

# Olympiades Nationales de la Chimie 1996

## Épreuve pratique

Durée de l'épreuve : 3 h 30

---

### Préparation de l'acétylacétonate de cuivre (II) détermination du pourcentage massique en cuivre dans le produit obtenu

#### INTRODUCTION

Dans l'industrie micro-électronique, la performance des circuits intégrés progresse continuellement, bien que la taille critique de leurs caractéristiques diminue rapidement. Dans le cas des structures à plusieurs niveaux avec des interconnexions verticales, il a été démontré que la résistivité de l'interconnexion métallique pouvait limiter les performances. L'utilisation de métaux peu résistifs tels que le cuivre est indispensable pour des lignes de taille 0,25  $\mu\text{m}$  ou moins.

Le dépôt de cuivre par voie chimique en phase vapeur (C.V.D. pour *Chemical Vapor Deposition*) est une technologie moderne qui donne une bonne couverture de marches (step coverage) et permet des interconnexions verticales (vias) de bonne qualité.

Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur utilisent des précurseurs qui sont des complexes de coordination volatils. Le réacteur où circule un flux de dihydrogène, saturé en précurseur, est sous pression réduite (de l'ordre du mm de mercure). La réduction du complexe s'effectue par le dihydrogène sur une surface chauffée (typiquement 300°C). Le procédé peut être divisé en plusieurs étapes :

- adsorption du réactif sur la surface chauffée,
- réduction du complexe sur la surface,
- désorption des produits de la réaction,
- nucléation des atomes métalliques adsorbés,
- coalescence des îlots de nucléation, et enfin
- croissance du film.

---

**N.D.L.R.** : Certains spectrophotomètres utilisés pour le dosage ont été gracieusement prêtés par la société SECOMAM.

L'acétylacétonate de cuivre fut historiquement l'un des premiers précurseurs utilisés.

- Le port des lunettes est obligatoire pendant toute l'épreuve.
- Celui des gants est obligatoire pendant la manipulation de la pentane-2,4-dione.

*N.B. : Commencer obligatoirement par la première partie pour disposer du produit. Pour le reste, les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps et de l'organisation de leur travail.*

**PREMIÈRE PARTIE :**  
**Préparation de l'acétylacétonate de cuivre (II)**  
 [nom systématique : Bis(-pentane-2,4-dionato-)cuivre(II)]

## PRINCIPE

Cette manipulation a pour objectif la préparation de l'acétylacétonate de cuivre II.

## DONNÉES CONCERNANT LES RÉACTIFS ET PRODUITS UTILISÉS DANS LA MANIPULATION

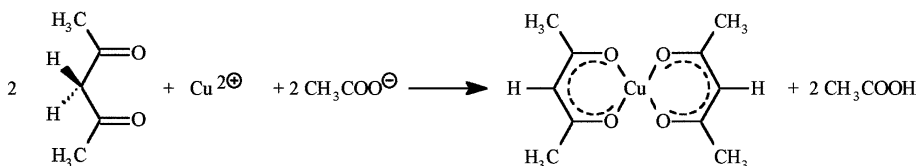
	Pentane-2,4-dione (acétylacétonone)	Acétate de cuivre II	Acétylacétonate de cuivre II	Dichlorométhane	Ammoniac
Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cu(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
M (g mol <sup>-1</sup> )	100,11	199,65	279,76	84,93	17,03
Densité	0,976			1,325	
θ <sub>vap</sub> (°C)	140,5			40	
θ <sub>fus</sub> (°C)			284-288 avec décomposition		
θ <sub>subl</sub> (°C)			110 sous 1 mm Hg		
Solubilité dans l'eau	Faible	72 g L <sup>-1</sup> à 20°C ; 200 g L <sup>-1</sup> à 80°C	Très faible	Nulle	Très élevée
Concentration molaire de la solution					15 mol L <sup>-1</sup>

**DONNÉES TOXICOLOGIQUES**

- **Pentane-2,4-dione (acétylacétone)** : irritant pour la peau et les muqueuses, toxique par inhalation et ingestion.
- **Acétylacétonate de cuivre II** : irritant pour la peau et les muqueuses, toxique par inhalation et ingestion.
- **Dichlorométhane** : narcotique à forte dose.
- **Ammoniac** : très irritant pour les muqueuses respiratoires ; ne pas jeter à l'évier. Les solutions ammoniacales seront récupérées dans le récipient prévu à cet effet.

