

TP 3 : Synthèse, Analyse d'un complexe

On veut synthétiser le complexe $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_y$

qu'on obtient via le sel $\text{K}_w \text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$

L'objectif est de déterminer w, y, z

On a donc besoin de 3 relations.

- Une grâce à l'électroneutralité : $w + 2 - 2y = 0$
- On va ensuite classer le nombre d'ions Cu^{2+} précisés dans le complexe ce qui permettra d'avoir accès à y .

On connaîtra alors w et y .

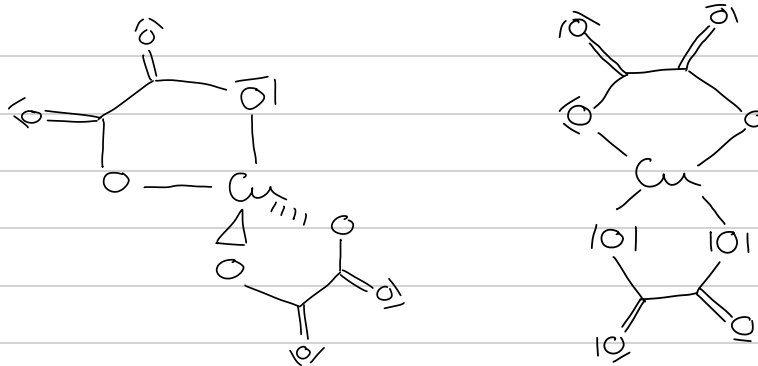
- On en déduit z grâce à la masse molaire du complexe qu'on obtient avec
$$M = \frac{m_{\text{pesée}}}{M_{\text{Cu}^{2+}, \text{titrée}}}$$

Analyse préliminaire du complexe: Géométrie possibles.

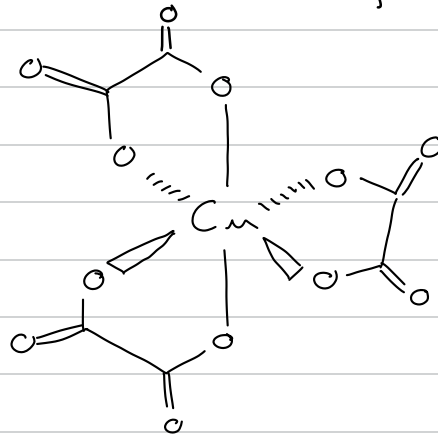
Le ligand oxalate étant bidentate et un complexe au plus octaédrique, on en déduit

$$y \leq 3$$

$y = 2$ géométrie tétraédrique ou plan carrée



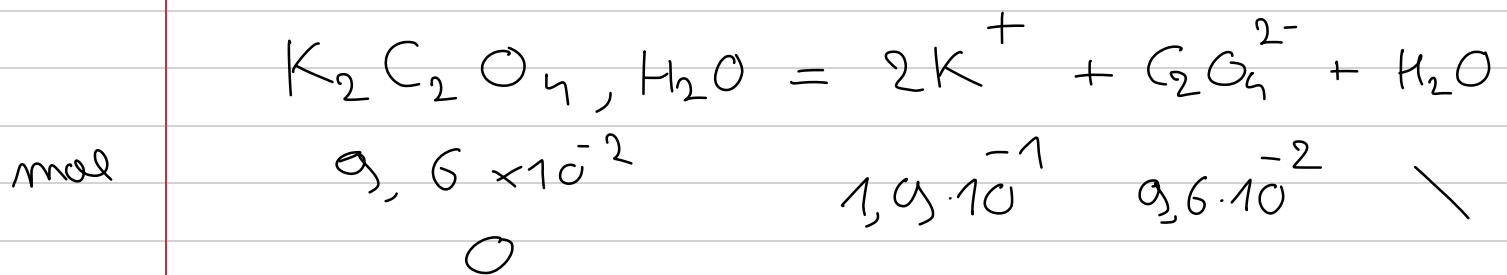
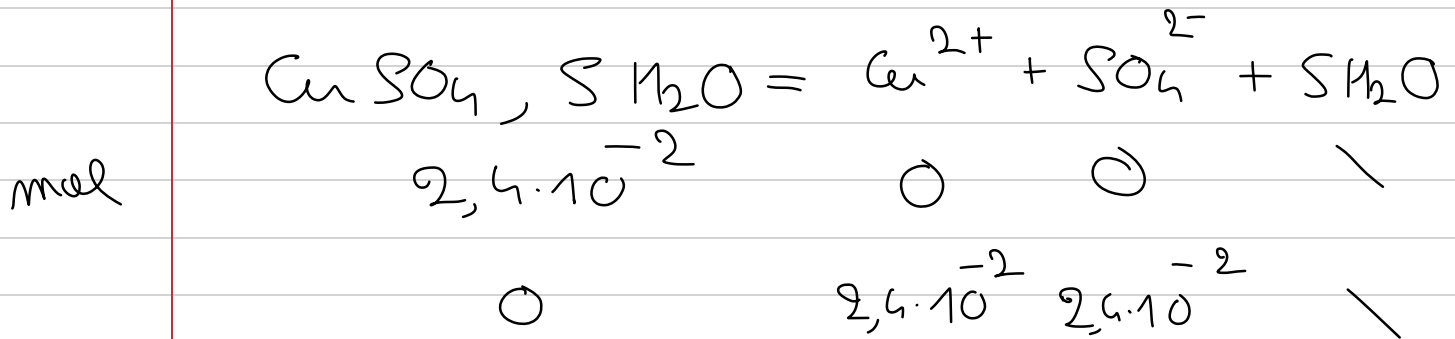
$y = 3$, géométrie octaédrique.



