

53^{èmes} Olympiades internationales de la chimie

TP de préparation – Chimie minérale

TP M1 : Détermination du degré d'hydratation du sulfate de cuivre

Rappel des règles de sécurité

Le port de la *blouse* est obligatoire pendant toute la durée de présence au laboratoire, ainsi que celui de *lunettes de sécurité*, même si vous possédez des verres de correction. Les lentilles de contact ne sont pas autorisées au laboratoire. Les cheveux doivent être attachés.

Vous ne recevrez qu'un seul avertissement en cas de non-respect de ces règles élémentaires et serez ensuite expulsé du laboratoire si vous réitérez une de ces fautes.

Le port de gants est obligatoire pour la manipulation des espèces chimiques corrosives utilisées dans ce TP.

ATTENTION : porter des gants dans des situations inappropriées peut être plus dangereux que de ne pas en porter...

But de la manipulation

Au cours de ce TP, vous allez déterminer le degré d'hydratation d'un sulfate de cuivre hydraté, contenant x molécules d'eau par ion cuivrique : $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. x peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 9.

Cette détermination va se faire de la manière suivante : on dissout une masse connue de sulfate de cuivre hydraté dans un volume connu d'eau distillée, puis on détermine la concentration molaire en ions cuivrique de la solution obtenue. On peut alors remonter au degré d'hydratation du solide utilisé.

La solution S_0 de concentration massique **20 g·L⁻¹** en sulfate de cuivre hydraté (20 g de $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 1 L de solution) vous est fournie.

Le titrage des ions cuivrique sera réalisé de trois façons différentes :

- un dosage par précipitation à l'aide d'une solution de soude que l'on étalonnera préalablement à l'aide d'un diacide faible, l'acide oxalique ;
- un dosage d'oxydoréduction mettant en jeu le couple diiode/iodure et le couple tétrathionate/thiosulfate. La solution de thiosulfate utilisée sera également étalonnée.
- un dosage complexométrique à l'aide d'une solution d'EDTA

Préambule

On trouvera en annexe les données de sécurité relatives à chacun des produits employés. On portera une attention toute particulière à ces données.

Les réactifs utilisés sont flaconnés et éventuellement pré-pesés, comme dans les conditions du concours international.

L'évaluation porte sur vos qualités de manipulateur (le rendement de votre synthèse, la précision de vos dosages) et **la manière avec laquelle vous respecterez les mesures de sécurité élémentaires**. Si aucune valeur n'est reportée dans les cases *valeur retenue*, aucun point ne vous sera attribué.

Quelques questions théoriques sont posées en complément, mais leur poids dans le barème de notation est relativement faible. Les résultats et les réponses aux questions seront consignés sur la feuille de rédaction jointe, dans les cadres prévus à cet effet.

Vous êtes entièrement responsables de la gestion de votre temps de travail.

Mode opératoire

Les deux parties sont indépendantes, il est donc conseillé de s'organiser de façon à éviter les temps d'attente aux balances, qui ne sont pas nécessaires pour la partie II).

I) Dosage par précipitation

A. Étalonnage de la solution de soude

- 1) Peser précisément une masse m_{oxalique} d'acide oxalique dihydrate voisine de 130 mg. Faire signer la valeur par un examinateur.
- 2) Introduire quantitativement la masse m_{oxalique} d'acide oxalique dihydrate dans un erlenmeyer de 100 mL et ajouter environ 15 mL d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine.
- 3) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la soude jusqu'à persistance d'une couleur violette.
- 4) Noter le volume final lu sur la burette.
- 5) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

- 1) Introduire dans un bécher de 150 mL une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_0 . Ajouter 50,00 mL d'eau distillée.
- 2) Introduire un barreau aimanté et installer la cellule de conductimétrie.

- 3) Allumer le conductimètre et reporter la valeur de la conductivité dans le tableau du Compte-rendu.
- 4) Ajouter, à l'aide d'une burette graduée, environ 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à environ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume ajouté et la valeur de la conductivité dans le tableau du Compte-rendu. Procéder de même (ajouts par pas de 1 mL) jusqu'à un volume total de 20 mL versés.