**PROTOCOLE OPÉRATOIRE****Réaction mise en jeu**

On traite les ions  $\text{Cu}^{2+}$  par l'acétylacétone ; il se forme l'ion acétylacétonate qui réagit avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  selon l'équation-bilan suivante, avec formation d'un précipité d'acétylacétonate de cuivre II :



L'ion acétylacétonate est un ligand «bidenté», qui s'associe à l'ion cuivre (II) par ses deux atomes d'oxygène pour former le complexe moléculaire représenté ci-dessus.

**Mode opératoire**

**1.1.** Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire :

- un barreau magnétique,
- 4,8 g d'acétate de cuivre monohydraté (quantité prépesée).

Ajouter 100 mL d'eau distillée et chauffer au bain-marie, sous agitation, jusqu'à dissolution totale du solide.

**1.2.** Après dissolution, remplacer le bain-marie par un cristalliseur d'eau glacée.

**1.3.** Dans une ampoule de coulée, introduire 5,0 mL de pentane-2,4-dione.

Les ajouter goutte à goutte à la solution d'acétate de cuivre, sous agitation magnétique. L'addition doit durer environ cinq minutes.

**1.4.** Lorsque l'addition est terminée, filtrer sous vide sur entonnoir en verre fritté. Essorer le plus possible avec un tapon.

**1.5.** Transférer le solide dans un ballon rodé de 250 mL. Utiliser un entonnoir à solide.

Introduire dans le ballon 100 mL de dichlorométhane.

Adapter un réfrigérant ascendant.

**1.6.** Chauffer au bain-marie chaud jusqu'à ébullition du solvant. Un reflux de vapeur s'établit dans le réfrigérant.

Maintenir le reflux pendant dix minutes.

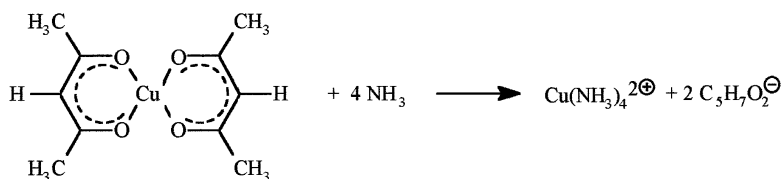
**1.7.** Filtrer rapidement à chaud le contenu du ballon (entonnoir, coton de verre) dans un nouveau ballon de 250 mL rodé 4. Évaporer sous vide le solvant à l'évaporateur rotatif.

**1.8.** Transférer le solide dans un cristalliseur préalablement taré. Peser le solide obtenu S en présence d'un examinateur.

**SECONDE PARTIE :**  
***Analyse spectrophotométrique du complexe***

On se propose de déterminer la pureté du solide obtenu, par spectrophotométrie. Pour cela, on dose la quantité d'élément cuivre présent dans une masse déterminée de S.

Ce solide étant insoluble dans l'eau, on détruit le complexe moléculaire selon la réaction dont l'équation-bilan est donnée ci-dessous :



On dissout une quantité connue du solide S dans une solution aqueuse d'ammoniac et on mesure<sup>1</sup> l'absorbance de la solution obtenue. La comparaison avec une courbe d'étalonnage permet la détermination de la quantité de cuivre présent dans l'échantillon.

## 1. Étalonnage

- 1.1.** A partir de la solution-mère fournie de sulfate de cuivre de concentration molaire environ  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  (concentration exactement connue et précisée) et de la solution d'ammoniac à 27 % en masse (concentration molaire en ammoniac  $15 \text{ mol L}^{-1}$ ), préparer les solutions suivantes dans une fiole jaugée de 50 mL (en complétant à 50 mL par de l'eau distillée) :

Solution i	1	2	3	4
Volume $v_i$ (mL) de solution-mère	2,0	5,0	7,0	10,0
volume (mL) de solution d'ammoniac	15	15	15	15

**N.B.** : Les volumes de solution de sulfate de cuivre sont mesurés à la burette.

- 1.2.** Mesurer l'absorbance  $A_i$ , à  $\lambda = 635 \text{ nm}$ , des solutions préparées.
- 1.3.** Tracer la courbe  $A_i = f(\text{concentration de la solution } i)$ .

