

## Corrigé Examen de Chimie Analytique II

### Corrigé Exercice 01

a) Équation de la réaction de dosage :  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

b) Le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) est photosensible. Sous l'effet de la lumière, les ions  $\text{Ag}^+$  se réduisent selon une réaction de photoréduction. Cette décomposition modifie la concentration réelle de la solution, rendant le dosage imprécis.

#### Opération préalable nécessaire :

Il est généralement nécessaire de **déterminer la concentration exacte** de la solution de  $\text{AgNO}_3$  par un **titrage préalable** (étalonnage) avec une solution de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) de concentration connue. Cela permet de connaître la concentration réelle de la solution avant de l'utiliser pour des dosages quantitatifs.

c) Le pH optimal pour la méthode de Mohr est : **6,5 < pH < 7,5 (milieu neutre)**

#### Justifications :

✓ **Si pH > 7,5 (milieu basique)** : Les ions  $\text{Ag}^+$  précipitent avec les ions  $\text{OH}^-$  selon la réaction parasite :  
$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgOH}(\text{s})$$

Une partie des ions argent est consommée, ce qui fausse le dosage.

✓ **Si pH < 6,5 (milieu acide)** : Les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont transformés en ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  :  
$$2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$$

L'indicateur coloré n'est plus disponible pour signaler l'équivalence.

d) **Dosage à froid** : Le chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est soluble à chaud. Si on chauffe la solution, le précipité rouge brique se dissout et on ne peut plus repérer l'équivalence du dosage. Il est donc impératif de travailler à température ambiante (à froid).

e) D'après l'équation : 1 mol d' $\text{Ag}^+$  réagit avec 1 mol de  $\text{Cl}^-$

Donc :  $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = C \times V_{\text{eq}} = 0,0500 \times 0,0184 = 9,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$[\text{Cl}^-] = n(\text{Cl}^-) / V_0 = 9,20 \times 10^{-4} / 0,0250 = 0,0368 \text{ mol/L}$

Concentration massique =  $[\text{Cl}^-] \times M(\text{Cl}) = 3,68 \times 10^{-2} \times 35,5 = 1,31 \text{ g/L}$

### Corrigé Exercice 02 :

**La Équilibre de dissolution** :  $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

#### b. Solubilité dans l'eau pure :

À l'équilibre :  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s$

$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2$

$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{(1,0 \times 10^{-10})} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

#### c. Solubilité en présence de $\text{Ba}^{2+}$ (effet d'ion commun) :

$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{initiale}} = 0,01 \text{ mol/L}$

À l'équilibre :  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 + s \approx 0,01 \text{ mol/L}$  (car  $s \ll 0,01$ )

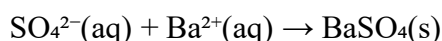
$[\text{SO}_4^{2-}] = s$

$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \times s = 1,0 \times 10^{-10}$

$s = 1,0 \times 10^{-10} / 0,01 = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

**Conclusion** : La solubilité diminue de 1000 fois en présence d'ion commun.

### II. Équation de précipitation :



## 2. Facteur gravimétrique :

$$FG = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(\text{substance recherchée})}{M(\text{substance pesée})}$$

$$FG = M(\text{SO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 96,0/233,4 = 0,4113$$

## 3. Pourcentage massique de $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$A\% = \frac{\text{Masse pesée} \times FG}{\text{Masse d'échantillon}} \times 100$$

$$\% \text{SO}_4^{2-} = (0,4665 \times 0,4113 / 1,250) \times 100$$

$$\% \text{SO}_4^{2-} = 15,35\%$$

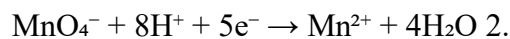
## Corrigé Exercice 03

### I. Solution de Reinhardt-Zimmermann (RZ) a.

a. Les trois composants de la solution RZ La solution de Reinhardt-Zimmermann est composée de : Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ; Acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ; Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ ).

b. Rôle de chaque composant :

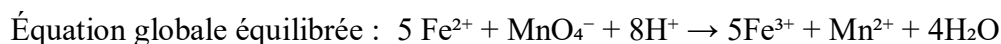
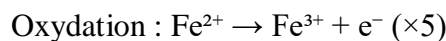
**Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )** : Fournit le milieu acide nécessaire à la réduction du permanganate selon :



**Acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )** : Décolore les ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés pendant le titrage (couleur jaune à brun-orange gênante). facilite ainsi la détection du virage rose pâle du permanganate au point d'équivalence.

**Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ )** : Agit comme catalyseur pour accélérer la réaction

### II. a. Équation de la réaction de titrage



b. Calcul du nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 25 mL titrés

Étape 1 : Calcul du nombre de moles de  $\text{KMnO}_4$  utilisées

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{eq}} = 0,015 \times (18,40/1000) = 2,76 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Étape 2 : Calcul du nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$

D'après la stœchiométrie de la réaction : 1  $\text{MnO}_4^-$  réagit avec 5  $\text{Fe}^{2+}$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{MnO}_4^-) = 5 \times 2,76 \times 10^{-4} = 1,38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Il y a  $1,38 \times 10^{-3}$  mol de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 25 mL titrés.

c. Calcul de la masse de  $\text{FeSO}_4$  pur dans l'échantillon initial

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{total}} = n(\text{Fe}^{2+}) \times (V_{\text{fiolle}} / V_{\text{prise}}) = 1,38 \times 10^{-3} \times (250/25) = 1,38 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Étape 2 : Calcul de la masse de  $\text{FeSO}_4$  pur

$$m(\text{FeSO}_4) = n(\text{FeSO}_4) \times M(\text{FeSO}_4) = 1,38 \times 10^{-2} \times 151,9 = 2,096 \text{ g}$$