II) Dosage iodométrique

Le cuivre(II) réagit avec les ions iodure pour former du diiode, qui peut ensuite être titré à l'aide de thiosulfate de sodium. Dans un premier temps, on effectue l'étalonnage de la solution de thiosulfate de potassium à l'aide d'un étalon primaire : l'iodate de potassium KIO_3 . Une solution S_1 d'iodate de potassium est fournie. Sa concentration vaut exactement $0,0160 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

- 1) Introduire une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_1 dans un erlenmeyer de 250 mL.
- 2) Ajouter environ 1 g d'iodure de potassium solide, puis 50 mL d'acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3) Agiter manuellement jusqu'à dissolution totale puis couvrir l'erlenmeyer avec du parafilm et le laisser reposer 5 minutes.
- 4) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajouter une pointe de spatule d'indicateur de fin de titrage. La solution doit prendre une teinte foncée. Titrer jusqu'à décoloration totale de la solution.
- 5) Noter le volume final lu sur la burette.
- 6) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

- 1) Introduire une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_0 dans un erlenmeyer de 100 mL.
- 2) Ajouter environ 10 g d'iodure de potassium solide. Agiter environ 10 secondes puis couvrir l'erlenmeyer avec du parafilm et laisser reposer 5 minutes.
- 3) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajouter une pointe de spatule d'indicateur de fin de titrage. La solution doit prendre une teinte foncée. Titrer jusqu'à décoloration totale de la solution.
- 4) Noter le volume final lu sur la burette.
- 5) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

III) Dosage complexométrique

Les ions cuivre(II) réagit avec l'EDTA (fourni sous forme de solution de son sel disodique, noté Na^{2+} , H_2Y^{2-}) pour former un complexe CuY^{2-} particulièrement stable de stœchiométrie 1:1 avec les ions Cu^{2+} . Cette réaction de complexation, quantitative dans les conditions de pH proposées, est utilisée comme réaction de titrage avec comme indicateur de fin de réaction le murexide, qui est également un ligand des ions Cu^{2+} .

- 1) Introduire 20,00 mL de la solution S_0 dans la fiole jaugée de 100 mL. Réaliser la dilution en complétant au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient la solution S_1 .
- 2) Introduire une prise d'essai de 10,00 mL de la solution S_1 dans un erlenmeyer de 100 mL.
- 3) Ajouter environ 5 mL de la solution de tampon ammoniacal (pH voisin de 10) et environ 20 mL d'eau distillée. *Si un précipité persiste, ajouter davantage de solution tampon et agiter.*
- 4) Ajouter une pointe de spatule de dispersion de murexide. Agiter jusqu'à dissolution : la solution est alors jaune-orangé.
- 5) Titrer le contenu de l'erlenmeyer par la solution fournie d'EDTA à $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La fin de titrage est repérée par la persistance d'une coloration violette
- 6) Noter le volume final lu sur la burette.
- 7) Recommencer le titrage jusqu'à obtention d'au moins deux valeurs concordantes.

Compte-rendu

I) Dosage par précipitation

A. Étalonnage de la solution de soude

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Masse m_{oxalique} prélevée (mg)	Signature	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature	Rapport V/m (en mL·mg ⁻¹)
1							
2							
3							

Rapport (Volume de fin de titrage/ m_{KHP}) retenu : $\frac{V_{\text{Et},1}}{m_{\text{oxalique}}} =$ mL·mg⁻¹