## 2. Détermination du pourcentage massique en cuivre dans le solide S

- 2.1.** Peser dans un erlenmeyer de 50 mL une masse de votre solide S exactement connue (de l'ordre de 200 mg).

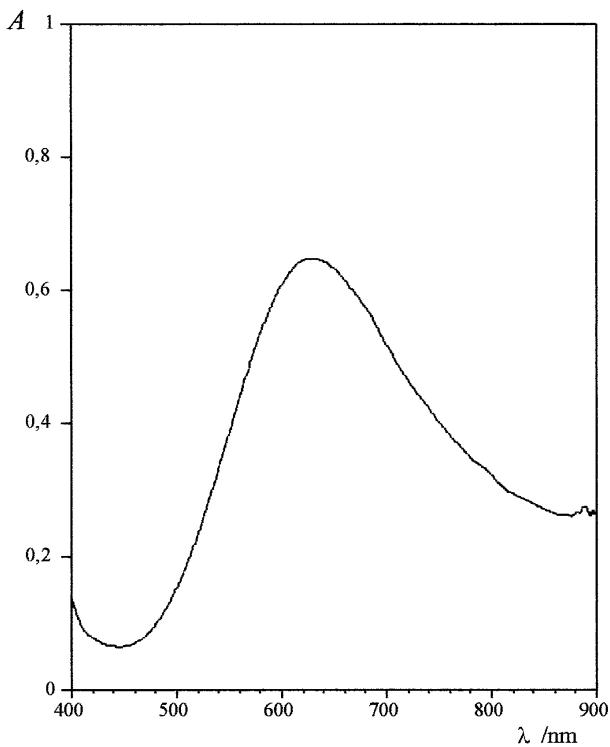
Sous la hotte, ajouter 30 mL de la solution concentrée d'ammoniac, agiter jusqu'à dissolution complète. Transférer avec soin dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.

- 2.2.** Mesurer l'absorbance  $A$  de la solution obtenue.

---

1. Les mesures d'absorbance sont effectuées à l'aide de Spectrophotomètre S.250I+ prêtés gracieusement par la Société SECOMAM.

- 2.3. En déduire, à l'aide de la courbe d'étalonnage, la concentration massique en cuivre dans la solution. Déterminer la valeur du pourcentage massique en cuivre présent dans l'échantillon.



Spectre visible du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

## Questions et feuilles réponses

Durée de l'épreuve : 3 h 30

**PREMIÈRE PARTIE :**  
**Synthèse de l'acétylacétone de cuivre (II)**

On donne les masses atomiques molaires des éléments suivants :

Élément	H	C	N	O	Cu
$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	1,0	12,0	14,0	16,0	63,5

**1.1.** Donner les valeurs des quantités de matière de réactifs utilisés, exprimées en mmol.

Réactif	Acétylacétone	Acétate de cuivre (II)	
$n_i$ (mmol)	48,7	24,0	2

**1.2.** En déduire la masse maximale d'acétylacétone de cuivre que l'on peut obtenir.

– Acétate de cuivre limitant

$$m_{\max} = 6,7 \text{ g}$$

**1.3.** Quel est le rôle du chauffage initial ?

– Accélérer la dissolution (accepter toute expression ayant trait à la vitesse de dissolution).

**1.4.** Consigner les observations relatives à l'aspect du contenu de l'erenmeyer, au cours de la réaction.

– Apparition d'un précipité (maximum de points si précipité à la surface).

– Changement de coloration.

**Sous-total**

P		M	
1	3		
1			
		2 + 2	
		2	
7	P1 =	6	M1 =

1.5. Pour quelles raisons utilise-t-on du dichlorométhane ?

- Solvant sélectif de l'acétylacétonate.
- Basse température de vaporisation.

1.6. Quel est le rôle du chauffage ?

- Accélérer la dissolution.

1.7. Pourquoi «à reflux» ?

- Pour conserver le solvant.

1.8. Quelle est la masse de solide S obtenue à la fin de la synthèse ?

$m(S) =$

- $4^2 m^2 6,7 : 10 \text{ pts.}$
- Autre masse : 3 pts.
- Pas de produit : 0 pt.

1.9. En déduire le rendement  $\rho$  (exprimé en %) de votre manipulation.

- $\rho = 100 m(S)/6,7.$

1.10. Commenter le résultat.

- Si rendement  $> 100\%$  : solvant non sélectif donc présence d'impuretés supplémentaires
- Si rendement  $< 50\%$  : on a mal travaillé.