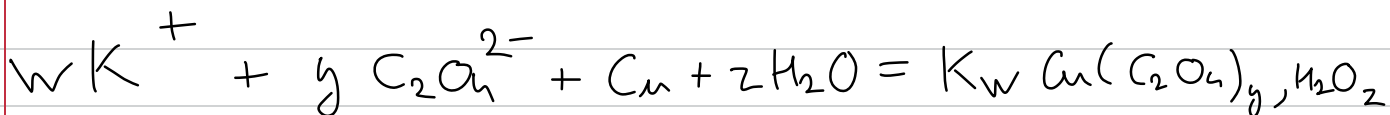
Synthèse du complexe

Q1)

Equations de mise en solution:



Formation du complexe.



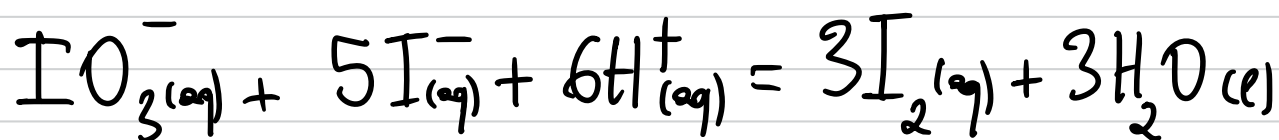
Q2)

On lave à l'eau distillée, solvant polaire pour éliminer les ions K^+ , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en excès.

L'eau est glacée pour éviter de dissocier le complexe.
blocage cinétique

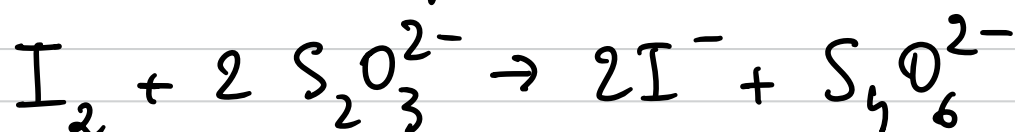
3.2.1. Etalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

3.



C'est une réaction d'oxydoréduction et même une médiamutation (IO_3^- d.o. = +V, I^- d.o. = -I $\rightarrow \text{I}_2$ d.o. = +0)

4. Réaction de titrage :



A l'équilibre, $\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = n(\text{I}_2)$

① $n(\text{I}_2) = 3n(\text{IO}_3^-)$ car la r° est totale

$$\textcircled{2} \quad C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times \frac{V_{\text{eq}}}{2} = 3 \times \frac{m(\text{KIO}_3)}{\Gamma(\text{KIO}_3)}$$

D'où $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6 \times m(\text{IO}_3^-)}{V_{\text{eq}} \times \Gamma(\text{IO}_3^-)}$

$$m(\text{IO}_3^-) = 0,3473 \text{ g}$$

$$V_{\text{eq}} = 0,186 \text{ L}$$

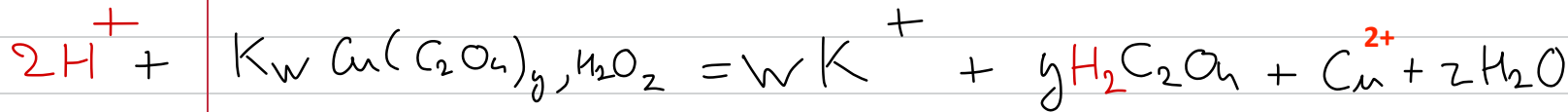
AN : $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,052 \text{ mol L}^{-1}$

Titrage ion oxalate

C'est ce que l'on a fait précédemment pour vérifier la concentration de S2O3²⁻

Un étalon primaire est un solide car on peut le peser avec une grande précision et donc connaître sa quantité de matière avec grande précision.

