



### Pistes de réflexion pour élaborer le protocole :

L'objectif est de déterminer si une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) pentahydraté peut être utilisée en tant qu'algicide ou en tant que fongicide. Le **doc.1** donne les limites admises dans ces deux utilisations. Pour déterminer une concentration, on recherche une réaction support de titrage et on mesure le volume équivalent de titrant à verser.

À la lecture des potentiels standard, on peut imaginer une réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

- Équation de la réaction (redox) du titrage :

Pour le titrant, couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (**doc. 3**). Pour le titré, couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$  (**doc. 3**).

$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	×1
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Cu}^+(\text{aq})$	×2
D'où l'équation de la réaction de tirage : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	$n = 2$ électrons échangés

Il s'agirait d'un titrage **direct** (**doc. 4**).

La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^0 = 10^{\frac{n(E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}{0,06}}$$

AN :

$$K^0 = 10^{\frac{2(0,16-0,09)}{0,06}} = 10^{2,3}$$

La réaction de titrage est limite quantitative.

De plus, un test en bécher montre que cette réaction ne met pas en avant un repérage net de l'équivalence, variation progressive et non brutale de la couleur.

- À partir des données, on propose un titrage **indirect**.
- On introduit un excès d'ions iodure dans la solution de cuivre, afin de précipiter tous les ions cuivre (I) au fur et à mesure de leur formation.  
En présence d'ions iodure, les couples redox intervenant sont :  $\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}_{(s)}$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  (**doc. 3**)

$2\text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$	×1
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{CuI}_{(s)}$	×2
D'où l'équation de la réaction de tirage : $4\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = 2\text{CuI}_{(s)} + \text{I}_{2(\text{aq})} \quad (\alpha)$	$n = 2$ électrons échangés

$$K^0 = 10^{\frac{2(0,88-0,62)}{0,06}} = 10^{8,7}$$

La réaction ( $\alpha$ ) préliminaire du titrage est quantitative. Un excès d'ions iodure consomme la totalité des ions cuivre (II) initialement présents dans la solution.

- Calcul de la quantité minimale d'ions iodure à introduire :  
d'après le problème posé, au **maximum**, la concentration massique en sulfate de cuivre (II) pentahydraté, noté S, est  $C_{\text{mas,S}} = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit une concentration molaire en ions cuivre (II) :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V} = \frac{n_S}{V} = \frac{m_S}{M_S V} = \frac{C_{\text{mas},S}}{M_S} = \frac{20}{249,70} \approx 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(puisque d'après sa formule, une mole de sel S contient une mole de cations cuivre (II)).

Pour une prise d'essai de 10,0 mL (valeur classique), on aura donc au maximum  $n_{\text{max,Cu}^{2+}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{max}} V_{\text{éch}} \approx 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

D'après la stœchiométrie de (α), un équivalent d'ions cuivre (II) réagit avec deux équivalents d'ions iodure : pour être en excès d'ions iodure, il faut donc  $n_{\text{min,I}^-} = 2n_{\text{max,Cu}^{2+}}$ .

- On dispose d'une solution aqueuse à  $w = 10\%$  en masse d'iodure de potassium. Quel volume minimal introduire ?

$$n_{\text{min,I}^-} = 2n_{\text{max,Cu}^{2+}} = n_{\text{KI}} = \frac{m_{\text{KI}}}{M_{\text{KI}}} = \frac{n_{\text{solution}} w}{M_{\text{KI}}} = \frac{\rho_{\text{solution}} V_{\text{min}} w}{M_{\text{KI}}}$$

$$V_{\text{min}} = \frac{2n_{\text{max,Cu}^{2+}} M_{\text{KI}}}{\rho_{\text{solution}} w} = \frac{2 \times 8,0 \cdot 10^{-4} \times 166,7}{1,072 \cdot 10^3 \times 0,10} \approx 2,6 \text{ mL}$$

Il faut utiliser un volume d'au moins 2,6 mL de cette solution pour être sûr de consommer la totalité des ions cuivre (II) initialement présents dans l'échantillon.

- Titration du diiode formé lors de (α) par le thiosulfate  
La réaction support du titrage est :

$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	×1
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-(\text{aq})$	×1
D'où l'équation de la réaction de tirage : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) = 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$ (β)	$n = 2$ électrons échangés

$$K^0 = 10^{\frac{2(0,62-0,09)}{0,06}} = 10^{17,7}$$

La réaction (β) de titrage est quantitative.

D'après sa stœchiométrie  $\frac{n(\text{I}_2)}{1} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{c v_{\text{eq}}}{2}$

Le titrage du diiode formé permet de déterminer la quantité d'ions cuivre (II) : à partir de la stœchiométrie de la réaction (α), on déduit :

$$(n_{\text{I}_2})_{\text{formé}} = \frac{1}{2} (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{initialement présent}}$$

Soit,  $(n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{initialement présent}} = c v_{\text{eq}}$

À partir du volume du prélèvement, on remonte à la concentration molaire puis massique de la solution proposée.



**Protocole :**

- Prélever une prise d'essai de 10,0 mL (pipette jaugée) de solution de cuivre.
- Ajouter environ 5 mL (éprouvette graduée) d'une solution d'ions iodure environ 10 % en masse. Laisser 5 min sous agitation.
- Titrer par  $S_2O_3^{2-}$ .  
L'équivalence est repérée par colorimétrie. En cours de dosage filtrer la solution afin d'éliminer le précipité d'iodure de cuivre. On ajoute une pointe de spatule d'indicateur coloré pour mieux repérer l'équivalence.



**Protocole :**

- Prélever une prise d'essai de 10,0 mL (pipette jaugée) de solution de cuivre.
- Ajouter environ 5 mL (éprouvette graduée) d'une solution d'ions iodure environ 10 % en masse. Laisser 5 min sous agitation.
- Titrer par  $S_2O_3^{2-}$ .  
L'équivalence est repérée par colorimétrie. En cours de dosage filtrer la solution afin d'éliminer le précipité d'iodure de cuivre. On ajoute une pointe de spatule d'indicateur coloré pour mieux repérer l'équivalence.



**Protocole :**

- Prélever une prise d'essai de 10,0 mL (pipette jaugée) de solution de cuivre.
- Ajouter environ 5 mL (éprouvette graduée) d'une solution d'ions iodure environ 10 % en masse. Laisser 5 min sous agitation.
- Titrer par  $S_2O_3^{2-}$ .  
L'équivalence est repérée par colorimétrie. En cours de dosage filtrer la solution afin d'éliminer le précipité d'iodure de cuivre. On ajoute une pointe de spatule d'indicateur coloré pour mieux repérer l'équivalence.



**Protocole :**

- Prélever une prise d'essai de 10,0 mL (pipette jaugée) de solution de cuivre.
- Ajouter environ 5 mL (éprouvette graduée) d'une solution d'ions iodure environ 10 % en masse. Laisser 5 min sous agitation.
- Titrer par  $S_2O_3^{2-}$ .  
L'équivalence est repérée par colorimétrie. En cours de dosage filtrer la solution afin d'éliminer le précipité d'iodure de cuivre. On ajoute une pointe de spatule d'indicateur coloré pour mieux repérer l'équivalence.