

Le λ_{\max} étant inversement proportionnel à l'énergie du champ cristallin octaédrique selon (voir fiche n° 10 chap. 10) :

$$\Delta_o(J) = \frac{hc}{\lambda_{\max}} \quad \text{ou} \quad \Delta_o(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda_{\max}} \quad (\text{avec } \lambda_{\max} \text{ en cm}),$$

la diminution observée lorsqu'on remplace les ligands H_2O par NH_3 puis par en , indique une augmentation du champ cristallin Δ_o et donc de la force du ligand. Cette évolution vers les champs forts est conforme à l'ordre donné par la série spectrochimique pour ces 3 ligands : $\Delta_o(\text{H}_2\text{O}) < \Delta_o(\text{NH}_3) < \Delta_o(\text{en})$.

7.2.10 Synthèse, analyse et réactivité photochimique du complexe $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Durée de l'expérience : environ 1 h si toutes les étapes sont effectuées

Réactifs :

- chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- oxalate de potassium monohydraté ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- permanganate de potassium (KMnO_4) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- chlorure de manganèse solide (MnCl_2)
- éthanol à 95 %
- acétone
- acide sulfurique (H_2SO_4) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- hexacyanoferrate (III) de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dangers et sécurité : oxalate de potassium (**Nocif**), chlorure de fer (III) (**Corrosif et nocif**), éthanol (**Inflammable**), acétone (**Inflammable et irritant**), chlorure de manganèse (**Nocif et dangereux pour l'environnement**) : porter des gants, réaliser de préférence la synthèse sous la hotte.

Matériel :

- 1 erlenmeyer de 100 mL, 1 éprouvette graduée de 10 mL,
- 1 baguette en verre, 1 cristalliseur, 1 verre de montre,
- 1 système de filtration sur Büchner, papier d'aluminium, glace,
- 1 agitateur magnétique chauffant,
- 1 thermomètre,
- 1 burette de 25 mL, des éprouvettes graduées de 10 mL et 50 mL,
- 3 tubes à essais,

Mode opératoire :

A. Synthèse du complexe

Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'eau distillée et 4,5 g d'oxalate de potassium monohydraté ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Chauffer légèrement pour dissoudre.

Dissoudre 2 g de chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 10 mL d'eau distillée et verser sur la solution de l'erlenmeyer.

Agiter quelques instants avec une baguette en verre. Entourer l'erlenmeyer avec un papier d'aluminium puis le placer dans un mélange eau-glace pour laisser la précipitation se faire (on doit obtenir des cristaux verts). Remarque : si les cristaux n'apparaissent pas, ajouter 1 mL ou 2 mL d'éthanol à 95%.
Après cristallisation, filtrer sur Büchner. Rincer avec 10 mL d'un mélange 50/50 eau-éthanol puis 10 mL d'acétone. Laisser sécher sur Büchner avec l'aspiration pendant quelques minutes (en protégeant toujours au mieux de la lumière). Peser les cristaux secs afin de déterminer le rendement de la synthèse. Les conserver à l'abri de la lumière pour les expériences suivantes.

B. Détermination du pourcentage massique en eau

Peser avec précision un verre de montre (noter la masse) puis ajouter environ 0,5 g du complexe synthétisé et noter la masse de l'ensemble (verre de montre + complexe). Placer le verre de montre à l'étuve à 110 °C pendant 30' environ. Peser l'ensemble. Remettre à l'étuve 15' et repeser l'ensemble. Vérifier que la masse n'a pas varié et noter sa valeur. Sinon, remettre à nouveau à l'étuve jusqu'à ce que la masse ne varie plus. En déduire les masses m_1 de complexe pesé avant séchage et m_2 après séchage.

C. Titrage des ions oxalate et détermination de l'indice de coordination

Peser avec précision environ 0,1 g du complexe synthétisé précédemment. Noter la masse pesée.

Les introduire dans un erlenmeyer contenant environ 30 mL d'eau distillée et 20 mL de H_2SO_4 à 1 mol · L⁻¹. Ajouter une pointe de spatule de chlorure de manganèse (II) ($MnCl_2$). Titrer par $KMnO_4$ à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹ en chauffant légèrement (vers 60 °C) jusqu'à persistance de la coloration rose.

