

Session : 1

EPREUVE :

**Méthodes chimiques de dosage**

Durée : 02 h 00 – (calculatrice autorisée)

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

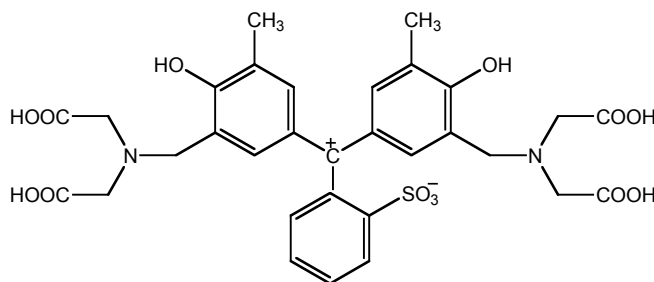
Soit le dosage de 20,00 mL d'une solution de  $Zn^{2+}$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , tamponnée à  $pH=5,5^*$ , par une solution du sel disodique de l'EDTA (symbolisé par  $Na_2H_2Y$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 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) Déterminer le volume  $v_e$  de  $H_2Y^{2-}$  versé à l'équivalence.

Calculer  $pZn$  pour  $v = 0$  et  $v = v_e$ .

Etablir l'expression de  $pZn = -\log [Zn^{2+}]$  en fonction de  $v$  (volume versé d'EDTA) pour  $0 < v < v_e$  et  $v > v_e$ .

- 5) Tracer la courbe  $pZn = f(v)$ .
- 6) On envisage pour ce dosage l'emploi de l'*orangé de xylénol* comme indicateur coloré :



Celui-ci possède six acidités, avec associées à chaque forme acido-basique une couleur et une constante de dissociation acido-basique ( $pK_a$ ) :

Forme acido-basique	$H_6I$	$H_5I$	$H_4I$	$H_3I$	$H_2I$	$HI$
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

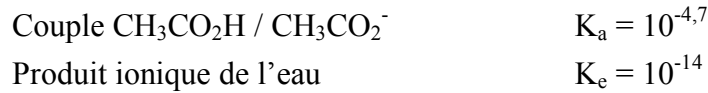
\* On considère que le pH ne subit pas de variation au cours du dosage.

- 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 du complexe Zn(II)/orangé de xylénol dans les conditions du dosage ,
- $$\text{Log } K_{\text{znl}} = 6,1$$
- c. Représenter cette zone de virage sur la courbe de titrage. D'un point de vue qualitatif, que peut-on en conclure ?

**B)** Calculer le pH des solutions obtenues par :

- 1) 10 mL d'une solution d'acide acétique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> et 5 mL d'une solution de soude 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- 2) 10 mL de chacune des solutions précédentes.

Données numériques : à 25°C,



**C)** Dans un litre d'eau pure, on introduit 10<sup>-2</sup> mole de ZnS et on ajoute un acide fort.

Expliquer qualitativement l'influence de l'addition de l'acide fort sur la solubilité de ZnS.

Pour quelle valeur du pH, la dissolution de ZnS sera-t-elle complète ?

Données numériques : à 25°C,



**D)** Dans un litre d'une solution tamponnée à pH = 0 et contenant un mélange de Fe<sup>2+</sup> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, de Fe<sup>3+</sup> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, on introduit sans variation notable de volume 0,01 mol de dichromate de potassium.

Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données numériques :

