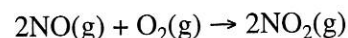


Le monoxyde d'azote formé s'oxyde ensuite spontanément à l'air en dioxyde d'azote (vapeurs rousses) selon :



➤ D. Gravure sur cuivre

La réaction mise en jeu est la même que précédemment, avec formation directe de $\text{NO}_2\text{(g)}$ puisque la réaction est effectuée à l'air. Elle n'a lieu qu'aux endroits non protégés par la paraffine.

7.1.3 Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) et dosage des ions cuivre (II) formés

Durée de l'expérience : < 25'

Réactifs :

- oxyde de cuivre (I) solide (oxyde cuivreux Cu_2O)
- acide sulfurique (H_2SO_4) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- acide chlorhydrique concentré (HCl à environ 35 %)
- éthanoate de sodium solide (NaCH_3COO)
- iodure de potassium solide (KI)
- Thiocyanate d'ammonium solide (NH_4SCN)
- thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- empois d'amidon ou indicateur d'iode

Dangers et sécurité : oxyde de cuivre (I) (**Nocif**), acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Irritant**) : porter des gants et des lunettes. Acide chlorhydrique concentré (**Corrosif**) : travailler sous hotte lors de son utilisation.

Matériel :

- 1 agitateur magnétique chauffant, 1 burette
- 1 entonnoir sur porte entonnoir, papier-filtre,
- 1 éprouvette de 10 mL, 1 erlenmeyer de 250 mL, papier pH

Mode opératoire :

Dismutation :

Placer dans un bécher environ 0,2 g (mais pesé de façon précise) d'oxyde de cuivre (I). Recouvrir de 10 mL environ d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et agiter tout en chauffant légèrement pendant 5 minutes environ. L'oxyde de cuivre (I) se dismutant, la solution bleuit du fait de l'apparition d'ions Cu^{2+} en solution alors que le cuivre solide formé reste en suspension dans la solution.

Filtrer la solution en récupérant le filtrat dans l'erlenmeyer de 250 mL. Rincer le bécher et le filtre avec au minimum 50 mL d'eau distillée de façon à éliminer au mieux les traces bleues sur le filtre. Conserver l'ensemble pour la suite.

Dosage des ions cuivre (II) formés :

Sur le filtrat, ajouter environ 2,8 g d'éthanoate de sodium. Homogénéiser et vérifier à l'aide d'un papier pH que le pH est en gros compris entre 4 et 5. Rajouter un peu d'éthanoate de sodium si le pH est trop acide. Ajouter alors environ 2 g d'iodure de potassium et 1 g de thiocyanate d'ammonium. On observe la formation d'un précipité dû à CuI et la solution devient brune en raison de la formation de diiode (ou de l'ion triiodure). Titrer par la solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter un peu d'empois d'amidon (ou indicateur d'iode) peu avant l'équivalence (lorsque la teinte brune s'estompe) et noter la valeur du volume équivalent correspondant à la disparition de la teinte bleue violette alors obtenue (la solution a alors un aspect blanc rose laiteux en raison de la présence de CuI(s)).

Caractérisation du cuivre métallique :

Gratter le papier-filtre pour récupérer la partie rouge insoluble restant à l'issue de la dismutation. En mettre une pointe de spatule dans un tube à essais. Dans un autre tube, placer quelques grains, rouges aussi, d'oxyde de cuivre (I). Sous la hotte, ajouter 1 à 2 mL d'acide chlorhydrique concentré dans chacun des deux tubes. On observe une couleur jaune dans le tube contenant l'oxyde de cuivre (I) alors que, si tout le Cu_2O a bien été transformé en cuivre, la solution du premier tube reste incolore et les grains de cuivre rouges non dissous au fond du tube.

