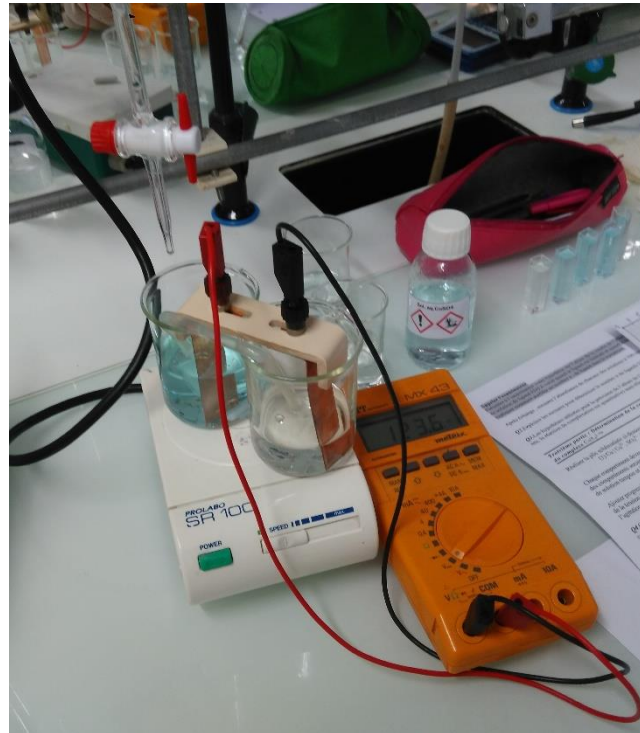


Q9

① Réalisation de la pile : pas de difficulté particulière

NE PAS OUBLIER le PONT SALIN



A noter : on utilise bien la solution de sulfate de cuivre de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Dans chaque compartiment : $[Cu^{2+}]_{initiale} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} * 10}{10 + 5 + 35} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

La pile réalisée est un exemple de pile de concentration : chaque compartiment est caractérisé par le même couple redox Cu^{2+} / Cu , le potentiel d'une électrode

s'exprimant (à 25°C) selon $E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{C^\circ} \right)$

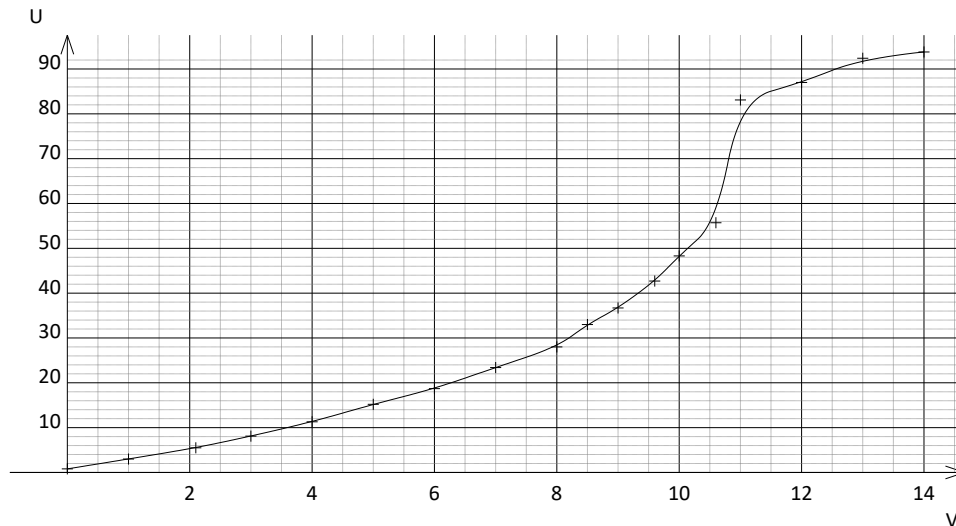
② Mesures

☞ a noter : instabilité des mesures .

Le relevé d'une valeur se fait en l'absence d'agitation .

L'électrode du compartiment de droite est reliée à la borne COM du multimètre

Résultats expérimentaux :



Sources d'erreur pouvant intervenir lors de ces mesures et essayer de les quantifier.

Pour le volume de solution d'EDTA versé :

Erreur de lecture sur la burette + tolérance de la burette

Pour la tension à vide : tolérance du multimètre

③ Exploitation des mesures

La tension à vide effectivement mesurée dépend de la manière dont ont été réalisés les branchements sur le multimètre. Si l'électrode reliée à la borne COM est l'électrode de droite (ajout progressif d'EDTA), elle s'exprime selon

$$U = E_{\text{gauche}} - E_{\text{droite}} \quad \text{soit} \quad U = 0,03 \log \left(\frac{[Cu^{2+}]_{\text{gauche}}}{[Cu^{2+}]_{\text{droite}}} \right)$$

Lors de l'ajout de la solution d'EDTA, la formation du complexe a pour effet de diminuer la concentration en Cu^{2+} dans le compartiment de droite.

La concentration dans le compartiment de gauche n'évolue pas

$$[Cu^{2+}]_{\text{gauche}} = C_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$

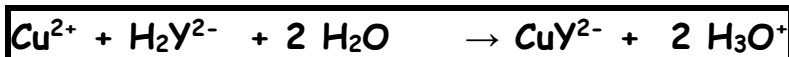
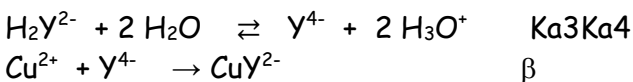
Ainsi, lors de l'ajout d'EDTA, la tension à vide doit augmenter et doit présenter une variation importante lorsque la totalité des ions cuivriques est consommée.

