Spécialité : Dosage des ions cuivre(II)

Bac S 2006 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Dans la réaction (1), justifier la nécessité d'un excès d'ions iodure I^- par rapport aux ions cuivre Cu^{2+}.

On veut doser les ions Cu^{2+} du prélèvement : il faut donc qu'ils réagissent tous. Avec les ions I^- en excès, Cu^{2+} est le réactif limitant de la réaction (1) et il est entièrement consommé.

La quantité de diiode formé ne dépend alors que de la quantité initiale d'ions Cu^{2+}.

PIÈGE
Répondre seulement « pour que la réaction soit totale ». Il faut dire que Cu^{2+} doit être le réactif limitant, sinon une partie des ions cuivre échapperait au dosage.

1.1.2 La méthode proposée est-elle un dosage direct ou indirect des ions Cu^{2+} ? Justifier.

Les ions Cu^{2+} ne réagissent pas avec la solution titrante de thiosulfate de sodium. Ils sont d'abord transformés par la réaction (1), et c'est le diiode I_2 formé qui est titré par la réaction (2).

C'est un dosage **indirect** : on titre le diiode produit, puis on remonte à la quantité d'ions Cu^{2+}.

COMPRENDRE
Dans un dosage direct, l'espèce cherchée réagit elle-même avec le réactif titrant versé à la burette. Ici, un intermédiaire, le diiode, fait le lien entre les deux réactions.

1.2.1 Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I_2} et d'ions thiosulfate $n_{S_2O_3^{2-}}$ ayant réagi à l'équivalence ?

À l'équivalence, les réactifs de la réaction (2) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : une mole de I_2 réagit avec deux moles de $S_2O_3^{2-}$.

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

PIÈGE
Placer le facteur 2 du mauvais côté. Il faut deux fois plus d'ions thiosulfate que de diiode : c'est la quantité de thiosulfate que l'on divise par 2.

1.2.2 Quelle relation lie les quantités de diiode n_{I_2} et d'ions cuivre $n_{Cu^{2+}}$ mises en jeu lors de la réaction (1) ?

D'après l'équation (1), la consommation de deux moles de Cu^{2+} forme une mole de I_2. Les ions Cu^{2+} étant limitants, ils sont tous consommés.

$$n_{I_2}\text{ formé} = \frac{n_{Cu^{2+}}\text{ consommé}}{2}$$

MÉTHODE
Avec un tableau d'avancement : $n_{Cu^{2+}} - 2x_{max} = 0$ et $n_{I_2} = x_{max}$, d'où la même relation.

1.2.3 En déduire la concentration $[Cu^{2+}]$ de la solution S_1.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $[S_2O_3^{2-}] = 0{,}40\ mol \cdot L^{-1}$; $V_E = 12{,}4$ mL ; relations des questions 1.2.1 et 1.2.2

Les deux relations donnent $\frac{n_{Cu^{2+}}}{2} = n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$, soit $n_{Cu^{2+}} = n_{S_2O_3^{2-}}$.

Or $n_{Cu^{2+}} = [Cu^{2+}] \times V_1$ et $n_{S_2O_3^{2-}} = [S_2O_3^{2-}] \times V_E$, donc

$$[Cu^{2+}] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_E}{V_1} = \frac{0{,}40 \times 12{,}4}{20{,}0}$$

$[Cu^{2+}] = 0{,}25\ mol \cdot L^{-1}$ dans la solution S_1

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($0{,}40\ mol \cdot L^{-1}$). Les volumes peuvent rester en mL : ils interviennent par leur rapport.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.40 \times 12.4}{20.0} \approx 0.248$$

2.1 Décrire soigneusement la préparation de 50 mL de la solution S_{d2} à partir de la solution mère S_m, avec la verrerie disponible.

Données utiles $c_m = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]_{d2} = 0{,}200\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{d2} = 50\ \text{mL}$

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $c_m \times V_m = [\text{Cu}^{2+}]_{d2} \times V_{d2}$.

$$V_m = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{d2} \times V_{d2}}{c_m} = \frac{0{,}200 \times 50}{0{,}50} = 20\ \text{mL}$$

Protocole :

- verser un peu de solution S_m dans un bécher ;
- prélever 20 mL de S_m avec la pipette jaugée de 20 mL, rincée avec cette solution ;
- les introduire dans la fiole jaugée de 50 mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

$V_m = 20$ mL de S_m (pipette jaugée de 20 mL), dans une fiole jaugée de 50 mL complétée à l'eau distillée.

