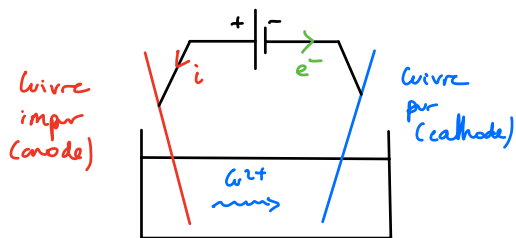


DM9 - Oxydoréduction dont courbes
courant-potentiel
(pour s'entraîner d'ici le DS du 13 janvier)

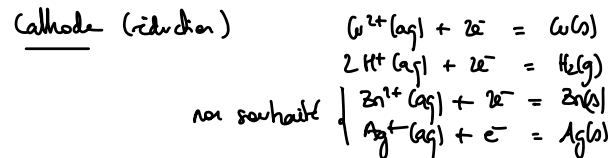
1 - LE CUIVRE : AFFINAGE, CORROSION EN MILIEU AMMONIACAL

1) Affinage du cuivre : électrolyse à anode soluble.

- ① À la cathode, on souhaite former du cuivre solide par $(Cu^{2+} + 2e^- = Cu)$ par réduction de l'ion Cu^{2+} .
Les électrons mis en circulation par le générateur doivent rejoindre cette électrode, d'où le branchement suivant:



- ② Anode (oxydations) :
- $$Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2e^-$$
- $$Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$
- $$Ag(s) = Ag^+(aq) + e^-$$
- $$H_2O(l) = \frac{1}{2} O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \quad (\text{milieu acide})$$



le processus visé à la cathode a pour équation: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- = Cu(s)$
à l'anode $Cu(s) = Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

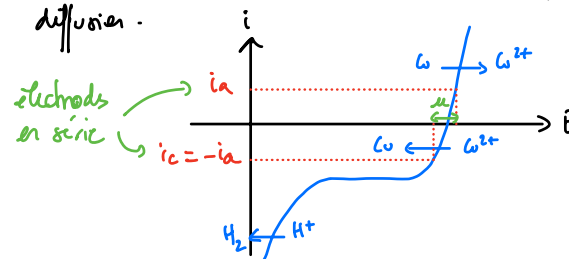
le fait que nous partions à par équation $Cu(s, anode) = Cu(s, cathode)$

- ③ l'anode se progressivement dissout par oxydation des espèces chimiques métalliques qui la constituent en leurs cations hydrosolubles.

- ④ le milieu se acidifie pour éviter la formation d'hydroxyde de cuivre(II). Ainsi, l'intégralité du lion cuivre(II) se en solution.

- ⑤ $Cu^{2+}(aq)$ et $Cu(s)$ sont présents. Le potentiel à courant nul se trouve par la relation de Nernst.
 $E = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{[Cu^{2+}]}{c^\circ}\right)$ avec $\alpha(T) = \frac{RT \ln 10}{F}$.
 $\Rightarrow E \approx E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$

La branche de réduction de l'ion Cu^{2+} présente un plateau de diffusion.



Le système étant rapide, une tension non nulle suffit pour démarrer l'électrolyse. Cependant, une tension supérieure permet x d'augmenter la vitesse des processus x compenser la chute ohmique liée à la résistance électrique du milieu entre les électrodes.

- ⑥ l'oxydation du cuivre à l'anode se associe à la demi- e° .
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

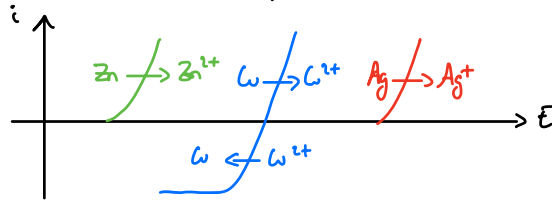
Ainsi, $\eta_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{z} = \frac{I \Delta t}{2F} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{w_{Cu}}{m} \frac{m}{M_{Cu}}$
Teneur de l'anode en cuivre.
en supposant un rendement faradique de 100%.

$$I = \frac{2F\omega_w M}{M_w \Delta t}$$

AN : $I = \frac{2 \times 96,5 \cdot 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0,98 \times 350 \cdot 10^3 \text{ g}}{63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times (30 \times 24 \times 3600) \text{ s}}$

$I \approx 4 \cdot 10^2 \text{ A}$

⑦ En complétant le tracé précédent avec les vagues d'oxydation des autres espèces métalliques, on obtient :

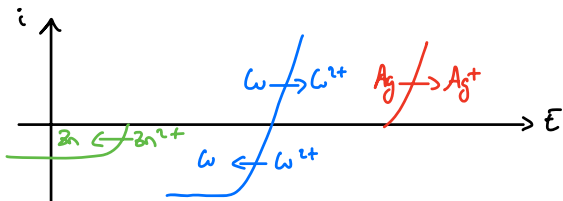


1^{er} constat : une transformation spontanée met en jeu les grains de zinc solide de l'anode et l'ion cuivre(II) présent dans le bain électrolytique.