D. Décomposition photochimique du complexe

Dans une éprouvette de 50 mL, introduire environ 2 mL d'acide sulfurique à 1 mol · L⁻¹ et compléter à 30 mL avec de l'eau distillée. Transvaser dans un bécher et y dissoudre environ 0,2 g de complexe. Homogénéiser puis répartir la solution dans deux tubes à essais 1 et 2. Laisser le tube 1 à l'obscurité et placer le tube 2 à la lumière du jour pendant 30 minutes. Ajouter alors 1 mL d'hexacyanoferrate (III) de potassium ou ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ à 0,1 mol · L⁻¹ dans chacun des tubes et agiter. La couleur du tube 1 est restée inchangée (vert clair) ; celle du tube 2 est devenue bleu foncé.

a) Remarques concernant l'expérience

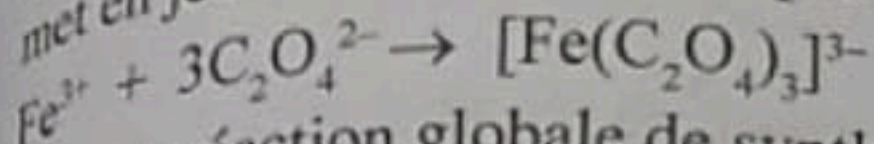
- Comme cela est mis en évidence plus loin, le complexe synthétisé est photosensible, d'où l'importance de protéger au mieux de la lumière durant toutes les étapes.
- La réaction des ions permanganate sur les ions oxalate mise en jeu dans le dosage est une réaction lente, d'où la nécessité de chauffer et d'ajouter un peu de $MnCl_2$, les ions Mn^{2+} jouant le rôle de catalyseur. Ces derniers étant également produits au cours de la réaction, il y a également autocatalyse.
- Si la lumière du jour est insuffisante, irradier plus longtemps ou accélérer en utilisant une lampe halogène.

7.2 De
b) Rés
A. S
La syn
met en
 Fe^{3+}
selon
 $FeCl_3$
Les m
 $FeCl_3$
La qu
étant
la qu
chlor
On a
et un
Une
Le
Les
Un
-
-
O
p
C
E
© Dunod - Toute reproduction non autorisée est un délit.

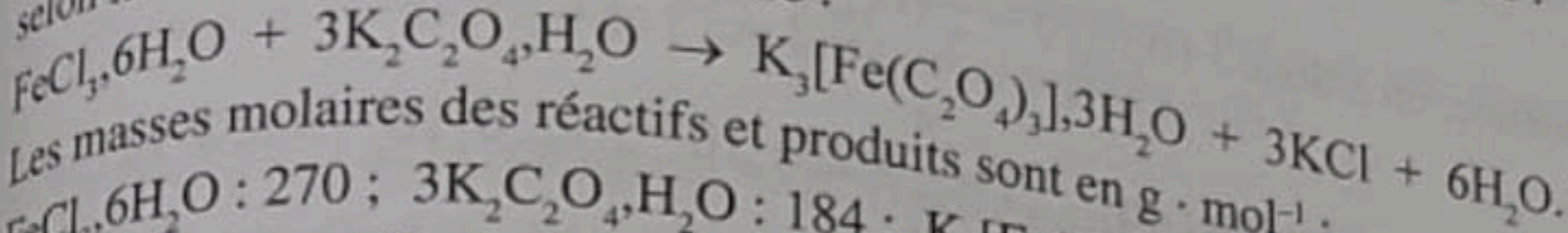
b) Résultats et discussion

➤ A. Synthèse du complexe

La synthèse du complexe tris(oxalato)ferrate (III) trihydraté ou $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ met en jeu la réaction de complexation des ions Fe^{3+} sur les ions oxalate :



selon la réaction globale de synthèse :



Les masses molaires des réactifs et produits sont en $g \cdot mol^{-1}$:

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$: 270 ; $3K_2C_2O_4 \cdot H_2O$: 184 ; $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$: 491

La quantité de matière initiale de $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ introduite ($4,5/184 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) étant supérieure à 3 fois (3 fois correspondant aux proportions stœchiométriques) la quantité initiale de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($2/270 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), le réactif en défaut est le chlorure de fer (III).

On attend donc une quantité de matière maximale en complexe égale à $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et une masse maximale $m_{\max} = 7,4 \cdot 10^{-3} \times 491 = 3,6 \text{ g}$.

Une expérience a conduit à une masse de complexe récupéré $m_{\exp} = 2,7 \text{ g}$.