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

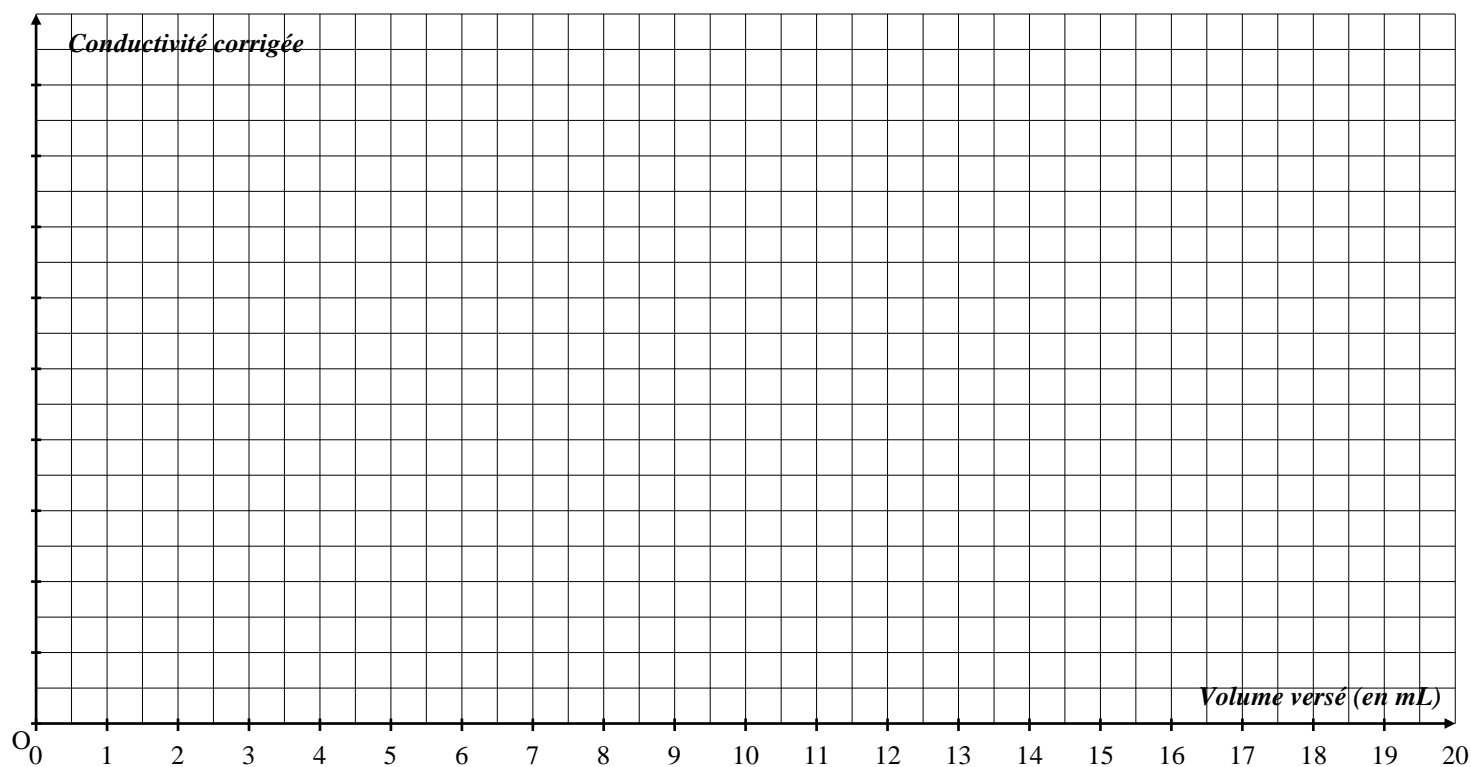
B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

V / mL	0							
Conductivité								
Conductivité corrigée								

V / mL								
Conductivité								
Conductivité corrigée								

V / mL								
Conductivité								
Conductivité corrigée								

Volume de fin de titrage retenu : $V_{T,1} =$ mL



II) Dosage iodométrique

A. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature
1				
2				
3				

Volume de fin de titrage retenu : $V_{Et,2} =$ mL

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature
1				
2				
3				

Volume de fin de titrage retenu : $V_{T,2}$ = mL

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

III) Dosage complexométrique

Repère retenu pour le zéro :

Signature :

Essai	Valeur initialement lue sur la burette (mL)	Signature (si différent de 0)	Valeur finale lue sur la burette (mL)	Signature
1				
2				
3				

Volume de fin de titrage retenu : $V_{T,3}$ = mL

Justification si la valeur retenue n'est pas la valeur moyenne :

Questions théoriques

I) Dosage par précipitation

A. Étalonnage de la solution de soude

- 1) Même avec une pesée précise du solide lors de sa fabrication, une solution de soude nécessite un étalonnage lors de son utilisation. Proposer une explication.

- 2) Écrire l'équation de la réaction de titrage et déterminer la concentration de la solution de soude utilisée.

