

TP 11 – DOSAGES DE Zn^{2+} , MX , Li_2CO_3

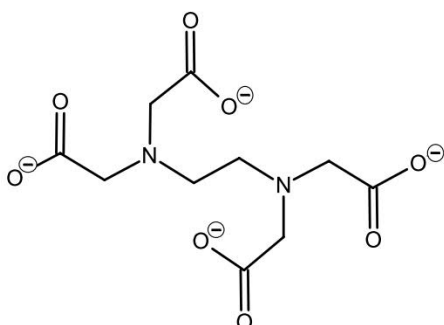
D'après des retours concours 2022 à 2024

DOSAGE 1 : DOSAGE COLORIMETRIQUE D'IONS Zn^{2+}

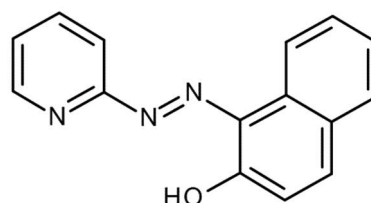
De très nombreux ions métalliques sont dosables par complexométrie, grâce à une réaction de complexation avec l'EDTA, noté Y^{4-} dans ce sujet. L'équivalence des dosages est décelée par une méthode colorimétrique, possible en présence de différents indicateurs colorés : le noir eriochrome T ou NET, noté HIn^{2-} dans ce sujet, l'orange de xylénol noté OX dans ce sujet ou encore le (pyridil-2-azo)-1-naphtol-2, noté PAN dans ce sujet. Ces dosages sont très sensibles au pH, et l'on utilise très fréquemment des solutions tampon pour ajuster le pH de façon optimale.

Partie I théorique (40 minutes) :

On donne les formules de l'EDTA sous sa forme Y^{4-} :



et du PAN (jaune à l'état libre)



L'EDTA sous la forme H_4Y est un tétraacide de pK_A 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3 . Il est commercialement disponible sous forme du sel disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_{(\text{s})}$

L'EDTA forme avec les ions métalliques M^{2+} des complexes stables de la forme MY^{2-} , incolores.

PAN forme avec les métaux utilisés ici, des complexes rose/fushia $\text{M}(\text{PAN})^{2+}$

Les indicateurs colorés employés sont eux-mêmes sous des formes A/B variables selon le pH. Dans un souci de simplification nous n'étudierons pas le problème A/B lié aux indicateurs colorés.

- 1- Pour réaliser les réactions de complexation mentionnées ci-dessus, il convient de travailler en milieu tampon contrôlé. Rappeler ce qu'est une solution tampon (définition et propriété).
- 2- Proposer une méthode expérimentale pour obtenir 1 litre de solution tampon de $\text{pH} = 5$, de concentration totale 5 mol.L^{-1} en acétate, à partir d'acide acétique liquide pur (acide acétique glacial) et de soude solide. ($M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, $d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,04$ et $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$). On précise que le pK_A du couple ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) vaut 4,8 .
- 3- Le ligand Y^{4-} est un ligand hexadentate, alors que les ligands indicateurs colorés sont des ligands bidentates ou tridentates. Définir les termes hexadentate, bidentate, tridentate puis justifier ces propriétés en analysant les 2 structures fournies.
- 4- A $\text{pH}=5$, quelle est la forme majoritaire de l'EDTA? En déduire la réaction exacte de complexation d'un métal M^{2+} par l'EDTA dans ce domaine de pH. Calculer sa constante K_c en fonction de β , constante de formation du complexe MY^{2-} , et de certaines valeurs K_{Ai} de l'EDTA.

Les constantes β sont de l'ordre de 10^{12} à 10^{18} . On appelle constante apparente de complexation, la valeur de $K_c / [H^+]^n$ où n est la stœchiométrie de H^+ dans la réaction réelle de complexation.

- 5- Justifier cette appellation « constante apparente ». Calculer la valeur de cette constante apparente en fonction de β , K_{Ai} au pH = 5 de travail. Conclure sur l'avancement de la réaction de complexation au pH de 5.
- 6- Soit un métal M^{2+} incolore en solution aqueuse, comme son complexe MY^{2-} . PAN libre est jaune, alors que le complexe $M(PAN)^{2+}$ est rose. Préciser les couleurs dans les cas suivants :
 - a. D'une solution de M^{2+} (en solution tampon 5) en présence d'une quantité très faible de PAN.
 - b. De la solution a. dans laquelle on introduit l'EDTA en défaut par rapport à M^{2+} . Justifier.
 - c. De la solution a. dans laquelle on introduit l'EDTA en excès par rapport à M^{2+} . Justifier.
- 7- Si à l'équivalence attendue du dosage, et au-delà, la solution reste orange, que concluez-vous ?
- 8- A quelle(s) condition(s) sur les constantes de formation des complexes envisagés avec l'EDTA et l'indicateur coloré, la méthode colorimétrique sera valide ?