Le rendement de la synthèse est donc : $R' = \frac{m_{\exp}}{m_{\max}} \times 100 = \frac{2,7}{3,6} \times 100 = 75 \%$.

➤ Détermination du pourcentage massique en eau

Les molécules d'eau associées au complexe sont éliminées par évaporation à $110^\circ C$. Une expérience a conduit aux résultats suivants :

- masse pesée avant séchage : $m_1 = 0,500 \text{ g}$;
- masse pesée après séchage : $m_2 = 0,444 \text{ g}$.

On en déduit la masse d'eau qui s'est évaporée au cours du séchage : $0,0560 \text{ g}$, et le

pourcentage massique en eau expérimental : $\% \exp = \frac{0,0560}{m_1} = \frac{0,0560}{0,500} = 11,2 \%$.

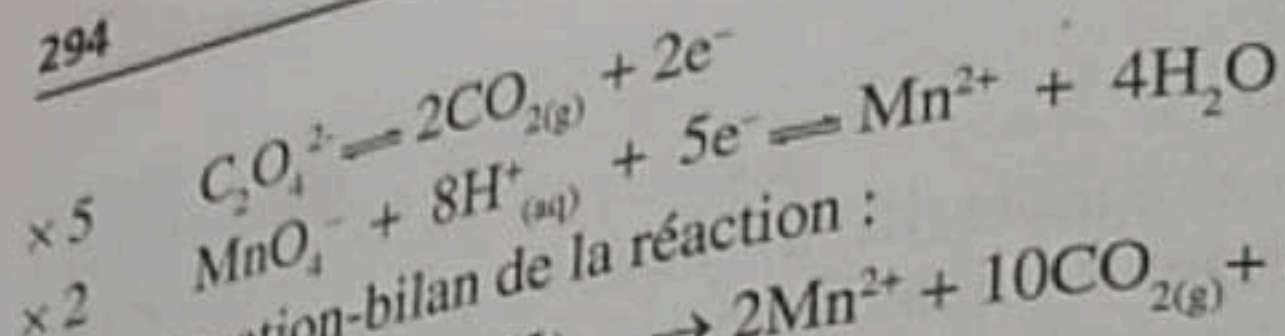
On peut vérifier que ce résultat est cohérent avec la formule du complexe $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Le pourcentage massique théorique en eau est en effet :

$$\%_{th} = \frac{3M_{H_2O}}{M_{comp}} = \frac{3 \times 18}{491} = 11,0 \%$$

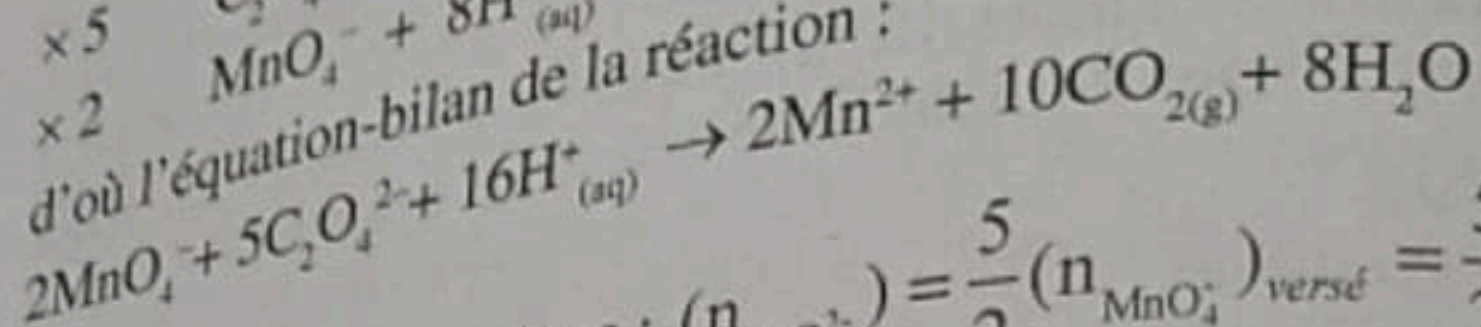
➤ Titration des ions oxalate et détermination de l'indice de coordination

Une expérience mettant en jeu le titrage d'une masse de complexe $m_{comp} = 0,102 \text{ g}$ a conduit à un volume équivalent $V_{eq} = 12,0 \text{ mL}$.

