

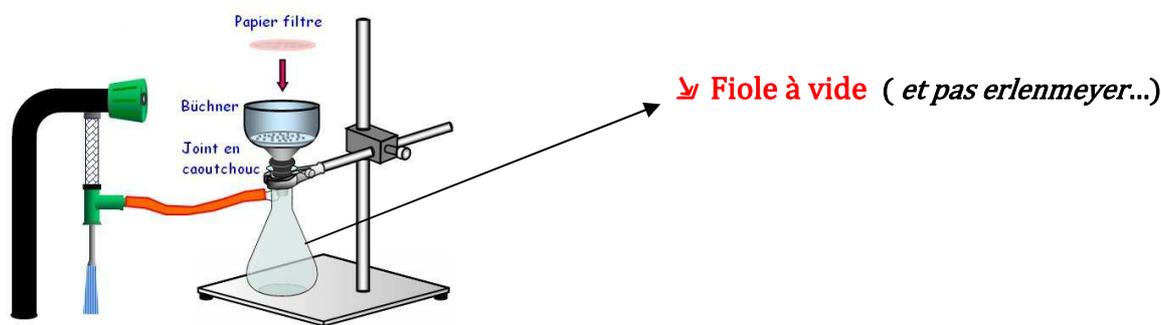
Programme :

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

Première partie : synthèse du complexe

Aucune observation particulière : la mise en œuvre du protocole fourni conduit bien à un solide bleu en suspension dans la solution liquide .

Ce solide est isolé par filtration sous vide sur Büchner avec le montage classique représenté ci-dessous :



Aspiration
Vers la trompe à eau

La filtration sur büchner permet de séparer la phase solide de la phase liquide dans un mélange hétérogène. Elle est en général utilisée lorsque l'on veut récupérer la phase solide. (*le solide est le produit d'intérêt*) Le liquide recueilli dans la fiole à vide est désigné par filtrat.

La quantité de solide isolée pour chaque binome au cours des 2 séances de TP est reportée dans le tableau suivant :

20 Janvier		27 Janvier		Brut réactionnel :
	m (g)		m(g)	
Lefort – Mabilé	2,63	Buquet -Bacqué	3,27	
Loubier -Sansen	3,06	Hyunh -Gaucherand	4,64	
Lacalle -Moudam	3,3	Doumenc-Brouillet	4,29	
Reynal -Madray	3,69	Guigui-Bornand	3,27	
Senina -Testé	4,58	Berdij-Furbeyre	4,21	
Roig - Soumah	3,55	Chateau	3,27	
Mennal -Lemaitre	2,62*apres séchage	Dupuch-Duclos	4,73	
Mouly-Rival	2,89	Hermier -Coudouy	3,78	
Nadal- Léon	des difficultés à l'isoler	Badaoui-Bousquail	4,50	
Laborie-Martinez	2,93	Garnes-Fauvet	3,23	
		Clery - Belhabib	3,29	

Globalement $2,62 < m < 4,73$ g

Deuxième partie : détermination de la formule du complexe**III. Préparation de la solution S₀**

Observations expérimentales : la solution S₀ a été réalisée à partir d'une masse connue précisément du solide bleu précédent .

► La valeur de la masse doit être notée sur le compte-rendu .

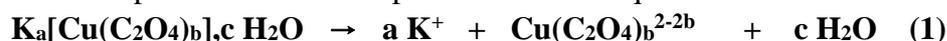
L'acide sulfurique est introduit à l'aide d'une pipette Pasteur

La dissolution est totale : on obtient une solution aqueuse de couleur bleue

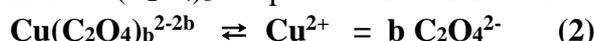
Interprétation

Hypothèse 1: le solide est un solide ionique : après dissolution il se dissocie totalement en ses ions constitutifs .

Ainsi la dissolution dans l'eau peut être modélisée par la réaction d'équation bilan :



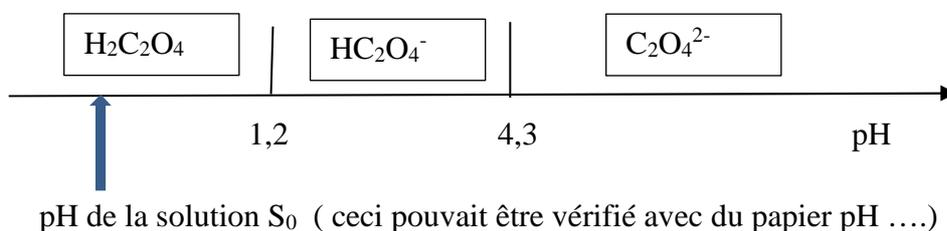
D'autre part le complexe de formule $Cu(C_2O_4)_b^{2-2b}$ peut se dissocier selon



Or les ions oxalate ont des propriétés basiques : ils réagissent quantitativement sur l'acide sulfurique l'acide fort introduit . Cette réaction a pour effet de déplacer la réaction (2) vers la droite .