PIÈGE
Choisir une éprouvette graduée pour prélever ou un bécher pour ajuster le volume. Seule la verrerie jaugée (pipette et fiole) garantit la précision de la concentration.

MÉTHODE
Facteur de dilution : $F = \frac{c_m}{c_{d2}} = 2{,}5 = \frac{V_{d2}}{V_m}$. On vérifie qu'un couple pipette-fiole disponible le réalise : $50/20 = 2{,}5$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.200 \times 50}{0.50} \approx 20$$

2.2.1 L'opérateur place une cuve d'eau distillée dans le spectrophotomètre et règle l'absorbance sur zéro. Justifier cette opération.

La cuve et le solvant (l'eau) absorbent un peu de lumière. En réglant le zéro sur une cuve d'eau distillée, on retranche cette absorption de toutes les mesures suivantes.

On « fait le blanc » : l'absorbance mesurée ensuite est due uniquement aux ions Cu^{2+}.

2.2.2 D'après le graphique des points expérimentaux, la loi de Beer-Lambert $A = k \cdot [\text{Cu}^{2+}]$ est-elle vérifiée ?

Les points expérimentaux sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : l'absorbance A est proportionnelle à la concentration $[\text{Cu}^{2+}]$.

Le coefficient directeur vaut $k = \frac{2{,}4}{0{,}20} = 12\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

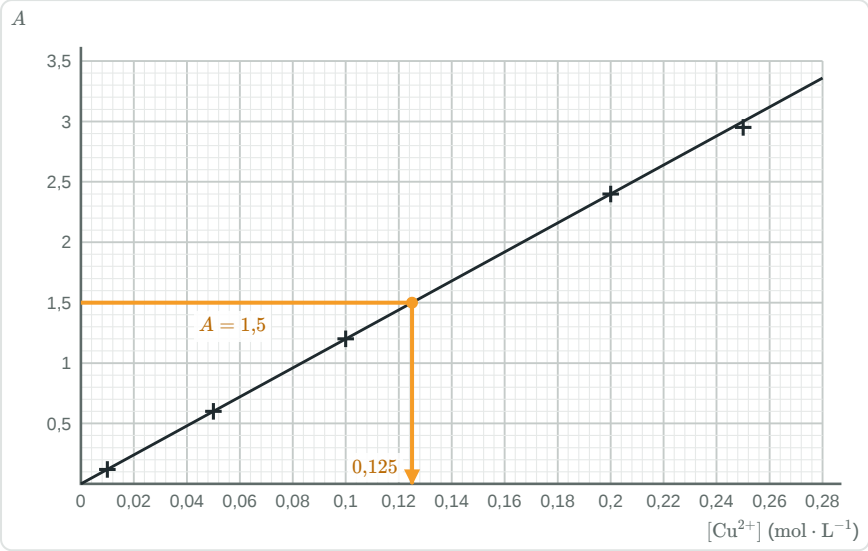
La loi de Beer-Lambert $A = k \cdot [\text{Cu}^{2+}]$ est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

PIÈGE
Écrire seulement « c'est une droite ». Une droite ne passant pas par l'origine traduirait une fonction affine, pas une proportionnalité : les deux arguments sont attendus.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.4}{0.20} \approx 12$$



2.2.2 · Graphique du sujet avec la droite d'étalonnage et la lecture pour A = 1,5 (question 2.3)

2.3 Déterminer graphiquement la concentration en ions Cu^{2+} de la solution S_2, puis en déduire celle de la solution S_1.

