Amérique du sud 2006 EXERCICE I. TITRAGE DES IONS CUIVRE(II) (4 points)

Le sulfate de cuivre a des propriétés fongicides connues depuis fort longtemps. Il intervient par exemple dans la "bouillie bordelaise", préparation destinée à protéger les vignes du mildiou (maladie de la vigne provoquée par un champignon). Mais le cuivre est aussi un oligoélément, indispensable au métabolisme. Des études ont montré que du sulfate de cuivre mélangé en très faible quantité aux aliments (quelques dizaines de mg/kg) favorise la croissance des porcs et des poulets de chair.
Au cours d'une séance de travaux pratiques, on souhaite déterminer la concentration en ions cuivre (II) $Cu^{2+}(aq)$ d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre notée S dans la suite du texte. Les ions $Cu^{2+}(aq)$ colorent les solutions aqueuses en bleu.

1. À propos des dosages.

1.1. Que signifie "doser une espèce chimique" ?
1.2. *Pour déterminer la concentration en ions cuivre (II) d'une solution aqueuse, on peut réaliser un titrage.* Citer une autre méthode utilisable.

La solution S, très peu concentrée en ions $Cu^{2+}(aq)$, est pratiquement incolore. Pour déterminer la concentration des ions $Cu^{2+}(aq)$, on décide de réaliser un titrage.

2. Principe du titrage.

On fait réagir les ions cuivre (II) de la solution à titrer avec des ions iodure introduits en très large excès.
Il se forme du diiode et des ions complexes diiodocuprate $CuI_2^-(aq)$.
L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :

$$2Cu^{2+}(aq) + 6I^-(aq) = I_2(aq) + 2CuI_2^-(aq) \qquad \textbf{(réaction 1)}$$

Le diiode formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration bien déterminée.
L'équation de la réaction modélisant cette transformation, également supposée totale, s'écrit :

$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) = 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad \textbf{(réaction 2)}$$

2.1. Le titrage des ions $Cu^{2+}(aq)$ réalisé est-il un titrage direct ou indirect ? Justifier.
2.2. Pourquoi les deux transformations doivent-elles être totales ?
2.3. Quelle autre caractéristique doit posséder la transformation 2 pour servir de support au titrage ?
2.4. Indiquer les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction 2 en précisant pour chaque couple l'oxydant et le réducteur.

3. Protocole.

Verser 20,0 mL de solution S dans un bécher. Mettre un barreau aimanté (turbulent) puis placer le bécher sur l'agitateur magnétique. Ajouter à la spatule de l'iodure de potassium KI(s) tout en agitant doucement. La solution se teinte en brun et se trouble. Le trouble provient de la formation d'un précipité d'iodure de cuivre CuI(s). Continuer à ajouter lentement l'iodure de potassium jusqu'à disparition totale du précipité. La solution brune est alors limpide et prête à être titrée. On admet que l'ajout d'iodure de potassium se fait sans variation du volume de la solution.
Réaliser le titrage de la solution S' obtenue par une solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution S' devient jaune pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène) puis poursuivre le titrage goutte à goutte jusqu'à disparition complète de la coloration bleue.

3.1 Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les 20,0 mL de solution S ? Justifier le choix.
3.2. Quelle est l'espèce chimique présente dans le bécher, responsable de la coloration brune de la solution ? Justifier.
3.3. Quel est le rôle de l'empois d'amidon (ou du thiodène) ?

4. Calcul de la concentration en ions cuivre $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.

4.1. Rappeler la définition du terme "équivalence" utilisé lors d'un titrage.

4.2. Montrer qu'à l'équivalence du titrage, la quantité $n(I_2)$ de diiode initialement présente dans la solution S' est liée à la quantité n_T de thiosulfate de potassium versée par la relation $n(I_2) = n_T / 2$
On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la transformation 2.

4.3. Application numérique : calculer la quantité de diiode initialement présente dans la solution S'.

Données : concentration en ions thiosulfate de la solution titrante : $\left[S_2O_3^{2-}{}_{aq}\right] = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Volume de thiosulfate de potassium versé à l'équivalence : $V_E = 12{,}0\ mL$

4.4. Quelle relation lie la quantité de diiode $n(I_2)$ calculée à la question précédente et la quantité n_0 d'ions $Cu^{2+}(aq)$ présente dans les 20,0 mL de solution S ? Calculer n_0.
On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la réaction 1.

4.5. En déduire la concentration en ions $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.