Ces conditions sont réunies dans le cas d'un dosage des ions plomb, à pH = 5, par de l'EDTA, en présence d'orange de xylénol (OX). Il faut étalonner une solution d'EDTA, de concentration environ égale à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 9- Proposer un protocole expérimental permettant l'étalonnage de cette solution. Vous disposez de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_{2(s)}$, $M = 331,21 \text{ g.mol}^{-1}$) et de toute verrerie et matériel souhaité. A quelle(s) condition(s) sur les constantes de formation des complexes envisagés avec l'EDTA et l'indicateur coloré, la méthode colorimétrique sera valide ?

Partie II pratique : détermination de la concentration C_{Zn} d'une solution de sulfate de zinc.

Vous disposez de 2 burettes. L'une sera remplie de la solution d'EDTA fournie. L'autre sera remplie de la solution de sulfate de cuivre fournie.

- 1- Une solution étalon de nitrate de plomb à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ vous est fournie (*Le jour du concours, il faut la fabriquer*). Doser 5 mL de cette solution en présence de 10 mL de solution tampon de pH=5, et de quelques gouttes d'orange de xylénol, par la solution d'EDTA, tirée de la burette. Noter le volume équivalent $V_{\text{ét}}$ de ce dosage.
- 2- Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 20 mL de la solution de zinc de concentration inconnue à doser. Ajouter quelques mL de la solution de soude fournie ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) jusqu'à l'apparition d'un léger précipité. Ajouter alors environ 20 mL de la solution tampon fournie : le précipité doit disparaître. Compléter à 100 mL avec une solution eau/éthanol à 40% d'éthanol. Soit S_0 la solution obtenue.
- 3- Doser 10 mL de la solution S_0 , en présence de quelques gouttes de l'indicateur coloré PAN, par la solution précédemment étalonnée d'EDTA, tirée de la burette. Doser jusqu'au changement de couleur stable, et ajouter encore 3 mL supplémentaire d'EDTA. Noter le volume V_1 total ainsi ajouté d'EDTA. Soit S_1 la solution dans le bécher de dosage.
- 4- Doser la solution S_1 par la solution de sulfate de cuivre fournie, à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ tirée de l'autre burette, jusqu'au changement de couleur stable. Ajouter alors encore 0,5 mL de solution de cuivre supplémentaire. Noter le volume V_2 total ainsi ajouté de sulfate de cuivre. Soit S_2 la solution dans le bécher de dosage.
- 5- Doser la solution S_2 par la solution précédemment étalonnée d'EDTA. Doser jusqu'à l'équivalence. Noter le volume V_3 d'EDTA ainsi ajouté.

Questions

- 1- Déduire de $V_{\text{ét}}$ la concentration de la solution d'EDTA . Calculer l'incertitude sur cette valeur grâce aux formules fournies .
- 2- Quelle est la différence notable entre les changements de couleurs observés lors des dosages effectués aux points 1, 3, 4 et 5 ? Interpréter.
- 3- Déduire des volumes V_1 , V_2 et V_3 la concentration en zinc C_{Zn} de la solution inconnue fournie.

DOSAGE 2 : DOSAGE POTENTIOMETRIQUE D'UN HALOGENURE MX

On souhaite doser par un **dosage potentiométrique** un halogénure MX, et en déterminer sa formule chimique.

Partie I théorique (Questions) : 40 minutes

1. Citer des ions halogénure. Citer des ions alcalins.
2. Rappeler le principe d'un dosage potentiométrique.
3. Proposer un protocole pour réaliser ce dosage : écrire la liste du matériel et des réactifs à utiliser (à l'aide des documents fournis – Voir fin page suivante -). Faire un schéma légendé du montage. Donner le nom des électrodes choisies, et justifier ce choix.
4. Donner l'allure de la courbe attendue.
5. Quelle condition doit vérifier le produit de solubilité ?
6. Quelle est la relation entre le potentiel et le produit de solubilité à la demi-équivalence, à l'équivalence ?
7. Comment peut-on déterminer l'halogénure présent en solution ?

Partie II pratique : 2h20 minutes

On précise que l'halogénure fourni MX est soit NaX, soit KX (M est du sodium ou du potassium).

Réalisation :

- Peser précisément une masse m environ égale à 1,9 g du sel d'halogénure MX fourni.
- Réaliser une solution S en dissolvant la masse m dans un volume V = 100 mL d'eau distillée.