⇒ le zinc est oxydé : l'ion zinc(II) rejoint le bain électrolytique.

⇒ Travail voir un nouveau diagramme $i-E$.

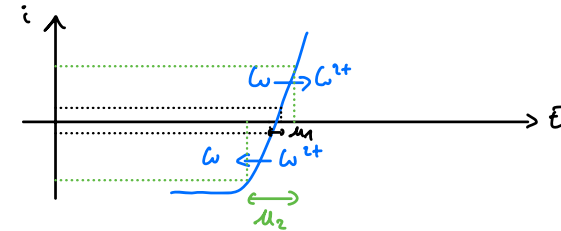


D'autre part, même sans cette transformation spontanée, le fait d'imposer par l'intermédiaire du générateur une tension entre l'anode et la cathode permettant l'oxydation du cuivre entraîne également l'oxydation du zinc solide contenu dans l'anode solide puisque ce métal est + facile à oxyder que le cuivre.

2^{ème} constat

La tension appliquée reste faible pour que l'argent ne soit pas oxydé (⇒ au fur et à mesure de l'oxydation de l'anode, les grains d'argent se déposent au fond de l'électrolyseur) et que l'ion Zn^{2+} ne soit pas réduit (il reste en solution).

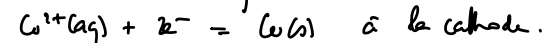
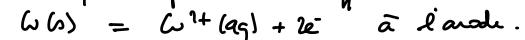
⑧ Les générateurs utilisés fonctionnent à tension constante. Le choix de la tension doit permettre d'éviter les processus non désirés (oxydation de l'argent et réduction de l'ion Zn^{2+}). D'autre part, l'intensité du courant étant proportionnelle à la vitesse des réactions électrochimiques, il est intéressant de maximiser l'intensité tout en limitant la tension imposée :



Ainsi, le choix optimal de la tension consiste à se placer à la limite du palier de diffusion.

Si l'on augmente la tension au-delà de cette valeur limite " E_{lim} ", le courant n'augmente pas sauf lorsque la réduction de l'eau débute (valeur de réduction de l'eau à gauche de celle de réduction de l'ion Cu^{2+}). Dans ce cas, une partie du courant est gaspillée et le dépôt de cuivre sur la cathode risque d'être porous voire au piègeage de dihydrogène dans la matrice solide de cuivre.

⑨ S'il n'y a pas d'impureté dans l'anode, l'électrolyseur est modélisé par 2 processus qui compensent leurs effets :



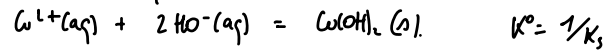
La concentration de l'ion Cu^{2+} reste donc constante dans le bain électrolytique.

En revanche, la présence de zinc entraîne une diminution de la concentration en ion Cu^{2+} dans le bain :

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}).$$

2) Corrosion du cuivre en milieu ammoniacal.

(10) En l'absence d'ammoniac, la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se modélise par la réaction d'équation :



L'hydroxyde se forme si $[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2 \geq K_s(c^{\circ})^3$.

$$p\text{Cu} + 2p\text{OH} \leq pK_s.$$

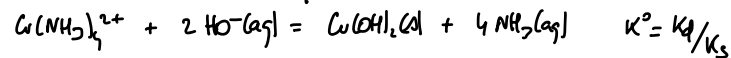
$$p\text{Cu} + 2(pK_e - p\text{H}) \leq pK_s.$$

$$\boxed{p\text{H} \geq pK_e + \frac{1}{2}(p\text{Cu} - pK_s)} = 14 + \frac{1}{2} \times (8 - 20)$$

$$p\text{H} \geq 8$$

En présence d'ammoniac, l'ion Cu^{2+} se trouve principalement sous forme complexée en solution ($\beta \gg 1$ et $[\text{NH}_3] \gg [\text{Cu}^{2+}]$: la formation du complexe se raisonnablement considérée comme quasi-totale).