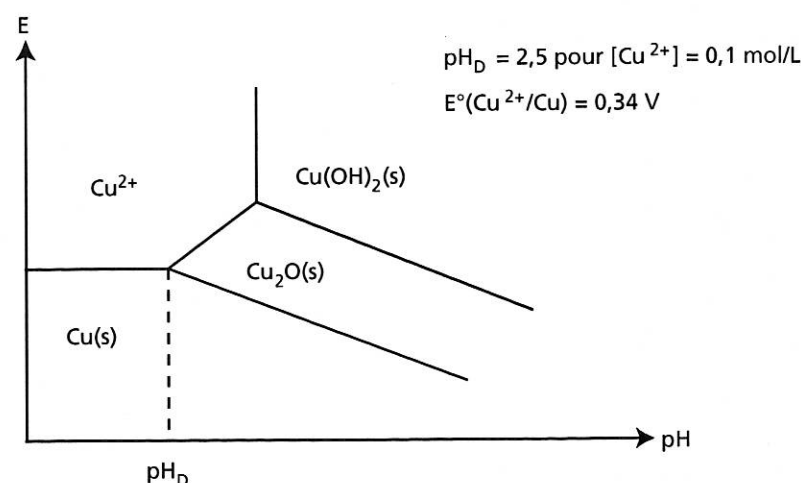
Remarques concernant l'expérience

- Pour effectuer le dosage des ions Cu^{2+} sans précéder de la dismutation, utiliser 10 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + 50 mL d'eau à la place du filtrat et procéder au même protocole en supprimant l'ajout d'éthanoate de sodium.
- L'ajout d'éthanoate de sodium pour réajuster le pH aux alentours de 4 – 5 permet d'effectuer le dosage du diiode par les ions thiosulfate dans de bonnes conditions puisqu'en milieu très acide les ions thiosulfate se dismutent lentement.
- Le thiocyanate d'ammonium permet de libérer le diiode adsorbé sur le précipité d'iodure de cuivre (I), CuI . Son ajout est cependant facultatif.
- Il est important de n'ajouter l'empois d'amidon qu'en fin du dosage par les ions thiosulfate, c'est-à-dire lorsqu'il reste très peu de diiode (ou ions triiodure) en solution, pour éviter la formation irréversible d'un précipité noir. Il vaut mieux cependant ici l'ajouter plutôt trop tôt, car le virage, en absence d'emplois d'amidon, est particulièrement difficile à observer.

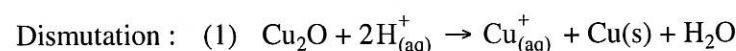
Principe

➤ Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) en milieu acide

D'après le diagramme potentiel-pH du cuivre dont l'allure est donnée ci-après, l'oxyde de cuivre (I) se dismute en milieu acide, c'est-à-dire pour un $\text{pH} < \text{pH}_D$.

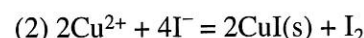


Lorsqu'on fait réagir de l'oxyde de cuivre (I) solide sur l'acide sulfurique, on forme, selon cette dismutation dont l'équation est donnée ci-dessous, des ions cuivre (II) (qui passent en solution aqueuse en lui donnant sa couleur bleue caractéristique) et du cuivre solide (qui reste insoluble).



➤ Dosage des ions Cu^{2+} formés

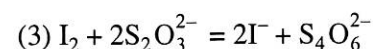
Les ions Cu^{2+} formés réagissent sur l'excès d'ions iodure ajouté selon :



(ou en toute rigueur en présence d'un excès d'ions I^- : $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- = 2\text{CuI(s)} + \text{I}_3^-$).

La réaction est mise en évidence par la précipitation de l'iodure de cuivre (I) et par l'apparition de la couleur brune due au diiode complexé en milieu iodure.

Le diiode formé (ou en toute rigueur d'ion I_3^-) est alors classiquement dosé par le thiosulfate de sodium selon :



➤ Caractérisation du cuivre métallique

Le cuivre métallique formé à l'issue de la dismutation et récupéré sur le filtre a la même couleur rouge que l'oxyde de cuivre (I) initialement utilisé. Ils réagissent par ailleurs de la même façon sur l'acide nitrique concentré. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode de caractérisation qui permette de les distinguer.

Le cuivre (I) est à la fois oxydant dans le couple Cu^+/Cu avec $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 \text{ V}$ et réducteur dans le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ avec $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$. En solution aqueuse,

Cu^+ ne peut donc pas exister puisqu'il se dismute spontanément en Cu^{2+} et en Cu^0 (d'où son absence sur le diagramme potentiel-pH présenté plus haut et la dismutation de Cu_2O précédemment présentée).

En milieu chlorure concentré (HCl ici), l'ion cuivre (I) est cependant stabilisé par formation de différents complexes (CuCl_2^- et CuCl_3^{2-} en particulier). La formation de ces complexes entraîne la diminution du potentiel du couple Cu^+/Cu et l'augmentation du potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ de telle sorte que $E^\circ_{\text{Cu}^+ \text{ complexé}/\text{Cu}} < E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \text{ complexé}}$ et la dismutation n'est plus favorable.

Lorsqu'on ajoute l'acide chlorhydrique concentré à l'oxyde de cuivre (I), ce dernier s'y dissout (sans dismutation) et il y a formation des complexes chlorés du cuivre (I). La solution prend une teinte jaune caractéristique.

Le cuivre métallique, au contraire, ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.

L'absence de couleur jaune lors de l'ajout d'acide chlorhydrique au solide restant à l'issue de la dismutation permet donc de s'assurer de la disparition de l'oxyde de cuivre (I) et de sa transformation en cuivre métallique.

Résultat du dosage

Une expérience a par exemple conduit à un volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence égal à $V_{\text{eq}} = 13,9 \text{ mL}$ pour une masse d'oxyde de cuivre (I) pesée égale à $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,206 \text{ g}$.

D'après les équations (1), (2) et (3) données dans la partie principe, on en déduit :

– équation (1) $\Rightarrow (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = n_{\text{Cu}_2\text{O}}$

– équation (2) $\Rightarrow (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = 2(n_{\text{I}_2})$

– équation (3) $\Rightarrow (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}} = 2(n_{\text{I}_2})$

On en déduit :

$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{eq}} = 0,1 \times 13,9 \cdot 10^{-3}$

$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Ce qui correspond à une masse de Cu_2O dismutée égale à :

$(m_{\text{Cu}_2\text{O}})_{\text{dismutée}} = 1,39 \cdot 10^{-5} \times M_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1,39 \cdot 10^{-5} \times 143 = 0,199 \text{ g}$

au lieu des 0,206 g initialement pesés. Le rendement de la dismutation est donc de :

$\frac{0,199}{0,206} \times 100 = 96,6 \%$