

Synthèse d'un complexe

$K_3[Fe(ox)_3] \cdot 3 H_2O$

1) Synthèse

Dans un bécher de 100 mL, on introduit 20 mL d'eau dans lesquels on fait dissoudre 12 g d'oxalate de potassium monohydraté (il peut-être nécessaire de tiédir pour faciliter la dissolution). On ajoute alors 9,5 mL d'une solution de chlorure ferrique à 27%. On refroidit alors le tout au bain de glace. Des cristaux verts ne tardent pas à précipiter. Quand on estime que la cristallisation est terminée, on filtre sur Büchner, on lave avec un peu de méthanol glacé et on laisse sécher à l'air.

- Relever dans un catalogue la densité de la solution ferrique.
- Remplir le tableau suivant :

masse de la solution	masse de $FeCl_3$	nombre de moles de fer

- Combien de moles d'oxalate a-t-on introduites ?
- Quelle est la masse molaire du complexe ?
- Peser le produit sec. Quel est le rendement ?

2) Analyses

Les dosages seront refaits 3 fois de façon à obtenir 3 résultats concordants.

a) Dosage des oxalates

On fait dissoudre dans un bécher de 100 mL environ exactement $m = 0,20$ g de complexe dans 25 mL d'eau. On ajoute 10 mL d'acide sulfurique 3 M. On tiédir, et on dose par le permanganate de titre donné.

ATTENTION : on ne jettera pas la solution et on n'ajoutera pas un trop grand excès de permanganate ; cette solution est utilisée pour le dosage du fer (cf infra).

- Écrire la réaction bilan.
- Quelle est la caractéristique remarquable de la réaction mise en jeu ?
- Remplir le tableau ci-après :

m			
n_{complexe}			
V_e			
$n_{\text{MnO}_4^-}$			
n_{oxalates}			
$n_{\text{oxalates}}/n_{\text{complexe}}$			

b) Dosage du fer

Ajouter au contenu du bécher un peu de zinc en poudre et porter à ébullition. Filtrer sur laine de verre, rincer, doser par la même solution de permanganate que précédemment.

- Quel est le rôle du zinc ?
- Écrire la réaction bilan du dosage
- Remplir le tableau ci-dessous :

m			
n_{complexe}			
V_e			
$n_{\text{MnO}_4^-}$			
n_{Fe}			
$n_{\text{Fe}}/n_{\text{complexe}}$			

3) Décomposition photochimique du complexe

Les dosages seront refaits 3 fois de façon à obtenir 3 résultats concordants.

a) Dosage du fer

Dans un bécher de 100 mL on fait dissoudre environ exactement $m=0,2$ g de complexe dans 10 mL d'acide sulfurique 3 M et 50 mL d'eau. Sous agitation on irradie alors la solution à l'aide d'une lampe à mercure haute pression de 500 W. La décoloration disparaît (environ 15 mn). La réaction mise en jeu est une oxydoréduction interne :



On se propose de doser les ions Fe^{2+} ainsi formés. La présence d'oxalates s'oppose à l'utilisation du permanganate pour réaliser ce titrage. On utilise alors des vanadates VO_2^+ (jaunes) qui sont réduits de façon sélective par les ions ferreux en VO^{2+} (bleus) ; le E° de ce couple vaut 1,00 V à $\text{pH}=0$. La coloration des ions est insuffisante pour mettre en évidence l'équivalence, on est donc obligé d'utiliser un indicateur coloré. Le contenu du bécher auquel on a ajouté 10 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum est dosé par une solution de vanadate environ 0,03 M (titre exact fourni).

Faire 3 dosages.

- Écrire la réaction mise en jeu lors du dosage.
- Remplir le tableau suivant :

m (mg)			
n_C			
v_e			
n_{Fe}			
n_C / n_{Fe}			

où n_C est le nombre de moles de complexe et n_{Fe} le nombre de moles de fer dosé.

- Quelle est la formule développée de l'indicateur coloré ? Pourrait-on remplacer ce dernier par la phénanthroline ferreuse (complexe de Fe(II) et d'o-phénanthroline) ? Justifier votre réponse.

b) L'écriture invisible

L'écriture à l'aide d'encre sympathiques a longtemps été un "must" dans la transmission de messages secrets. À l'ère d'Internet ce mode de communication a perdu beaucoup de son importance mais garde un charme "rétro".

Faire dissoudre 0,4 g de complexe dans 10 mL d'eau. Y plonger un feuille de papier filtre de façon à bien imbiber cette dernière. Sécher cette feuille à l'aide d'un sèche-cheveux.

Pendant ce temps découper un motif dans une feuille de papier aluminium de même taille que la feuille de papier filtre. Recouvrir cette dernière par la feuille d'aluminium où l'on a découpé une fenêtre. L'autre face du papier filtre est également recouverte d'aluminium. On irradie alors l'ensemble pendant 10 mn, puis on la plonge dans un bain de ferricyanure de potassium à 10g/L. Rincer à l'eau du robinet, sécher.

- Expliquer ce que vous observez. Écrire les réactions mises en jeu.

Références :

J.Chem.Ed. 47, 702, 1970

J.Chem.Ed. 50, 218, 1973

J.Chem.Ed. 51, 129, 1974

J.Chem.Ed. 61, 1098, 1984

B.U.P.,764, 878, 1994