

**BACCALAURÉAT SÉRIE S****Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE  
Évaluation des Compétences Expérimentales****Sommaire**

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS .....	2
II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE ....	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT .....	5
1. Synthèse du sulfate d'amminecuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_\alpha\text{SO}_4$ (20 minutes conseillées).....	8
2. Titrage des ligands ammoniac par une solution d'hydroxyde de sodium (20 minutes conseillées) ...	9
3. Détermination du nombre $\alpha$ de ligands (20 minutes conseillées) .....	10

## I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS

Tâches à réaliser par le candidat	<p>Dans ce sujet, le candidat doit :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• synthétiser le complexe sulfate de tétraammine cuivre (II) ;</li> <li>• titrer en retour par une solution d'acide chlorhydrique et une solution d'hydroxyde de sodium les ligands ammoniac ;</li> <li>• déterminer le nombre de ligands ammoniac du complexe.</li> </ul>
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyser (ANA) : coefficient <b>2</b></li> <li>• Réaliser (RÉA) : coefficient <b>3</b></li> <li>• Valider (VAL) : coefficient <b>1</b></li> </ul>
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'ammoniac a une odeur très désagréable. Toutes les manipulations de ces solutions se feront sous hotte ou sous l'aspiration des boas, et les solutions seront jetées dans le bidon de récupération sous la hotte.</li> <li>• Les solutions de cuivre doivent être manipulées avec des gants et des lunettes. Attention à ne pas respirer de poussières des solides contenant du cuivre. Jeter les solutions dans le bidon de récupération sous la hotte. Se laver régulièrement les mains et en particulier en fin d'épreuve.</li> <li>• Prévoir un bidon de récupération du cuivre.</li> </ul> <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Changer la verrerie utilisée.</li> </ul> <p><u>Prévoir aussi :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Du complexe sulfate de tétraammine cuivre (II) préalablement synthétisé.</li> </ul>
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse du complexe (<b>20 minutes</b>)</li> <li>• Titration des ligands (<b>20 minutes</b>)</li> <li>• Détermination du nombre de ligands (<b>20 minutes</b>)</li> </ul> <p><u>Il est prévu <b>2 appels obligatoires</b> de la part du candidat.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lors de l'<b>appel 1</b>, l'évaluateur vérifie la filtration sous vide.</li> <li>• Lors de l'<b>appel 2</b>, l'évaluateur vérifie la détermination du volume équivalent.</li> </ul> <p>Le reste du temps, l'évaluateur observe le candidat en continu.</p>
Remarques	<p>Les fiches II et III sont à adapter en fonction du matériel utilisé par les candidats au cours de l'année.</p> <p><u>Autres remarques éventuelles</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour que les cristaux du complexe soient bien secs, il est nécessaire de les laisser au moins 30 min à l'étuve à 60°C. On peut fournir, au bout de 10 min, les cristaux secs du candidat précédent. Pour les premiers candidats prévoir pour chacun, une boîte de Pétri contenant environ 2 g de complexe sec.</li> <li>• De façon à pouvoir mener de manière indépendante la synthèse et le titrage, on fournit une quantité donnée du complexe, synthétisé au préalable par le centre d'examen.</li> <li>• Deux réactions de titrage sont envisageables lors de la manipulation. La soude réagit alors avec les acides présents, qui sont l'acide chlorhydrique en excès puis les ions ammonium, quand tous les ions hydronium apportés par l'acide chlorhydrique ont été consommés :  <math display="block">V &lt; V_1 : \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math> <math display="block">V_1 &lt; V &lt; V_2 : \text{NH}_4^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>           On note <math>V_1</math> et <math>V_2</math> les volumes équivalents.            Le rapport des constantes d'équilibre est suffisamment grand pour que les réactions soient successives.</li> <li>• Le rouge de méthyle peut être remplacé par le bleu de bromophénol. Il faudra alors modifier l'énoncé.</li> </ul>

## II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE

La version modifiable de l'ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT jointe à la version .pdf vous permettra d'adapter le sujet à votre matériel. Cette adaptation ne devra entraîner EN AUCUN CAS de modifications dans le déroulement de l'évaluation

