18]: u_V_eq1 = D_V_eq1/(3**0.5)
V_eq1_sim = V_eq1 + u_V_eq1*rd.normal(0,1,N)
u_V_eq2 = D_V_eq2/(3**0.5)
V_eq2_sim = V_eq2 + u_V_eq2*rd.normal(0,1,N)
```

- A partir des simulations précédentes, simuler N valeurs pour la quantité de ligand n_{ligand} .

```
Entrée [19]: n_sim = C_NaOH_sim*(V_eq2_sim - V_eq1_sim)
```

- Afficher la valeur moyenne et l'incertitude-type relatives à la quantité de ligand n_{ligand} .

```
Entrée [20]: n_moy = np.average(n_sim)
```

Q3) On peut aussi calculer l'incertitude-type $u(m_n)$ par composition des incertitudes :

$$m_n = C_{\text{NaOH}} (V_{E2} - V_{E1})$$

$$\text{donc } u(m_n) = |m_n| \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{NaOH}})}{C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{E2} - V_{E1})}{V_{E2} - V_{E1}}\right)^2}$$

$$\text{or } u(V_{E2} - V_{E1}) = \sqrt{u(V_{E2})^2 + u(V_{E1})^2} = \sqrt{2} u(V_E)$$

(ici: $u(V_E)$ $u(V_E)$)

$$\text{d'où } u(m_n) = |m_n| \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{NaOH}})}{C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} u(V_E)}{V_{E2} - V_{E1}}\right)^2}$$

AN: • $u(C_{\text{NaOH}}) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} = \frac{0,02 \cdot 10^{-1}}{\sqrt{2}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

• $u(V_E) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} = \frac{0,40 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ L}$

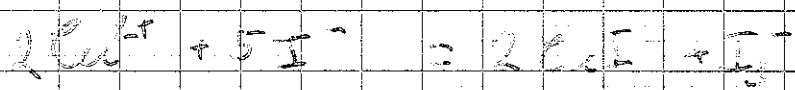
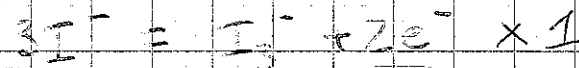
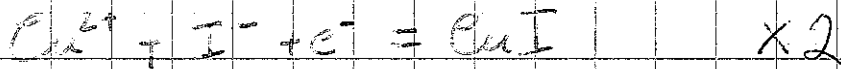
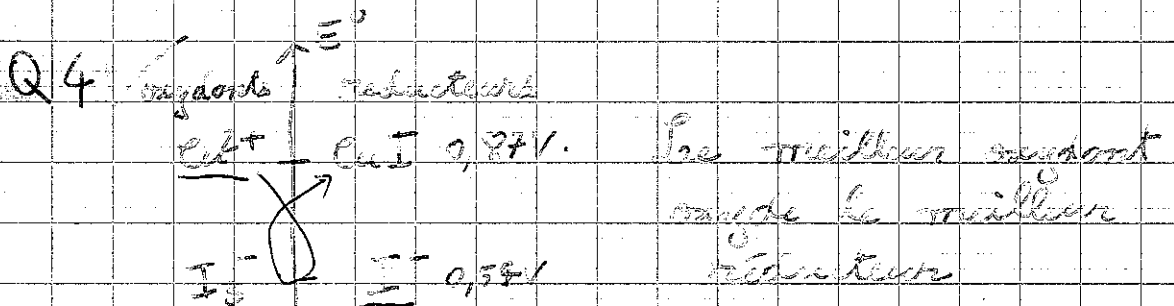
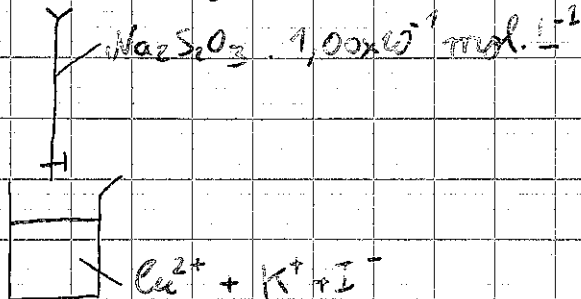
