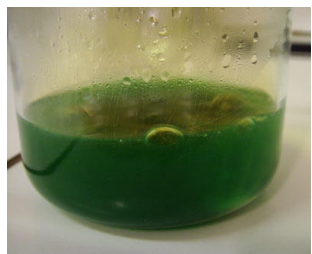


A. Dosage par étalonnage

Préparation de la solution S



Oxydation des métaux de la pièce (cuivre et zinc essentiellement) par une solution d'acide nitrique concentrée.

Les solutions concentrées d'acide nitrique sont très corrosives, à la fois acides et oxydantes.

Les vapeurs rousses sont du dioxyde d'azote NO_2 , gaz nocif : la manipulation doit s'effectuer **sous hotte ventilée avec gants et lunettes de protection**.

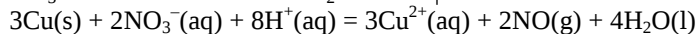
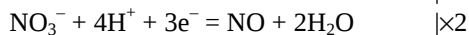
La coloration verte de la solution est due aux colorations :

- bleue des ions Cu^{2+} formés,
- orangée du NO_2 .

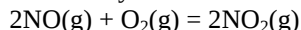
Une fois le dégagement gazeux terminé, la solution redevient bleue et elle est transférée dans une fiole jaugée de 1L et de l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge (il faut rincer le bécher et récupérer l'eau de rinçage dans la fiole jaugée pour ne pas perdre d'ions Cu^{2+}).

La quantité de cuivre dans la pièce est donc égale à la quantité d'ions Cu^{2+} qu'il y a dans ce litre de solution S.

Equation de la réaction d'oxydation du cuivre :

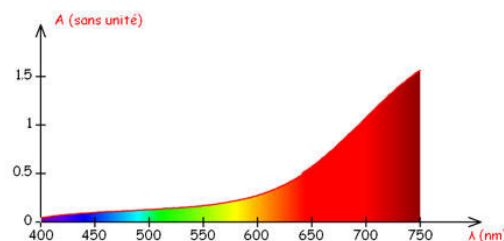


Le monoxyde d'azote NO est un gaz incolore qui s'oxyde en dioxyde d'azote NO_2 (vapeurs rousses) en présence de O_2 :



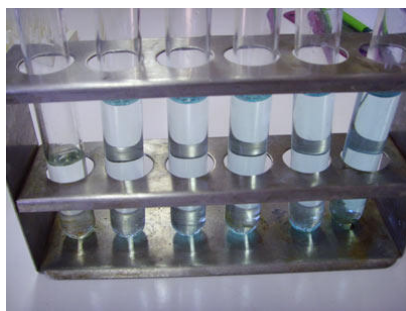
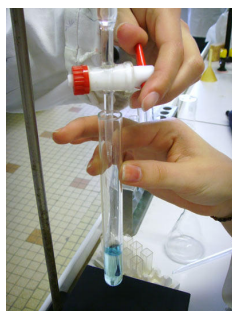
1. Choix de la longueur d'onde d'étude

Il faut travailler à une longueur d'onde de **800nm qui correspond au maximum d'absorption du spectre**. La coloration bleue de la solution de sulfate de cuivre est due à l'ion Cu^{2+} . La solution étant bleue, cela signifie que la solution absorbe dans le rouge (vers 800nm) mais laisse passer le bleu (vers 400nm). L'ion Cu^{2+} est responsable de cette bande d'absorption.



2. Réalisation des solutions étalon

Pour les TP évalués, le spectrophotomètre "Prim" ne fera pas parti du matériel à savoir utiliser mais il sera éventuellement remplacé par les colorimètres à filtres (utilisés en tronc commun lors du TP de cinétique).



L'échelle de teinte est réalisée en utilisant une burette graduée :

- ① Préparer la burette : **la rincer avec la solution mère à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de cuivre.**
- ② Ajouter dans chaque tube à essais le volume de solution de sulfate de cuivre indiqué dans le tableau.
- ③ **Rincer la burette avec la solution diluée d'acide nitrique.**
- ④ **Compléter** chaque tube à essais **à 10mL.**
- ⑤ Agiter chaque tube pour homogénéiser. Rincer et sécher le bouchon entre chaque tube.