**Paillasse candidats**

- trois erlenmeyers avec bouchon
- un entonnoir à solide
- un entonnoir à liquide
- une boîte de Pétri en verre
- une fiole à vide + Büchner + joint + tuyau à vide
- une capsule de pesée
- une spatule
- cinq béchers de 150 mL
- une pipette jaugée de 50,0 mL
- une pipette jaugée de 20,0 mL
- une éprouvette de 10 mL
- poire à pipeter ou pipeteur
- des feuilles de papier filtre
- de la glace
- une balance précise à 0,01 g
- une burette graduée de 25,0 mL
- gants et lunettes
- une masse de 3,1 g de sulfate de cuivre pentahydraté
- un volume de 10 mL de solution d'ammoniac concentré
- un volume de 5 mL d'éthanol à 95%
- un volume de 10 mL d'un mélange ammoniac-éthanol (1V-1V)
- un flacon de 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- un flacon de 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- du rouge de méthyle
- eau distillée

**Paillasse professeur**

Quelques grammes de sulfate de tétraammine cuivre (II)

**Pictogrammes de sécurité à indiquer sur les flacons destinés aux candidats**

Nom	Sécurité	
Éthanol absolu		H : 225 P : 210 ; 233 ; 240 ; 243 ; 280 ; 403+235
Solution d'ammoniaque	  	H : 290 ; 314 ; 335 ; 400 P : 280 ; 273 ; 301+330+331 ; 304+340 ; 305+351+338 ; 308+310
Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	  	H : 302 ; 318 ; 410 P : 273 ; 280 ; 305 +351
Acide chlorhydrique	 	H : 290 ; 314 ; 335 P : 260 ; 280 ; 301+330+331 ; 303+361+353
Hydroxyde de sodium		H : 290; 314 P : 280; 301+330+331; 305+351+338 ; 309+310
Rouge de méthyle		
Sulfate d'ammine cuivre (II)	 	H : 315 ; 319 ; 335 ; 410 P : 273 ; 305 + 351 +338 ; 391 ; 501

## III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

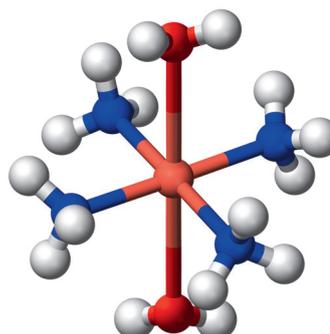
Ce sujet comporte **six** pages sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.  
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Dans ce sujet, le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.  
En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.  
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.  
L'usage de calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

**CONTEXTE DU SUJET**

Le sulfate d'amminecuivre II est un complexe de cuivre, qui entre dans la composition des teintures violette pour vêtements.

On se propose de synthétiser ce « complexe de cuivre », puis de l'analyser afin d'en déterminer la structure.



***Le but de cette épreuve est de synthétiser un complexe sulfate d'amminecuivre (II)  $Cu(NH_3)_\alpha SO_4$  et de l'analyser pour déterminer le nombre  $\alpha$ .***

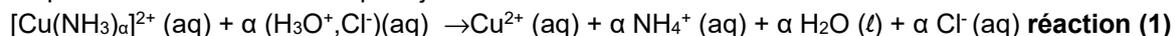
**DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT****Document 1 : Données physico-chimiques**

Nom	Données physico-chimiques
Éthanol	$d = 0,79$ Soluble dans l'eau et dans l'éther diéthylique.
Solution d'ammoniaque	Soluble dans l'éthanol et dans l'eau
Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	$M = 249,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Très soluble dans l'eau
Acide chlorhydrique	Très soluble dans l'eau
Hydroxyde de sodium	$M = 40,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Soluble dans l'eau
Rouge de Méthyle	Rouge sous sa forme acide Jaune sous sa forme basique
Sulfate d'amminecuivre (II)	$M = 227,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Très soluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'éthanol

**Document 2 : Principe du titrage des ligands ammoniac**

Le « complexe de cuivre » est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  entouré d'entités neutres  $\text{NH}_3$  appelées ligands.

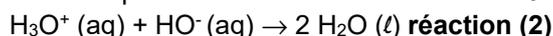
Le complexe de cuivre est détruit par ajout d'acide :



$\alpha$  est un nombre entier positif.

La soude réagit alors avec les acides présents, à savoir les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  issus de l'acide chlorhydrique en excès, puis avec les ions ammonium produits par la réaction (1).

La seule équivalence observable correspond à la réaction entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  :



On détermine le volume équivalent  $V_1$  du titrage selon la réaction (2).