Dans ce milieu, la précipitation de l'hydroxyde de cuivre se modélise par la réaction d'équation :



L'hydroxyde se forme si $Q_r \leq K^{\circ}$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{HO}^{-}]^2(c^{\circ}) \geq \frac{K_s}{K_d} [\text{NH}_3]^4$$

$$p\text{Cu} + 2p\text{OH} \leq pK_s - pK_d + 4p\text{NH}_3.$$

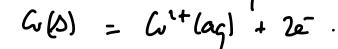
$$p\text{Cu} + 2(pK_e - p\text{H}) \leq pK_s - pK_d + 4p\text{NH}_3$$

$$\boxed{p\text{H} \geq pK_e + \frac{1}{2}(p\text{Cu} - pK_s + pK_d - 4p\text{NH}_3)}$$

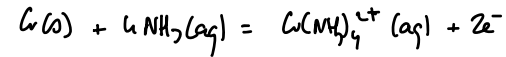
$$\text{AN: } p\text{H} \geq 14 + \frac{1}{2}(+8 - 20 + 12 - 4 \times 1) = 12$$

La complexation rend moins probable une précipitation d'hydroxyde de cuivre.

(11) En milieu sans ammoniac, l'oxydation du cuivre se modélise par la réaction électrochimique.

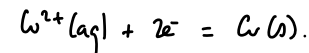


En milieu ammoniacal, cette réaction électrochimique devient :



(12) Le couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}$ correspond au couple $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu ammoniacal.

La présence d'ion Cu^{2+} dans une solution contenant le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ permet d'exprimer le potentiel d'équilibre indifféremment à partir du couple Cu^{2+}/Cu ou du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}$ puisqu'à l'équilibre, il y a unicité du potentiel.



$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^{\circ}}\right)$$

$$\text{or } K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}](c^{\circ})^4}$$

$$\Rightarrow E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{\alpha(T)}{2} \log\left(\frac{K_d [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{c^{\circ}}\right) + 2\alpha(T) p\text{NH}_3.$$

Le potentiel standard apparent correspond à la situation pour laquelle

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c^{\circ}$$

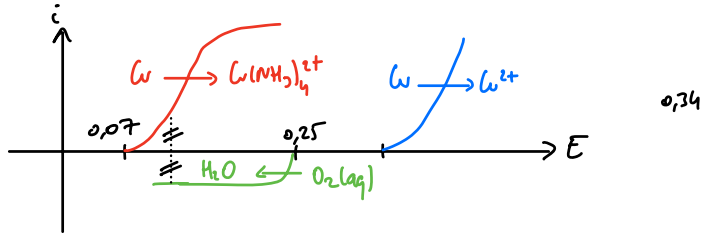
$$\text{et } \text{ici } p\text{NH}_3 = 1.$$

$$\Rightarrow \boxed{E^{\circ'} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \alpha(T) \left(2p\text{NH}_3 - \frac{1}{2} pK_d \right)}$$

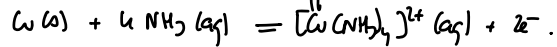
$$E^{\circ'} = 0,34 + 0,06 \times (2 \times 1 - \frac{1}{2} \times 12)$$

$$E^{\circ'} = 0,10 \text{ V}$$

13) A partir des valeurs de potentiels communiqués dans l'énoncé,

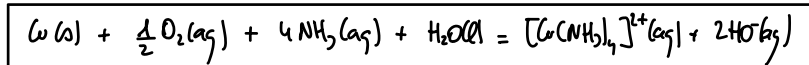
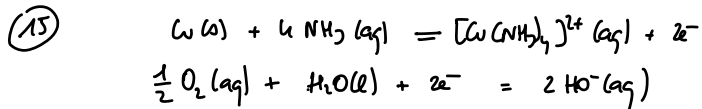


L'oxydation du cuivre en milieu ammoniacal peut être limitée par la diffusion du soluté NH_3 vers la surface de l'électrode, ce qui conduit à un palier de diffusion.



14) Le tracé précédent permet de conclure au caractère spontané de l'oxydation du cuivre en milieu ammoniacal par le dioxygène dissous.

En revanche, en milieu sans ammoniac, ce processus ne paraît pas possible (ou du moins, l'est-il à vitesse très faible).



La vitesse de corrosion du cuivre est limitée par la diffusion du dioxygène dissous (point de fractionnement sur le palier de diffusion).

La concentration en ammoniac NH_3 pourrait limiter la vitesse de cette oxydation dans l'absolu, mais à la concentration évoquée dans l'énoncé, $[\text{NH}_3] \gg [\text{O}_2]$.

