

Session : 1

EPREUVE :
Chimie analytique
Méthodes chimiques de dosage

Durée : 02 h 00 – (calculatrice autorisée)

A) 10 mL d'une solution d'un diacide H_2A sont dosés par une solution de soude à $0,1 \text{ molL}^{-1}$ donnant le graphe de titrage présenté en annexe.

Soit v le volume de soude ajouté à tout instant du dosage.

1) Extraire du graphe les volumes v_{e1} et v_{e2} versés à la 1^{ère} et à la 2^{ème} équivalence, ainsi que les valeurs du pK_a pour les deux acidités de H_2A .

Déduire la concentration molaire volumique de la solution initiale de H_2A .

2) Préciser les deux réactions de titrage.

Les deux acidités sont-elles dosées séparément ? Justifier votre réponse sur une base numérique.

3) Etablir les valeurs de pH pour v nul, et égal à v_{e1} et v_{e2} .

4) Poser les équations $pH = f(v)$ pour les intervalles : $0 < v < v_{e1}$; $v_{e1} < v < v_{e2}$; $v > v_{e2}$.

5) Pour chaque espèce acido-basique dérivant de H_2A (y compris celui-ci), donner l'équation définissant le coefficient de distribution α_i . Etablir pour chacune l'expression de α_i en fonction de $h = 10^{pH}$.

6) Compléter le tableau suivant (résultat précisé avec 2 chiffres après la virgule pour le pH) :

v (mL)	0	1	5	9	10	11	15	19	20	21	25
pH recalculé											

7) Choisir dans la liste jointe l'indicateur coloré le plus adapté à la détermination de la 1^{ère} équivalence et trouver par le calcul l'erreur de titrage inhérente à son emploi.

Question subsidiaire. Compléter le tableau suivant (résultat précisé avec 2 chiffres significatifs pour α_i) :

v (mL)	0	1	5	9	10	11	15	19	20	21	25
α_0											
α_1											
α_2											

Superposer au graphe de titrage les courbes de variation de α_0 , α_1 , et α_2 en fonction de v . Décrire et commenter l'allure générale de ces courbes.

B) On mélange 30 mL d'une solution $0,1 \text{ molL}^{-1}$ en Mn^{2+} et Fe^{2+} , et 20 mL d'une solution $0,1 \text{ molL}^{-1}$ en dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

1) Indiquer les réactions quantitative(s) et de contrôle régissant l'évolution du système.

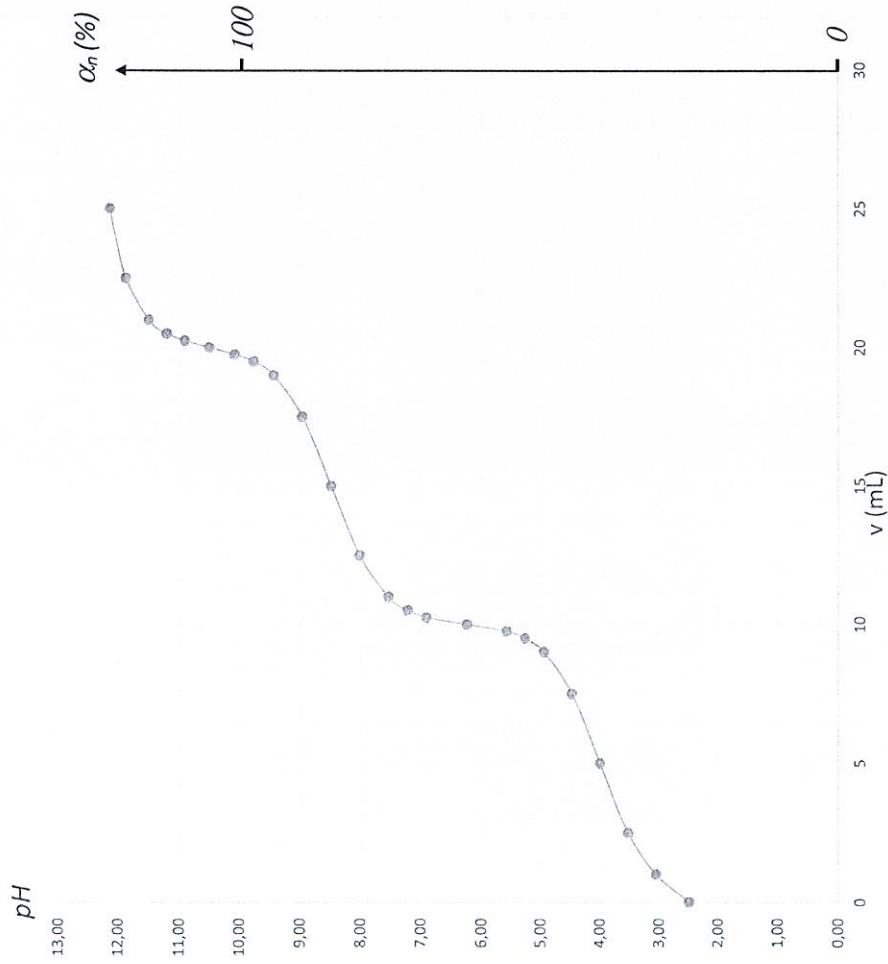
2) Considérant que le pH est maintenu constant et égal à 0, déterminer la composition à l'équilibre de la solution issue du mélange.

DONNÉES

Potentiels standard :

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33 V
$MnO_2(s)/Mn^{2+}$	1,23 V
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77 V

Courbe de titrage de H_2A par la soude $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



Indicateurs colorés usuels

Nom usuel (A) acide, (B) base	Intervalle de pH du virage	Virage coloré acide \rightarrow base alcaline
Rouge d'ortho-crésol (B) (intervalle acide)	0,2-1,8	rouge-jaune
Bleu de thymol (B) (intervalle acide)	1,2-2,8	rouge-jaune
Dinitro 2,4-phénol (A)	2,4-4,0	incoloré-jaune
Jaune de méthyle (B)	2,9-4,0	rouge-jaune
Méthyl-orange ou hélianthine (B)	3,2-4,5	rouge-orange
Bleu de bromophénol (A)	3,0-4,5	jaune-bleu violet
Vert de bromocrésol (A)	4,0-5,6	jaune-bleu
Rouge de méthyle (A)	4,4-6,2	rouge-jaune
Violet de bromocrésol (A)	5,2-6,8	jaune-violet
Rouge de chlorophénol (A)	5,4-6,8	jaune-rouge
Bleu de bromothymol (A)	6,2-7,6	jaune-bleu
Rouge de phénol (A)	6,4-8,0	jaune-rouge
Rouge neutre (B)	6,8-8,0	rouge-jaune
Rouge de crésol (A) (intervalle basique)	7,2-8,8	jaune-rouge
α naphtholphtaléine (A)	7,3-8,7	rose-vert
Bleu de thymol (A) (intervalle basique)	8,0-9,6	jaune-bleu
Phénolphtaléine (A)	8,0-10,0	incoloré-rouge violet
Thymolphtaléine (A)	9,4-10,6	incoloré-bleu
Jaune d'alizarine (A)	10,0-12,0	jaune-rouge brun
Bleu de Nil	10,1-11,1	bleu-rouge
Bleu Poirier	11,0-13,0	bleu-violet rose