B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

- 3) Lors du titrage, on forme comme solide la brochantite, de formule $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. En déduire l'équation de la réaction de titrage.

- 4) Justifier alors l'allure de la courbe de conductivité corrigée : $\sigma_{\text{corr}} = \sigma \frac{V+V_0}{V_0}$ (où σ_{corr} désigne la conductivité corrigée, σ la conductivité mesurée, V le volume de réactif titrant versé et V_0 le volume initial de la solution avant ajout de réactif titrant) en fonction du volume V de réactif titrant versé. **Reporter les valeurs de conductivité corrigée dans le tableau et sur le graphe de la partie Compte-rendu.**

- 5) Déterminer la concentration molaire de la solution de sulfate de cuivre, puis le degré d'hydratation du sulfate de cuivre.

II) Dosage iodométrique

A. Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

- 6) Écrire l'équation de la réaction traduisant les phénomènes observés dans l'erenmeyer lors de l'ajout de l'acide sulfurique.

- 7) Écrire l'équation de la réaction de titrage et déterminer la concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

B. Titrage de la solution S_0 de sulfate de cuivre

8) Écrire l'équation de la réaction entre les ions cuivrique et les ions iodure.

9) Ecrire la réaction de titrage et en déduire la concentration molaire en ions cuivrique de la solution S_0 .

10) Déterminer le degré d'hydratation x du sulfate de cuivre utilisé.

III) Dosage complexométrique

11) Écrire l'équation de la réaction de titrage des ions Cu^{2+} par la solution d'EDTA (Na^{2+} , H_2Y^{2-}).

12) Déterminer la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution S_1 .

13) Déterminer le degré d'hydratation x du sulfate de cuivre utilisé.

Données numériques

Élément	H	O	S	Cu
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,0	16,0	32,1	63,5

Sulfate de cuivre anhydre : $M = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

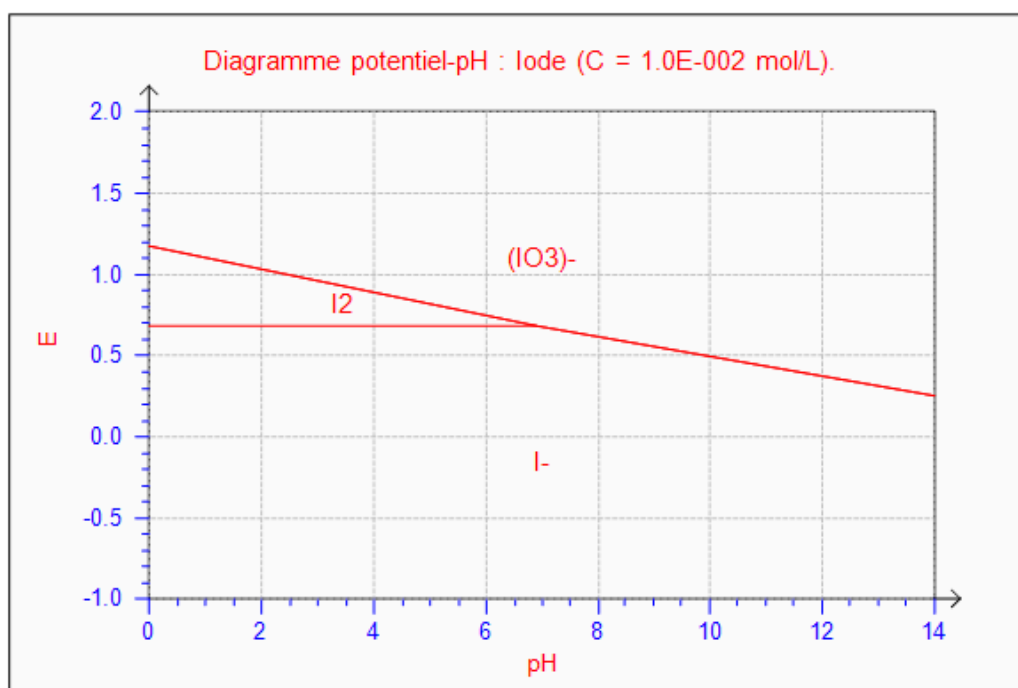
Acide oxalique dihydrate : $M = 126,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{p}K_A = 1,2 ; 4,3$

