

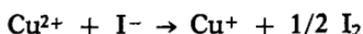
Dosage du cuivre (II) par iodométrie

par Jean-Claude DONADINI,
Lycée Thiers, Marseille.

1. PRINCIPE DU DOSAGE.



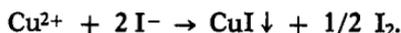
Soit :



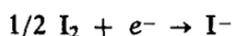
Cette réaction apparemment impossible se fait parce que l'iodure de cuivre (I) est insoluble ($\text{pK}_s = 12$).

Dans ce cas, le potentiel normal apparent du couple Cu(II)/Cu I devient égal à 0,84 V ($0,12 + 0,06 \times 12$).

Il est très facile de démontrer que la moindre goutte d'iodure de potassium, permet d'obtenir le précipité d'iodure cuivreux. La réaction est donc :



On dose l'iode ainsi apparu par du thiosulfate selon :



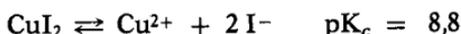
1 mole $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ correspond donc à 1 mole Cu(II).

2. INCONVENIENTS DE LA METHODE.

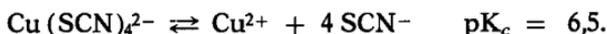
Nous nous attacherons au virage du jaune à l'incolore de l'iode. Même en utilisant de l'empois d'amidon (iode → bleu) et du thiocyanate pour complexer l'iodure cuivreux formé, les élèves arrivent à des résultats différents d'un groupe à l'autre. Cela s'explique par l'adsorption, plus ou moins forte, de l'iode par le précipité et la réaction simultanée possible du thiosulfate avec même précipité selon :



3. DONNEES NUMERIQUES COMPLEMENTAIRES.



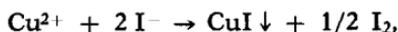
Le complexe thiocyanate est plus stable mais le mode opératoire et la théorie sont plus difficiles à mettre en œuvre car le cuivre II donne également des complexes :



4. MODE OPERATOIRE.

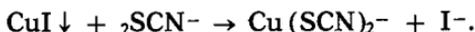
On peut travailler sur des solutions de CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ décimales.

4.1. Dans un bécher, on met $10 \text{ cm}^3 \text{ CuSO}_4 \approx M/10 = N/10 + 20 \text{ cm}^3$ d'eau et 1/2 tube à essai (10 à 15 ml) de KI à 5 %. Il se produit :



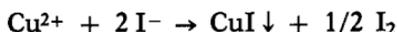
on dose par le thiosulfate N/10. Les résultats ne sont pas reproductibles. On demande les raisons de ce flou de virage à l'élève.

On recommence l'opération en ajoutant quelques cm^3 de thiocyanate d'ammonium à 5 % un peu avant l'équivalence :

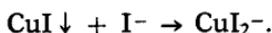


En principe, la précision est meilleure.

4.2. On opère de même mais on remplace KI à 5 % par KI à 20 % (20 ml). On voit d'abord :



puis :



Au total :



Un excès d'iodure de potassium déplace l'équilibre dans le sens de la formation du di-iodocuvre (I) peu stable. La solution est brune limpide. Elle devient incolore à l'équivalence.

Le dosage est parfaitement reproductible. On pourrait penser que la réaction :



va se faire. En pratique, il n'en est rien car elle est lente contrairement à celle du thiosulfate avec l'iode.

Inconvénient majeur : méthode coûteuse.

5. QUELQUES REACTIONS DES COMPLEXES DU CUIVRE (I).

Ces réactions montrent que les complexes iodocuire (I) sont moins stables que les complexes thiosulfatocuire (I) :

- CuSO_4 M/10 + un peu KI 20 % \rightarrow $\text{CuI} \downarrow + 1/2 \text{I}_2$,
on ajoute $\text{S}_2\text{O}_3 \text{Na}_2$ jusqu'à décoloration approximative (blanc violacé $\text{CuI} \downarrow$),
- $\text{CuI} \downarrow + \text{KI}$ 25 % \rightarrow $\text{CuI}_2^- \downarrow$ décoloration : faire 4 parts.

1^{re} part : Ajouter NaOH 10 N, on observe un beau précipité rouge d'oxyde de cuivre I, Cu_2O soluble dans le thiosulfate ou l'ammoniaque (bleuissement à l'air).

2^e part : Ajouter de l'ammoniaque, il n'y a aucun précipité mais le bleuissement caractéristique des complexes amino cuivre (I) s'oxydant en amino cuivre (II) au contact de l'air.

3^e part : Ajouter un excès de thiosulfate, il ne se passe rien apparemment et pourtant la soude ne donne plus de précipité.

4^e part : Faire barboter C_2H_2 ; il ne se passe rien; avec l'addition de soude, il apparaît $\text{C}_2\text{Cu}_2 \downarrow$ rouge plus vif que Cu_2O .

- CuSO_4 M/10 + excès de thiosulfate \rightarrow incolore.

On ajoute NaOH 10 N, il n'y a aucun précipité; si on fait barboter C_2H_2 , l'acétylène, on obtient un beau précipité d'acétylure cuivreux.

On peut conclure que les complexes iodocuire I sont peu stables mais bien utiles.
