



## Dosage des ions cuivre et détermination de la formule de la bronchantite

Colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie

🧪 La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

### 1. Principe

Vous disposez d'une solution de sulfate de cuivre(II),  $\text{CuSO}_4$ , de concentration molaire  $c$  inconnue.

La première partie de l'activité est consacrée au dosage de cet ion par complexométrie.

Dans un second temps, de la soude est additionnée à cette solution. Le comportement de la solution lors de l'ajout de soude est suivi par pH-métrie et conductimétrie.

### 2. Dosage des ions cuivre(II) dans la solution de sulfate de cuivre

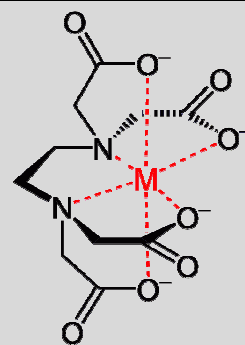
#### Travail préparatoire :

L'EDTA est un ligand hexadente dont la formule peut être résumée sous la forme  $\text{Y}^{4-}$ . En fonction du pH, sa forme en solution peut varier de  $\text{H}_4\text{Y}$  à  $\text{Y}^{4-}$ . Ce ligand forme des complexes extrêmement stables avec les cations métalliques. Ce phénomène est connu sous le nom d'« effet chélate ».

La chélation (prononcer kélassion, du grec khêlê : « pince ») est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe entre un ligand, dit chélatant, et un élément métallique.

Le « chélate » se distingue du simple « complexe » par le fait que le centre métallique est fixé au ligand chélateur par au moins deux liaisons de coordination. Le métal est ainsi pincé entre les groupes du ligand. Le nombre de liaisons métal-ligand qu'une molécule de ligand peut former définit la « denticité » : on parle de ligands bidentes, tridentes, tétradentes selon qu'il peut réaliser 2, 3 ou 4 liaisons avec le centre métallique.

Les cycles chélates les plus stables sont formés à partir de ligands penta ou hexadentes. Grâce à cet effet, les chélates sont des complexes plus stables que les complexes de ligands monodentes comportant les mêmes groupes chimiques.



La chélation est un phénomène naturel fondamental. Par exemple, les ions de cobalt dans la vitamine B12, ou encore magnésium dans la chlorophylle, cuivre dans l'hémocyanine ou fer dans l'hémoglobine sont chélatés.

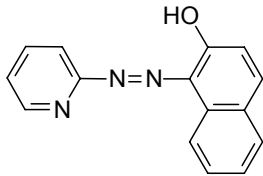
Les applications des chélateurs sont nombreuses, par exemple :

- en médecine : lors d'une intoxication avec des poisons métalliques ou contamination interne par des produits radiologiques (plutonium, américium, berkélium, curium, yttrium, californium...), on utilise des antidotes - par exemple du Zn-DTPA ou Ca-DTPA - qui forment un chélate éliminé lors par les urines. Cette capacité de soustraire les cations métalliques du milieu est appelée séquestration.
- en imagerie médicale : en IRM, le gadolinium est utilisé comme agent de contraste sous forme de chélate pour limiter la toxicité de celui-ci sur l'organisme vivant,
- dans l'industrie nucléaire,
- dans la métallurgie,
- en histologie : on utilise des chélateurs du  $\text{Ca}^{2+}$  (de type EDTA) au cours de l'étape de décalcification des tissus osseux et dentaires. Cette étape est en général nécessaire pour permettre la coupe du prélèvement.

- ✓ Ecrire l'équation de réaction de la transformation utilisée pour titrer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les ions EDTA  $\text{Y}^{4-}$ .
- ✓ A  $\text{pH} = 5$ , sous quelle forme acido-basique est l'EDTA ? Ecrire l'équation de réaction de la transformation support du titrage à ce  $\text{pH}$ . Est-elle toujours quantitative ? Est-ce un problème ?
- ✓ Comment fonctionne un tampon (ici formé à partir des espèces acido-basiques  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ? Quel peut être l'intérêt de l'utilisation d'un tampon pour la réalisation du titrage ? Une équation de réaction et le calcul d'une constante d'équilibre sont attendus.

Données à 25°C :

- Indicateur de fin de réaction : (1-(2-pyridilazo))-2-naphtol ou P.A.N., colorant de formule :



et qui peut être écrit plus simplement HB, c'est un acide de  $\text{p}K_a = 12,2$ .

- **Constantes d'acidité :**
  - Acide éthylènediaminetétraacétique  $\text{H}_4\text{Y}$  :  $\text{p}K_{a,1} = 2,0$  ;  $\text{p}K_{a,2} = 2,7$  ;  $\text{p}K_{a,3} = 6,2$  ;  $\text{p}K_{a,4} = 10,3$ .
  - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  :  $\text{p}K_a = 4,8$ .
- **Constantes de stabilité globales :**
  - $[\text{CuY}]^{2-}$  de couleur verte (dans les conditions de l'expérience) :  $\beta = 10^{18,8}$
  - $[\text{CuB}]^+$  de couleur violette :  $\beta' = 10^{16}$ .

Protocole :

- A  $V_0 = 5,00$  mL de solution de sulfate de cuivre(II) sont ajoutés 10 mL de tampon acétate ( $\text{pH} = 5$ ), puis 20 mL d'éthanol, 25 mL d'eau, puis quelques gouttes de la solution d'indicateur coloré de fin de réaction noté P.A.N. Le titrage est effectué dans un erlenmeyer.
  - Doser par une solution d'EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  à  $(5,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) : faire un premier dosage grossier qui servira **de témoin de couleur** (une teinte persistante verte doit être obtenue à l'équivalence), puis deux dosages précis concordants **en attendant au voisinage du point équivalent entre chaque addition**.
- ✓ En déduire la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution fournie.
  - ✓ Estimer l'incertitude sur cette concentration.

### 3. Précipitation et détermination de la formule de la brochantite

L'ajout d'ions  $\text{HO}^-$  dans une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  devrait induire la formation du précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ... sauf que si la solution d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  contient des ions sulfate, l'ajout de soude induit la formation de brochantite.

L'objectif de cette partie est de déterminer la formule chimique de la brochantite :  $\text{Cu}_m(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_p$

Protocole :

- Préparer le conductimètre et le pH-mètre pour le suivi du titrage de la solution de sulfate de cuivre par la soude.
- Dans un bécher, introduire un volume  $V_o' = 10,00$  mL de solution de sulfate de cuivre et la quantité d'eau nécessaire pour pouvoir faire tremper les électrodes et la cellule de conductimétrie (noter précisément le volume  $V_{\text{eau}}$  ajouté).
- Titrer la solution par la solution d'hydroxyde de sodium à  $1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Tracer les courbe  $\text{pH} = f(V)$  et  $\sigma = f(V)$ .



La réaction de formation du précipité est lente : la stabilisation du pH prend donc du temps. Il faut donc attendre suffisamment avant de relever la valeur du pH.

- ✓ Analyser les courbes obtenues : quels renseignements fournissent-elles ?
- ✓ Les exploiter pour déterminer la formule du sel  $\text{Cu}_m(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_p$  et la valeur de son  $\text{p}K_s$ . Vous détaillerez les étapes de votre raisonnement.

Données à 25°C :

Valeur tabulée du produit de solubilité :  $\text{p}K_s = 62,5$ .

#### 4. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Les solutions d'EDTA non utilisées seront évacuées dans le bidon :
- La paille est lavée et remise en ordre.
- Se laver les mains.

Métaux lourds

