Spécialité : Titrage des ions cuivre(II)

Bac S 2006 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Que signifie « doser une espèce chimique » ?

Doser une espèce chimique, c'est déterminer sa quantité de matière, ou sa concentration, dans une solution.

COMPRENDRE
Un titrage est un dosage particulier : il repose sur une transformation chimique qui consomme l'espèce dosée. Un dosage par étalonnage, lui, ne détruit pas l'échantillon.

1.2 Outre le titrage, citer une autre méthode permettant de déterminer la concentration en ions cuivre(II) d'une solution aqueuse.

Les ions $Cu^{2+}(aq)$ colorent la solution en bleu : ils absorbent une partie de la lumière visible.

On mesure au spectrophotomètre l'absorbance A de solutions étalons de concentrations connues en ions Cu^{2+}, puis on trace A en fonction de la concentration. D'après la loi de Beer-Lambert, on obtient une droite passant par l'origine. L'absorbance de la solution inconnue, reportée sur cette droite, donne sa concentration.

Un dosage par étalonnage spectrophotométrique (mesure d'absorbance et loi de Beer-Lambert).

COMPRENDRE
La solution S, presque incolore, absorbe trop peu pour que cette méthode soit précise : c'est pourquoi le sujet choisit ensuite un titrage.

2.1 Le titrage des ions $Cu^{2+}(aq)$ réalisé est-il direct ou indirect ? Justifier.

La solution titrante de thiosulfate ne réagit pas avec les ions Cu^{2+}. Elle réagit avec le diiode que la réaction 1 a produit à partir des ions Cu^{2+}.

C'est un titrage **indirect** : on titre le diiode formé, et non les ions cuivre(II) eux-mêmes.

MÉTHODE
Titrage direct : l'espèce cherchée réagit avec le réactif de la burette. Titrage indirect : on la transforme d'abord en une autre espèce, que l'on titre, puis on remonte à elle par la stœchiométrie.

2.2 Pourquoi les deux transformations doivent-elles être totales ?

Si la réaction 1 est totale, tous les ions Cu^{2+} sont consommés : la quantité de diiode formé est fixée par la quantité d'ions Cu^{2+} de départ. Si la réaction 2 est totale, tout le diiode a réagi à l'équivalence : le volume versé donne exactement sa quantité.

Le réactif limitant doit disparaître entièrement, sinon les relations entre quantités de matière utilisées dans les calculs seraient fausses.

2.3 Quelle autre caractéristique doit posséder la transformation 2 pour servir de support au titrage ?

La transformation 2 doit être **rapide** (quasi instantanée), pour que le changement de couleur suive chaque ajout de solution titrante.

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage est totale, rapide et unique : le réactif titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce titrée.

2.4 Indiquer les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction 2, en précisant pour chacun l'oxydant et le réducteur.

Le diiode capte des électrons : $I_2\,(aq) + 2\,e^- = 2\,I^-\,(aq)$. C'est une réduction.

Les ions thiosulfate cèdent des électrons : $2\,S_2O_3{}^{2-}\,(aq) = S_4O_6{}^{2-}\,(aq) + 2\,e^-$. C'est une oxydation.

Couple $I_2\,(aq)$ / $I^-\,(aq)$: oxydant I_2, réducteur I^-. Couple $S_4O_6{}^{2-}\,(aq)$ / $S_2O_3{}^{2-}\,(aq)$: oxydant $S_4O_6{}^{2-}$ (ion tétrathionate), réducteur $S_2O_3{}^{2-}$ (ion thiosulfate).

PIÈGE
Un couple s'écrit toujours oxydant/réducteur, dans cet ordre. L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons : il figure du même côté qu'eux dans la demi-équation.

3.1 Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les 20,0 mL de solution S ? Justifier.

Le volume prélevé intervient dans le calcul de la concentration : il doit être connu avec précision, comme l'indique l'écriture 20,0 mL à trois chiffres significatifs.

Une **pipette jaugée de 20,0 mL**, munie d'une propipette.

PIÈGE
Une éprouvette graduée ou un bécher ne sont pas assez précis. Seule la verrerie jaugée convient pour un prélèvement dont le volume sert au calcul.

3.2 Quelle espèce chimique présente dans le bécher est responsable de la coloration brune de la solution ? Justifier.

La solution S est presque incolore et l'iodure de potassium est un solide blanc qui donne des ions incolores. La teinte brune apparaît lors de l'ajout d'iodure : elle est due à une espèce produite par la réaction 1. En solution aqueuse contenant des ions iodure, le diiode est jaune à brun selon sa concentration.

L'espèce responsable est le **diiode** $I_2\,(aq)$, formé par la réaction 1.

COMPRENDRE
Pendant le titrage, le diiode est consommé : le brun s'éclaircit jusqu'au jaune pâle, ce qui confirme que la couleur lui est bien due.

3.3 Quel est le rôle de l'empois d'amidon (ou du thiodène) ?

Près de l'équivalence, le jaune pâle du diiode restant est difficile à distinguer de l'incolore. En présence de diiode, l'empois d'amidon donne une coloration bleue intense, qui disparaît dès que tout le diiode a réagi.

C'est un **indicateur de fin de réaction** : il rend le repérage de l'équivalence net (passage du bleu à l'incolore).