$$\begin{aligned} \text{d'où } u(m_n) &= 2 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{0,2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \times 2,3 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}}\right)^2} \\ &= 2 \cdot 10^{-3} \sqrt{3,6 \cdot 10^{-5} + 1,058 \cdot 10^{-3}} \\ &= 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ &= 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol } \text{très faible} \end{aligned}$$

$$m_n = 2,00 \cdot 10^{-3} \pm 0,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

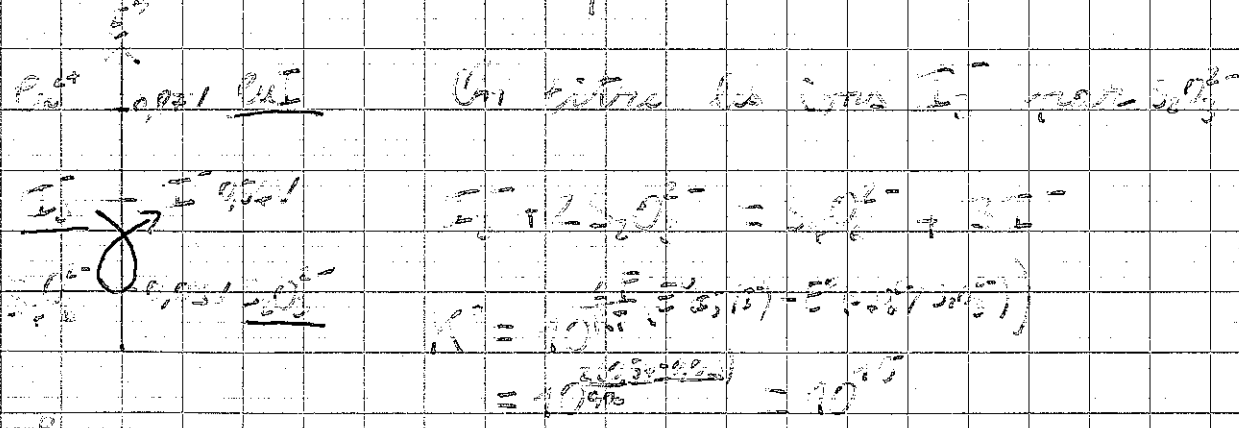
(calculs fastidieux d'où a le choix et fait mieux faire du monte-carlo)

2) Dosage du cuivre de la phase aqueuse

On dose à présent la phase aqueuse contenant les ions Cu^{2+} dissout de m



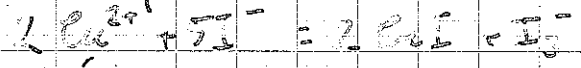
Q5/ On place les espèces rédoxantes en solution avec un couple de potentiels:



La réaction est une bien quantitative

Après, on a : C'est la réaction de titrage.

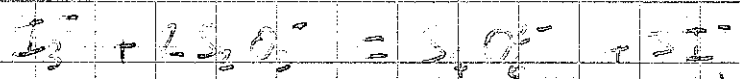
Q6 / La première réaction était :



$$\frac{m_1}{2} = m_{\text{I}_2^-}$$

ne pas
faire
obligatoirement
de tableau
d'avancement
raisonner avec
les quantités

Durant le titrage, on arrive à l'équivalence :



$$n_3 = n_2$$

$$m_{\text{I}_2^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

$$\Rightarrow m_1 = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Mode opératoire : il s'agit d'un titrage en retour.

On ajoute 1g de iodure de potassium à la solution de cerce.

On ajoute quelques gouttes de colorant orange.

On titre ensuite la solution obtenue par le thiosulfate de sodium.

Au fur et à mesure du titrage, la solution change d'aspect. Lorsque la solution est devenue incolore, la titration est terminée. On arrête le titrage (voir) (voir)

Il ne faut surtout pas titrer avec le thiosulfate de sodium car on a déjà vu que le thiosulfate de sodium est oxydé par le cerce.

1. Importation des bibliothèques

