

Devoir 5 à rendre le jeudi 18 Décembre

I : exercice 4 du TD 7**II.** Dans la littérature on peut lire

« Les ions oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ forment avec les ions Co^{3+} l'ion complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ de structure octaédrique »

Afin de vérifier cette affirmation, les expériences décrites ci-dessous ont été mises en œuvre. La première permet de synthétiser le complexe, la deuxième permet de l'analyser.

I. Première expérience : synthèse du complexe

- Dans un bécher contenant 100 mL d'eau, introduire une masse $m_1 = 5,0$ g d'acide oxalique (sous forme de cristaux de formule $\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$) et une masse $m_2 = 15$ g d'oxalate de potassium (sous forme de cristaux de formule $\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$). Chauffer jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Ajouter alors une masse $m_3 = 4,8$ g de carbonate de cobalt (sous forme de cristaux de formule CoCO_3). Observer un dégagement gazeux. Agiter jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Sous agitation vigoureuse, ajouter alors une masse $m_4 = 4,8$ g de dioxyde de plomb (sous forme de cristaux de formule PbO_2), puis un volume $V_5 = 5$ mL d'acide éthanoïque H_3CCOOH pur.
- Agiter pendant une heure, période au cours de laquelle la solution passe du rouge au vert intense.
- Éliminer par filtration l'excès éventuel de dioxyde de plomb, puis refroidir le filtrat dans un bain d'eau glacée et ajouter de l'éthanol jusqu'à ce qu'un solide vert précipite.
- Laisser reposer à froid jusqu'à cristallisation complète, puis collecter le solide par filtration sous pression réduite.
- Laver le solide avec de l'éthanol refroidi, puis essorer le solide. Sa masse est $m_6 = 14,0$ g.

Les valeurs des différentes quantités de matière sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Réactif	quantité apportée	quantité de matière
$\{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}\}$	$m_1 = 5,0$ g	$n_1 = 0,040$ mol
$\{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}\}$	$m_2 = 15$ g	$n_2 = 0,080$ mol
CoCO_3	$m_3 = 4,8$ g	$n_3 = 0,040$ mol
PbO_2	$m_4 = 4,8$ g	$n_4 = 0,020$ mol
H_3CCOOH	$V_5 = 5$ mL	$n_5 = 0,085$ mol

Décrire à l'aide de réactions chimiques les transformations chimiques se produisant au cours de chaque étape du protocole ; justifier les quantités de réactifs introduites. Proposer une formule pour le solide obtenu à l'issue de l'étape g.

Données :

Numéros et masses molaires atomiques

	H	C	N	O	K	Co	I
Z	1	6	7	8	19	27	53
$M(\text{g mol}^{-1})$	1	12	14	16	40	59	127

Potentiels standard d'oxydoréduction E° (V) à $T = 298$ K et à $\text{pH} = 0$

$\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} / \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$	I_2 / I^-	$\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$E^\circ_1 = 0,57$ V	$E^\circ_2 = 0,62$ V	$E^\circ_6 = 1,45$ V	$E^\circ_7 = 1,51$ V	$E^\circ_8 = -0,60$ V

pK_A des couples acide-base, à $T = 298\text{ K}$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_3\text{CCO}_2\text{H} / \text{H}_3\text{CCO}_2^-$
1,2	4,2	6,4	10,6	4,8

A 25°C : produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$

produit de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_{3\text{s}}$ $K_{\text{s}1} = 10^{-14,8}$

II. Deuxième expérience : Analyse du solide

h. Dans un erlenmeyer, introduire une masse de solide m , précisément connue, voisine de 0,9 g. Ajouter 50 mL d'eau, puis 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} .

i. Chauffer à ébullition, puis filtrer sur papier filtre. Rincer le solide avec de l'eau chaude. Rassembler les phases aqueuses.

j. Refroidir la phase aqueuse, puis la transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 0,1000 L et compléter au trait de jauge. La solution (S) est obtenue.

k. Dans un bécher, introduire un volume $V = 25,00\text{ mL}$ de la solution (S). Ajouter un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} . Porter à la température de 60°C .

l. Sous agitation, titrer par une solution étalonnée de permanganate de potassium de concentration molaire égale à C_T . La solution se colore en violet pour un volume de titrant ajouté égal à V_8 .

m. Transférer le papier filtre (point i du protocole) et son contenu dans un bécher. Ajouter un volume d'environ 50 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de 2 mol.L^{-1} , puis introduire une masse $m_8 \approx 1,7\text{ g}$ d'iodure de potassium solide. Agiter et observer la dissolution progressive du solide, ainsi que l'apparition d'une coloration marron intense.

n. Laisser reposer 30 minutes, puis titrer la solution obtenue par une solution étalonnée de thiosulfate de sodium de concentration molaire égale à C'_T . Lorsque le contenu du bécher est jaune très pâle, ajouter un peu d'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à décoloration complète. Le volume de solution titrante ajouté est alors V_9 .

Des résultats expérimentaux, déduire la quantité de matière d'ions oxalate présente dans l'échantillon de masse m . Elle sera exprimée sous forme littérale à l'aide de C_T et V_8 .

