

# SYNTHÈSE D'UN PRODUIT THERMOCHROME

Certains composés présentent la propriétés de changer de couleur sous l'influence de la chaleur. C'est le cas de  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ . On se propose ici de synthétiser ces composés et de tester leurs propriétés thermochromes.

## 1) Synthèse de $\text{HgI}_4^{2-}$

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit 75 mL d'eau, 5 mL d'acide nitrique molaire et 15 mmol de nitrate mercurique que l'on fait dissoudre (on prendra soin de rechercher la formule du sel qui est fourni).

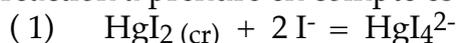
- Quelle est la masse molaire du nitrate mercurique ? Quelle masse faut-il peser ?

L'addition des iodures met en jeu deux réactions :



- Combien de moles de KI faut-il introduire au minimum pour synthétiser le complexe ?

Le problème est que, pour faire redissoudre un complexe, il faut ajouter un excès de ligand. La réaction à prendre en compte est alors :



On trouve dans les tables :

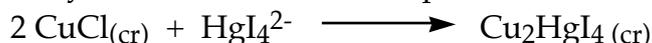


- Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1).
- En se plaçant à la limite de redissolution du précipité, quelle est alors la concentration en iodures libres ?
- Quel est alors le nombre de  $\text{I}^-$  libres dans la solution ?
- En déduire la masse totale de KI à introduire dans la solution.

La solution préparée est divisée en deux volumes égaux. L'un servira à préparer le composé 1, l'autre, le composé 2.

## 2) Préparation de CuCl

La suite de la synthèse est alors très simple :



Les ions  $\text{Cu}^+$  se dismutant en solution aqueuse, on ne peut pas utiliser un sel cuivreux soluble.

- Justifier l'affirmation ci-dessus.

Le problème est que les sels cuivreux s'oxydent lentement à l'air et ne peuvent donc être gardés très longtemps.  $\text{CuCl}$  doit donc être fraîchement préparé, or le seul sel cuivreux stable est l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . C'est donc à partir de lui qu'il faut partir pour réaliser la synthèse.

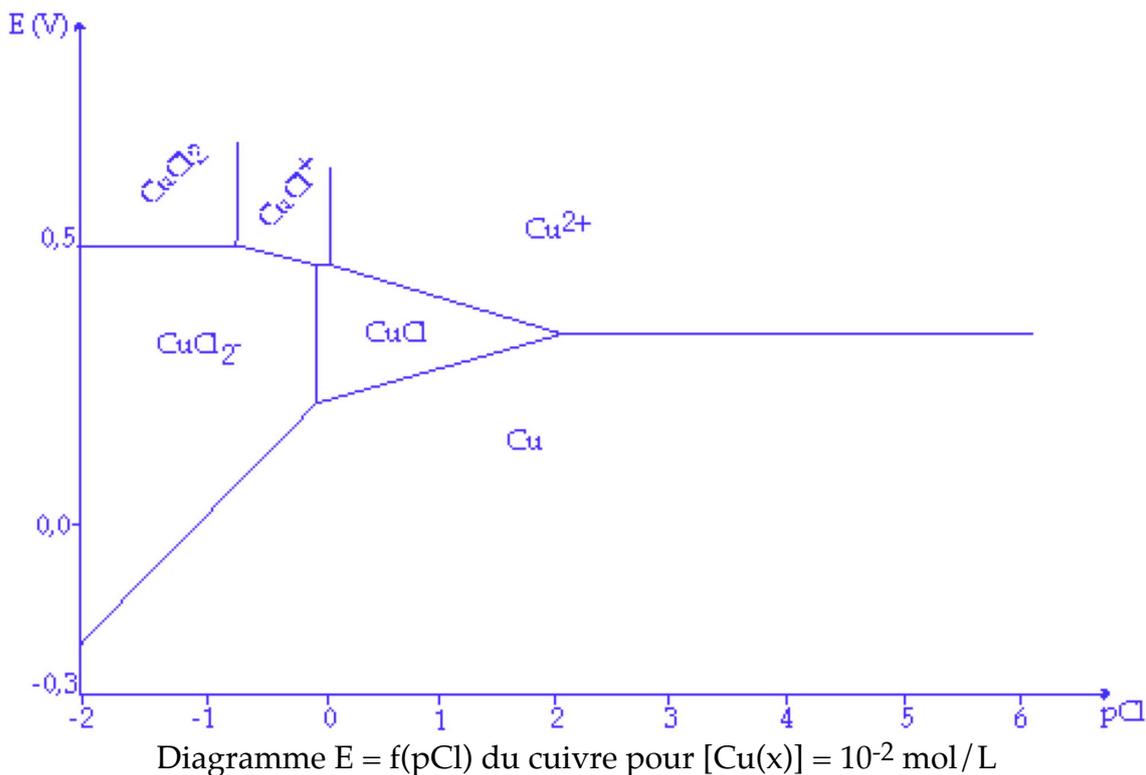
- Déterminer le nombre de moles de  $\text{CuCl}$  qui vous est nécessaire. En déduire la masse d'oxyde cuivreux à peser. Afin de parer à tout mauvais rendement, multiplier la masse trouvée par un facteur 1,5 !