```
Entrée [1]: import numpy as np
import numpy.random as rd
import matplotlib.pyplot as plt
```

2. Calcul de la quantité d'ions cuivre (II) $n_{Cu^{2+}}$

Lors du titrage iodométrique, la quantité d'ions cuivre(II) $n_{Cu^{2+}}$ est déterminée grâce à un titrage indirect par déplacement. Ce titrage met en jeu une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{Na_2S_2O_3} = 1,000 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La demi-étendue associée à cette concentration est égale à $\Delta(C_{Na_2S_2O_3}) = 0,010 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

La quantité d'ions cuivre(II) $n_{Cu^{2+}}$ déterminée par titrage dans la masse du complexe analysée s'écrit :

$$n_{Cu^{2+}} = C_{Na_2S_2O_3} V_{eq}$$

- Saisir des données expérimentales

```
Entrée [2]: C_thio = 1e-1          # Concentration de la solution de Na2S2O3, en mol/L
u_C_thio = 0.001          # incertitude associée, en mol/L

V_eq = 9.5e-3            # Volume équivalent, en L
u_V_eq = 0.2e-3          # incertitude associée au volume équivalent, en L
```

- Saisir le nombre N de simulations Monte-Carlo :

```
Entrée [3]: N = 100000
```

- Simuler N valeurs pour la concentration en thiosulfate de sodium $C_{Na_2S_2O_3}$, en supposant une loi uniforme de demi-étendue ΔC_{thio} :

```
Entrée [4]: C_thio_sim = C_thio + u_C_thio * rd.normal(0,1,N)
```

- Simuler N valeurs pour le volume équivalent V_{eq} , en supposant que le volume délivré par la burette $V_{burette}$ et le volume d'une goutte V_{goutte} soient décrits par une distribution uniforme (rectangulaire) :

```
Entrée [5]: V_eq_sim = V_eq + u_V_eq * rd.normal(0,1,N)
```

- A partir des simulations précédentes, simuler N valeurs pour la quantité d'ions cuivre(II) $n_{Cu^{2+}}$ mesurée.

```
Entrée [6]: n_Cu_sim = V_eq_sim * C_thio_sim
```

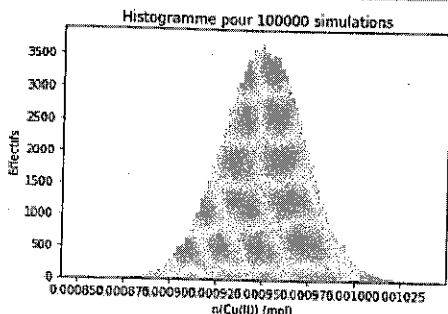
- Afficher la valeur moyenne et l'incertitude-type relatives à la quantité d'ions cuivre(II) $n_{Cu^{2+}}$ mesurée.

```
Entrée [7]: n_Cu_moy = np.mean(n_Cu_sim)
u_Cu = np.std(n_Cu_sim, ddof=1)

print("n(Cu(II))=", format(n_Cu_moy, "#.7f"), "mol")
print("u(Cu(II))=", format(u_Cu, "#.2g"), "mol")

n(Cu(II))= 0.0009500 mol
u(Cu(II))= 2.2e-05 mol
```

```
Entrée [9]: plt.clf()
plt.hist(n_Cu_sim, bins='rice', color='pink')
plt.title(f"Histogramme pour {N} simulations")
plt.xlabel('n(Cu(II)) (mol)')
plt.ylabel('Effectifs')
plt.show()
```



Q8)

Par composition à l'insaturation:

dernier
rendue.

$$u(12) = \eta_1 \sqrt{\left(\frac{u(12)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(C_B)}{V_B}\right)^2} \rightarrow u(C_B) = \frac{\Delta C_B}{N_3}$$

$$= 8,2 \times 10^{-4} \times \sqrt{\left(\frac{0,2 \times 10^{-3}}{8,5 \times 10^3}\right)^2 + \left(\frac{5,77 \times 10^{-4}}{10^{-7}}\right)^2}$$

$$= 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Q9) Problème à l'exécution du programme.

En théorie:

$$\eta_{\text{exp}} = \eta_{\text{sans H}_2\text{O}} + \alpha \eta_{\text{H}_2\text{O}} \Leftrightarrow \alpha = \frac{\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{sans H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\alpha \eta_{\text{exp}} = \frac{m_0}{\eta_{\text{complexe}}} = \frac{m_0}{\eta_{\text{cu dose}}} = \frac{m_0}{V E C_{\text{thio}}}$$

$$\text{d'où } \alpha = \frac{\frac{m_0}{V E C_{\text{thio}}} - \eta_{\text{sans H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{eau}}}$$

$$\text{AN: } m_0 = 0,96 \text{ g}$$

$$\eta_{\text{sans}} = 261,5 \text{ g/mol}$$

$$\eta_{\text{eau}} = 18 \text{ g/mol}$$

V_E, E_{thio} calculés précédemment

$$\alpha \approx 0,68$$

pas très bon
mais beaucoup plus
proche de 0 que 2
↳ pas absurde
(on sait qu'on devrait
avoir $\alpha = 0$)

4. Calcul de la stoechiométrie et de son incertitude-type

```
Entrée [23]: m0=0.26      #masse de complexe initiale, en g
             M_sans=261.5 #masse molaire du complexe sans eau, en g/mol
             M_eau=18     #masse molaire d'une molécule d'eau, en g/mol

             x_sim = ( m0/(V_eq_sim*C_thio_sim) - M_sans ) / M_eau

             x_moy = np.mean(x_sim)
             u_x = np.std(x_sim,ddof=1)
             print("x=", format(x_moy, ".3f"))
             print("u(x)=", format(u_x, ".2g"))

             x= 0.684
             u(x)= 0.36
```