Spécialité : Dosage du cuivre dans un laiton

Bac S 2012 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Quelles précautions faut-il prendre pour effectuer l'attaque acide du laiton ?

L'acide nitrique concentré est corrosif : blouse, gants et lunettes de protection.

La réaction dégage des vapeurs rousses toxiques (dioxyde d'azote) : on travaille sous une hotte aspirante.

Blouse, gants, lunettes, et manipulation sous la hotte.

PIÈGE
Ne citer que les protections individuelles. Le dégagement de gaz toxique impose la hotte : c'est le point qu'on attend.

1.2 Montrer que l'équation d'oxydoréduction de l'attaque du cuivre est celle de la réaction 1.

Données utiles couples $NO_3^-(aq)/NO(g)$ et $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$

Oxydation du cuivre ($\times 3$) et réduction des ions nitrate ($\times 2$) :

$$Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

$$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- = NO(g) + 2\,H_2O(l)$$

On multiplie pour que 6 électrons soient échangés, puis on additionne membre à membre :

$$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) = 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

On retrouve l'équation de la réaction 1.

MÉTHODE
Demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément central, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec e^-. Les électrons doivent disparaître du bilan.

2.1.1 Préciser la verrerie utilisée pour le prélèvement de la solution (S) et pour l'ajout de la solution d'iodure de potassium.

Prélèvement de $V = 10{,}0$ mL de (S) : pipette jaugée de 10,0 mL (avec une propipette), car la quantité d'ions cuivre(II) prélevée doit être connue avec précision.

Ajout de 10 mL d'iodure de potassium en excès : une éprouvette graduée de 10 mL suffit, la quantité exacte ajoutée n'intervient pas dans le calcul.

Pipette jaugée de 10,0 mL pour (S) ; éprouvette graduée de 10 mL pour l'iodure de potassium.

COMPRENDRE
L'écriture « 10,0 mL » (trois chiffres significatifs) réclame une verrerie de précision ; « 10 mL » d'un réactif en excès, non.

2.1.2 Justifier l'intérêt d'ajouter l'iodure de potassium en excès.

Les ions I^- en excès rendent les ions Cu^{2+} limitants : la réaction 2 les consomme tous.

La quantité de diiode formé ne dépend alors que de la quantité d'ions cuivre(II) prélevés, ce qui permet de la remonter par le titrage.

Avec I^- en excès, tous les ions Cu^{2+} réagissent : n_{I_2} est fixée par $n_{Cu^{2+}}$ seule.

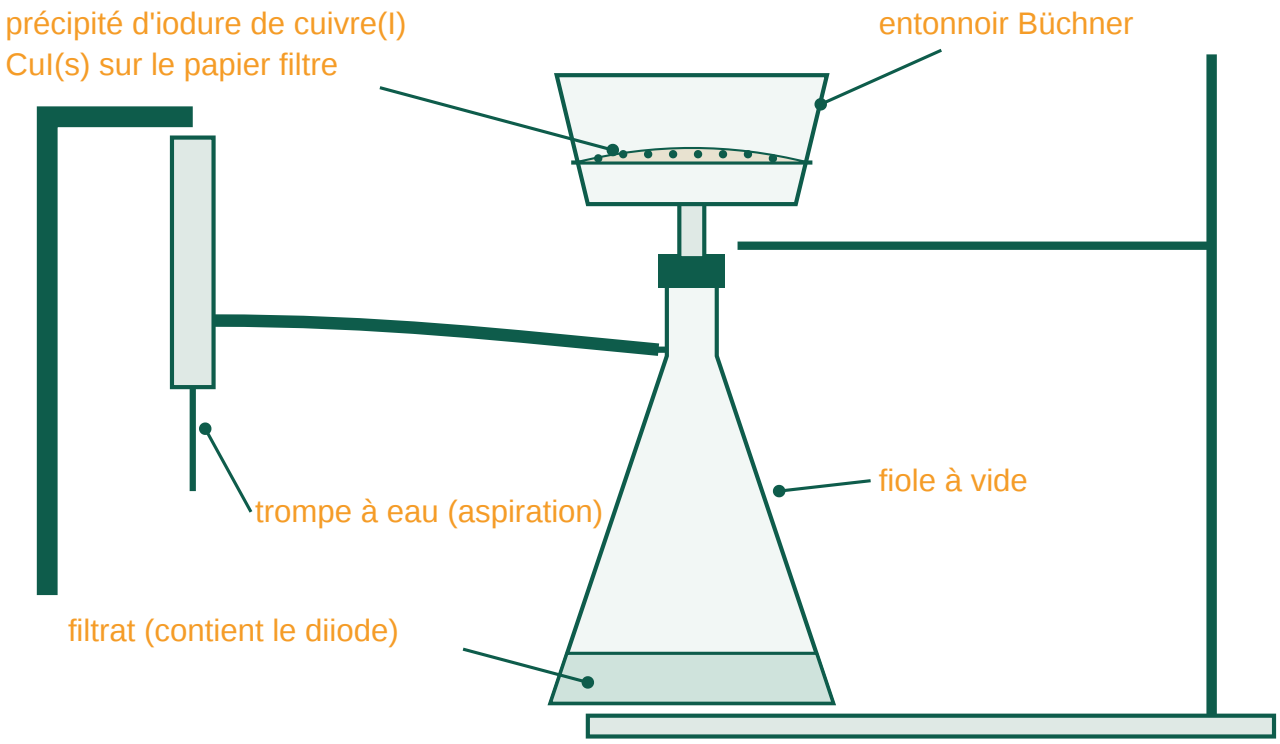
COMPRENDRE
Vérification : $n_{I^-} = 0{,}50 \times 10 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol, alors que la réaction 2 n'en consomme que $2\,n_{Cu^{2+}} = 2{,}2 \times 10^{-3}$ mol (valeur de Q2.4.4).