Le sujet évoque des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur. D'autre part, les rapports de stoichéométrie sont favorables.

$$I_{\text{diff O}_2} = d_i \times D_{\text{O}_2} \times \frac{j_e^-}{\sqrt{D_{\text{O}_2}}} [\text{O}_2] \quad \text{avec } \frac{j_e^-}{I_{\text{O}_2}} = 2/0,5 = 4$$

$$I_{\text{diff Reducteur}} = d_i \times D_{\text{NH}_3} \times \frac{j_e^-}{\sqrt{D_{\text{NH}_3}}} [\text{NH}_3] \quad \text{avec } \frac{j_e^-}{I_{\text{NH}_3}} = 2/4 = 0,5$$

3) Etude spectrophotométrique de la complexation de l'ion cuivre (II)...

16) Une élévation de pH tend à déplacer le maximum d'absorbance vers des longueurs d'onde inférieures.

Rq cet effet est nommé hypsochrone ($\lambda_{\text{max}} \downarrow \Rightarrow \Delta E \uparrow$ où ΔE représente l'énergie de la transition électronique mise en jeu).

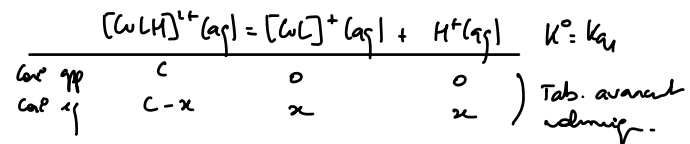
l'effet inverse (déplacement $\lambda_{\text{max}} \uparrow \Rightarrow \Delta E \downarrow$) est connu sous le nom d'effet bathochrome.

Ici la déprotonation du ligand modifie l'intensité de son interaction avec le centre métallique, ce qui modifie les niveaux d'énergie de certains orbitaux moléculaires.

17) À partir des constantes d'acidité fournies :

$[\text{CuLH}]^{2+}$	$[\text{CuL}]^+$	$[\text{CuLH}_{-1}]$	$[\text{CuLH}_{-2}]^-$	$[\text{CuLH}_{-2}]^{2-}$	pH
4,03	5,56	6,91	9,18		

18) $[\text{CuLH}]^{2+}$ est l'acide faible. la RP acido-basique s'écrit :



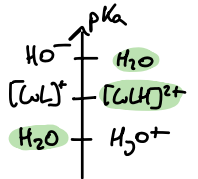
À l'équilibre chimique $\frac{x^2}{(C-x)C^0} = K_{a1} = 10^{-4,03}$.

En posant l'hypothèse d'une transformation peu avancée ($C-x \approx C$) il vient :

$$\frac{x^2}{C \cdot C^0} = K_{a1} \Rightarrow \text{pH} = -\log\left(\frac{x}{C^0}\right) = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}C) \quad \text{avec } \text{p}C = -\log\left(\frac{C}{C^0}\right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(4,03 - \log(5 \cdot 10^{-7})) = 3,2$$

l'hypothèse est invalidée (dissociation non négligeable car $\text{pH} > \text{p}K_{a1} + 1$)

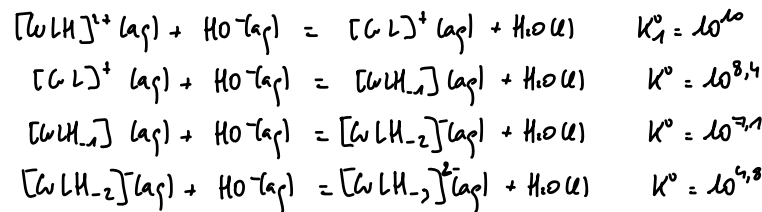


la relation sans approximation donne: $x = 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,2$$

Cette valeur est compatible avec une modélisation de la solution titrée à la question suivante par une solution du tétraacide $[\text{CuLH}]^{4-}$.

(19) Le titrage est modélisé par 4 réactions support simultanées.

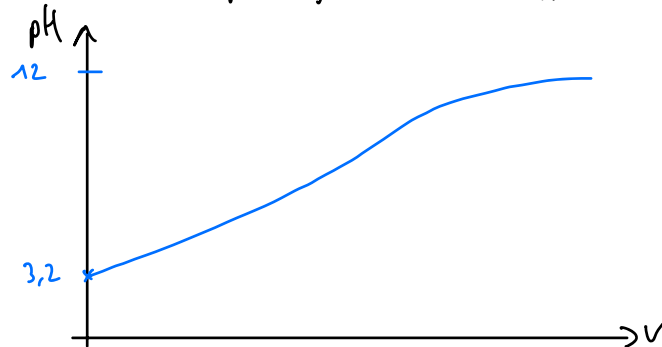


Les quatre réactions sont suffisamment favorables pour être support à 4 titrages.