Constante de complexation : $\text{Cu}^+(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{CuI}_2^-(\text{aq})$

$\log \beta_2 = 8,9$

Ion	SO_4^{2-}	Cu^{2+}	Na^+	HO^-
$\lambda^0 / \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 25 °C)	16,0	10,7	5,0	19,8



Couple redox	$\text{IO}_3^-(\text{aq}) / \text{I}_3^-(\text{aq})$	$\text{I}_3^-(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^+(\text{aq})$
E° / V (à 25 °C)	1,20	0,54	0,08	0,16

Sécurité

- Iodate de potassium : **Danger** H272, H315, H319, H335 ; P220, P261, P305+P351+P338.
- Iodure de potassium : **Attention (nocif)** H302, H315, H319 ; P305+P351+P338.
- Thiosulfate de sodium : pas d'indication particulière.
- Solution d'hydroxyde de sodium : **Danger (corrosif)** H290, H314 ; P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338.
- Acide oxalique dihydrate : **Danger** H302+H312, H318 ; P280, P305+P351+P338.
- Sulfate de cuivre : **Attention (toxique pour l'environnement aquatique)** H302, H315, H319, H410 ; P301+P312+P330, P305+P351+P338.
- Solution d'EDTA : pas d'indication particulière.
- Tampon ammoniacal pH 10 : **Danger (toxique pour l'environnement aquatique)** H302, H314, H335, H400 ; P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P391.
- Acide sulfurique : **Danger (corrosif)** H314, H412 ; P273, P280, P305+P351+P338, P310.
- Phénolphtaléine (en solution dans l'éthanol) : **Danger (facilement inflammable)** H225, H329 ; P210, P280, P305+P351+P338, P337+P313, P403+P235.
- Indicateur de fin de titrage iodométrique : pas d'indication particulière.
- Dispersion de murexide : pas d'indication particulière.

Matériel

Par poste

Déjà présent sur chaque paillasse

- 1 pissette d'eau distillée
- 1 agitateur magnétique
- 1 bécher poubelle
- 2 burettes de 25 mL
- Parafilm

Sur les chariots

- 1 éprouvette graduée de 25 mL
- 1 éprouvette graduée de 50 mL
- 3 erlenmeyers de 100 mL à col large
- 3 erlenmeyers de 250 mL à col large
- 3 coupelles de pesée
- 1 fiole jaugée de 100 mL
- 1 pipette jetable en plastique
- 4 béchers de 100 mL
- 1 bécher de 150 mL
- 2 pipettes jaugées de 10 mL
- 1 éprouvette graduée de 10 mL
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- 1 entonnoir à solide (adapté aux erlenmeyers de 100 mL)
- 1 cellule de conductimétrie + support + conductimètre

Produits

Par poste

PRODUIT	Par poste	Global
Solution S_0 de sulfate de cuivre à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution d'hydroxyde de sodium à environ à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution de thiosulfate de sodium à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution S_1 d'iodate de potassium à $0,0160 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration précise)	50 mL	1,5 L
Acide oxalique dihydrate	1 g	30 g
Iodure de potassium	45 g	1,3 kg
Acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	200 mL	6 L
Solution d'EDTA disodique à $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution tampon ammoniacal à pH 10	50 mL	1,5 L
Phénolphthaléine en solution (0,5 % dans l'éthanol)	1 flacon pour 2	12 flacons
Indicateur de fin de titrage iodométrique	1 pot pour 2	12 pots
Dispersion de murexide dans NaCl (1 %)	1 pot pour 2	12 pots

Solutions à préparer

Solution S_0 de sulfate de cuivre à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution d'hydroxyde de sodium à environ à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution de thiosulfate de sodium à environ $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution S_1 d'iodate de potassium à $0,0160 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentration précise)	50 mL	1 L
Acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	200 mL	6 L
Solution d'EDTA disodique à $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	150 mL	4,5 L
Solution tampon ammoniacal à pH 10	50 mL	1,5 L

Solution tampon : Solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en NH_4Cl basifiée avec de la soude concentrée jusqu'à pH 10