

Notes/20

Dr. HAMMOU BOUZYED-H
MAÎTRE ASSISTANT
SC. Toxicologie
FNU ORAN

N° Anonymat

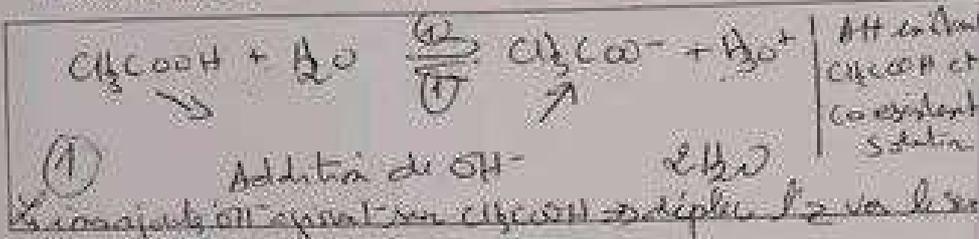
Vérifier bien que vous avez (4) pages imprimées.

Question N°1 : Sur les solutions tampons (5 points)

On veut préparer une solution tampon à pH 5,05 à partir de :

- > Une solution de 100 ml d'acide acétique (CH_3COOH) 0,1 M $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7$
- > Une solution de soude (NaOH) 10 M

1. Ecrire l'équilibre de la réaction de préparation de la solution tampon



2. Quel est le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ dans la solution?

pH final est égale le rapport entre les deux espèces

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$5,05 = 4,7 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,35$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2,24$$

3. Quels sont les concentrations du $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$?

Avec la loi de conservation de la matière

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2,24$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,09 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 6,91 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

4. Quel volume de NaOH 10 M faut-il ajouter à 100 ml de la solution d'acide acétique 0,1M pour obtenir un mélange tampon de pH 5,05 ?

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 6,91 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ pour 100 ml de solution = $6,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

\rightarrow donc il faut ajouter $6,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH (10 M) solution de

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{6,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10 \text{ M}} = 0,691 \text{ ml}$$

Question N°2 : Sur la complexométrie (5 points)

Une solution d'EDTA (H_4Y^{4-}) est dosée par une solution d'ion Zn^{2+} selon le protocole suivant

- Dans un béchier, introduire un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'EDTA (H_4Y^{4-}), ensuite rajouter un volume de 100 ml d'eau distillée et trois spatules d'hexaméthylène tétramine (base faible B, avec $pK_a(\text{BH}^+) = 5,1$)
- Ajuster le pH du mélange à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH)
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orange de méthyle
- Titrer par une solution d'ion Zn^{2+}

① = à t=0. Au
donc
→ Avant l'e
① donc
① A l'équival
donc id →
Après l'équival
l'ajout de Fe
oxyde au pot
Fe²⁺ → Fe³⁺
id + n d'Fe²⁺
id? [Fe³⁺] =

4. Quel volume de NaOH 10 M faut-il ajouter à 100 ml de la solution d'acide acétique 0,1M pour obtenir un mélange tampon) de pH = 5,05 ?

Calculer (à la demande) pour le point de Lavoisier = $6,91 \cdot 10^{-3}$ mols
 donc il faut ajouter $6,91 \cdot 10^{-3}$ mols de NaOH (17) soit 0,117 ml
 $V_{NaOH} = \frac{100 \cdot 6,91 \cdot 10^{-3}}{10} = 0,691 \text{ ml}$ (1)

DR. HANNOU BOUZEIG-H
 MAÎTRE ASSISTANT
 SC. TOXICOLOGIE
 FNU ORAN

Responsable : Dr Hannou Bouzig H

2021-2022

14

Examen de rattrapage Chimie analytique (10 Durée 30 Alarsil 04/05/2022

Question N°2: Sur la complexométrie (5 points)

ResiPharma™

Une solution d'EDTA (H_2Y^{2-}) est dosée par une solution d'ion Zn^{2+} selon le protocole suivant :

- Dans un erlenmeyer : introduire un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'EDTA (H_2Y^{2-}), ensuite rajouter un volume de 100 ml d'eau distillée et trois spatules d'hexaméthylène-triamine (base notée B, avec pK_a (BH^+) = 5,1).
- Ajuster le pH du mélange à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH).
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orange de xylool.
- Titrer par une solution de Zn^{2+} de concentration $C_{Zn} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage du jaune au rouge vertice.

Deux chutes de burettes ont conduit aux volumes équivalents suivants : $V_1 = 25,1 \text{ mL}$ et $V_2 = 20,0 \text{ mL}$.