Hypothèse 2: L'acide sulfurique utilisé étant très concentré , on peut considérer que la dissociation du complexe est totale .

Par ailleurs , après l'ajout de l'acide sulfurique , on peut considérer que le pH de la solution est proche de à (en tout cas inférieur à 1,2) : les ions oxalate issus du complexe évoluent totalement vers $H_2C_2O_4$



En conclusion lors de la réalisation de la solution S₀ , les transformations chimiques peuvent être modélisées par la réaction d'équation-bilan :

**Aspect quantitatif**

Soit n la quantité de matière du solide contenue dans la masse m utilisée pour réaliser la solution S₀ .

La réaction précédente étant quantitative , la composition de la solution S₀ est la suivante



Enfin la quantité de matière n est reliée à la masse m

$$m = n M \quad \text{et} \quad M = aM(K^+) + M(Cu^{2+}) + b M(C_2O_4^{2-}) + c M(H_2O)$$

$$\mathbf{M = 39 a + 88 b + 18 c + 63,5 \quad gmol^{-1}}$$

II2-Dosage de la solution S₀ par une solution de permanganate de potassium

Les ions permanganate sont des exemples classiques d'oxydant fort en solution aqueuse : leur utilisation suppose que la solution contient un réducteur .

►La seule possibilité est l'acide oxalique (K⁺ et Cu²⁺ sont des oxydants) .

A ce niveau , il faut vérifier que la réaction d'oxydo reduction entre MnO₄⁻ et H₂C₂O₄ peut effectivement servir de support au titrage , c'est-à-dire qu'elle doit être quantitative et instantanée .

? réaction quantitative : on évalue sa constante d'équilibre .

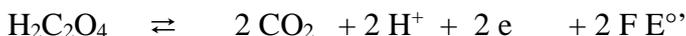
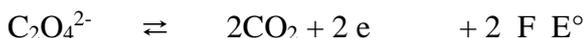


A 25°C , la constante d'équilibre de cette réaction vérifie

$$0,06 \log K^\circ = 10 (E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ (\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4))$$

Or la valeur de E° (CO₂/ H₂C₂O₄) n'est pas fournie ...il faut la déterminer

La demi équation électronique relative à ce couple peut se décomposer selon :



Ainsi , on obtient $2 F E^\circ (\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 F E^\circ (\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - RT \ln (K_{a1}K_{a2})$

Ou , à 25°C $E^\circ (\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = E^\circ (\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 0,03 \text{ pKa}_1 + 0,06 \text{ pKa}_2$

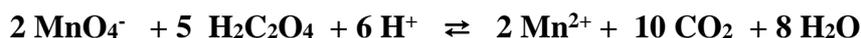
A.N. $E^\circ (\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,315 \text{ V}$

Pour la réaction (4) : $\log K^\circ = 314$: (!) la réaction est bien quantitative

Par contre , on ne dispose d'aucun moyen simple de prévoir si la réaction est bien instantanée ou pas : le protocole fourni montrera que non ... l'intérêt du chauffage est précisément d'augmenter la vitesse de cette réaction pour l'utiliser en tant que réaction de titrage .

Conclusion :

Le titrage par les ions permanganate permet de déterminer la quantité de matière d'acide oxalique (ou d'ions oxalate)



La relation à l'équivalence s'écrit $\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{0 \rightarrow \text{ve}}}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$

soit $b n = \frac{5}{2} C_{\text{Mn}} V_{e1}$

A la fin du titrage la solution est composée de K⁺ (an mole) , Cu²⁺ (n mole) , CO₂ (bn) et Mn²⁺ (C V e mole)

Aspect de la solution



II3-Titrage indirect de la solution S₁ par une solution de thiosulfate de sodium

■ Obtention de la solution S₁ : ajout d'iodure de potassium (K⁺, I⁻) solide

► **Observations expérimentale** : lors de l'ajout, une coloration jaune-orange apparaît ainsi qu'un trouble que l'on peut associer à un solide finement divisé dispersé dans la solution