**Sous-total**

P		M	
2			
2			
1			
2			
		9	
1			
		3	
8	P2 =	12	M2 =



**SECONDE PARTIE :**  
**Analyse spectrophotométrique du solide S**

**1.1.** Déterminer les quantités de cuivre et d'ammoniac (exprimées en mmol) dans chaque solution i.

Solution	Cuivre	Ammoniac				
1	0,10	225	4			
2	0,25	225	1			
3	0,35	225	1			
4	0,50	225	1			

– Enlever 3 pts si la quantité d'ammoniac n'est pas la même dans les quatre cas.

**1.2.** Sous quelle forme le cuivre est-il présent dans les solutions i ? Justifier.

- Complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- Très grand excès d'ammoniac.

**1.3.** Déterminer les concentrations massiques  $C_i$  des solutions i en cuivre, exprimées en mg de cuivre par litre.

Solution	$C_i$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )				
1	$1,3 \cdot 10^2$	2			
2	$3,2 \cdot 10^2$	1			
3	$4,4 \cdot 10^2$	1			
4	$6,4 \cdot 10^2$	1			

**Sous-total**

16	P3 =				

**1.4.** A l'aide du spectre fourni - représentant la variation de l'absorbance  $A = f(\lambda)$ , justifier le choix de la valeur retenue pour la longueur d'onde de mesure.

– *Longueur d'onde du maximum d'absorption*

**1.5.** Dans le tableau ci-dessous, reporter les valeurs des concentrations massiques  $C_i$  et indiquer les valeurs des absorbances  $A_i$  des solutions  $i$ .

Solution $i$	$C_i$	$A_i$
1	$1,3 \cdot 10^2$	0,13
2	$3,2 \cdot 10^2$	0,33
3	$4,4 \cdot 10^2$	0,46
4	$6,4 \cdot 10^2$	0,66

**1.6.** Tracer la courbe d'étalonnage sur papier millimétré ; la joindre à la feuille réponse.

– *Choix de l'échelle : 10 cm × 10 cm au minimum.*

– *Présence axes, flèches, grandeurs, unités.*

– *Précision du report des points.*

– *Tracé d'une droite.*

– *Droite passant par l'origine.*

**1.7.** Quelle relation lie l'absorbance à la concentration ? Quelle est cette loi ?

– *Relation linéaire (proportionnalité) ; accepter l'expression mathématique.*

– *Loi de Beer-Lambert.*

**Sous-total**

P		M	
2			
		2	
		2	
		2	
		2	
		2	
2			
2			
6	P4 =	22	M3 =

**2.1.** Indiquer la valeur de la masse  $m$  de solide S que vous avez pesée et celle de l'absorbance  $A$  de la solution.

$$m = \quad \text{mg}$$

$$A =$$

**2.2.** Déterminer la valeur de la concentration massique en cuivre  $C$  correspondante.

$$C(\text{Cu}) = \quad \text{mg L}^{-1}.$$

Vérifier la cohérence avec le graphe (précision au mm) ; régression linéaire admise.

Si incohérent : 0 pt ; si pas de justification : 2 pts.

**2.3.** En déduire la valeur du pourcentage massique en cuivre dans l'échantillon.

$$\tau(\text{Cu}) = 1000 C(\text{Cu})/m \quad (C \text{ en } \text{mg L}^{-1}, m \text{ en } \text{mg})$$

– Si supérieur à 23 % ou inférieur à 20 : 0 pt.

– Si compris entre 20 % et 22 % : 2 pts.

– Si compris entre 22 % et 23 % : 4 pts.

**2.4.** Déterminer la valeur théorique de cette quantité, en supposant que S n'est formé que d'acétylacétionate de cuivre.

$$\tau_{\text{théo}}(\text{Cu}) = 100 \frac{63,5}{279,76} = 22,7 \%$$

**2.5.** Que peut-on conclure des résultats obtenus ?

Le produit est pur (on attend un commentaire cohérent par rapport aux calculs précédents).

**2.6.** Justifier la valeur retenue pour l'ordre de grandeur de la masse de solide S à peser.

Point expérimental au milieu de la courbe d'étalonnage.