Avant l'équivalence, le pH évolue progressivement de 3,2 à une valeur de l'ordre de 9,2 (dernier pK_a de la série)

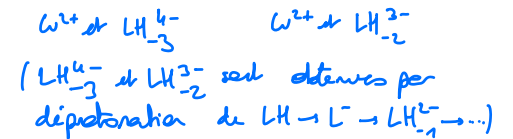
longtemps après l'équivalence, le pH tend vers le pH de la solution carbonée dans la burette:
 $\text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$.

La courbe de suivi pH-métrique ne présente donc pas de saut malgré le caractère quantitatif des réactions support.



4) Interprétation des propriétés électrochimiques des complexes.

(20) $\text{NO}(\text{Cu}) = +\text{II}$ dans les complexes $[\text{CuLH}_3]^{3-}$ et $[\text{CuLH}_2]^{-}$.



Les valeurs d'oxydation enregistrées traduisent l'oxydation du cuivre(II) en cuivre(III).

À $\text{pH} = 9,19$ ou $9,80$, les deux espèces acide-base conjuguées qui sont les complexes $[\text{CuLH}_3]^{3-}$ et $[\text{CuLH}_2]^{-}$ ont des concentrations du même ordre de grandeur puisque $\text{pH} \approx \text{pK}_a$.

$$c_{\text{tot}} = [\text{CuLH}_3]^{3-} + [\text{CuLH}_2]^{-}$$

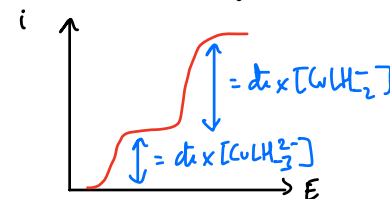
À $\text{pH} = 11,6$, l'espèce $[\text{CuLH}_3]^{3-}$ prédomine largement devant $[\text{CuLH}_2]^{-}$.

$$c_{\text{tot}} \approx [\text{CuLH}_3]^{3-}$$

On ne note alors qu'un seul processus d'oxydation, alors que pour des pH plus proches de pK_a , l'oxydation du cuivre(II) en cuivre(III) est réalisée à partir de 2 espèces.

(21) En considérant encore que les coefficients de diffusion des 2 complexes $[\text{CuLH}_3]^{3-}$ et $[\text{CuLH}_2]^{-}$ sont du même ordre de grandeur, le rapport des intensités limites de diffusion est indicateur du rapport des concentrations de l'acide et la base conjuguée.

La courbe enregistrée à $\text{pH} = 11,6$ confirme la plus grande facilité à oxyder le complexe $[\text{CuLH}_3]^{3-}$.



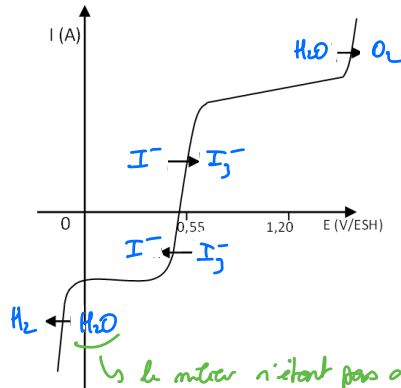
Ainsi $\text{pH} = \text{pK}_a$ quand les 2 intensités limites sont égales soit $\text{pH} = 9,16$ en accord avec les données.

2 - DOSAGE DU CUIVRE DANS LA BOUVILLE BORDELAISE

A) Quelques généralités sur le couple courant - potentiel

① Pontage à 3 électrodes : voir cours.

②



↳ le milieu n'étant pas acide, il est préférable d'indiquer l'eau comme espèce réduite ici au lieu de H^+ .

③ Pour une réaction électrochimique du type $\nu_{ox} Ox + \nu_{red} e^- = \nu_{red} Red$, avec Ox et Red dans des solités, le courant limite d'oxydation de Red s'écrit :

$$I_{lim\ oxydat} = \left| \frac{\nu_{red}}{\nu_{ox}} \right| F S D_{red} [Red]$$

le courant limite de réduction de Ox s'écrit :

$$I_{lim\ réduction} = - \left| \frac{\nu_{red}}{\nu_{ox}} \right| F S D_{ox} [Ox]$$

