

Session : 1

EPREUVE :
Chimie analytique
Méthodes chimiques de dosage

Durée : 02 h 00 – (calculatrice autorisée)

Exercice A

1) Calculer le pH des solutions obtenues par :

- 1) dissolution de 10^{-2} mole de carbonate de sodium dans 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- 2) mélange de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution de carbonate de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

II) On dissout en totalité 10^{-3} moles de carbonate de calcium, CaCO_3 , dans 10 mL d'une solution $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique. On opère en milieu fermé sans possibilité de dégagement de dioxyde de carbone et le mélange n'induit pas de variation de volume de la solution.

1) Calculer le pH de la solution obtenue.

2) Partant de cette solution initiale complètement limpide, on procède à la re-précipitation de CaCO_3 . Pour obtenir ce résultat, on fait croître le pH par addition de soude suffisamment concentrée pour que l'effet de dilution soit négligeable.

- a - Dans le domaine d'existence du précipité, exprimer la solubilité s de CaCO_3 en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.
- b - A quelle valeur du pH le carbonate de calcium commence-t-il à re-précipiter ?
- c - Montrer que, lorsqu'on augmente le pH , la solubilité s tend vers une limite inférieure et en calculer la valeur.

d - Toujours dans le domaine d'existence du précipité, montrer que la courbe $\log s = f(pH)$ est essentiellement constituée de trois branches de droite, dont on précisera les équations, en indiquant les approximations nécessaires.

e - Dans quelles régions de pH , les approximations précédentes ne sont-elles pas valables ? Expliquer qualitativement.

f - Utilisant les équations de droite de la question d, sur la feuille de papier millimétré mise à disposition, représenter $\log [C\alpha^{2+}] = f(pH)$, dans l'intervalle compris entre le pH de la solution initiale et $pH = 14$.

Données : $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 10^{-6.4}$ $K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-10.3}$ $K_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8.5}$

Exercice B

On introduit $0,05$ moles d'iode de potassium dans 1 litre de solution contenant $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate ferreux $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

- 1) Identifier la(ou les) réaction(s) quantitative(s) et la réaction de contrôle.
- 2) Calculer les concentrations à l'équilibre.

Données : Potentiels standard :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77 V
I_3^-/I^-	0,53 V