Si on se réfère aux données, ce solide est sûrement CuIet par ailleurs la coloration jaune orangée est caractéristique d'une solution de I₂ ou d'ions triiodure I₃⁻



■ Interprétation et analyse du dosage envisagé

S'approprier -Analyser :

- ① le terme « indirect » indique que le dosage concerne le produit d'une réaction et dont la quantité s'exprime facilement en fonction de la quantité de matière d'une espèce d'intérêt.
- ② Le thiosulfate de sodium est l'agent titrant classique d'une solution d'iode ou d'ions triiodure, ce dosage peut être suivi par colorimétrie en utilisant l'empois d'amidon ou le thiodène comme indicateur coloré.
- ③ Les espèces I₂ ou I₃⁻ ne peuvent provenir que des ions I⁻ introduits.

I₃⁻ résulte de la réaction I₂ + I⁻ → I₃⁻ : dans la suite, I⁻ étant introduit en quantité, on ne conservera que l'espèce I₃⁻

La transformation I⁻ → I₃⁻ est une oxydation. Il faut donc trouver dans la solution un agent **oxydant** susceptible de réaliser cette transformation, autrement dit un oxydant tel que E° (Ox/Red) > E° (I₃⁻ / I⁻)

↑	0,54	I ⁻
	0,17	Cu ²⁺ / Cu ⁺
	-0,31	CO ₂ / H ₂ C ₂ O ₄

Aucun des oxydants présents ne vérifie la condition cherchée ... pourtant la coloration jaune confirme bien la présence de I₃⁻

A ce niveau, il ne faut pas oublier le solide formé ; si on l'identifie à CuI, le couple redox à considérer est alors Cu²⁺ / CuI.

Or il est connu que la précipitation des ions Cu⁺ a pour effet de diminuer leur pouvoir réducteur, c'est-à-dire d'augmenter le potentiel standard.

On a E° (Cu²⁺ / CuI) = E° (Cu²⁺ / Cu⁺) + 0,06 pK_s = 0,89 V

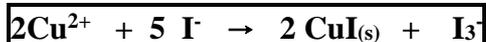
Ainsi

↑	0,89	Cu ²⁺ / CuI
	0,54	I ₃ ⁻ / I ⁻
	0,17	Cu ²⁺ / Cu ⁺
	-0,31	CO ₂ / H ₂ C ₂ O ₄

La réaction redox est bien possible !

Réaliser

Lors de la réalisation de la solution S_1 , les ions cuivriques Cu^{2+} sont réduits en iodure cuivreux CuI par les ions iodure selon



La constante d'équilibre vérifie, à 25°C , $0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}) - E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-))$
 $\log K^\circ = 47,7 !$

La réaction est quantitative : son avancement est donné par le réactif limitant, c'est-à-dire Cu^{2+} .
 Ainsi $n(\text{I}_3^- \text{ formé}) = n(\text{Cu}^{2+}) / 2$

Enfin I_3^- est dosé par les thiosulfate selon $\text{I}_3^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 3 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

La relation à l'équivalence s'écrit $\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{0 \rightarrow V_e}}{2} = n(\text{I}_3^-)$

Conclusion : le titrage par le thiosulfate permet de déterminer la quantité de matière des ions cuivriques :

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C_S V_{e2} \quad n = C_S V_{e2}$$

Aspect du milieu réactionnel en fin de dosage

**Justification du mode opératoire :**

Si on dépasse l'équivalence lors du dosage par MnO_4^- , il reste des ions MnO_4^- dans la solution avant d'ajouter I^- .

Or $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) > E^\circ(\text{I}_3^- / \text{I}^-)$: MnO_4^- peut oxyder I^- en I_3^- et alors $n(\text{I}_3^- \text{ formé})$ ne pourrait pas être relié simplement à $n(\text{Cu}^{2+})$

II5-Conclusion

En reprenant les conclusions précédentes

$$n = C_S V_{e2}$$

$$b n = \frac{5}{2} C_{Mn} V_{e1} \quad b = \frac{5}{2} \frac{C_{Mn} V_{e1}}{C_S V_{e2}}$$

Le solide doit être globalement neutre : $a = 2b - 2$

Enfin, on a $m = n M$: on en déduit la masse molaire $M = m / n$

$$\text{Et } M = 39 a + 88 b + 18 c + 63,5 \text{ gmol}^{-1} \quad 18c = M - (88 b + 39a + 63,5)$$