On en déduit ici, la demi-équation électrochimique étant $I_2^-(aq) + 2e^- = 3I^-(aq)$

$$I_{lim\ oxydat} = \frac{2}{3} F S D_{I^-} [I^-]$$

$$I_{lim\ réduction} = -\frac{2}{1} F S D_{I_2^-} [I_2^-]$$

④ À courant nul, dans une solution contenant I_2^- et I^- , une électrode de platine prend le potentiel :

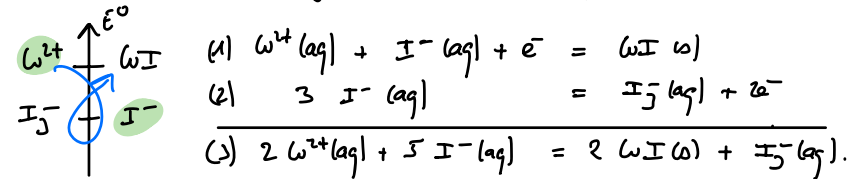
$$E = E^\circ_{I_2^-/I^-} + \frac{\alpha(\tau)}{2} \log \left(\frac{[I_2^-](c^\circ)^2}{[I^-]^3} \right) \quad \text{avec } \alpha(\tau) = \frac{RT \ln 10}{F}$$

$$= 0,54 + 0,03 \times \log \left(\frac{0,10}{(0,60)^3} \right)$$

$$E = 0,53 \text{ V}$$

B) Titrage du cuivre (II) par iodométrie avec repérage colorimétrique de l'équivalence

⑤ Echelle de potentiel standard pour aider à prévoir la transformation en l'absence de diagramme E-pH (ou plutôt E-pI de ce cas).



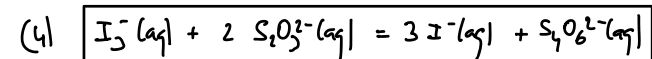
Il s'agit d'une transformation d'oxydoréduction.

$$(3) = 2 \times (1) + (2) \quad \text{loi de Hess} \rightarrow \Delta_r G^\circ = 2 \Delta_{12} G^\circ_1 + \Delta_{12} G^\circ_2$$

$$-RT \ln K^\circ = -2F E^\circ_{W^{2+}/WI} + 2F E^\circ_{I_2^-/I^-}$$

$$\log K^\circ = \frac{2F}{RT \ln 10} (E^\circ_{W^{2+}/WI} - E^\circ_{I_2^-/I^-}) \Rightarrow \frac{K^\circ}{\text{quantité}}$$

⑥ L'ion thio-sulfate est le réactif titrant dédié du diode (ou plus particulièrement de l'ion triiodure).



Il semble utile de retrouver la formule de l'ion thio-sulfate $S_2O_3^{2-}$ et celle de son oxydant conjugué, l'ion tétra-thionate $S_4O_6^{2-}$.

⑦ Avant l'équivalence, la présence d'ion iodure se voit facilement grâce à l'empas d'amine → coloration bleu noir. Après l'équivalence, le milieu devient incolore.

③ À l'équivalence, $\frac{n_{I_2^-} \text{ titre}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ vscé}}}{2}$

or $n_{I_2^-} \text{ titre} = n_{I_2^-} \text{ formé par } (3) = \frac{n_{Cu^{2+} \text{ transformé}}}{2}$

$\Rightarrow n_{Cu^{2+}} \text{ dans } V_3 = n_{S_2O_3^{2-} \text{ vscé}} \cdot 0 \rightarrow V_{eq}$

$\Rightarrow [Cu^{2+}]_{S_0} V_3 = [S_2O_3^{2-}] V_{eq}$

$$[Cu^{2+}]_{S_0} = \frac{C_3 V_{eq}}{V_3} = 4,96 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

C) Titrage du cuivre (II) par iodométrie : suivi potentiométrique

⑨ Un tableau d'avancement général associé à la réaction (4) rapport du titrage indique les espèces présentes à différents stades du titrage.

$$I_2^- (aq) + 2 S_2O_3^{2-} (aq) = S_4O_6^{2-} (aq) + 3 I^- (aq)$$

Intro	n_1	$C_3 V$	0	n_2
$V=0$	n_1	0	0	n_2
$V < V_e$	$n_1 - \frac{1}{2} C_3 V$	ε	$\frac{1}{2} C_3 V$	$n_2 + \frac{3}{2} C_3 V$
$V = V_e$	ε	2ε	$\frac{1}{2} C_3 V_e$	$n_2 + \frac{3}{2} C_3 V_e$
$V > V_e$	ε	$C_3 (V - V_e)$	$\frac{1}{2} C_3 V_e$	$n_2 + \frac{3}{2} C_3 V_e$