Données utiles $A = 1{,}5$; prélèvement $V_{S_1} = 25{,}0$ mL de S_1 ; fiole jaugée $V_{S_2} = 50$ mL ; droite d'étalonnage (2.2.2)

On trace la droite d'étalonnage passant par l'origine et au plus près des points. Pour $A = 1{,}5$, on lit en abscisse :

$[Cu^{2+}]_{S_2} = 0{,}125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

S_2 est obtenue par dilution de S_1 ; la quantité d'ions cuivre se conserve : $[Cu^{2+}]_{S_1} \times V_{S_1} = [Cu^{2+}]_{S_2} \times V_{S_2}$.

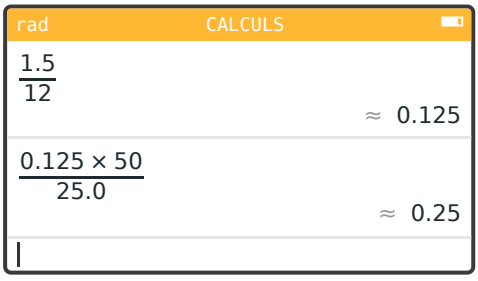
$$[Cu^{2+}]_{S_1} = \frac{[Cu^{2+}]_{S_2} \times V_{S_2}}{V_{S_1}} = \frac{0{,}125 \times 50}{25{,}0}$$

$[Cu^{2+}]_{S_2} = 0{,}125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cu^{2+}]_{S_1} = 0{,}25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
S'arrêter à la valeur lue. Le graphique donne la concentration de la solution diluée S_2 ; S_1 est deux fois plus concentrée.

COMPRENDRE
La dilution au demi est nécessaire : on ramène l'absorbance au milieu de la gamme d'étalonnage, là où la lecture est la plus fiable. Résultat à deux chiffres significatifs, comme $A = 1{,}5$.

À LA CALCULATRICE



2.4 La méthode employée est-elle un dosage par titrage ou un dosage par étalonnage ? Justifier.

On a mesuré l'absorbance de solutions de concentrations connues pour tracer une droite d'étalonnage, puis on y a reporté l'absorbance de la solution inconnue. Aucune réaction chimique n'a consommé les ions Cu^{2+}.

C'est un dosage par **étalonnage** (méthode non destructive), et non un titrage.

COMPRENDRE
Un titrage repose sur une réaction chimique qui consomme l'espèce dosée, jusqu'à l'équivalence : c'est le cas de la première méthode.

3.1 Déterminer la concentration en ions Cu^{2+} de la solution S_1 à partir de sa préparation par dissolution de sulfate de cuivre pentahydraté.

Données utiles $M = 249{,}6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m = 15{,}6\ \text{g}$; $V = 250\ \text{mL} = 0{,}250\ \text{L}$

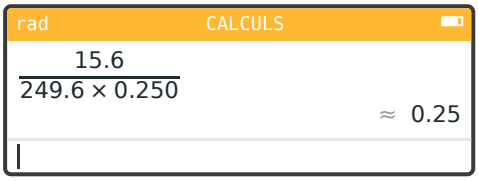
Dissolution : $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O\,(s) \longrightarrow Cu^{2+}\,(aq) + {SO_4}^{2-}\,(aq) + 5\,H_2O\,(l)$.
Une mole de solide apporte une mole d'ions Cu^{2+} : $n_{Cu^{2+}} = \dfrac{m}{M}$.

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_{Cu^{2+}}}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{15{,}6}{249{,}6 \times 0{,}250}$$

$[Cu^{2+}] = 0{,}250\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Laisser le volume en mL, ou recalculer une masse molaire sans les cinq molécules d'eau : la masse pesée est celle du solide hydraté, $M = 249{,}6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



3.2 Conclure sur la validité des dosages effectués précédemment. Justifier.

Données utiles titrage : $0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.2.3) ; étalonnage : $0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.3) ; préparation : $0{,}250\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.1)

Le titrage indirect et le dosage spectrophotométrique donnent tous deux $[Cu^{2+}] = 0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur égale à la concentration attendue d'après la préparation de la solution, $0{,}250\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les deux dosages sont valides : leurs résultats concordent entre eux et avec la concentration de préparation.

COMPRENDRE
Avant arrondi, le titrage donne $0{,}248\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit un écart relatif de $0{,}8\ \%$ avec la valeur de préparation : c'est compatible avec la précision de la verrerie.