2.1.3 Nommer et légender le dispositif représenté sur la figure 5 de l'annexe.

Légendes de la figure 5 (de haut en bas) :

- précipité d'iodure de cuivre(I) $\mathrm{CuI(s)}$ retenu par le papier filtre ;
- entonnoir Büchner ;
- fiole à vide, reliée par le tuyau à une trompe à eau qui crée l'aspiration ;
- filtrat, solution qui contient le diiode.

Nom du montage : filtration sous vide (sur Büchner).



Nom du montage : filtration sous vide (sur Büchner)

2.1.3 · Figure 5 de l'annexe, complétée

2.2 Le dosage des ions cuivre(II) est-il un titrage direct ou indirect ? Justifier.

Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ ne réagissent pas avec le réactif titrant. Ils sont d'abord transformés en diiode par la réaction 2, puis c'est ce diiode qui est titré par les ions thiosulfate (réaction 3).

Titrage indirect : on titre le diiode formé, pas les ions cuivre(II) eux-mêmes.

2.3 Les ions cuivre(II) sont bleus : quelle autre technique de dosage peut-on envisager ?

Les ions Cu^{2+} sont la seule espèce colorée de (S), les ions Zn^{2+} étant incolores. On mesure au spectrophotomètre l'absorbance de solutions étalons d'ions cuivre(II) de concentrations connues, à une longueur d'onde qu'ils absorbent (couleur complémentaire du bleu).

D'après la loi de Beer-Lambert, $A = k\,c$: la droite d'étalonnage $A = f(c)$ donne la concentration de (S) à partir de son absorbance.