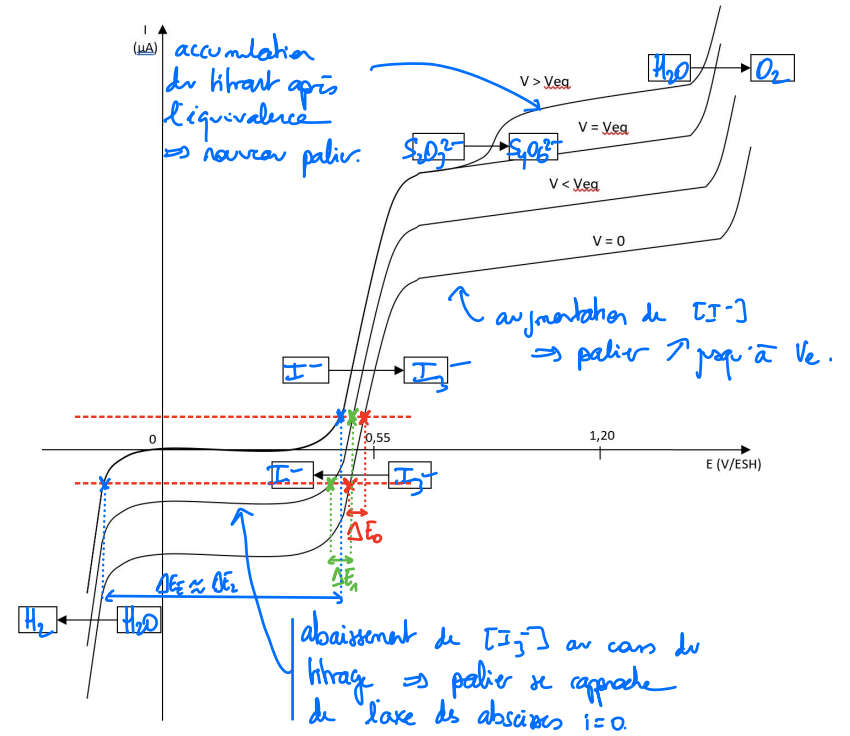
Courbes annotées à la page suivante

⑩ Pour $V < V_{eq}$, le potentiel à courant nul est unique.

Pour $V \geq V_{eq}$, le potentiel à courant nul n'est plus unique ce qui justifie la non-stabilisation du signal.

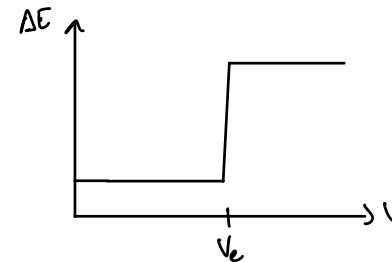
⑪ Electrodes en série : $i_a = |i_c|$

⑫ Appliquer un courant entre ces électrodes revient à réaliser une électrolyse qui va modifier la composition dans le bécher. Plus le courant est faible, plus la modification de composition est marginale, ce qui est important pour ne pas modifier la valeur du volume à l'équivalence.

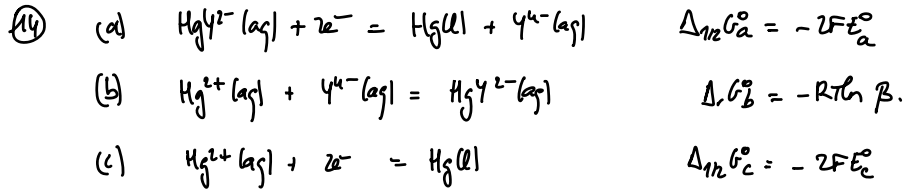


⑬ Voir constructions ci-dessus. $\Delta E_0 \sim \Delta E_1$ $\Delta E_2 \gg \Delta E_1$

L'équivalence se détecte par un saut de ΔE .



D) Titrage de l'ion cuivre(II) par complexométrie.



(a) = -(b) + (c) $\xrightarrow{\text{loi de Hess}} \Delta_{1/2}G_a^\circ = -\Delta_r G_b^\circ + \Delta_{1/2}G_c^\circ$

$$E_a^\circ = E_c^\circ - \frac{RT \ln 10}{2F} \log \beta$$

AN: $E^\circ = 0,36 - 0,03 \times 21,8$

$\Rightarrow E^\circ(HgY^{2-}/Hg) = 0,21 V$

La complexation de l'oxydant du couple a abaissé le pouvoir oxydant.