Le titrage des ions oxalate met en jeu la réaction d'oxydoréduction suivante :



d'où l'équation-bilan de la réaction :



À l'équivalence, on a donc : $(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}) = \frac{5}{2}(n_{\text{MnO}_4^-})_{\text{versé}} = \frac{5}{2} C_{\text{MnO}_4^-} V_{\text{eq}}$

soit pour les résultats donnés : $(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}) = \frac{5}{2} \times 2,0 \cdot 10^{-2} \times 12,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$,

ce qui conduit après un calcul d'erreur basé sur le principe fourni au § 6.1.3 g) du chapitre 6 à : $(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}) = (6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un niveau de confiance de 95 %.

La masse molaire du complexe dépendant du nombre de ligands oxalato et des autres éléments de la formule, on va supposer que l'incertitude porte uniquement sur l'indice de coordination n . La masse molaire du complexe s'écrit alors :

$$M_{\text{comp}} = 3M_{\text{K}} + M_{\text{Fe}} + nM_{\text{C}_2\text{O}_4} + 3M_{\text{H}_2\text{O}} = 227 + 88n$$

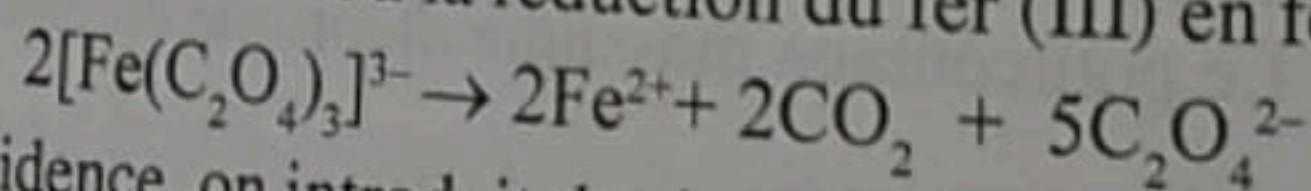
$$\text{On a de plus : } (n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}) = n \times n_{\text{comp}} = n \times \frac{m_{\text{comp}}}{M_{\text{comp}}} = n \times \frac{m_{\text{comp}}}{227 + 88n}$$

$$\text{soit : } n = \frac{227(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}})}{m_{\text{comp}} - 88(n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}})} = \frac{227 \times 6,0 \cdot 10^{-4}}{0,102 - 88 \times 6,0 \cdot 10^{-4}} = 2,8$$

ce qui est très proche de la valeur attendue $n = 3$ (écart relatif : $\frac{3 - 2,8}{3} = 7\%$)

► Réactivité photochimique du complexe

Le complexe synthétisé a la propriété d'être photosensible. Par irradiation sous une lumière contenant une longueur d'onde appropriée ($< 450 \text{ nm}$ pour ce complexe), il subit une oxydoréduction intramoléculaire conduisant à l'oxydation d'un ligand oxalato en dioxyde de carbone et à la réduction du fer (III) en fer (II) :



Pour le mettre en évidence, on introduit des ions hexacyanoferrate (III) (ou ferricyanure) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: en présence de ce réactif, les ions Fe^{2+} formés forment un complexe caractéristique bleu intense appelé bleu de Turnbull.

Ainsi, expérimentalement, on observe une coloration bleue intense dans le tube 2 qui a été irradié alors que le tube 1 laissé à l'obscurité conserve la couleur vert clair de la solution initiale. On pourrait en outre montrer que la coloration bleue s'intensifie avec la durée de l'exposition, ce qui caractérise une quantité d'ions Fe^{2+} formés plus importante.

7.3 Questions

1. La réaction est-elle réversible ?
2. Donner l'équation-bilan de la réaction.
3. Quel est le rôle du permanganate ?

Expériences

4. Le spectre de la solution obtenue est-il caractéristique ?
5. Donner l'équation-bilan de la réaction.
6. Expliquer la formation du précipité.

Expériences

7. Pourquoi la solution est-elle colorée ?
8. Calculer la concentration en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution.
9. Expliquer la formation du précipité.

Expériences

10. Décrire la réaction observée.
11. Calculer la concentration en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution.
12. Expliquer la formation du précipité.

Expériences

13. Décrire la réaction observée.
14. Calculer la concentration en Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la solution.
15. Expliquer la formation du précipité.