

Session : 1

EXAMEN TERMINAL ECRIT

Chimie analytique  
Méthodes chimiques de dosage

Durée : 2h00 – (calculatrice autorisée)

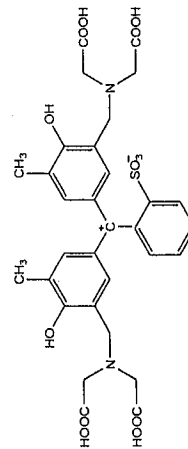
**A) Dosage complexométrique à l'EDTA**

Soit le dosage de 20,00 mL d'une solution de  $Zn^{2+}$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , tamponnée à  $pH=5,5^*$ , par une solution du sel disodique de l'EDTA (symbolisé par  $Na_2H_2Y$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Ecrire la formule développée de l'EDTA.
- 2) Définir la constante de stabilité conditionnelle du complexe  $ZnY^{2-}$  et déduire sa valeur du tableau de données ci-joint.
- 3) Ecrire la réaction de titrage.
- 4) a. Déterminer le volume  $v_e$  de  $H_2Y^{2-}$  versé à l'équivalence.  
b. Calculer  $pZn$  pour  $v = 0$  et  $v = v_e$ .
- 5) a. Etablir l'expression de  $pZn = -\log [Zn^{2+}]$  en fonction de  $v$  (volume versé d'EDTA) pour  $0 < v < v_e$  et  $v > v_e$ .  
b. Connaissant  $v_e$ , compléter le tableau ci-après :

$v$	0	0,25 $v_e$	0,5 $v_e$	0,75 $v_e$	0,9 $v_e$	0,95 $v_e$	0,97 $v_e$	0,99 $v_e$	$v_e$	1,01 $v_e$	1,03 $v_e$	1,1 $v_e$	1,25 $v_e$	1,5 $v_e$	1,75 $v_e$	2 $v_e$	2,5 $v_e$
$pZn$																	

- b. Partant des valeurs du tableau, tracer la courbe  $pZn = f(v)$ .
- 6) On envisage pour ce dosage l'emploi de l'orangé de xylénol comme indicateur coloré :



\* On considère que le pH ne subit pas de variation au cours du dosage.

Cet indicateur possède six acidités, chaque forme acide étant associée à une couleur et une constante d'acidité ( $pK_a$ ) spécifiques :

Forme acido-basique	H <sub>6</sub> I	H <sub>5</sub> I	H <sub>4</sub> I	H <sub>3</sub> I	H <sub>2</sub> I	H <sub>1</sub> I
Couleur		jaune		jaune	rouge	rouge
$pK_a$		2,6	3,2	6,4	10,4	12,3

Couleur du complexe  $Zn(II)$ /orangé de xylénol : pourpre

- a. Expliquer la variation de couleur à l'équivalence.
- b. Dans quel intervalle de  $pZn$ , le virage est-il observé, connaissant la constante de stabilité (ou de formation) du complexe  $Zn(II)$ /orangé de xylénol dans les conditions du dosage :  $\log K_{ZnI} = 6,1$  ?
- c. Déterminer par le calcul l'erreur de titrage. Que peut-on en conclure ?

**B)** Dans un litre d'eau pure, on introduit  $10^{-2}$  mole de  $ZnS$  et on ajoute un acide fort.

- a. Expliquer qualitativement l'influence de l'addition de l'acide fort sur la solubilité de  $ZnS$ .
- b. Pour quelle valeur du  $pH$ , la dissolution de  $ZnS$  sera-t-elle complète ?

Données numériques : à  $25^\circ C$ ,

Couple  $H_2S / HS^-$   $K_{a1} = 10^{-7}$

Couple  $HS^- / S^{2-}$   $K_{a2} = 10^{-12,5}$

Produit de solubilité de  $ZnS$   $K_s = 10^{-22}$

**C)** Dans un litre d'une solution tamponnée à  $pH = 0$  et contenant un mélange de  $Fe^{2+}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , de  $Fe^{3+}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on introduit sans variation notable de volume  $0,01 \text{ mol}$  de dichromate de potassium.

- Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données numériques :

Potentiels standard	$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$E_1^0 = +0,77 \text{ V}$
	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$E_2^0 = +1,50 \text{ V}$

Tableau V.1. Valeurs calculées de  $\alpha_4$  pour l'EDTA

pH	$\alpha_4$	$-\log \alpha_4$	pH	$\alpha_4$	$-\log \alpha_4$
1.0	$7.4 \times 10^{-18}$	17.13	7.0	$4.8 \times 10^{-4}$	3.33
2.0	$3.7 \times 10^{-14}$	13.44	7.5	$1.7 \times 10^{-3}$	2.78
2.5	$1.3 \times 10^{-12}$	11.83	8.0	$5.4 \times 10^{-3}$	2.27
3.0	$2.5 \times 10^{-11}$	10.60	8.5	$1.7 \times 10^{-2}$	1.77
3.5	$3.3 \times 10^{-10}$	9.48	9.0	$5.2 \times 10^{-2}$	1.28
4.0	$3.6 \times 10^{-9}$	8.44	9.5	0.148	0.83
4.5	$3.7 \times 10^{-8}$	7.44	10.0	0.355	0.46
5.0	$3.5 \times 10^{-7}$	6.45	10.5	0.633	0.20
5.5	$3.1 \times 10^{-6}$	5.51	11.0	0.847	0.07
6.0	$2.2 \times 10^{-5}$	4.66	11.5	0.943	0.03
6.5	$1.2 \times 10^{-4}$	3.92	12.0	0.980	0.01

Tableau V.2. Formation constants of M-EDTA chelates

Metal Ion	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$	$\alpha_4 = Y^4/C_Y$	pH of feasibility
Co <sup>3+</sup>	$1.00 \times 10^{36}$	36.00	$1.00 \times 10^{-28}$	<1
V <sup>3+</sup>	$7.90 \times 10^{25}$	25.90	$1.27 \times 10^{-18}$	<1
Fe <sup>3+</sup>	$1.26 \times 10^{25}$	25.10	$7.93 \times 10^{-18}$	<1
Th <sup>4+</sup>	$1.60 \times 10^{23}$	23.20	$6.25 \times 10^{-16}$	<1
Cr <sup>3+</sup>	$1.00 \times 10^{23}$	23.00	$1.00 \times 10^{-15}$	<2
Bi <sup>3+</sup>	$6.31 \times 10^{22}$	22.80	$1.58 \times 10^{-15}$	<2
Sn <sup>2+</sup>	$1.26 \times 10^{22}$	22.10	$7.94 \times 10^{-15}$	<2
Hg <sup>2+</sup>	$6.30 \times 10^{21}$	21.80	$1.59 \times 10^{-14}$	<2
Cu <sup>2+</sup>	$6.30 \times 10^{18}$	18.80	$1.59 \times 10^{-11}$	<3
Ni <sup>2+</sup>	$3.98 \times 10^{18}$	18.62	$2.51 \times 10^{-11}$	3
Pb <sup>2+</sup>	$1.09 \times 10^{18}$	18.04	$9.17 \times 10^{-11}$	3-3.5
Zn <sup>2+</sup>	$3.16 \times 10^{16}$	16.50	$3.16 \times 10^{-9}$	3.5-4.0
Cd <sup>2+</sup>	$2.88 \times 10^{16}$	16.46	$3.47 \times 10^{-9}$	4.0-4.5
Co <sup>2+</sup>	$2.04 \times 10^{16}$	16.31	$4.90 \times 10^{-9}$	4.0-4.5
Al <sup>3+</sup>	$1.35 \times 10^{16}$	16.13	$7.40 \times 10^{-9}$	4.0-4.5
Fe <sup>2+</sup>	$2.14 \times 10^{14}$	14.33	$4.70 \times 10^{-7}$	5.0-5.5
Mn <sup>2+</sup>	$6.16 \times 10^{13}$	13.79	$1.62 \times 10^{-6}$	5.0-5.5
Ca <sup>2+</sup>	$5.01 \times 10^{10}$	10.70	$2.00 \times 10^{-3}$	7.5-8.0
Mg <sup>2+</sup>	$4.90 \times 10^8$	8.69	0.20	9.5-10
Sr <sup>2+</sup>	$4.27 \times 10^8$	8.63	0.23	9.5-10
Ba <sup>2+</sup>	$5.75 \times 10^7$	7.76	-	>10
Ag <sup>+</sup>	$2.00 \times 10^7$	7.30	-	>10
Li <sup>+</sup>	$6.31 \times 10^2$	2.80	-	>10