(15) Relat° de Nernst:
$$E = E_{HgY^{2-}/Hg}^\circ + \frac{\alpha(n)}{2} \log \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

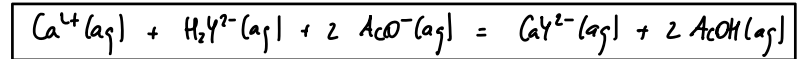
(16) Le potentiel pris par une telle électrode ne dépend que de la concentration en ion EDTA Y^{4-} si $T = \text{cte}$ ($E^\circ = \text{cte}$) et $[HgY^{2-}] = \text{cte}$.

Ceci peut être réalisé en introduisant Hg^{2+} en large défaut devant Y^{4-} de manière que l'intégralité de cet ion soit complexé ($\beta(HgY^{2-}) \gg 1$).
 Dès lors, $[HgY^{2-}] \approx [Hg^{2+}]$ apporté.

(17) L'ion calcium voit sa quantité de matière rester constante jusqu'à $V_{eq} = V_{0ml}$, alors que celle de l'ion cuivre(II) diminue à partir de $V = 0ml$ et s'annule en $V = V_{eq}$.

$\Rightarrow Cu^{2+}$ titré en premier.

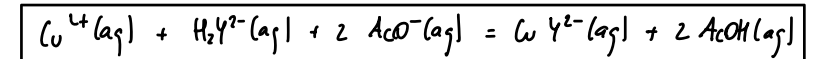
(18) Le titrage complexométrique de l'ion calcium consiste à former CaY^{2-} à partir de l'ion calcium et de l'EDTA apportés sous forme H_2Y^{2-} .
 Le milieu étant tamponné, l'ion hydrogène H^+ formé lors de la complexation est consommé par l'ion acétate, base du couple $AcOH(aq) / AcO^-(aq)$.



$$K_1 = \frac{\beta K_{a3} K_{a4}}{K_a^2} = 10^{10,7 - 6,2 - 10,7 + 2 \times 4,8} \Rightarrow K_1 = 10^{3,4}$$

cf courbe de la qté de mat. de Ca^{2+} lors du titrage (non affine)
 vraisemblablement trop peu favorable pour servir de support au titrage de l'ion Ca^{2+}

(19) Par analogie,



$$K_1 = \frac{\beta' K_{a3} K_{a4}}{K_a^2} = 10^{10,8 - 6,2 - 10,7 + 2 \times 4,8} \Rightarrow K_2 = 10^{4,5}$$

Le titrage de l'ion cuivre(II) par l'EDTA en tampon acétate est possible. Cet ion est titré séparément de l'ion calcium.

(20) À l'équivalence, l'ion Cu^{2+} et l'EDTA H_2Y^{2-} sont apportés en proportions stœchiométriques, d'où le tableau d'avancement:

$$Cu^{2+}(aq) + H_2Y^{2-}(aq) + 2 AcO^-(aq) = CuY^{2-}(aq) + 2 AcOH(aq)$$

Qté app	$C V_1$	$C V_1$	excès	0	excès
Qté finc	E	E	excès	$C V_0$	excès

le mélange reste stœchiométrique

transformation quasi-totale

Dans la solution tamponnée à $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,8$, $[\text{AcO}^-] = [\text{AcOH}]$
 la concentration de ces 2 espèces est suffisamment importante
 dès la fabrication du tampon pour les considérer constants.

À l'équilibre,
$$K_2 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{AcOH}]^2 c^0}{[\text{Ca}^{4+}] [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] [\text{AcO}^-]^2}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{cV_4}{V_{\text{tot}}} \Rightarrow K_2 = \frac{cV_4 \times c^0 V_{\text{tot}}}{\epsilon^2}$$

avec $V_{\text{tot}} = V_{\text{init}} + V_{\text{eq}}$

or à l'équivalence, $cV_4 = c_4 V_{\text{eq}} \Rightarrow V_{\text{eq}} = V_4$ car $c = c_4$.

$$\epsilon = \sqrt{\frac{c c^0 V_4 \times V_{\text{tot}}}{K_2}} = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3} \times 120 \cdot 10^{-3}}{10^{-11,5}} \right)^{1/2}$$

$$\epsilon = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.}$$

En comparaison avec la quantité de matière apportée $cV_4 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$,
 on peut affirmer qu'il n'en a été transformé à
 plus de 99,99%. \Rightarrow le titrage est bien quantitatif.

② Par lecture graphique (saut de potentiel), $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$

D'après la relation précédente,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{so}} V_4 = [\text{EDTA}] V_{\text{eq}}$$

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{so}} = \frac{c_4 V_{\text{eq}}}{V_4} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

valeur du même ordre de grandeur que la concentration
 déterminée par ionométrie.