

Révision dosage par étalonnage

Présentation

Nous allons procéder à la vérification de l'écotoxicité d'une eau de ruissellement suite à un traitement à la bouillie bordelaise (anti mousse) qui peut être présentée de manière simplifiée comme une solution aqueuse basique à environ 3 g.L^{-1} en ions cuivre (II).

Il se trouve que le rejet à l'égout d'une solution d'ions Cu^{2+} n'est autorisé que pour des concentrations inférieures à 1 mg.L^{-1} .

Nous avons donc prélevé une eau de ruissellement à proximité d'un potager traité à la bouillie bordelaise. Nous allons doser les ions Cu^{2+} de cette eau, afin de considérer sa toxicité.

Problème préliminaire

Nous avons réalisé le spectre visible d'une solution (bleu turquoise) d'ions Cu^{2+} : il ne possède pas de maximum d'absorption assez marqué ! (autrement dit, la valeur du $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ est faible)

Heureusement, en présence d'une quantité adaptée (un excès) d'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, les ions Cu^{2+} se **complexent** (terme officiel) totalement en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (bleu céleste).

Le spectre d'une solution de ces ions complexes fait apparaître un maximum d'absorption (ce qui indique une valeur nettement plus élevée du $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}$)

L'équation de la réaction correspondante est : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})} \quad K_f = 1,2 \times 10^{13}$

La grande valeur de la constante K_f indique que nous pouvons effectivement considérer la réaction comme totale. Ainsi, nous pourrions considérer qu'avec une concentration apportée c en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ en présence d'un excès d'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, nous obtenons une solution dans laquelle $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c$.

Ainsi une mesure d'absorbance proportionnelle à $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ nous permettra de déterminer c .

Dans toutes les solutions préparées, nous apporterons donc une portion de solution d'ammoniaque de manière à considérer que **tous les ions Cu^{2+} présents ont été mis sous la forme complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$** . Les solutions utilisées pour les mesures d'absorbance sont donc des solutions d'ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Si, par mesure spectrophotométrique, nous déterminons une concentration c en ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, il y aurait aussi $c \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cu^{2+} libres si l'on avait remplacé l'ammoniaque apporté par de l'eau distillée.

Mode opératoire, principe

Nous disposons d'une solution colorée d'ions $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})$ à une concentration inconnue (c) que voulons déterminer. Cette solution a été préparée en mélangeant (50/50) notre eau de ruissellement et une solution d'ammoniaque $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ servant à complexer tous les ions Cu^{2+} . Appelons-la solution M (comme « mesure »)

Nous fabriquons des solutions (S_1, S_2, S_3 , etc.) de la même espèce (l'ion complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$), de concentrations exactement connues (c_1, c_2, c_3 , etc.) et nous mesurons (à une longueur d'onde judicieusement choisie) les absorbances de ces solutions (A_1, A_2, A_3 , etc.)

Les concentrations proposées sont : $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $c_3 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_4 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il est conseillé de commencer par fabriquer une solution mère S_0 de sulfate de cuivre de concentration $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis de la mélanger avec de l'ammoniaque en proportions égales, on obtient ainsi la solution S_1 . Les autres solutions sont fabriquées par dilution (éventuellement dans de l'ammoniaque) à partir de S_1 .

Nous mesurons, dans les mêmes conditions, l'absorbance A_M de M

Grace à la relation de Beer-Lambert qui n'est rien d'autre qu'une relation de proportionnalité entre A et c, nous pouvons construire une droite caractéristique (à l'aide de points de coordonnées (c_1, A_1) , (c_2, A_2) , etc.) et l'utiliser pour déterminer la concentration c de la solution M...

Remarque

la méthode est valide si la concentration inconnue est inférieure à la plus forte des concentrations des solutions étalons.

Ne pas oublier

La solution M (de concentration c) étant une solution d'ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ préparée à partir de l'eau de ruissellement, **on veillera finalement à expliquer pourquoi la concentration en ions Cu^{2+} dans l'eau de ruissellement vaut 2c**. On terminera en présentant une valeur de titre massique en ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans l'eau de ruissellement.

$$(M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1})$$

Aide

Si vous êtes perdus, venez poser des questions au professeur.

Compte-rendu

- Présenter le protocole expérimental :
 - réalisation des solutions étalons, S_0 par dissolution, les autres par dilution ;
 - Choix de la longueur d'onde (expliquer comment ce choix a été réalisé) ;
 - Manipulation des cuves et du spectrophotomètre ;
 - Construction de la droite d'étalonnage ;
 - Exploitation et détermination de c ;
 - Détermination du titre massique en cuivre de l'eau de ruissellement et conclusion.

- Questions supplémentaires :
 - i. Le travail réalisé a-t-il été l'occasion de vérifier la loi de Beer-Lambert ?
 - ii. Pourquoi le fait de travailler avec l'ion complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}_{(\text{aq})}$ (caractérisé par un ϵ_{max} nettement plus grand que celui de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$) permet-il de déterminer la concentration inconnue avec plus de précision ? (on supposera pour le raisonnement attendu que chaque valeur de A mesurée est déterminée avec une incertitude de $\pm 0,01$ quel que soit le protocole envisagé)