

Examen de chimie analytique – Janvier 2019 – MAGA1 / UI2 - Vesna Jerkovic

Question 1.

On dispose de deux solutions d'acide chlorhydrique dont les pH respectifs sont les suivants : solution A : $pH = 2,5$ et solution B : $pH = 1,7$

- Quel volume (exprimé en mL) de solution B faut-il ajouter à 750 mL de solution A pour obtenir une solution C de $pH = 2,15$?
- Quelle est la quantité de chlorures, exprimée en milligrammes (mg), contenue dans 250 mL de solution C ?
- A 5 mL de solution C, on ajoute 495 mL d'eau (solution D). Quel est le pH de la solution D ?
- Quelle quantité de nitrate d'argent (en mg) faut-il ajouter à 750 mL de solution C pour précipiter 90,0% des chlorures (solution E) ?
- Quel est le pAg de la solution E ?
- Quel est le pCl de la solution E ?

Données : Produit de solubilité du chlorure d'argent : $K_s = 10^{-10}$

Question 2.

On réalise, à $25^\circ C$, le dosage redox d'un volume $V_o = 50$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration C_o inconnue par une solution de sulfate cérique $Ce(SO_4)_2$ de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en milieu chlorhydrique concentré. Le titrage est suivi par mesure potentiométrique. On mesure au moyen d'un millivoltmètre une tension U , mesurée à l'équilibre, dont la variation est représentée en fonction du volume V .

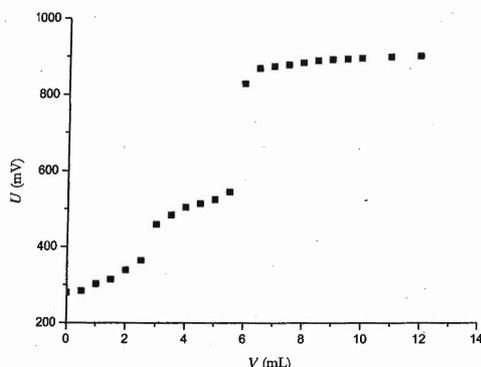


Fig. 1 : Courbe de dosage des ions iodures par le sulfate cérique en milieu chlorhydrique concentré.

- Montage expérimental
 - Faire un schéma du dispositif expérimental. Quelle combinaison d'électrodes peut-on utiliser ?
 - Quel est le lien entre la tension U et le potentiel redox E de la solution réactionnelle ?
- Interprétation des courbes
 - Quelles sont les réactions redox observées et leur ordre d'apparition ?
 - Calculer les constantes d'équilibre correspondantes.
- Concentration en iode
 - A chaque équivalence, poser la relation entre les volumes équivalents, V_{e1} et V_{e2} , V_o , C_o et c .
 - Déduire le lien existant entre V_{e1} et V_{e2} .
 - Quelle est la manière la plus précise de calculer la concentration en iode? Déterminer celle-ci.
 - Que vaut le potentiel redox E lorsque les ions iode ont été oxydés à 90% ? Que déduire quant aux caractéristiques d'électrode ?

Question 3.

Pour étalonner une solution du sel disodique de l'EDTA, on utilise le titrage d'une solution étalon d'un cation métallique, Cd^{2+} 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 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0,1 mol/L de 10 mL d'une solution de Cd^{2+} 10^{-2} mol/L 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.

Données :

- Couples acido-basiques de l'EDTA (H_4Y) : $\text{pK}_{a1} = 2,0$; $\text{pK}_{a2} = 2,7$; $\text{pK}_{a3} = 6,2$; $\text{pK}_{a4} = 10,3$
- Constante de formation du complexe CdY^{2-} : $K_F = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$ $\log K_F = 16,6$
- Coefficient de distribution de l'espèce Y^{4-} : A $\text{pH} = 4,7$, $\alpha_4 = 1,43 \cdot 10^{-8}$

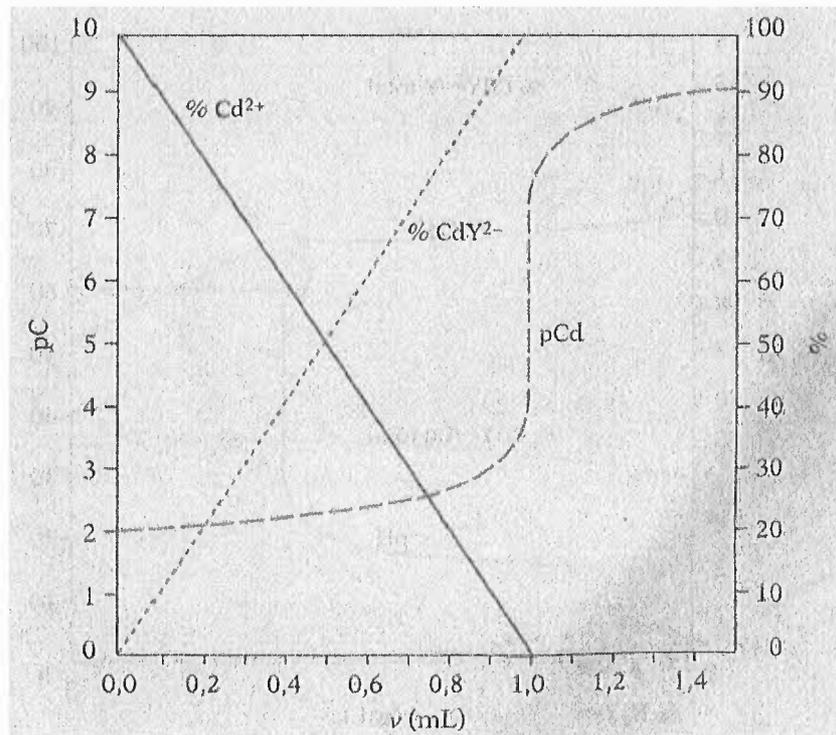


Fig. 2. Titrage de 10 mL d'une solution de Cd^{2+} 10^{-2} mol/L, en milieu tamponné à $\text{pH} = 4,7$, par une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 10^{-1} mol/L. Courbes de variation du $\text{pCd} = -\log [\text{Cd}^{2+}]$ et des pourcentages des formes de cadmium en fonction du volume d'EDTA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