

Session : 2

EXAMEN TERMINAL ECRIT

**Chimie analytique**  
**Méthodes chimiques de dosage**

Durée : 02 h 00 – (calculatrice autorisée)

**Exercice n° 1**

On dispose de deux solutions d'acide chlorhydrique dont les  $pH$  respectifs sont les suivants :

- **Solution A :**  $pH = 2,5$
- **Solution B :**  $pH = 1,7$

a) Quel volume (exprimé en mL) de solution B faut-il ajouter à 750 mL de solution A pour obtenir **une solution C de  $pH = 2,15$**  ?

b) Quelle est la quantité de chlorures, exprimée en milligrammes (mg), contenue dans 250 mL de solution C ?

c) A 5 mL de solution C, on ajoute 495 mL d'eau (**solution D**). Quel est le  $pH$  de la solution D ?

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**) ?

e) Quel est le  $pAg$  de la solution E ?

f) Quel est le  $pCl$  de la solution E ?

**Données :**

L'acide chlorhydrique sera considéré comme un acide fort.

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

Masses molaires (g/mol)  $AgNO_3 : 170,0 ; Cl : 35,5 ; CH_3CO_2Na : 82,0$

**Exercice n°2**

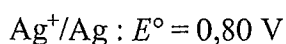
On dose une solution de cyanure de potassium 0,1 mol/L par du nitrate d'argent suffisamment concentré pour que l'effet de dilution soit négligeable.

On mesure, au cours de l'addition, le potentiel d'une électrode d'argent métallique plongée dans la solution,  $E_{Ag}$ .

On définit  $x$  tel que : 
$$x = \frac{\text{Nombre de moles de } AgNO_3 \text{ versé}}{\text{Nombre de moles de KCN initialement présent}}$$

- Faire un schéma du dispositif expérimental envisagé.
- En début de dosage, montrer que la formation du complexe soluble  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  est favorisée devant celle du complexe insoluble  $\text{AgCN}_{(s)}$ . Dédurre la réaction de dosage agissant dans cette zone et l'équation correspondante de la courbe  $E_{\text{Ag}} = f(x)$ .
- Démontrez sur la base d'arguments chiffrés que les ions cyanure ont réagi en presque totalité quand apparaît le précipité  $\text{AgCN}$ . Déterminer les coordonnées du point correspondant de la courbe de titrage.
- A partir du début de précipitation, quelle est la réaction de dosage à considérer ? Comment varie  $E_{\text{Ag}}$  avec  $x$  ?
- Calculer  $E_{\text{Ag}}$  à l'équivalence ( $x = 1$ ).
- Après l'équivalence ( $x > 1$ ), quelle est la loi de variation de  $E_{\text{Ag}}$  avec  $x$  ?
- Par examen de la courbe de titrage, présenté ci-dessous, que peut-on dire de la précision du dosage ?

Données :



Produit de solubilité du cyanure d'argent

$$K_s = 10^{-15,9}$$

Constante de formation globale de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{+20,7}$$