Des résultats expérimentaux, déduire la quantité de matière n_{Co} de cobalt présente dans l'échantillon de masse m . Elle sera exprimée sous forme littérale à l'aide de C'_T et V_9 .

On admettra à ce niveau que Le solide obtenu au point i du protocole est l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_3$

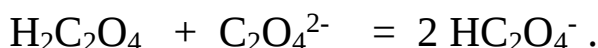
A.N. : $C_T = 0,0200\text{ mol.L}^{-1}$, $C'_T = 0,0500\text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,880\text{ g}$, $V_8 = 29,8\text{ mL}$, $V_9 = 40,1\text{ mL}$.

Vérifier la cohérence des résultats avec l'affirmation du début, la formule proposée pour le solide obtenu à l'issue de l'étape g

(Mines-Ponts , PC , 2004)

1. Le dégagement gazeux correspond à du dioxyde de carbone CO_2 ; il résulte de l'action d'un acide sur le carbonate introduit .

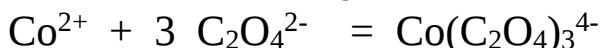
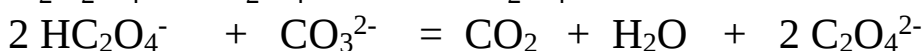
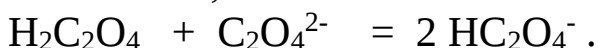
Par ailleurs , le mélange initial acide oxalique –ion oxalate est caractérisé par la réaction prépondérante



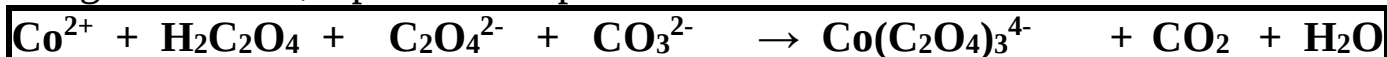
Cette réaction admet pour constante d'équilibre $K^\circ = K_a (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-) / K_a (\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{4,2 - 1,2} = 10^3$

La réaction est donc avancée ; de plus les ions oxalate ont été introduits en excès , on peut donc considérer que le système final contient des ions oxalate et des ions HC_2O_4^- . Ce sont ces derniers qui constituent l'acide potentiel permettant de former le dioxyde de carbone .

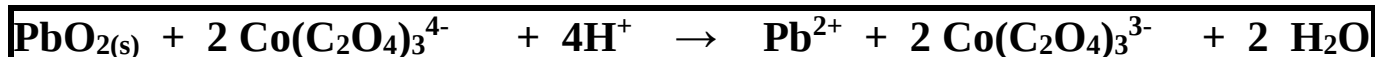
Finalement , on a les réactions :



Soit globalement , à partir des espèces introduites :



2. le dioxyde de plomb permet l'oxydation du $\text{Co}(\text{II})$ en $\text{Co}(\text{III})$ sous forme complexée



3. La constante d'équilibre s'exprime selon :

$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} (E^\circ(\text{Pb}) - E^\circ(\text{Co}))}}$$

$$\text{A.N. } K^\circ = 10^{29,3}$$

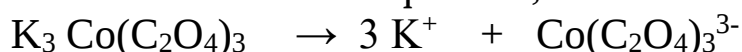
On peut donc considérer cette réaction d'oxydation QUANTITATIVE

IV4. Les réactifs sont introduits en PROPORTIONS STOECHIMETRIQUES

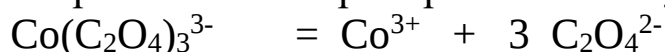
B. Analyse du solide :

. Le solide obtenu lors de la synthèse résulte de l'association de l'anion complexe $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ et des cations présents dans le milieu, à savoir les ions potassium. Ainsi, on a $\text{K}_3 \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

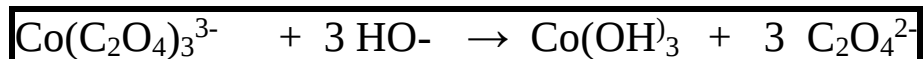
Quand on introduit ce solide en solution aqueuse, il se dissocie totalement selon



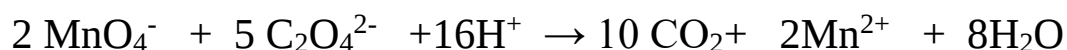
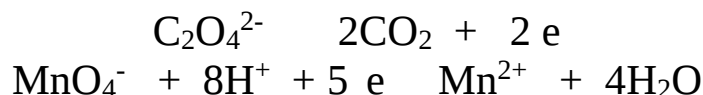
L'ajout d'une solution concentrée de soude provoque la dissociation du complexe suite à la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (III) :



Soit globalement :

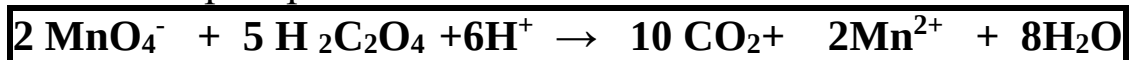


IV6. Les ions oxalate, présents dans le filtrat sont oxydés par les ions permanganate



Plus précisément, lors de l'expérience, les ions oxalate ont été préalablement transformés en acide oxalique par acidification du milieu.