Spectrophotomètre :

- ① **Régler la longueur d'onde à 800nm.**
- ② **Introduire le blanc** : cuve remplie de la solution diluée d'acide nitrique dans le porte cuve et positionner la cuve en face du faisceau repéré par la flèche →.
- ③ **Faire le zéro** en appuyant sur la touche zéro.
- ④ Mesurer l'absorbance des différentes solutions de l'échelle de teintes.

Attention à :

- **ne pas mettre ses doigts sur les faces des cuves (tenir les cuves par le haut)** ⇒ les empreintes laissées pourraient fausser la mesure de l'absorbance,
- certaines cuves ont 2 faces dépolies ou striées ⇒ elles ne doivent pas être traversées par le faisceau,
- **fermer le cache du spectrophotomètre** pendant une mesure ou la réalisation du zéro.

S _i	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇
C _i : Concentration des solutions filles (mol.L ⁻¹)	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	0,080
Absorbance	0,108	0,255	0,369	0,499	0,629	0,764	1,042

3. Mesure de l'absorbance

Le "blanc" permet de s'affranchir de l'absorbance de la cuve et du solvant utilisé à la longueur d'onde retenue pour l'étude.

4. Courbe d'étalonnage

a. cf. courbe ci-contre.

b. La courbe est une droite passant par l'origine : il y a proportionnalité entre l'absorbance et la concentration apportée :

$$A = k \times C \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

$$\text{avec } k = A / C = 0,764 / 0,060 = 12,7 \text{ L.mol}^{-1}$$

5. Dosage de la solution préparée à partir de l'échantillon de laiton

a. Absorbance de la solution S : 0,531

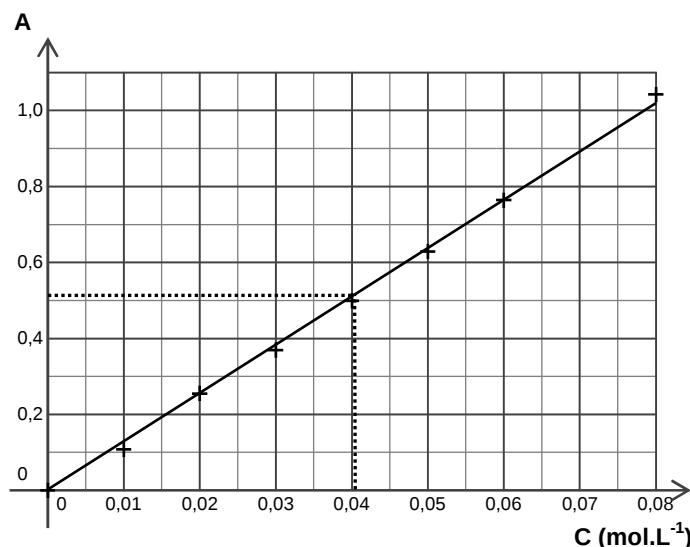
Graphiquement, on trouve : $C_S = 0,041 \text{ mol.L}^{-1}$
(ou $C_S = A / k = 0,531 / 12,7 = 0,042 \text{ mol.L}^{-1}$)

b. La solution S préparée avec l'intégralité de la pièce, contient 1,00L de solution d'où une quantité de matière en ions Cu^{2+} :

$$n_{\text{pièce}} = C.V = 0,042 \times 1,0 = 0,042 \text{ mol}$$

$$\text{soit une masse : } m_{\text{Cu}} = n_{\text{pièce}} \times M = 0,042 \times 63,5 = 2,7 \text{ g}$$

c. % massique en cuivre : $\% \text{Cu} = \frac{\text{masse de cuivre dans la pièce}}{\text{masse de la pièce}} = \frac{2,7}{3,0} = 0,89 = 89\%$

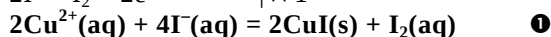
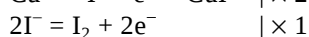
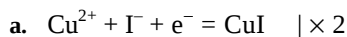


B. Titrage indirect

Il n'existe pas de dosage colorimétrique direct des ions Cu^{2+} : on va donc procéder à un dosage indirect.