La quantité de matière de ligands  $\text{NH}_3$  contenue dans la masse de complexe pesé peut alors être calculée à l'aide de la relation :

$$n_2 = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - C_{\text{HO}^-} \cdot V_1$$

**Matériel mis à disposition du candidat**

- trois erlenmeyers avec bouchon
- un entonnoir à solide
- un entonnoir à liquide
- une boîte de Pétri en verre
- une fiole à vide + Büchner + joint + tuyau à vide
- une capsule de pesée
- une spatule
- cinq béchers de 150 mL
- une pipette jaugée de 50,0 mL
- une pipette jaugée de 20,0 mL
- une éprouvette de 10 mL
- poire à pipeter ou pipeteur
- des feuilles de papier filtre
- de la glace
- une balance précise à 0,01 g
- une burette graduée de 25,0 mL
- gants et lunettes
- une masse de 3,1 g de sulfate de cuivre pentahydraté
- un volume de 10 mL de solution d'ammoniac concentré
- un volume de 5 mL d'éthanol à 95%
- un volume de 10 mL d'un mélange ammoniac-éthanol (50 – 50)
- un flacon de 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- un flacon de 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- de rouge de méthyle
- eau distillée

**TRAVAIL À EFFECTUER****1. Synthèse du sulfate d'amminecuivre (II)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$**  (20 minutes conseillées)

Avant de débiter la synthèse, placer 10 mL du mélange ammoniacque-éthanol dans un bain de glace.

**Attention** : L'ammoniac a une odeur très désagréable. Toutes les manipulations de ces solutions se feront sous hotte ou sous l'aspiration des boas, et les solutions seront jetées dans le bidon de récupération sous la hotte.

- Placer une masse  $m_0 = 3,1$  g de sulfate de cuivre pentahydraté  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans un erlenmeyer.
- Ajouter sous la hotte 10 mL d'eau et 10 mL d'ammoniac concentré.
- Boucher et agiter pendant 5 minutes le mélange.
- Ajouter alors 5 mL d'éthanol. On observe alors la formation d'un précipité.
- Toujours sous la hotte, placer l'erlenmeyer dans un bain de glace pendant 5 minutes.
- Sous hotte, filtrer sur Büchner puis laver les cristaux avec 10 mL du mélange ammoniacque-éthanol préalablement refroidi.

APPEL n°1		
	<b>Appeler le professeur pour lui présenter la filtration ou en cas de difficulté</b>	

- Sécher les cristaux en utilisant du papier filtre ou à l'étuve pendant 10 minutes. Peser les cristaux secs et noter la masse obtenue  $m$ .

$m =$  .....

**Pendant le temps d'attente, commencer le titrage de la partie 2 en utilisant du sel complexe déjà synthétisé et fourni par l'examinateur.**

Expliquer pourquoi on ne fait pas le choix de laver le solide avec de l'eau.

.....

.....

.....

.....

Dans le protocole suivi, l'ammoniac a été introduit en excès. Expliquer en quoi cela est important pour la synthèse réalisée.

.....

.....

.....

.....

Calculer le rendement de la synthèse en produit brut sec.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**2. Titrage des ligands ammoniac par une solution d'hydroxyde de sodium (20 minutes conseillées)**

- Peser précisément environ  $m_2 = 0,2$  g de complexe de sulfate d'amminecuivre (II). Les dissoudre dans un bécher, dans un volume  $V_{\text{HCl}} = 50,0$  mL d'acide chlorhydrique de concentration  $C_{\text{HCl}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Noter la valeur exacte de votre pesée  $m_2$ .

$m_2 =$  .....

- Titrer la solution obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_{\text{HO}^-} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en présence de rouge de méthyle.

On appelle  $V_1$  le volume versé à l'équivalence.

$V_1 =$  .....

APPEL n°2		
	Appeler le professeur pour lui présenter le repérage de l'équivalence ou en cas de difficulté	

L'acide chlorhydrique est ajouté en excès au complexe de sulfate d'amminecuivre. Justifier l'intérêt d'un tel ajout.

.....

.....

.....

.....

**3. Détermination du nombre  $\alpha$  de ligands** (20 minutes conseillées)

Calculer la quantité de matière d'ammoniac  $n_2$  contenue dans la masse  $m_2$  de complexe pesé.

.....

.....

.....

.....

.....

Calculer la quantité de matière  $n_c$  de complexe.

.....

.....

.....

.....

En déduire le nombre de ligand ammoniac dans le complexe.

.....

.....

.....

.....

**Défaire les montages et ranger la paillasse avant de quitter la salle.**