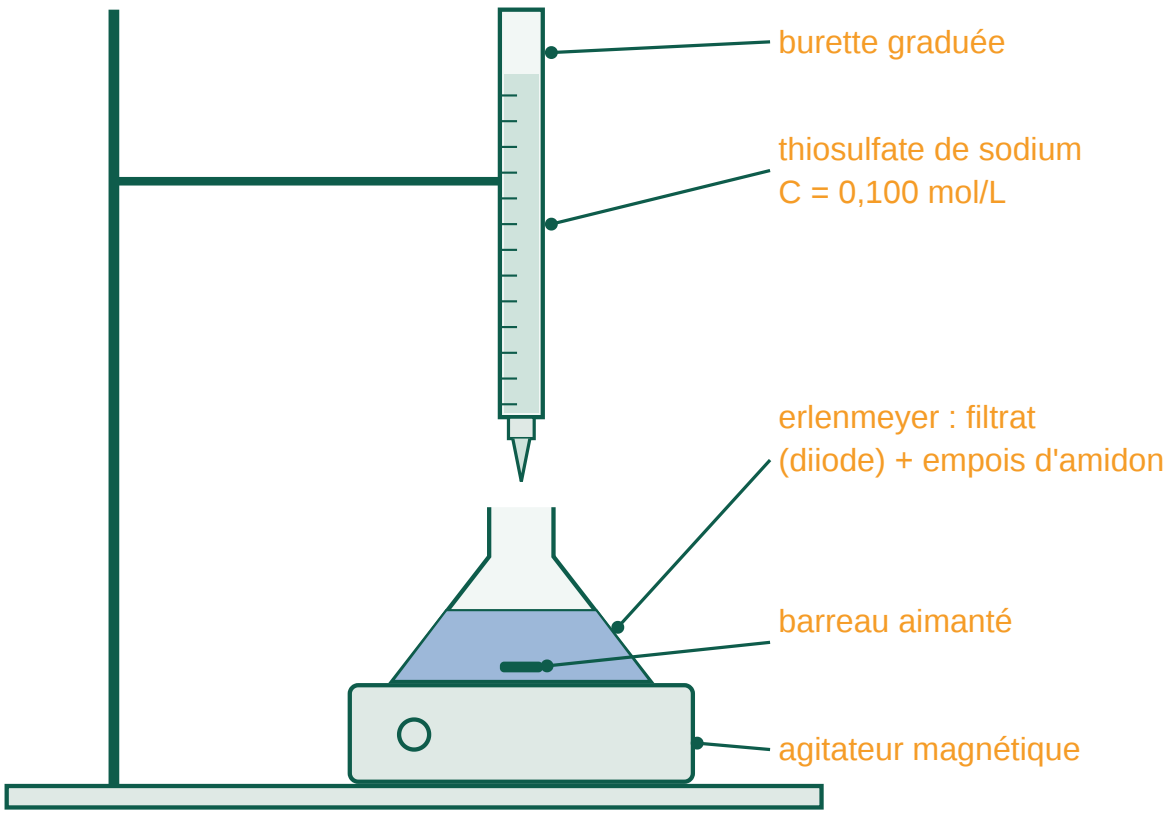
Dosage par étalonnage, par spectrophotométrie (loi de Beer-Lambert).

PIÈGE
Répondre « titrage colorimétrique » : la couleur bleue sert ici à mesurer une absorbance, sans réaction de titrage.

2.4.1 Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.

Burette graduée contenant la solution titrante de thiosulfate de sodium ($C = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; erlenmeyer contenant le filtrat (diiode) et quelques gouttes d'empois d'amidon ; agitateur magnétique et barreau aimanté.

Schéma légendé ci-contre.



2.4.1 · Dispositif de titrage du diiode

2.4.2 Définir l'équivalence du titrage et préciser, en le justifiant, le changement de couleur observé à l'équivalence.

Données utiles l'empois d'amidon forme un complexe bleu foncé en présence de diiode

À l'équivalence, le diiode et les ions thiosulfate ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction 3 : tous deux sont entièrement consommés, il y a changement de réactif limitant.

Avant l'équivalence, il reste du diiode : avec l'empois d'amidon, la solution est bleu foncé. À l'équivalence, le dernier diiode est consommé et le complexe disparaît ; les autres espèces présentes sont incolores.

La solution passe du bleu foncé à l'incolore.

PIÈGE
Inverser le virage : le bleu est dû au diiode, il disparaît à l'équivalence, il n'apparaît pas.

COMPRENDRE
Sans empois, on devrait guetter la disparition de la teinte jaune pâle du diiode, peu visible. Le complexe bleu rend l'équivalence repérable à la goutte près.

2.4.3 Exprimer n_{I_2}, quantité de matière de diiode dosé par la réaction 3, en fonction de C et V_E.

D'après les nombres stœchiométriques de la réaction 3, à l'équivalence : $n_{I_2} = \dfrac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$, avec $n_{S_2O_3^{2-}} = C\,V_E$ versé.

$$n_{I_2} = \frac{C\,V_E}{2}$$

PIÈGE
Écrire $n_{I_2} = 2\,C\,V_E$. Il faut deux ions thiosulfate pour un diiode : la quantité de diiode est la moitié de celle des ions thiosulfate.