Exemple : test réalisé lors de la préparation du TP

$m_{\text{recueillie}} \text{ apres séchage} = 2,25\text{g}$ m utilisée pour les dosages : $0,1027\text{g}$

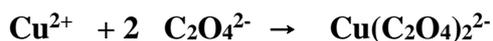
$C_{Mn} = 0,02 \text{ molL}^{-1}$ $V_{e1} = 11,2 \text{ mL}$

$C_S = 0,05 \text{ molL}^{-1}$ $V_{e2} = 5,6 \text{ mL}$

On trouve $M = 357 \text{ gmol}^{-1}$ $a = b = c = 2$

II6- Rendement de la synthèse

La réaction de formation du complexe s'écrit



Quantités introduites

Cu^{2+} $2 / 249,69 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

le réactif limitant est Cu^{2+}

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $5,9 / 184,24 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

La quantité maximale de complexe que l'on peut obtenir est donc $m_{\text{max}} = 8,0 \cdot 10^{-3} * 357$

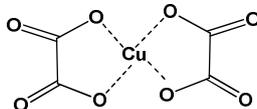
$$m_{\text{max}} = 2,86 \text{ g}$$

Pour $m = 2,25 \text{ g}$, rendement = 78,7 %

II7. L'ion oxalate présente 2 sites nucléophiles .

Pour le complexe $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, on a alors un indice de coordination égal à 4 : deux géométries peuvent être proposées : tétraédrique ou plan carré .

La géométrie plan carré est la plus vraisemblable .

**Résultats expérimentaux**

20 Janvier

	m	Ve1	Ve2		n	b	a	M	c	Rdt %
Lefort-Mabille	2,63	10,8	5,8		0,0003306	1,6	1,3	302,5	2,5	92,0
Loubier -Sansen	3,06	12,5	6,8		0,0003876	1,6	1,2	258,0	0,3	107,0
Lacalle-Moudam	3,3	11,2	5,9		0,0003363	1,7	1,3	297,4	2,0	115,4
Reynal-Madray	3,69	12,2	6,7		0,0003819	1,6	1,2	261,8	0,6	129,0
Senina-Teste	4,58	9,6	5,4		0,0003078	1,6	1,1	324,9	4,5	160,1
Roig-Soumah	3,55	11,2	9,4		0,0005358	1,0	0,1	186,6	1,5	124,1
Mennal-Lemaitre	2,62	9,8	5,2		0,0002964	1,7	1,3	337,4	4,3	91,6
Mouly-Rival	2,89	9,7	5,6		0,0003192	1,5	1,0	313,3	4,2	101,0
Nadal-Leon	?	11,3	6		0,000342	1,7	1,3	292,4	1,8	
Laborie-Martinez	2,93	11,4	6,4		0,0003648	1,6	1,1	274,1	1,6	102,4
				<i>moyenne</i>	<i>0,00036024</i>	<i>1,6</i>	<i>1,1</i>	<i>284,8</i>	<i>2,3</i>	<i>113,6</i>

27 Janvier

	m	Ve1	Ve2		n	b	a	M	c	Rdt %
Buquet-Bacqué	3,27	11	5,6		0,0003192	1,7	1,4	313,3	2,3	114,3
Huynh-Gaucherand	4,64	8,3	4,2		0,0002394	1,7	1,5	417,7	8,0	162,2
Doumenc-Brouillet	4,29	11,9	6,1		0,0003477	1,7	1,4	287,6	1,0	150,0
Guigui-Bornand	3,27	10,3	6,3		0,0003591	1,4	0,9	278,5	3,1	114,3
Berdij-Furbeyre	4,21	9,5	5,4		0,0003078	1,5	1,1	324,9	4,6	147,2
Château	3,27	9,7	5,1		0,0002907	1,7	1,3	344,0	4,5	114,3
Dupuch-Duclos	4,73	8,2	6,4		0,0003648	1,1	0,2	274,1	5,7	165,4
Hermier-Coudouy	3,78	8,9	4,1		0,0002337	1,9	1,8	427,9	7,0	132,2
Badaoui-Bousquail	4,5	8,7	5,7		0,0003249	1,3	0,7	307,8	5,6	157,3
Garnes-Fauvet	3,23	8,4	5,7		0,0003249	1,3	0,6	307,8	6,0	112,9
Clery-Belhabib	3,29	13	9,8		0,0005586	1,2	0,3	179,0	0,0	115,0
				moyenne	0,0003337	1,5	1,0	314,8	4,3	135,0