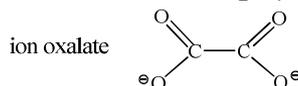


TP 8 : Synthèse et analyse de complexes du cuivre

L'objectif du TP est de synthétiser un complexe du cuivre ($Z = 29$) et de déterminer sa structure conformément au programme rappelé ci-dessous :

Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu la synthèse, l'analyse, la réactivité ou la caractérisation d'un complexe d'un métal de transition.

Ce complexe ne comporte qu'un seul ligand : l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$:



Première partie : synthèse du complexe

Mettre en œuvre le protocole suivant :

■ Dans un bécher de 25 mL, dissoudre 2 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$) dans 5 mL d'eau chaude.

Dans un bécher de 100 mL, dissoudre 5,9 g d'oxalate de potassium monohydraté ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) dans 35 mL d'eau chaude.

■ Verser le contenu du premier bécher dans le deuxième.

Laisser refroidir à température ambiante puis vers $10^\circ C$ à l'aide d'un bain de glace. Un précipité de couleur bleue se forme.

Filtrer sous vide et laisser sécher à l'air.

■ Peser le produit brut obtenu.

► *Dans le compte rendu donner un schéma annoté du montage de filtration sous vide et expliquer quand il doit être utilisé.*

Deuxième partie : détermination de la formule du complexe

On suppose que la formule du solide bleu précédemment synthétisé s'écrit : $K_a[Cu(C_2O_4)_b] \cdot cH_2O$. L'objectif de cette partie est alors de déterminer les valeurs de a , b et c . Pour cela on envisage le protocole en plusieurs étapes schématisé ci-dessous :

Réalisation d'une solution aqueuse en milieu acide (H_2SO_4 concentré) à partir d'une masse m du solide .

Solution S_0

Titration de la solution S_0 par une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) de concentration $C_M = 0,020 \pm 0,001 \text{ molL}^{-1}$

Solution $S_1^{(1)}$

Titration⁽²⁾ indirect de la solution S_1 par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_S = 0,050 \pm 0,001 \text{ molL}^{-1}$

⁽¹⁾On note S_1 la solution obtenue juste après avoir atteint l'équivalence

☞ **Prendre garde à ne pas trop dépasser l'équivalence car un excès de permanganate rend l'étape suivante difficile .**

⁽²⁾Le titrage de la solution S_1 est réalisé après y avoir introduit de l'iodure de potassium solide .

S'appropriier -Analyser

II1.Indiquer quelles sont les espèces présentes dans la solution S_0 .

II2.En se référant aux données fournies , préciser le rôle de chacun des titrages

Titration de la solution S_0 par la solution de permanganate de potassium

Suivre le protocole décrit ci-dessous :

•Peser précisément environ 0,1 g de produit dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter 50 mL d'eau distillée puis 2 mL d'acide sulfurique concentré.

•Chauffer vers 60°C puis, en maintenant le chauffage, titrer par une solution de permanganate de potassium $C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à persistance de la couleur du permanganate .

La solution, peut être initialement trouble (le complexe étant peu soluble), elle s'éclaircit en cours de dosage.

Prendre garde à ne pas trop dépasser l'équivalence du dosage, car un excès de permanganate rend le dosage des ions Cu^{2+} délicat.

Garder la solution obtenue pour le dosage des ions Cu^{2+} .

Le volume équivalent associé à ce premier titrage est noté V_{e1}

II3. Déterminer l'équation support du titrage et écrire la relation à l'équivalence .

Titration indirecte de la solution S_1 par une solution de thiosulfate de sodium

Suivre le protocole décrit ci-dessous :

•Faire bouillir la solution précédente jusqu'à disparition de la couleur du permanganate.

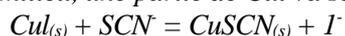
•Refroidir la solution puis ajouter 2 g d'iodure de potassium, observer le milieu réactionnel et titrer le diiode libéré (ou plutôt l'ion triiodure !) par une solution de thiosulfate de sodium $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

•Lorsque la couleur du diiode s'atténue, ajouter un peu d'indicateur de diiode puis 0,5 g de thiocyanate de potassium.

•Continuer le dosage jusqu'à l'obtention d'une suspension blanche (précipité résiduel d'iodure de cuivre(I)).

Le volume équivalent associé à ce deuxième titrage est noté V_{e2}

Indication : Le précipité d'iodure de cuivre(I) $\text{CuI}_{(s)}$ adsorbe du diiode. L'ajout de thiocyanate de potassium permet de libérer ce diiode par adsorption préférentielle de l'ion thiocyanate. En effet, en ajoutant des ions SCN^- dans le milieu, une partie de CuI va se transformer en thiocyanate de cuivre (I) selon la réaction :



Cette réaction provoque une modification structurale du précipité d'iodure de cuivre(I) et facilite ainsi la libération du diiode préalablement retenu par l'iodure de cuivre(I).

II4.Interpréter le titrage réalisé ; décrire les transformations chimiques réalisées à l'aide d'équations bilan .

Préciser en quoi un excès de permanganate nuit au titrage indirect de la solution S_1

Ecrire la relation à l'équivalence impliquant V_{e2}

Conclusion

II5. Etablir le lien entre a, b, c et les grandeurs caractéristiques de ce protocole ; déterminer la formule du solide bleu et celle du complexe .

II6. Déterminer le rendement de la synthèse réalisée en première partie .

II7. L'ion oxalate est un ligand qualifié de bidentate ; quelle géométrie peut on envisager pour le complexe .

Données à 25 °C

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,48 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_3^- / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$pK_s(\text{CuI}(\text{s})) = 12,0$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,2$$

$$pK_a(\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,3$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

Annexe 1

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol ⁻¹
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	CuSO ₄ , 5H ₂ O	 Attention H 302-319-315-410 P 280-273-302+352-305+351+338-309+311	249,69
6487-48-5	Oxalate de potassium monohydrate	K ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ O	 Attention H302+312 P 261-302+352-304+340-312	184,24
7722-64-7	Permanganate de potassium solide	KMnO ₄	   Danger H 272-302-410 P 210-280-273-301+312	158,04

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol ⁻¹
7664-93-9	Acide sulfurique concentré	H ₂ SO ₄	 Danger H 314 P 280-301+330+331-305+351+338	98,07
7681-11-0	Iodure de potassium	KI		166,00
10102-17-7	Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O		248,18
333-20-0	Thiocyanate de potassium	KSCN	 Attention H 302+312+332-412 P 261-273-302+352-304+340-309+311	97,18
9005-25-8	Iodex ou amidon soluble	Indicateur de diiode pour iodométrie		