2.4.4 Exprimer puis calculer $n_{Cu^{2+}}$, quantité de matière d'ions cuivre(II) dosés, en fonction de C et V_E.

Données utiles $C = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_E = 11{,}1\ \text{mL}$; n_{I_2} (Q2.4.3)

D'après la réaction 2, deux ions Cu^{2+} donnent une molécule I_2 : $n_{Cu^{2+}} = 2\,n_{I_2} = 2 \times \dfrac{C\,V_E}{2}$, soit $n_{Cu^{2+}} = C\,V_E$.

$$n_{Cu^{2+}} = 0{,}100 \times 11{,}1 \times 10^{-3} = 1{,}11 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$n_{Cu^{2+}} = C\,V_E = 1{,}11 \times 10^{-3}$ mol dans les 10,0 mL prélevés

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C et V_E. Le volume est converti en litres puisque C est en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.100 \times 11.1 \times 10^{-3}$

$\approx$ 0.00111

2.5 En déduire la quantité de matière d'ions cuivre(II) n_S dans la solution (S).

Données utiles $V = 10{,}0$ mL (prélèvement) ; $V_S = 100{,}0$ mL (fiole jaugée) ; $n_{Cu^{2+}}$ (Q2.4.4)

Le prélèvement a la même concentration que (S) ; il contient donc $\dfrac{V}{V_S} = \dfrac{1}{10}$ des ions de la fiole :

$$n_S = n_{Cu^{2+}} \times \frac{V_S}{V} = 1{,}11 \times 10^{-3} \times \frac{100{,}0}{10{,}0} = 1{,}11 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_S = 1{,}11 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Confondre la quantité dosée dans les 10,0 mL et celle de toute la fiole : l'oubli du facteur 10 fausse tout le pourcentage final.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.11 \times 10^{-3} \times 100.0}{10.0}$

$\approx$ 0.0111

3.1 En déduire la quantité de matière de cuivre métallique n_{Cu} contenue dans le fil, puis la masse de cuivre m_{Cu} correspondante.

Données utiles n_S (Q2.5) ; $M(\text{Cu}) = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

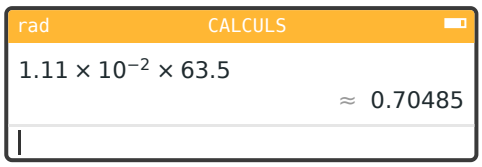
D'après la réaction 1, 3 mol de Cu donnent 3 mol de Cu^{2+}. Tout le cuivre du fil a été oxydé et la fiole contient tous les ions formés (eau de rinçage comprise) :

$$n_{Cu} = n_S = 1{,}11 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$$m_{Cu} = n_{Cu} \times M(\text{Cu}) = 1{,}11 \times 10^{-2} \times 63{,}5 = 0{,}705\ \text{g}$$

$n_{Cu} = 1{,}11 \times 10^{-2}$ mol ; $m_{Cu} = 0{,}705$ g

À LA CALCULATRICE



3.2 Calculer le pourcentage massique en cuivre dans le laiton testé. Conclure.

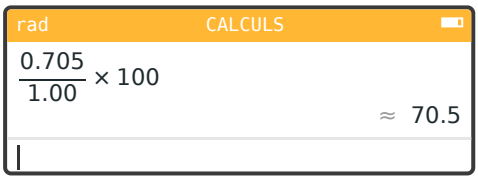
Données utiles m_{Cu} (Q3.1) ; masse du fil : $m = 1{,}00$ g ; laitons courants CuZn30 et CuZn40

$$P_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m} \times 100 = \frac{0{,}705}{1{,}00} \times 100 = 70{,}5\ \%$$

Le fil contient environ 70 % de cuivre et donc environ 30 % de zinc, en dehors des traces.

$P_{Cu} = 70{,}5$ % : il s'agit du laiton CuZn30.

À LA CALCULATRICE



PIÈGE

Choisir CuZn40 en lisant le nombre comme la teneur en cuivre. Le nombre indique la teneur en zinc : CuZn40 ne contiendrait que 60 % de cuivre.

COMPRENDRE

L'écart de 0,5 point avec 70 % est faible : il reste compatible avec les incertitudes de mesure (lecture de V_E, pesée) et la présence d'autres métaux à l'état de traces.