

Tunnel de dosages

! Importance de ce TP

- Permet de revoir les principales méthodes de titrage.
- Tous les types de titrage (direct, indirect par différence et indirect en retour) sont abordés.
- Toutes les formes d'incertitudes sont étudiées (formule de propagation et Monte-Carlo), ce qui tombe aux écrits et aux oraux.
- Beaucoup de TP sont basés sur l'analyse d'un complexe
- Notamment à CCINP, l'abondance de documents ne doit pas déstabiliser.

Analyse d'un complexe mononucléaire de cuivre (II)

Iodométrie, pH-métrie, conductimétrie

Le but de ce travail est de déterminer la formule du complexe de cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_a(\text{SO}_4)_b \cdot (\text{H}_2\text{O})_c$ donc de déterminer a , b et c en effectuant le dosage de l'ammoniac NH_3 , des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions cuivre (II).

Document 1 - Données physico-chimiques à 298 K

- Masses molaires atomiques

Élément	H	N	O	S	Cu
M (en g/mol)	1.0	14.0	16.0	32.0	63.5

- Constantes d'acidité : $pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$, $pK_e = 14$.
- Indicateurs colorés

Indicateur	Vert de bromocrésol	Bleu de bromothymol	Phénolpthaléine
Zone de virage	3,8 - 5,4	6,0 - 7,6	8,2 - 10,0
Changement couleur	jaune - bleu	jaune - bleu	incolore - rose

- Produits de solubilité ⁽¹⁾

Sel	CuSO_4	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	CuI	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	BaSO_4
pK_s	-0,2	18,7	-2,5	12,0	1,4	10,0

- Constantes globales de formation de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$

n	1	2	3	4
$\log \beta_n$	4.13	7.61	10.48	12.59

- Conductivités molaires ioniques à dilution infinie

Ion	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Cu^{2+}	Ba^{2+}
λ° (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	7.14	7.63	16.00	10.72	12.72

— Potentiels redox standard

Couple	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}$	$\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{I}_3^{-}_{(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
E° (en V/ESH)	0.17	0.51	0.54	0.08

Document 2 - Diagramme potentiel-pH de l'iode, et potentiel-pI du cuivre

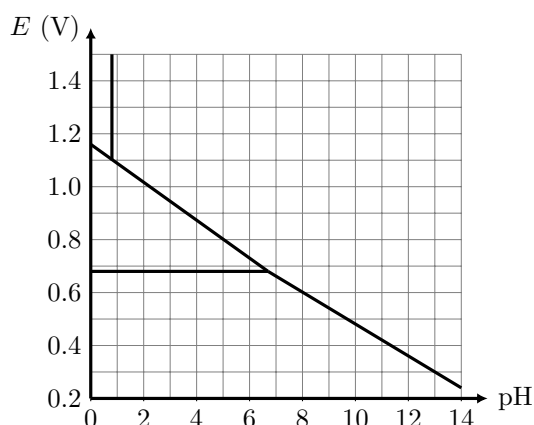


FIGURE 1 – Diagramme potentiel-pH de l'iode pour une concentration totale en élément iode de 1.0×10^{-2} mol/L pour les espèces $\text{I}_3^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{HIO}_3_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}_3^{-}_{(\text{aq})}$

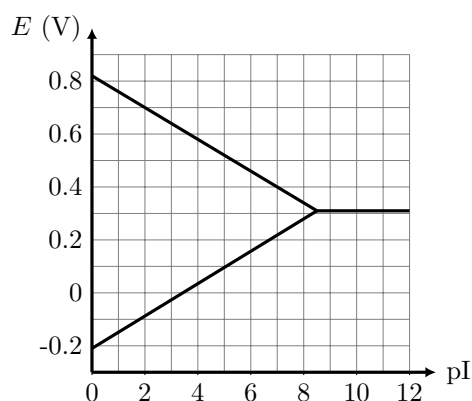


FIGURE 2 – Diagramme potentiel-pI du cuivre pour une concentration totale en élément cuivre de 1.0×10^{-1} mol/L pour les espèces $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{CuI}_{(\text{s})}$. $\text{pI} = -\log([\text{I}^-])$

Document 4 - Incertitude-type

Les incertitudes-types sur les concentrations des solutions commerciales seront prises d'écart-type à 1 %, c'est-à-dire $u(C) = \sigma_C = 0,01 \times C$.

Document 5 - Sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Acide chlorhydrique à 1 mol/L	 	H290: Peut être corrosif pour les métaux. H314: Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H335: Peut irriter les voies respiratoires.
Soude à 0,1 mol/L	-	en-dessous des limites ECHA pour le port de gants
Nitrate de baryum (solution à 0,1 mol/L)		H301: Toxique en cas d'ingestion. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Iodure de potassium		H372: Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

(1). Un produit de solubilité inférieur à 5 indique globalement que le sel est très soluble dans l'eau.