Dans un souci d'efficacité dans cette préparation, cette solution S vous est fournie :

vous disposez d'un flacon de 50 mL de cette solution

- Réaliser le montage nécessaire au suivi potentiométrique du dosage de 10 mL de la solution S par une solution de nitrate d'argent à 0,10 mol.L⁻¹.
- Réaliser le dosage. Tracer la courbe

☞ Questions de l'examineur: (pendant la partie pratique)

- ✓ Quelle serait l'allure de la courbe si on avait 2 halogénures en solution ?.
- ✓ Pourquoi l'électrode de référence (Ag/AgCl) ne peut-elle pas être plongée directement dans le bécher ? (elle était prolongée par un tube en verre contenant un gel de KNO₃).
- ✓ Quel autre dosage aurions-nous pu réaliser ? Décrivez-moi le montage, la forme attendue de la courbe, et la méthode de lecture du volume équivalent.
- ✓ Citez-moi un autre type de dosage . Mêmes questions (Décrivez-moi le montage, la forme attendue de la courbe, et la méthode de lecture du volume équivalent).

Questions :

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Décrire la méthode utilisée pour déterminer le volume équivalent : donner ce volume équivalent.
3. Donner la concentration de l'halogénure dans la solution S.
4. Calculer la masse molaire de MX. Formuler une hypothèse sur la nature chimique de MX.
5. Connaissant le potentiel de l'électrode de référence (0,199 V) , et grâce à la lecture et l'analyse d'un potentiel bien choisi sur la courbe, déterminer la valeur du produit de solubilité de AgX.
6. Grâce au document fourni, conclure sur la nature chimique de l'halogénure X compatible avec cette valeur.
7. Comparer les conclusions de la question 4. et de la question 6. Conclure.

(Les questions 1 à 7 seront travaillées après la séance de TP)

DOSAGE 3 : TITRAGE CONDUCTIMETRIQUE DU CARBONATE DE LITHIUM

Partie I théorique (Questions) : 40 minutes

1. On titre un mélange de volume $V_0 = 25,0$ mL d'acide chlorhydrique et de 25,0 mL d'eau distillée par de la soude de concentration C_B . Proposer le montage nécessaire pour ce titrage avec suivi conductimétrique, en précisant tout le matériel que vous jugerez nécessaire.
2. On titre un mélange de volume $V_0 = 25,0$ mL d'acide chlorhydrique et de 25,0 mL d'eau distillée par de la soude de concentration C_B . Proposer le montage nécessaire pour ce titrage avec suivi potentiométrique, en précisant tout le matériel que vous jugerez nécessaire.
3. Donner la relation liant la résistivité et la résistance. Comment mesurer la conductivité ?
4. On réalise le titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate d'aluminium par une solution de soude de concentration $C_B = 0,10$ mol.L⁻¹. On observe deux volumes équivalents à $V_{eq1} = 12,3$ mL et $V_{eq2} = 21,9$ mL. Proposer le schéma de la courbe de dosage obtenue, et déterminer la concentration des espèces titrées.
Donnée : $pK_s(Al(OH)_3) = 27$

Partie II pratique : 2h20 minutes

Titration conductimétrique d'une solution saturée de carbonate de lithium par une solution de nitrate d'argent à $3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Données : $pK_s(Ag_2CO_3) = 11,1$; Masses molaires de C, O, Li et Ag

Réalisation :

Verser dans un bécher 1,0 mL de la solution fournie de carbonate de lithium, et 25 mL d'eau distillée. Titrer ce mélange par la solution de nitrate d'argent fournie, avec suivi conductimétrique.

☞ Questions de l'examineur: (pendant la partie pratique)

- ✓ Justifier toute la verrerie utilisée.
- ✓ Citer un paramètre physico-chimique influençant la solubilité. De quelle manière ?
- ✓ Citer un paramètre physico-chimique influençant la conductivité. De quelle manière ?
- ✓ Sachant que le rayon atomique de K^+ est plus grand que celui de Na^+ , semble-t-il normal que K^+ soit un meilleur conducteur ? Pourquoi ?
- ✓ Faut-il étalonner un conductimètre lors d'un dosage conductimétrique ? Pourquoi ?

Questions :

1. Tracer sur une feuille de papier millimétrée la courbe de dosage obtenue (ou sur **Regressi**)
Commenter.
2. Qu'observe-t-on lors du dosage ?
3. Quelle réaction se produit lors du dosage ?
4. La dilution étant trop importante pour être négligée lors du dosage, que faut-il faire ?
5. Tracer sur la même feuille de papier millimétrée la courbe corrigée (ou sur **Regressi**)
Déterminer les coordonnées du point équivalent, et expliquer la méthode suivie pour le déterminer.
6. Déterminer la solubilité du carbonate de lithium, en mole par litre et en gramme par litre.
7. Commenter l'évolution de la conductivité lors du dosage.

(Les questions 4 à 7 seront travaillées après la séance de TP)