PIÈGE
On l'ajoute seulement quand la solution est jaune pâle. Versé trop tôt, il retient du diiode et l'équivalence est repérée avec moins de précision.

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

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : tous deux sont entièrement consommés.

COMPRENDRE
L'équivalence correspond au changement de réactif limitant : avant, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré.

4.2 Montrer qu'à l'équivalence la quantité $n(\mathrm{I_2})$ de diiode initialement présente dans la solution S' et la quantité n_T de thiosulfate versée vérifient $n(\mathrm{I_2}) = \dfrac{n_T}{2}$.

Réaction 2 : $\mathrm{I_2\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) = 2\,I^-\,(aq) + S_4O_6^{2-}\,(aq)}$, d'avancement x.

État initial : $n(\mathrm{I_2})$ mol de diiode et n_T mol d'ions thiosulfate versés.

En cours de transformation : il reste $n(\mathrm{I_2}) - x$ mol de diiode et $n_T - 2x$ mol d'ions thiosulfate.

À l'équivalence, d'avancement x_E, les deux réactifs sont entièrement consommés :

$$n(\mathrm{I_2}) - x_E = 0 \qquad \text{et} \qquad n_T - 2\,x_E = 0$$

D'où $x_E = n(\mathrm{I_2})$ et $x_E = \dfrac{n_T}{2}$.

$\boxed{n(\mathrm{I_2}) = \dfrac{n_T}{2}}$: c'est la relation attendue.

PIÈGE
Le coefficient 2 porte sur les ions thiosulfate : il en faut deux fois plus que de diiode. Écrire $n(\mathrm{I_2}) = 2\,n_T$ est l'erreur classique.

COMPRENDRE
L'énoncé parle ici de thiosulfate de potassium alors que le protocole utilise du thiosulfate de sodium. Cette coquille est sans conséquence : seul l'ion thiosulfate réagit.

4.3 Calculer la quantité de diiode initialement présente dans la solution S'.

Données utiles $[\mathrm{S_2O_3^{2-}}] = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $V_E = 12{,}0\ \mathrm{mL}$; $n(\mathrm{I_2}) = \dfrac{n_T}{2}$ (4.2)

La quantité d'ions thiosulfate versée à l'équivalence est $n_T = [\mathrm{S_2O_3^{2-}}] \times V_E$, donc :

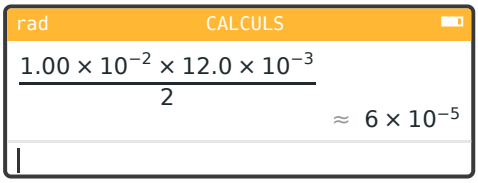
$$n(\mathrm{I_2}) = \frac{[\mathrm{S_2O_3^{2-}}] \times V_E}{2} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}0 \times 10^{-3}}{2}$$

$\boxed{n(\mathrm{I_2}) = 6{,}00 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}}$

PIÈGE
Le volume V_E doit être converti en litres : $12{,}0\ \mathrm{mL} = 12{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{L}$.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : le résultat s'écrit $6{,}00 \times 10^{-5}$ mol, et non 6×10^{-5} mol comme l'affiche la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



4.4 Quelle relation lie la quantité de diiode $n(\mathrm{I_2})$ et la quantité n_0 d'ions $\mathrm{Cu^{2+}}(aq)$ présente dans les 20,0 mL de solution S ? Calculer n_0.

Données utiles $n(\mathrm{I_2}) = 6{,}00 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$ (4.3)

Réaction 1 : $\mathrm{2\,Cu^{2+}\,(aq) + 6\,I^-\,(aq) = I_2\,(aq) + 2\,CuI_2^-\,(aq)}$, d'avancement x.

État initial : n_0 mol d'ions $\mathrm{Cu^{2+}}$, des ions iodure en très large excès, pas de diiode.

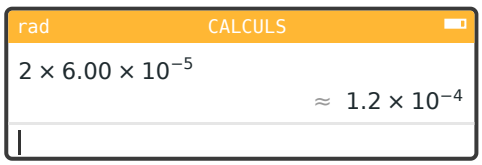
État final : la transformation est totale et les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont limitants, donc $n_0 - 2\,x_{max} = 0$. Le diiode formé vaut $n(\mathrm{I_2}) = x_{max} = \dfrac{n_0}{2}$.

$$n_0 = 2\,n(\mathrm{I_2}) = 2 \times 6{,}00 \times 10^{-5}$$

$\boxed{n_0 = 2\,n(\mathrm{I_2}) = 1{,}20 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}}$

MÉTHODE
Dans un titrage indirect, on remonte la chaîne à l'envers : volume équivalent, puis quantité de réactif titrant, puis espèce titrée (ici $\mathrm{I_2}$), enfin espèce cherchée (ici $\mathrm{Cu^{2+}}$).

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n_0 = 1{,}20 \times 10^{-4}$ mol (4.4) ; $V = 20{,}0$ mL

La quantité n_0 était contenue dans le volume $V = 20{,}0$ mL de solution S prélevé :

$$[Cu^{2+}] = \frac{n_0}{V} = \frac{1{,}20 \times 10^{-4}}{20{,}0 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{[Cu^{2+}] = 6{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Le volume à utiliser est celui de la prise d'essai (20,0 mL), pas le volume équivalent ni le volume total contenu dans le bécher en fin de titrage.

À LA CALCULATRICE

