

Session : 1

EXAMEN TERMINAL ECRIT

Chimie analytique
Méthodes chimiques de dosage

Durée : 2h00 – (calculatrice autorisée)

A) Titrage complexométrique

Pour étalonner une solution du sel disodique de l'EDTA, on utilise le titrage d'une solution étalon d'un cation métallique, Cd²⁺ par exemple.

La figure 1 représente les courbes de variation de pCd et du pourcentage des formes libre et complexé du cadmium au cours du titrage par Na₂H₂Y 0,1 mol.L⁻¹ de 10 mL d'une solution de Cd²⁺ 10⁻² mol.L⁻¹ tamponnée à pH = 4,7 (tampon acétique).

- 1) a - Donner la formule reliant α₄, le coefficient de distribution relatif à la forme complètement déprotonnée de l'EDTA (symbolisée par Y⁴⁻), au pH. Valider la valeur indiquée dans les données en fin d'exercice.
- b - Définir la constante de stabilité conditionnelle du complexe CdY²⁻ et préciser sa valeur dans les conditions proposées.

c - La valeur précédente est-elle satisfaisante du point de vue de la quantité de la réaction de titrage ? Quelles sont les particularités de la figure 1 indiquant ce caractère quantitatif ?

2) Retrouver par le calcul la valeur du pCd à l'équivalence.

3) On envisage pour ce dosage l'emploi de l'orange de xylénol comme indicateur coloré.

- a - Expliquer le changement de couleur à l'équivalence.
- b - Si le domaine de virage s'étend sur 1,6 unités de pCd, calculer l'intervalle de volume de réactif titrant sur lequel le virage est observé. En déduire l'erreur de titrage.

DONNÉES :

a. Couples acido-basiques de l'EDTA :

H ₄ Y/H ₃ Y ⁻	pK _{a1} = 2,0
H ₃ Y ⁻ /H ₂ Y ²⁻	pK _{a2} = 2,7
H ₂ Y ²⁻ /HY ³⁻	pK _{a3} = 6,2
HY ³⁻ /Y ⁴⁻	pK _{a4} = 10,3

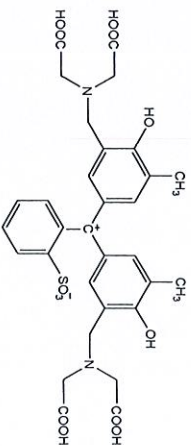
b. Constante de formation du complexe CdY²⁻ :

$$K_F = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}][Y^{4-}]} \quad \log K_F = 16,6$$

c. Coefficient de distribution de l'espèce Y⁴⁻

A pH = 4,7, $\alpha_4 = 1,26 \cdot 10^{-7}$

d. Caractéristiques de l'indicateur coloré orange de xylénol



Celui-ci possède six acidités : chaque forme acide correspond à une couleur et une constante d'acidité (pK_a) spécifiques :

Forme acide	H ₆ I	H ₅ I	H ₄ I	H ₃ I	H ₂ I	H ₁ I
Couleur		jaune		jaune	rouge	rouge
pK _a		2,6		3,2	6,4	10,4
						12,3

Couleur du complexe Cd²⁺/orange de xylénol : **pourpre**

Constante de formation du complexe (mettant en jeu la forme totalement déprotonnée de l'indicateur) :

$$K_{FI} = \frac{[CdI]}{[Cd^{2+}][I]} \quad \log K_{FI} = 19,2$$

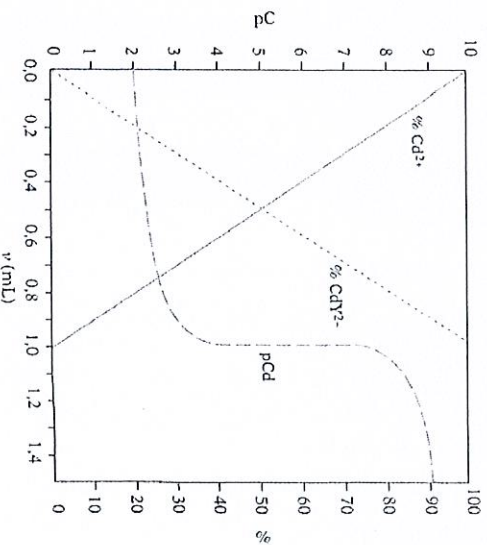


Fig. 1. Titrage de 10 mL d'une solution de Cd²⁺ 10⁻² mol.L⁻¹, en milieu tamponné à pH = 4,7, par une solution de Na₂H₂Y 10⁻² mol.L⁻¹ : courbes de variation du pCd = -log [Cd²⁺] et des pourcentages des formes de cadmium en fonction du volume d'EDTA ajouté.

B) Dosage potentiométrique

On veut doser par potentiométrie $v_0 = 10,0$ mL de sulfate de fer (II), $\text{Fe}(\text{SO}_4)$, de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ par une solution de peroxydisulfate de potassium, $\text{K}_2(\text{S}_2\text{O}_8)$, de même concentration (C). On appelle v le volume de titrant versé.

- 1) Ecrire la réaction de dosage.
- 2) Quel dispositif expérimental proposeriez-vous ? Faire le schéma du montage et en spécifier les différents éléments.
- 3) a - Quel est le volume v_e versé à l'équivalence ?
b - Calculer le potentiel redox E de la solution réactionnelle à cet instant.
- 4) Etablir la relation entre le potentiel E et le volume v :
a - avant l'équivalence ;
b - après l'équivalence.
- 5) Tracer l'allure de $E = f(v)$.

DONNÉES :