On se place en milieu acide pour pouvoir dissoudre le complexe

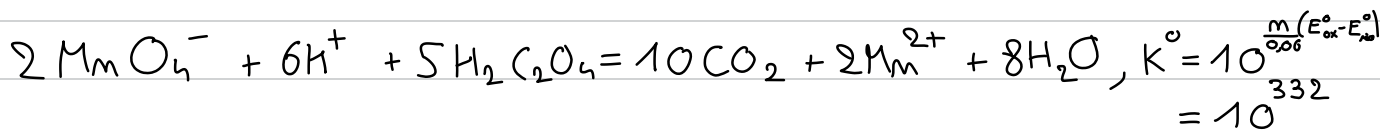
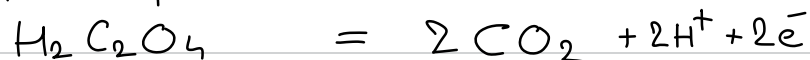
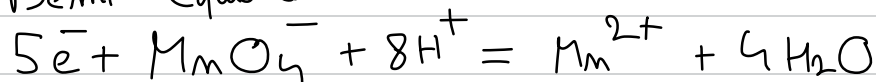


On titre avec l'oxydant MnO_4^- .

le réducteur acide oxalique (l'acide de la tomate).

Equation redox de titrage

Demi-équation



$$\text{à l'équivalence : } \frac{m_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5}$$

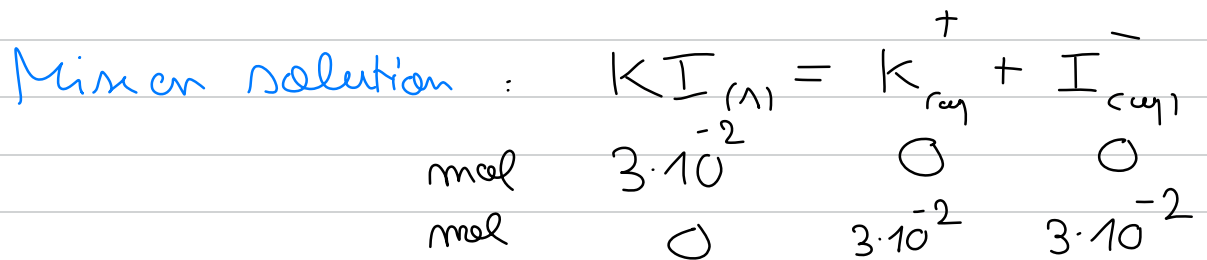
$$\Rightarrow m_{\text{ox}} = \frac{5}{2} C V_E = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Titrage ion cuivre

On va procéder via un tirage indirect.

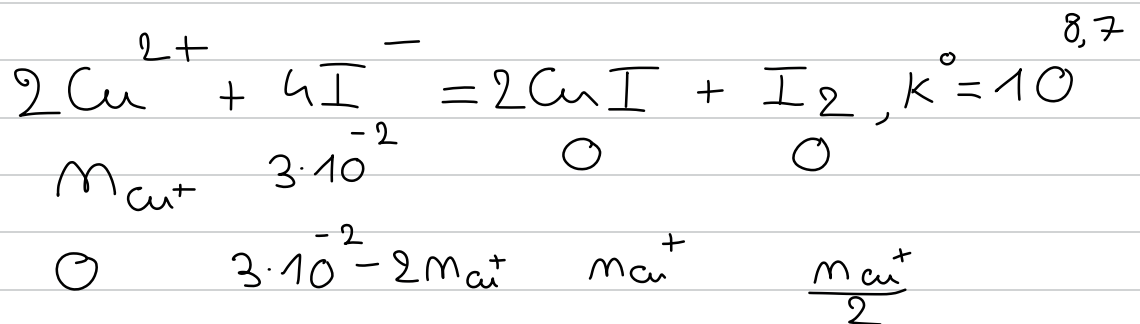
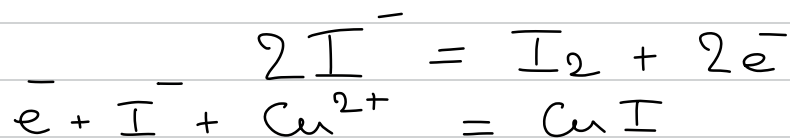
On met I^- en excès via KI qui va former avec le Cu^{2+} CuI selon une réaction quantitative.

