

Session : 1

EPREUVE :
Chimie analytique
Méthodes chimiques de dosage

Durée : 02 h 00 – (calculatrice autorisée)

TITRAGE D'UNE SOLUTION D'EDTA

A) Titration acido-basique

Considérons le titrage de 100 mL d'une solution du sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ou EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, par une solution de soude 1 mol.L^{-1} (concentration suffisamment élevée pour que la dilution soit considérée négligeable). La courbe théorique du titrage, montrant la variation du pH en fonction du volume v de réactif titrant ajouté, est représentée en annexe sur la figure 1, de même que les courbes de variation du pourcentage des différentes formes significatives de l'EDTA.

- 1) Représenter la formule développée plane de l'EDTA.
- 2) Expliquer comment retrouver graphiquement, à partir de la figure 1, les valeurs des pK_a des couples $\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}$ et $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$.
- 3) Déterminer et justifier par le calcul le pH et la composition de la solution initiale.
- 4) Indiquer les réactions de titrage successivement mises en jeu et calculer le volume de réactif correspondant à chaque équivalence.
- 5) Déterminer par le calcul le pH aux points : $v = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 \text{ mL}$ (on pourra s'aider de la figure 1 pour justifier les hypothèses avancées).
- 6) Que dire de la quantitativité de la réaction de titrage au niveau de la 2^{ème} équivalence ? Justifier sur la base de l'examen de la figure 1 ou par le calcul.
- 7) On détermine la 1^{ère} équivalence à l'aide d'un indicateur coloré acido-basique. Quel en serait le pK_a idéal ? Dans ce cas idéal, si le domaine de virage s'étend sur 1,6 unités de pH, préciser par le calcul l'intervalle de volume v correspondant. En déduire l'erreur de titrage et la qualifier.

B) Titration complexométrique

Une autre méthode d'étalonnage de la solution du sel disodique de l'EDTA utilise le titrage d'une solution étalon d'un cation métallique, Cd^{2+} par exemple.

La figure 2 représente les courbes de variation de pCd et du pourcentage des formes libre et complexé du cadmium au cours du titrage par $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 10 mL d'une solution de Cd^{2+} $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ tamponnée à $\text{pH} = 4,7$ (tampon acétique).

1) Définir la constante de stabilité conditionnelle du complexe CdY^{2-} et préciser sa valeur dans les conditions du titrage. Cette valeur est-elle satisfaisante du point de vue de la qualité du dosage ?

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

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

Expliquer le changement de couleur à l'équivalence.

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 :



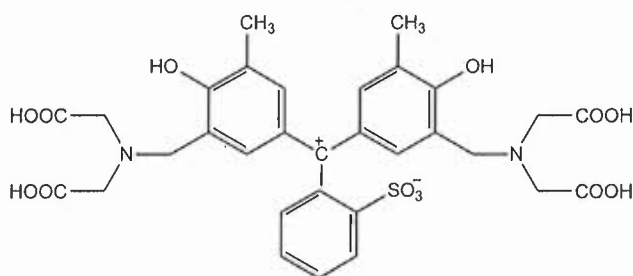
b. Constante de formation du complexe CdY^{2-} :

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

c. Coefficient de distribution de l'espèce Y^{4-}

$$\text{A pH} = 4,7, \quad \alpha_4 = 1,43 \cdot 10^{-8}$$

d. Caractéristiques de l'indicateur coloré *orangé de xylénol*



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 Cd^{2+} /orangé de xylénol : **pourpre**

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

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

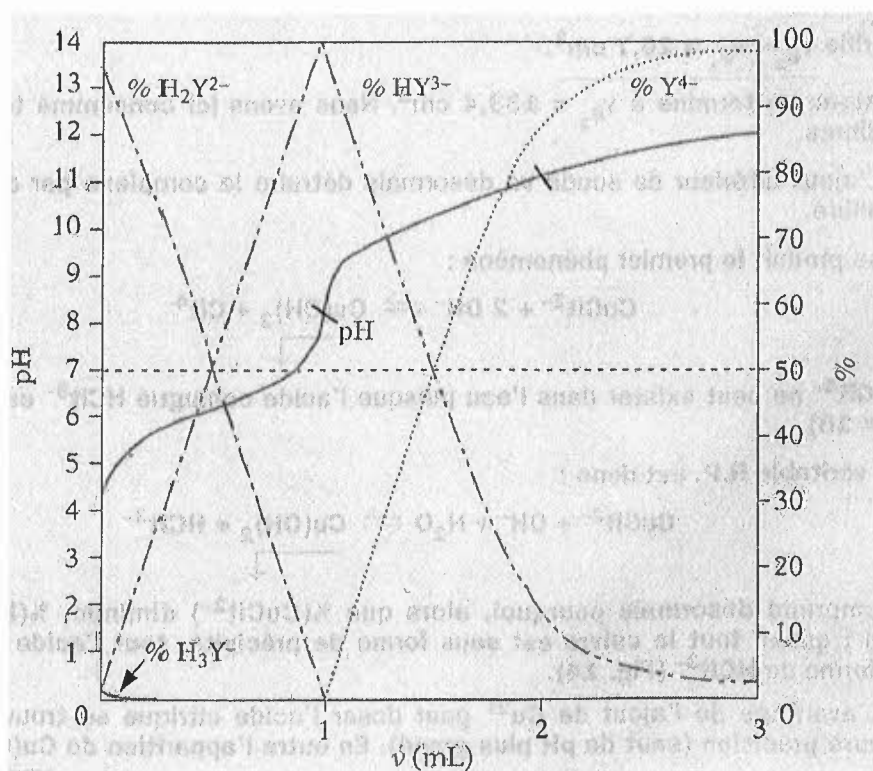


Fig. 1. Titrage de 100 mL de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 10^{-2} mol.L $^{-1}$ par NaOH 1 mol.L $^{-1}$: courbes de variation du pH et des pourcentages des différentes formes de l'EDTA en fonction du volume de soude ajouté.