Expression de U en fonction du volume V de solution d'EDTA versé

Nécessité de connaître la composition de la solution

Nécessité de connaître la réaction support du dosage

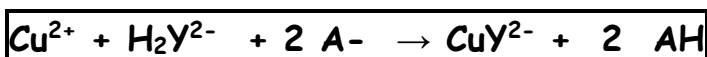
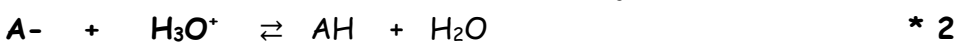
En se référant aux valeurs de pKa, il apparaît qu'à pH = 4,7 imposé par la solution tampon, l'espèce majoritaire de l'EDTA est H_2Y^{2-} : on écrit l'équation bilan de la réaction de dosage avec cette espèce :



Réaction support du dosage

Attention : Il ne faudrait pas penser que la concentration en H_3O^+ va augmenter : ne pas oublier que le milieu est tamponné. Si on note AH/A^- le couple acide base contenu dans la solution tampon, les ions H_3O^+ sont consommés par A^- mais A^- (et AH) est en très grande quantité par rapport à toutes les autres espèces : ces quantités ne varient pratiquement pas et pH = 4,7

La réaction support du dosage s'écrit alors plus correctement :



$$K^\circ = K_{a3}K_{a4} \beta / K_{a_{\text{tampon}}}^2$$

On désigne par V_e le volume équivalent défini par

$$n(\text{EDTA})_{0,ve} = n(\text{Cu}^{2+})_0 \text{ soit } C_{\text{EDTA}}V_e = 10 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ on attend } V_e \approx 10 \text{ mL}$$

La réaction support du dosage étant quantitative, on peut alors dresser le bilan de matière suivant qui donne la composition de la solution contenue dans le bécher après avoir versé un volume V et que la réaction de dosage se soit produite.

On pose $n_0 = n(\text{Cu}^{2+})_0 = 1 \text{ mmole}$

	$V < V_e$	$V = V_e$	$V > V_e$
Réactif limitant	H_2Y^{2-}	H_2Y^{2-} et Cu^{2+}	Cu^{2+}
Cu^{2+}	$n_0 - C_{\text{EDTA}}V$	-	-
CuY^{2-}	$C_{\text{EDTA}}V$	n_0	n_0
H_2Y^{2-}	-	-	$C_{\text{EDTA}}(V - V_e)$

Pour déterminer $[\text{Cu}^{2+}]$, il faut s'interroger sur la possible évolution de la solution décrite dans le tableau. (En principe, lors des dosages classiques, il n'y a pas d'évolution)

Ainsi

Pour $V < V_e$; le mélange $\text{Cu}^{2+} / \text{CuY}^{2-}$ donne lieu à la seule réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{CuY}^{2-} = \text{Cu}^{2+} + \text{CuY}^{2-}$

.....cette réaction n'apporte aucune modification : $[\text{Cu}^{2+}] = (n_0 - C_{\text{EDTA}}V) / V_{\text{tot}}$

Pour $V > V_e$; le mélange CuY^{2-} et excès de EDTA conduit à la réaction principale qui s'identifie à la réaction inverse de celle du dosage. Elle est peu avancée, donc $[\text{CuY}^{2-}] \approx n_0 / V_{\text{tot}}$ et $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = C_{\text{EDTA}}(V - V_e) / V_{\text{tot}}$.

Par ailleurs on a $K^\circ = \frac{[\text{CuY}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$ et $K^\circ = \beta K_{a3}K_{a4}$

On en déduit
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{CuY}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K^\circ[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = \frac{n_0 \cdot 10^{-9,4}}{C_{\text{EDTA}}(V - V_e)K^\circ}$$

Si on se place à $V = 2V_e$: $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{10^{-9,4}}{K^\circ} = \frac{10^{-9,4}}{\beta 10^{16,5}}$:
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{10^7}{\beta}$$

On peut ainsi remonter à β

Exemple de calcul : U mesurée pour $V = 20 \text{ mL}$, $U = 102 \text{ mV}$

$$0,06 \log([\text{Cu}^{2+}]_0 / [\text{Cu}^{2+}]) = 0,102$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_0 / 10^{1,7} = 2 \cdot 10^{-3} / 10^{1,7} = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\beta = 10^7 / 4,0 \cdot 10^{-5} = 2,5 \cdot 10^{11}$$

Validation des hypothèses

La valeur du V_e expérimental est conforme au calcul : $V_e = 10 \text{ mL}$, ce qui confirme les hypothèses
Si la réaction n'était totale , on n'aurait pas de saut de potentiel .

Intérêt de la solution tampon

• Pour éviter la précipitation de l'oxyde de cuivre .

• Calcul de la constante d'équilibre de la réaction support du dosage

Sans tenir compte du tampon

$$K^\circ = K_{a3}K_{a4} \beta = 2,5 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-16,5} = 2,5 \cdot 10^{-5,5} = 7,9 \cdot 10^{-6} \dots\dots$$

En tenant compte du tampon

$$K^\circ = K_{a3}K_{a4} \beta / K_{\text{atampon}}^2 = 7,9 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{2 \cdot 4,7} = 7,9 \cdot 10^{3,4}$$