On titre ensuite avec le thiosulfate I_2 formé pour remonter à Cu^{2+} .

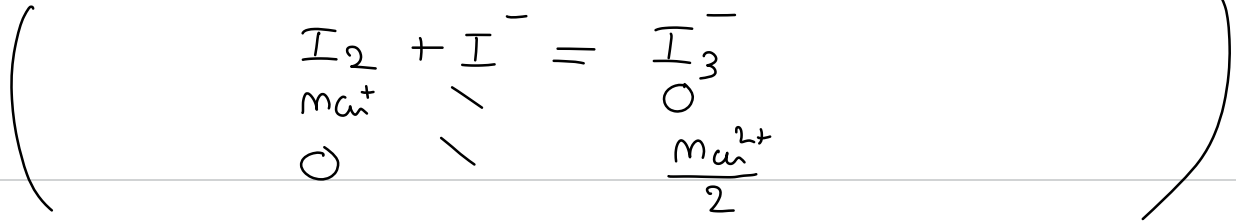


Réaction redox cuivre

Demi équation



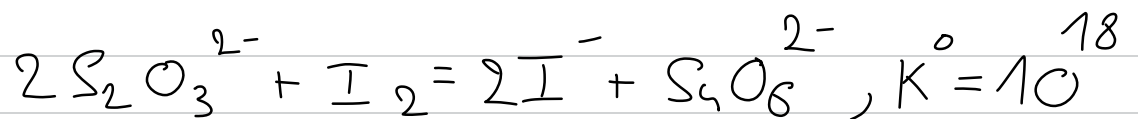
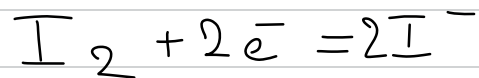
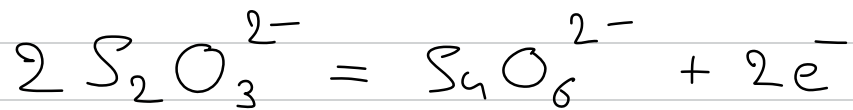
(Comme I^- est en excès I_2 est excès forme I_3^-
 en réalité le complexe rend soluble I_2 qui est apolaire aprotique)



On ajoute le trichlorure pour donner I_2

réaction de titrage

Demi-équation



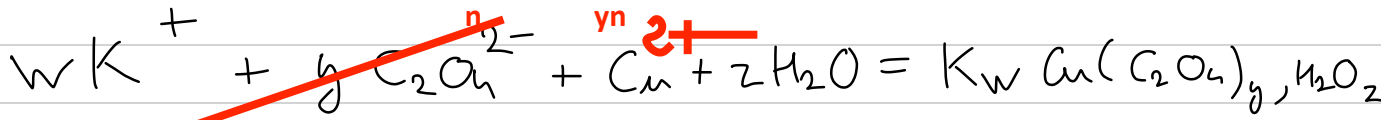
À l'équivalence : $n_{\text{I}_2} = n_{\text{Cu}^{2+}}$

$$\Rightarrow n_{\text{Cu}^{2+}} = C V_E$$

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Explicitation des mesures

Il faut raisonner sur la mise en solution du solide



D'après l'équation de formation du complexe,

Pour 1 Cu^{2+} complexé, y ions oxalates sont complexés

$$\Rightarrow \frac{n(Ox)}{n(Cu^{2+})} = y = 2 \quad \text{cf tableau d'avancement ci-dessus}$$

On en déduit w grâce à l'électroneutralité :

$$w + 2 - 2y = 0 \Rightarrow w = 2$$

$$\text{Pour } z, \text{ on calcule } M_{\text{complexe}} = \frac{m_{\text{complexe}}}{n_{Cu^{2+}}} = 338 \text{ g.mol}^{-1}$$

On aient :

$$w M(K) + M(Cu) + y M(C_2O_4) + z M(H_2O) = M_{\text{complexe}}$$

$$\text{On obtient } \Rightarrow z = 2 \text{ car } z = 1$$