On donne : $K_1[ZnY] = 10^{11}$ A pH 8 : $\alpha_1 = 5,98 \cdot 10^{-8}$ Zn^{2+} et $[ZnY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

1- Cochez par vrai ou faux :

| | Vrai | Faux |
|--|------|------|
| 1. L'EDTA est l'abréviation de l'acide éthylène-diamino-tétracétique | X | |
| 2. L'EDTA forme avec le zinc un chélate métallique | X | |
| 3. Ce dosage est un dosage en retour | | X |
| 4. L'indicateur coloré utilisé dans ce dosage est l'hexaméthylène-triamine | | X |

2. Écrire les réactions de formation des complexes au cours de ce dosage.



3. Donner l'expression de la constante de formation conditionnelle K'_f du complexe Zn-EDTA.

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}][Y^{4-}]} \cdot \frac{1}{\alpha_{Y^{4-}}}$$

$$= \frac{[ZnY]^{2-}}{[Zn^{2+}][S_1]^{-}} \cdot \frac{1}{\alpha_{S_1^{-}}} \quad (1)$$

4. Calculer la constante de formation conditionnelle K'_f du complexe Zn-EDTA à pH 8.

A pH = 6 $\alpha_{S_1^{-}} = 5,98 \cdot 10^{-8}$ $K_f[ZnY]^{2-} = 10^{11}$

$$K'_f = \frac{K_f}{\alpha_{S_1^{-}}} = \frac{10^{11}}{5,98 \cdot 10^{-8}} = 1,32 \cdot 10^{19} \quad (0,5)$$

Responsable : Dr Hannou Bouzig H

2021-2022

DR. HANNOU BOUZEIG-H
 MAÎTRE ASSISTANT
 SC. TOXICOLOGIE
 FNU ORAN

20

pies

Examen de rattrapage Chimie analytique (I) Durée 1h - Mardi 06/09/2022

5. Expliquer le changement de la coloration de la solution avant et après le point d'équivalence

Avant l'équivalence l'indicateur se fixe sur un complexe avec l'EDTA et la trace de son forme libre (sans) (1)
Après le point d'équivalence l'état du Zn^{2+} est en excès par rapport à l'EDTA (indicateur) de dosage (1)

6. Calculer la concentration de la solution d'EDTA. Citez en mol/L

À l'équivalence $C_{EDTA} V_{EDTA} = C_{Zn^{2+}} V_{Zn^{2+}}$ (1)
 $C_{EDTA} = \frac{C_{Zn^{2+}} V_{Zn^{2+}}}{V_{EDTA}} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 20}{20} = 1 \cdot 10^{-2} M$ (1)

Question N°3 : Sur les méthodes de titrage Redox (5 points)

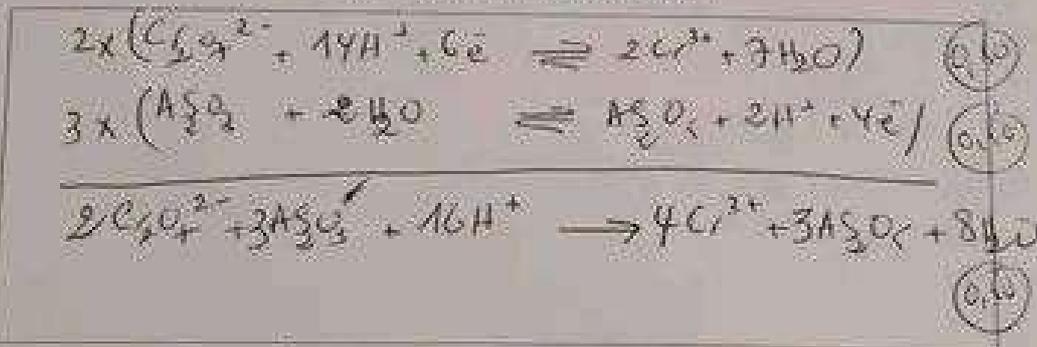
On pèse 9,0 g d'anhydride arsénieux (As_2O_3) que l'on fait dissoudre dans 1 litre d'eau distillée. 30 ml de cette solution en milieu acide sont nécessaires pour doser 5ml de solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)

On donne $E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = +1,33 V$
 $E^{\circ}(As_2O_3/As_2O_5) = +0,55 V$

Masses atomiques : K=39, Cr=52, O=16, As=75.

