

Révisions dosages

1) Dosage spectrophotométrique 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 !

Heureusement, en présence d'une quantité adaptée d'ammoniac NH_3 , 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 plus marqué ($\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$).

Dans toutes les solutions préparées, nous apporterons donc une portion de solution d'ammoniac 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 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$. Leurs concentrations nous indiquent directement la concentration en ions Cu^{2+} libre avant addition de NH_3 (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'ammoniac 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 nous voulons déterminer. Cette solution a été préparée en mélangeant (50/50) notre eau de ruissellement et une solution d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ 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 sont imposées :

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

Il est conseillé de commencer par fabriquer une solution mère S_0 de sulfate de cuivre de concentration

$c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis de la mélanger avec de l'ammoniac en proportions égales, on obtient ainsi la solution S_1 . Les autres solutions sont fabriquées par dilution à partir de S_1 .

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

Grace à la relation de Beer-Lambert ($A = \epsilon \times l \times c$) 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), 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

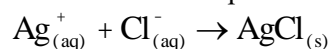
La solution M (de concentration c) étant une solution d'ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ préparée à partir de l'eau de ruissellement (solution de $\text{NH}_3(\text{aq})$ + eau de ruissellement 50/50), on veillera finalement à exprimer la concentration en ions Cu^{2+} dans l'eau de ruissellement en fonction de c . On terminera en présentant une valeur de titre massique.

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

2) Dosage conductimétrique des ions chlorure (de l'eau de mer de la plage du métro)

Introduction

Les ions chlorure réagissent de manière totale et rapide avec les ions argent selon la réaction (de dosage) d'équation :



Nous suivrons la réaction de dosage par conductimétrie.

Nous doserons les ions chlorure de l'eau de mer de la plage du Métro. Vous réaliserez au préalable une solution diluée 50 fois par rapport à l'eau de mer. Vous procéderez ensuite aux dosages sur une prise d'essai de 10,0 mL de cette solution diluée.

Le résultat sera présenté sous la forme d'un titre massique en chlorure de sodium dans l'eau de mer.

La solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$) est à la concentration $c_{\text{Ag}^{+}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelques rappels

a) Présentation

- Un milieu est conducteur d'électricité s'il contient des entités chargées susceptibles de se mettre en mouvement ordonné sous l'action d'une différence de potentiel électrique. Dans les métaux, les porteurs de charges sont les électrons, dans les solutions aqueuses ce sont les ions.
- Plus il y a d'ions dans la solution, plus la solution est conductrice (plus sa conductivité S (en S.m^{-1}) augmente. Il y a logiquement proportionnalité entre S et la concentration des ions.
- Selon sa taille, sa charge ($1+$, $2+$, $3-$, ...), chaque ion n'apporte pas la même contribution à la valeur de S . On attribue à chaque ion en solution une valeur pour sa contribution à la conductivité. Chaque ion est caractérisé par sa conductivité molaire λ .
- Ainsi, S peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$S = \sum_i \lambda_i \cdot c_i \quad (\text{voir explications pendant la séance})$$

Ainsi, nous comprenons qu'en mesurant les valeurs de S lors de la réalisation d'une transformation chimique, par exemple une réaction de dosage avançant à chaque fois que l'on rajoute du réactif titrant et n'avançant plus lorsque l'on a dépassé l'équivalence, nous pourrions probablement interpréter les valeurs obtenues et procéder à quelques calculs faciles menant à la détermination de la grandeur que nous rêvons de connaître : la concentration en ions chlorure dans l'eau de la plage du Métro.

b) Aspects pratiques

On pensera ici à rajouter environ 100 mL d'eau à la prise d'essai de 10,0 mL de solution à doser, ainsi on pourra négliger les effets de dilution au cours du dosage et s'attendre à une courbe de dosage effectivement constituée de deux portions quasiment rectilignes (ce qui n'est pas toujours le cas). Vous pourrez si vous avez le temps reprendre cette technique sans diluer la prise d'essai et analyser les différences dans la courbe de dosage obtenue.

Données :

- Conductivités molaires (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) des ions entrant en jeu dans le procédé :

$$\lambda_{\text{Cl}^{-}} = 7,6 \quad \lambda_{\text{Ag}^{+}} = 6,2 \quad \lambda_{\text{NO}_3^{-}} = 7,1 \quad \lambda_{\text{Na}^{+}} = 5,0$$

- A tout stade du dosage, la conductivité S du milieu s'exprime sous la forme :

$$S = \lambda_{\text{Cl}^{-}} \cdot \left[\text{Cl}^{-} \right] + \lambda_{\text{Ag}^{+}} \cdot \left[\text{Ag}^{+} \right] + \lambda_{\text{NO}_3^{-}} \cdot \left[\text{NO}_3^{-} \right] + \lambda_{\text{Na}^{+}} \cdot \left[\text{Na}^{+} \right]$$

- masses molaires en g.mol^{-1} : $\text{Cl} : 35,5$ $\text{Na} : 23$

On versera la solution de nitrate d'argent mL par mL et notera à chaque fois la valeur de la conductivité correspondante. On tracera un graphe que l'on exploitera judicieusement.