L'espèce à doser (Cu^{2+}) va réagir totalement pour former du diiode I_2 (et du CuI) qui se prête à un dosage classique (diiode par thiosulfate). L'exploitation du dosage et des bilans matière permettront de retrouver la quantité d'ions cuivre initiale.

1. Réduction des ions cuivre



Ajout de la solution d'iodure de potassium à 10mL de solution S :

La coloration orangée est due à la formation de diiode I_2 .

Le précipité est de l'iodure de cuivre qui va être éliminé par filtration. **Bien rincer l'erlenmeyer et le filtre** pour récupérer tout le diiode.



Les ions iodure étant introduits en excès, la quantité de diiode formée sera égale à la moitié de la quantité d'ions Cu^{2+} introduite (cf stoechiométrie de la réaction $\textcircled{1}$).
 $\Rightarrow$ le diiode formé va être dosé par une solution de thiosulfate.

b. Le précipité observé est de l'iodure de cuivre CuI . La coloration jaune orangée de la solution est due à la formation de diiode.

	$2\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	$4\text{I}^-(\text{aq})$	=	$2\text{CuI}(\text{s})$	+	$\text{I}_2(\text{aq})$
E.I.	n°		excès		0		0
E.C.T.	$n^\circ - 2x$		excès		$2x$		x
E.F.	$n^\circ - 2x_{\text{max}} = 0$		excès		$2x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}} = n^\circ / 2$

c. D'après le tableau : $n(\text{I}_2)_{\text{formée}} = n^\circ / 2 = n(\text{Cu}^{2+})_{\text{initiale}} / 2$

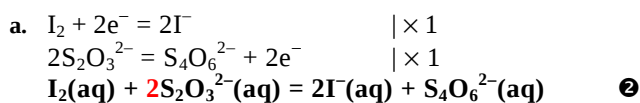
2. Titrage du diiode formé : $V_E = 17,1\text{mL}$



L'équivalence est atteinte lorsque tout le diiode dosé a été consommé par les ions thiosulfate : **la solution devient incolore.**

Pour mieux repérer l'équivalence, on rajoute au début du dosage ou bien un peu avant l'équivalence (coloration jaune pâle) de **l'empois d'amidon** qui renforce la coloration de la solution de diiode (coloration violette foncée).

3. Exploitation



b. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de ② :

$$\frac{n(\text{I}_2)_{\text{dosée}}}{1} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E}{2} = \frac{C_{\text{red}} \times V_E}{2} = \frac{2,50 \cdot 10^{-2} \times 17,1 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Or le diiode dosé est celui qui a été formé par la transformation ① : $n(\text{I}_2)_{\text{formée}} = n^\circ / 2 =$ d'où $n^\circ = 2 \times 2,14 \cdot 10^{-4} = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
La solution S de volume égal à 1,00L a été préparée avec l'intégralité de la pièce.

Nous n'avons dosé que 10mL de cette solution S soit $1 / 100^{\text{ème}}$ de celle-ci : $n_{\text{pièce}} = 100 \times n^\circ = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

c. masse de cuivre : $m_{\text{Cu}} = n_{\text{pièce}} \times M = 0,0428 \times 63,5 = 2,71\text{g}$

$$\text{titre du laiton (ou \% massique en cuivre)} : \% \text{Cu} = \frac{\text{masse de cuivre dans la pièce}}{\text{masse de la pièce}} = \frac{2,71}{3,00} = 0,903 = \underline{90,3\%}$$

C. Conclusion

A 3% près, il y a bon accord entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique de 92%.