ResiPharma™

1.- Ecrire les réactions mises en jeu ainsi la réaction globale du dosage ?



2. Calculer le titre en g/l de la solution de $K_2Cr_2O_7$

Au pt d'équivalence $N_1 V_1 = N_2 V_2$
 $N_1 = \frac{90}{198} = 0,45 N$ (0,6) $N_2 = \frac{490}{294} = 1,67 N$
 $0,45 \cdot 30 = 1,67 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 8,1 ml$
 $M_{Cr_2O_7} = \frac{4 \cdot 0,45 \cdot 30}{0,5} = 0,13 N = 0,13 \cdot 294 = 38,22 g/l$ (0,6)

sponsable : Dr Hammou Bouatig, H

2021-2022

Dr. HAMMOU BOUATIG
 Maître Assistant
 SCE TOXICOLOGIE
 ENU ORAN 34

Examen de rattrapage Chimie analytique (I) Durée 1h - Mardi 06/09/2022

3. Quel volume de solution titrée de $K_2Cr_2O_7$ doit-on prélever pour obtenir un litre de solution à 0,05N ?

$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{0,05 \cdot 1}{1,67} = 0,030 \text{ L} = 30 \text{ ml}$ (0,6)
 $V_1 = 0,046 L = 46 \text{ ml}$ (0,6)

| |
|-------|
| 03/00 |
| 06/00 |
| 04/00 |
| 05/00 |
| 02/00 |
| 01/00 |

Au pt d'équivalence: $N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{N_1 V_1}{N_2} = \frac{0,1 \times 30}{0,5} = 0,6 \text{ L} = 600 \text{ ml}$

$M = \frac{30}{193} = 0,155$

$M_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{4 \times 0,155 \times 30}{0,5} = 0,372 = 0,372 \text{ g/L}$

DR. HAMMOU BOUMRIG-H
MAITRE ASSISTANTE
SCS TOXICOLOGIE
EHU ORAN

| |
|-------|
| 05/00 |
| 03/00 |
| 11/00 |
| 02/00 |
| 04/00 |
| 03/00 |
| 10/00 |
| 03/00 |
| 02/00 |
| 04/00 |
| 02/00 |
| 02/00 |

Examen de rattrapage Chimie analytique (I) Durée 1H - Mardi 06/09/2022

ResiPharma™

3. Quel volume de solution titrée de $K_2Cr_2O_7$ doit-on prélever pour obtenir un litre de solution 4,9 g/L?

$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{N_2 V_2}{N_1} = \frac{0,1 \times 1}{1105} = 0,0904 \text{ L} = 90,4 \text{ ml}$

$N_2 = 6,7 = 1,02 \text{ N}$

0,6 L

Question N°4: Sur les courbes de titrage ampérométriques (5 points)

Dans un titrage ampérométrique, l'ion cerique (Ce^{4+}) est dosé par une solution titrant l'ion ferreux (Fe^{2+}) conformément à la réaction redox suivante: $Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

Dans les conditions du dosage (au potentiel imposé E), le fer ferreux est oxydé par l'ion cerique en fer ferrique

Tracer et interpréter la courbe du dosage ampérométrique $i = f(V)$ en indiquant graphiquement le volume à l'équivalence V_{eq} .

Le principe du titrage ampérométrique suit la loi de Fick: $i_d = \pm n d C$

1) Avant ajout de Fe^{2+} : $[Ce^{4+}] = \text{max}$, $[Fe^{2+}] = 0$
 donc $i_d = -nd [Ce^{4+}] = \text{max}$, $[Ce^{3+}] = 0$, $[Fe^{3+}] = 0$

2) Avant l'équivalence: On ajoute Fe^{2+} qui réagit avec Ce^{4+}
 donc $[Ce^{4+}] \downarrow$, $[Fe^{2+}] \downarrow$, $[Ce^{3+}] \uparrow$, $[Fe^{3+}] \uparrow$
 le courant cathodique $i_d \rightarrow 0$ jusqu'à l'équivalence

3) A l'équivalence: $[Ce^{4+}] = 0$
 donc $i_d \rightarrow 0$, $[Ce^{3+}] = \text{max}$, $[Fe^{2+}] = \text{max}$

4) Après l'équivalence: on continue l'ajout de Fe^{2+} qui s'oxyde au potentiel imposé
 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
 $i_d = +nd [Fe^{2+}] \rightarrow \text{max}$, $[Ce^{3+}] = \text{max}$, $[Fe^{3+}] = \text{max}$

04000) = 4

11/00 et existent