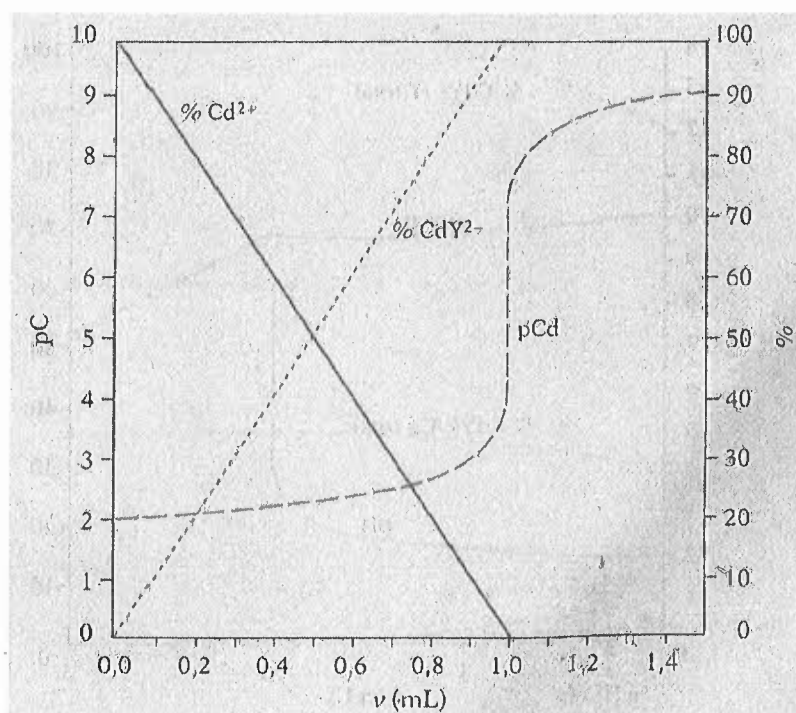
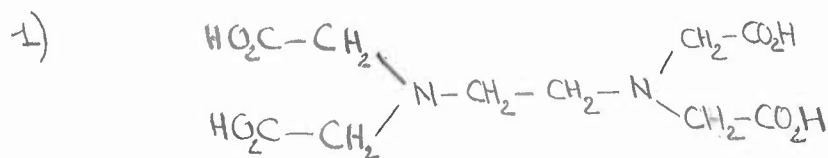


Fig. 2. Titrage de 10 mL d'une solution de Cd^{2+} 10^{-2} mol.L $^{-1}$, en milieu tamponné à pH = 4,7, par une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 10^{-1} mol.L $^{-1}$: courbes de variation du pCd = $-\log [\text{Cd}^{2+}]$ et des pourcentages des formes de cadmium en fonction du volume d'EDTA ajouté.

SOLUTIONS NUMÉRIQUES

A) Titration acido-basique



2) Les pK_a sont trouvés à l'intersection des courbes de répartition des deux espèces du même couple.

On obtient :

$$\text{H}_2\text{Y}^{2-} / \text{HY}^{3-} : pK_{a3} = 6,2$$

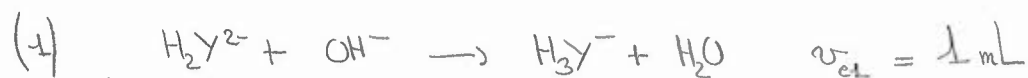
$$\text{HY}^{3-} / \text{Y}^{4-} : pK_{a4} = 10,3$$

3) $\text{pH} = 4,5$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{OH}^-] = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = [\text{HY}^{3-}] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4) Réaction de dosage :



5)

$v(\text{mL})$	0,5	1	1,5	2	2,5
pH	6,2	8,25	10,3	11,1	11,7

6) La réaction de titrage n'est pas quantitative

7) - Le pK_a idéal de l'indicateur serait 8,25

- L'erreur de titrage vaut 5%

B) Titration complexométrique

1) Constante de stabilité conditionnelle de CdY^{2-} $K'_F = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}]C_Y} = K_F \alpha_4$

$$K'_F = 5,7 \cdot 10^8$$

Valeur satisfaisante car $> 10^8$ (réaction de titrage quantitative)

2) A l'équivalence, $p\text{Cd} = 5,4$

3) — Changement de couleur = passage du complexe Cd^{2+} /orangé de xyléno |
(couleur pourpre) à l'indicateur libre (forme acido-basique stable : H_3I)

— Virage pour un volume de titrant compris entre 996 et 1 mL
Erreur de titrage correspondante $\approx 4\%$