A Détermination de la quantité de ligand ammine

Protocole :

- Peser $m_0 = 0,50$ g de complexe. Noter m_0 .
- Dans une fiole jaugée de $V_f = 100$ mL, introduire le complexe.
- Prélever $V_a = 10$ mL d'acide chlorhydrique à $C_a = 1,0$ mol/L et y introduire dans la fiole jaugée.
- Compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge à l'aide d'eau distillée.

A.I Suivi colorimétrique

Protocole :

- Prélever $V_0 = 50$ mL à l'aide d'une éprouvette graduée. Y introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Ajouter dans l'erlenmeyer du vert de bromocrésol jusqu'à ce que la solution devienne jaune (clair).
- Remplir une burette graduée de 25 mL d'une solution de soude ($\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{HO}^-_{(aq)}$) à $C_b = 0,10$ mol/L.
- Doser le contenu de l'erlenmeyer.

A.II Suivi pH-métrique

Protocole :

- Prélever $V_0 = 50$ mL à l'aide d'une éprouvette graduée. Y introduire dans un bécher de 100 mL.
- Étalonner le pH-mètre.
- Remplir une burette graduée de 25 mL d'une solution de soude à $C_b = 0,10$ mol/L.
- Doser le contenu du bécher en suivant le pH.

A.III Exploitation des résultats

- Q.1.** Donner les équations des réactions mises en jeu avant et pendant le dosage.
- Q.2.** Déterminer l'expression littérale de la quantité de matière de ligand ammine (NH_3) dosé. Sachant qu'UN dosage équivaut au dosage de $m_0/2 \simeq 0,25$ g de complexe, en déduire que la quantité de ligand ammine dans un gramme de complexe, notée $n_{\text{NH}_3,1g}$, s'écrit :

$$n_{\text{NH}_3,1g} = \frac{2}{m_0} \left(\frac{C_a V_a}{2} - C_b V_{eq} \right) \quad (3)$$

- Q.3.** A partir des résultats des expériences, donner alors la quantité de ligand ammine dans un gramme de complexe $n_{\text{NH}_3,1g}$.

A.IV Incertitude sur la quantité de ligand ammine

- Q.4.** Remplir le tableau suivant :

Grandeur	Incertitude-type	Loi de distribution
m_1		
C_a	$0,01C_a$	
V_a		
C_b	$0,01C_b$	
V_{eq}		

TABLEAU 1 – Récapitulatif des incertitudes

- Q.5.** Écrire un code en langage `Python` utilisant la méthode de Monte-Carlo permettant de calculer $u(n_{\text{NH}_3,1g})$.
- Q.6.** En déduire la valeur de $n_{\text{NH}_3,1g}$ munie de son incertitude.

B Détermination de la quantité de ligand sulfate

B.I Mode opératoire

Protocole :

- Peser une masse $m_2 \simeq 0,25$ g de complexe. Noter m_2 .
- Dans un bécher de 250 mL, dissoudre le complexe dans 150 mL d'eau.
- Remplir une burette graduée de 25 mL d'une solution de nitrate de baryum ($\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$) à $C_{\text{Ba}} = 0,10$ mol/L.
- Doser la solution et suivre le dosage par conductimétrie.

B.II Exploitation des résultats

- Q.7.** Justifier l'utilisation d'une grande quantité d'eau pour ce dosage.
- Q.8.** Justifier quantitativement l'allure des courbes et donner la méthode de repérage de l'équivalence.
- Q.9.** Donner l'équation du dosage.
- Q.10.** Donner la quantité de SO_4^{2-} dans un gramme de complexe, notée $n_{\text{SO}_4^{2-},1g}$.
- Q.11.** Déterminer l'incertitude-type de chaque grandeur utilisée dans l'expression de $n_{\text{SO}_4^{2-},1g}$. En déduire l'incertitude-type sur $n_{\text{SO}_4^{2-},1g}$.

C Détermination de la quantité d'ions cuivre

C.I Mode opératoire

Protocole :

- Peser une masse $m_2 \simeq 0,25$ g de complexe.
- Introduire le solide dans un erlenmeyer de 100 mL. Introduire environ 10 mL d'eau, environ 10 mL d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Ajouter 10 mL d'une solution de iodure de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$, $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$) à $1,0$ mol/L à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Doser la solution par du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) à $C_t = 0,050$ mol/L.
- Lorsque la solution devient marron clair, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon / de thiodène.

C.II Exploitation des résultats

- Q.12.** Écrire l'équation des réactions.
- Q.13.** Donner la quantité de Cu^{2+} dans un gramme de complexe, notée $n_{\text{Cu}^{2+},1g}$.
- Q.14.** *Bonus :* Calculer l'incertitude-type sur $n_{\text{Cu}^{2+},1g}$.

D Conclusion

- Q.15.** Calculer la masse molaire du complexe, ainsi que a , b et c .