**Sous-total**

P		M	
		2	
		4	
3		4	
2			
4			
4			
13	P5 =	10	M4 =

### Grille d'évaluation en cours de manipulation

- Chaque signe ( $\pm$ ) enlève 1 point (erreur ou maladresse sans gravité).
- Chaque signe ( $-$ ) enlève 2 points (sanction d'une faute manifeste).

	+	$\pm$	-
<b>1- PREPARATION DE L'ACETYLACETONATE DE CUIVRE</b>			
<b>Montage :</b>			
-agitateur sur support élévateur			
-fixation de l'erlenmeyer			
-fixation de l'ampoule de coulée			
-bouchon sur ampoule			
<b>Préparation de la solution d'acétate de cuivre :</b>			
-introduction de l'acétate avec entonnoir à solide			
-rinçage du flacon contenant l'acétate et de l'entonnoir			
-chauffage au bain-marie			
-dissolution de l'acétate			
<b>Addition du réactif :</b>			
-transfert de l'acétylacétone dans l'ampoule de coulée, utilisation des gants, pipette, propipette			
-changement du bain-marie par un cristalliseur d'eau glacée			
-débit goutte à goutte			
<b>Filtration sous vide :</b>			
-appareillage suivant l'autonomie laissée au candidat (fixation fiole, garde,..)			
-transfert du milieu réactionnel de l'erlenmeyer sur le verre fritté (büchner)			
-essorage avec tapon			
-récupération de tout le solide (lavage du ballon avec de l'eau)			
<b>2- RECUPERATION DE L'ACETYLACETONATE DE CUIVRE :</b>			
<b>Transfert du solide dans le ballon :</b>			
-adresse dans le transfert du solide			
-rinçage de l'entonnoir avec un peu de dichlorométhane			
-branchement de la circulation d'eau dans le réfrigérant			
-chauffage au bain-marie			
<b>Filtration à chaud :</b>			
-nature de l'entonnoir et quantité de coton de verre			
-aptitude et rapidité afin qu'il n'y ait pas cristallisation dans l'entonnoir			
<b>Transfert du solide :</b>			
-complètement			
-pesée			
<b>3- ANALYSE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU COMPLEXE</b>			
<b>Nature et utilisation de la verrerie nécessaire pour préparer les solutions i :</b>			
-solution-mère : utilisation de la burette (remplissage, mesure des volumes,..)			
-solution d'ammoniac			
<b>Préparation des solutions i dans les fioles jaugées :</b>			
-introduction des réactifs			
-ajustage après avoir séché les parois de la fiole			
-agitation			
<b>Détermination du pourcentage massique dans S :</b>			
-pesée,			
-dissolution dans l'ammoniac,			
-transfert dans la fiole, ajustage			
<b>Mesures d'absorbance :</b>			
-remplissage de la cuve, propreté des faces externes			
<b>4- ENSEMBLE DE LA MANIPULATION</b>			
Organisation du travail			
Propreté de la paillasse			
Rapidité			
Sécurité			
Environnement			
<b>N O M B R E D E S I G N E S + ± e t -</b>			

<b>Notation finale</b>
------------------------

La note maximale issue de la grille d'évaluation est de 50 points :

- chaque signe (-) enlève 2 points (sanction d'une faute manifeste),
- chaque signe ( $\pm$ ) enlève 1 point (erreur ou maladresse sans gravité).

$$\text{nb}(-) =$$

$$\text{nb}(\pm) =$$

$$\text{GM} = 50 - 2 \cdot \text{nb}(-) - \text{nb}(\pm)$$

(GM ne peut être inférieur à 0)

La note attribuée est **GM = / 50**

Notes de manipulation					
<b>M1 =</b>	<b>M2 =</b>	<b>M3 =</b>	<b>M4 =</b>	<b>GM =</b>	<b>M =</b>
<b>/ 6</b>	<b>/ 12</b>	<b>/ 22</b>	<b>/ 10</b>	<b>/ 50</b>	<b>/ 100</b>

Notes de protocole					
<b>P1 =</b>	<b>P2 =</b>	<b>P3 =</b>	<b>P4 =</b>	<b>P5 =</b>	<b>P =</b>
<b>/ 7</b>	<b>/ 8</b>	<b>/ 16</b>	<b>/ 6</b>	<b>/ 13</b>	<b>/ 50</b>