L'équation bilan la plus proche de la réalité est donc :



Cette réaction admet pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(\text{E}^\circ(\text{Mn}) - \text{E}^\circ(\text{C}_2\text{O}_4))}$, soit numériquement : $K^\circ = 10^{(21,1/0,06)} = 10^{351} \text{ !!!!}$: elle est bien quantitative.

IV7. La relation d'équivalence associée à la réaction de dosage précédente s'écrit :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

Par ailleurs $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ et $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5}{2} C_T V_8$

Ce nombre de moles est celui contenu dans l'échantillon utilisé pour le dosage (25 mL de la solution S). La quantité totale d'ions oxalate est contenue dans 100 mL de la solution S , d'où finalement :

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4 \frac{5}{2} C_T V_8 = 10 C_T V_8$$

Dosage du cobalt :

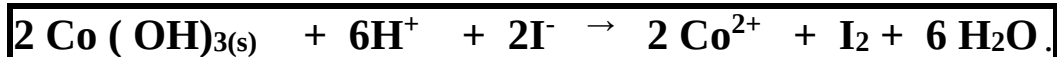
IV8.La couleur marron indique la **présence de I_2** . Ce diiode ne peut provenir que de l'oxydation des ions iodure introduits , ce qui suppose la présence dans le milieu d'un agent oxydant .

Cet agent oxydant ne peut être que le cobalt (III) .

L'introduction d'acide sulfurique a pour effet de dissoudre l'hydroxyde selon $\text{Co}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Les ions cobalt oxydent alors les ions iodure selon $2 \text{Co}^{3+} \rightarrow 2 \text{I}^- = 2 \text{Co}^{2+} + \text{I}_2$

Soit globalement :



IV9. on cherche ici à déterminer le nombre de moles de Co^{3+} et la dernière étape du protocole correspond au dosage de I_2 . Aussi faut-il qu'il existe une relation simple entre $n(\text{I}_2 \text{ formé})$ et $n(\text{Co}^{3+})$.

On a alors intérêt à introduire l'iodure **EN EXCES** de façon à ce que la réaction précédente soit totalement déplacée vers la droite ; on pourra alors écrire :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{Co}(\text{OH})_3)}{2}$$

Vérification expérimentale : dissolution , disparition totale du solide $\text{Co}(\text{OH})_3$

IV10. L'empois d'amidon permet de mieux apprécier le changement de couleur (bleu –noir à incolore) permettant de repérer l'équivalence .

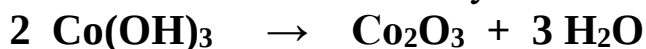
IV11. Le dosage de I_2 repose sur la réaction $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

Soit $n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C'_T V_9}{2}$

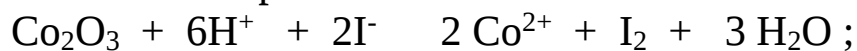
Or $n(\text{Co}^{3+}) = n(\text{Co}(\text{OH})_3) = 2 n(\text{I}_2)$ d'où $n(\text{Co}^{3+}) = C'_T V_9$.

Ce nombre de moles est celui contenu dans la masse m du solide $\text{K}_3\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

IV12. l'oxyde de cobalt Co_2O_3 résulte de la déshydratation de l'hydroxyde selon



La dissolution du solide correspond alors au bilan :



on en déduit $n(\text{I}_2 \text{ formé}) = n(\text{Co}_2\text{O}_3)$

Cependant si on considère le nombre de moles de Co^{3+} , on a $n(\text{Co}^{3+}) = 2 n(\text{Co}_2\text{O}_3)$,

on retrouve la même relation : $n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{Co}^{3+})}{2}$

IV13. En utilisant tous les résultats précédents :

$$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10 C_T V_9 = 10 * 0,02 * 29,8 \cdot 10^{-3} = 5,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Co}^{3+}) = C'_T V_9 = 0,05 * 40,1 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On observe $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \approx 3 n(\text{Co}^{3+})$, ce qui est compatible avec la formule $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

Pour l'échantillon utilisé, on a

$$m(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) = 2,00 \cdot 10^{-3} M_{\text{Co}} + 5,96 \cdot 10^{-3} M_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$M(\text{C}_2\text{O}_4) = 2*12+4*16=88 \text{ g mol}^{-1}, \text{ d'où } m(\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) = 0,3425 \text{ g}$$

or la masse globale du solide est $m = 0,88 \text{ g}$. le solide ne pouvant être que globalement neutre, l'ion complexe y est associé à un cation vérifiant : $m(\text{cation}) = 0,88 - 0,3425 = 0,2375 \text{ g}$

Soit $\text{C}_x\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ la formule du solide, on a $m(\text{cation}) = x * 2,00 \cdot 10^{-3} M_C$ et l'électroneutralité impose $xp - 3 = 0$ pour un cation de formule C^{p+} .

Pour $p=1$, $x = 3$ et alors $M_C = 39,58 \text{ g mol}^{-1}$

Cette valeur est relativement proche de la masse molaire du potassium.

Finalement on peut valider la formule