L'oxyde cuivreux est introduit dans un erlenmeyer de 100 mL et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré sous forte agitation jusqu'à observer la disparition totale de la couleur rouge. Il peut être nécessaire de casser les grumeaux à l'aide d'une tige de verre. Les projections d'acide pouvant être dangereuses, on prendra soin de porter gants et lunettes de protection.

Si  $v$  est le volume d'acide introduit, que cet acide est environ 12 fois molaire, déterminer le volume d'eau distillée à ajouter de façon à précipiter  $\text{CuCl}$ , le plus totalement possible.

- Les diagrammes potentiel-pH et potentiel-pCl du cuivre sont fournis en annexe ; justifier la formation de  $\text{CuCl}$ .
- Pourquoi ajoute-t-on de l'eau ? Quelle quantité avez-vous ajoutée ?
- Quel est le produit de solubilité de  $\text{CuCl}$  ? Peut-on négliger la quantité dissoute ?

Le précipité formé est filtré sur Büchner (2 épaisseurs de papier filtre). Le  $\text{CuCl}$  ainsi préparé est mis à sécher pour pouvoir être utilisé par un autre groupe. Pour la suite du TP, vous utiliserez un produit sec.



### 3) Produit final 1

- Calculer la masse du CuCl qui vous est nécessaire pour préparer le composé cherché si on se place dans les proportions stœchiométriques.

Le CuCl pesé est alors introduit sous forte agitation dans l'erlen contenant le complexe. Un précipité rouge apparaît immédiatement (faire attention à ce qu'il ne restent pas de grumeaux de CuCl ; au besoin, écrasez-les avec une baguette de verre).. Poursuivre l'agitation pendant 5 mn, puis filtrer sur Büchner. En fait une partie du précipité passe à travers le papier filtre. On récupère alors le filtrat et on le refait passer sur le Büchner contenant le solide. Le produit obtenu est séché puis pesé. Comme le séchage est long, on utilisera un produit déjà sec pour les expériences de thermochromie.

- Déterminer le rendement de l'ensemble de la synthèse.

Dans un tube à essai introduire une pointe de spatule du composé synthétisé. Plonger le tube dans de l'eau chaude.

- Qu'observe-t-on ?

### 4) Produit final 2

On peut également préparer le sel d'argent. On dispose pour ce faire, d'une solution de nitrate d'argent à 5%.

Quelle volume de cette solution faut-il ajouter à la solution de  $HgI_4^{2-}$  si l'on veut être dans les proportions stœchiométriques ?

L'introduction du sel d'argent se fait sous forte agitation. Un précipité jaune se forme. L'addition terminée, poursuivre l'agitation pendant 5 mn, puis filtrer de la même manière que pour le produit précédent. Le produit obtenu est mis à sécher pendant une semaine, puis il est pesé.

Déterminer le rendement de la réaction.

Le produit sec est alors utilisé pour une expérience de thermochromie :  
Dans un tube à essai introduire une pointe de spatule du composé synthétisé.

Plonger le tube dans de l'eau chaude.

- Qu'observe-t-on ?

### 5) Interprétation

Les composés ioniques habituels (type NaCl) sont des isolants. Il se trouve que certains composés ioniques sont des conducteurs par suite du déplacement de certains cations à l'intérieur du solide. De tels composés sont dit superioniques. C'est le cas de ceux que vous venez de synthétiser.

On peut lire dans J. Phys.:Condens. Matter (12, 2000, p 3752) :

"The ionic arrangement closely resembled zincblende, with a slightly distorted f.c.c. I<sup>-</sup> sublattice and the 2 x Ag<sup>+</sup> (Cu<sup>+</sup>) and 1 x Hg<sup>2+</sup> randomly distributed over the four tetrahedral (zincblende) sites."

Dessiner la géométrie proposée. Retrouve-t-on bien la stœchiométrie attendue ?