

**DATE** : 12 / 05 / 2014

**DUREE DE L'EPREUVE** : 2 heures

**NOMBRE DE PAGES DU SUJET** : 3 (La page 3 est une annexe à rendre avec la copie)

**DOCUMENT(S) AUTORISE(S)** : NON

**CALCULATRICE AUTORISEE** : OUI

### **Exercice 1: Etude du complexe Complexe Fer-EDTA**

Sous forme de Fe (III), le fer est un oligo-élément nutriment des plantes. En agriculture et horticulture, pour éviter la précipitation d'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et favoriser l'assimilation par les plantes, on utilise le complexe sodique d'édétate de fer,  $\text{FeYNa}$  hydrosoluble et dissocié en  $\text{Na}^+$  et  $\text{FeY}^-$ .

(Y représente le motif éthylène diamine-tétra-acétique classiquement abrégé EDTA.)

Pour le traitement des plantes, un dosage classiquement utilisé correspond à une solution en  $\text{FeYNa}$  concentrée à  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Sous forme totalement protonée, L'EDTA  $\text{H}_4\text{Y}$  est un tétra-acide selon les couples :

$\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-$  ( $\text{pK}_{a1}=2$ )       $\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  ( $\text{pK}_{a2}=2,7$ )       $\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}$  ( $\text{pK}_{a3}=6,2$ )       $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$  ( $\text{pK}_{a4}=10,3$ )

Le complexe  $\text{FeY}^-$  se dissocie selon :  $\text{FeY}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-}$   $\text{pK}_d=25$

On admet que  $\text{FeY}^-$  ne possède pas de propriétés acide-base.

**1°) 1-a/** Dans quel domaine de pH, la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  libre issu de la dissociation de  $\text{FeY}^-$  est-elle indépendante du pH ?

**1-b/** Quelle serait alors, dans ce domaine de pH, la valeur de la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  libre dans une solution où  $\text{FeYNa}$  a été introduit à la concentration  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

**2°)** La solution de  $\text{FeYNa}$  utilisée a une valeur de pH égale à  $\text{pH}=5$ .

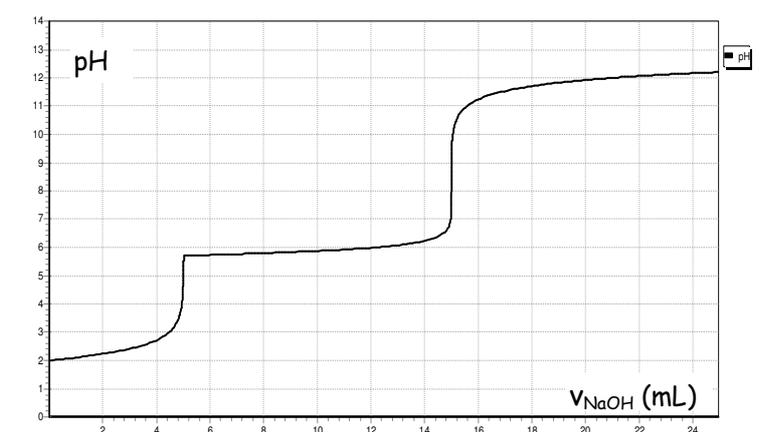
**2-a/** Ecrire la réaction de dissociation de  $\text{FeY}^-$  tenant compte des espèces majoritaires à ce pH et calculer sa constante.

**2-b/** Dans la solution de  $\text{pH}=5$  et où  $\text{FeYNa}$  a été introduit à  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  :

- Calculer la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  libre.
- Dans ces conditions observe-t-on ou non la précipitation d'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_s=38$ ) ?
- Calculer les concentrations respectives en  $\text{HY}^{3-}$  puis  $\text{Y}^{4-}$ .

## Exercice 2: Dosage de $\text{Cu}^{2+}$ par précipitation de son hydroxyde

La figure ci-contre représente le dosage pH-métrique de 100 mL d'une solution contenant de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (acide fort) et du nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (sel soluble et dissocié) par la soude  $\text{NaOH}$  à la concentration  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .



1°) Ecrire les réactions de dosage.

2°) Déterminer les concentrations initiales en  $\text{HNO}_3$  et en  $\text{Cu}^{2+}$ .

3°) Calculer la valeur du  $K_s$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

4°) Retrouver, par le calcul, les valeurs de pH pour les volumes suivants : 0 ; 5 ; 15 et 25 mL

## Exercice 3 : Diagramme $E^{\circ}$ -pH de l'iode

On donne :  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2 : E_1^{\circ} = 1,19 \text{ V/ENH}$

$\text{I}_2 / \text{I}^- : E_2^{\circ} = 0,53 \text{ V/ENH}$

$\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2$  et  $\text{I}^-$  sont des espèces dissoutes.

1°) 1-a/ Ecrire les équations électroniques et donner les expressions du potentiel normal apparent  $E^{\circ}$ , en fonction du pH, pour les couples  $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$  et  $\text{I}_2 / \text{I}^-$  (respectivement  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$ ).

1-b/ Sur la feuille jointe en annexe, tracer les courbes représentant l'évolution de  $E^{\circ}_1$  et  $E^{\circ}_2$ .

2°) 2-a/ Dans quel domaine de pH observe-t-on la dismutation de  $\text{I}_2$  ?

2-b/ Ecrire la réaction de dismutation du diiode. Calculer sa constante à  $\text{pH}=0$ .

2-c/ Quel est le nouveau couple rédox (3) impliquant les espèces issues de cette dismutation ? Ecrire l'expression du potentiel normal apparent  $E^{\circ}_3$  pour ce nouveau système

2-d/ A l'aide du graphe ou par le calcul, déterminer la valeur du potentiel normal  $E^{\circ}_3$ .

2-e/ Tracer la courbe correspondante (si possible avec une autre couleur) sur le diagramme  $E^{\circ} = f(\text{pH})$ . Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces.

N° Anonymat :

ANNEXE : Diagramme E°-pH de l'iode

