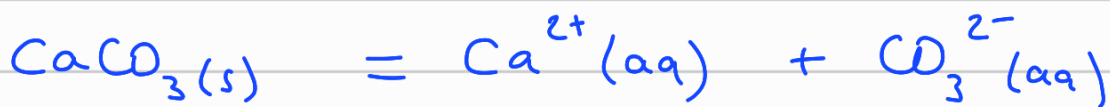
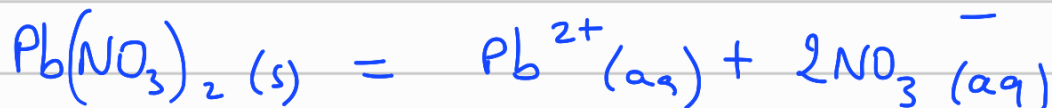


TD SA2. Correction

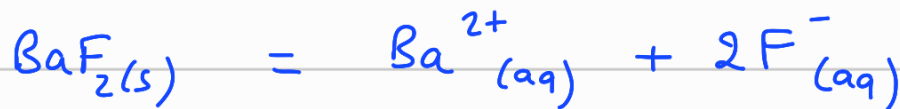
Exercice 1 :



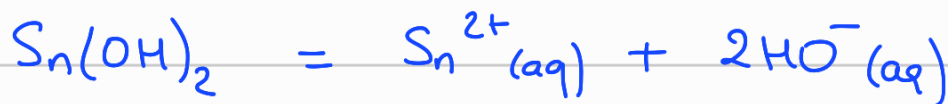
$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}}{c^0} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{eq}}{c^0}$$



$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{eq}}{c^0} \cdot \frac{[\text{NO}_3^-]_{eq}^2}{c^{0^2}}$$



$$K_s = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{eq}}{c^0} \cdot \frac{[\text{F}^-]_{eq}^2}{c^{0^2}}$$



$$K_s = \frac{[\text{Sn}^{2+}]_{eq}}{c^0} \cdot \frac{[\text{HO}^-]_{eq}^2}{c^{0^2}}$$

Exercice 2 :

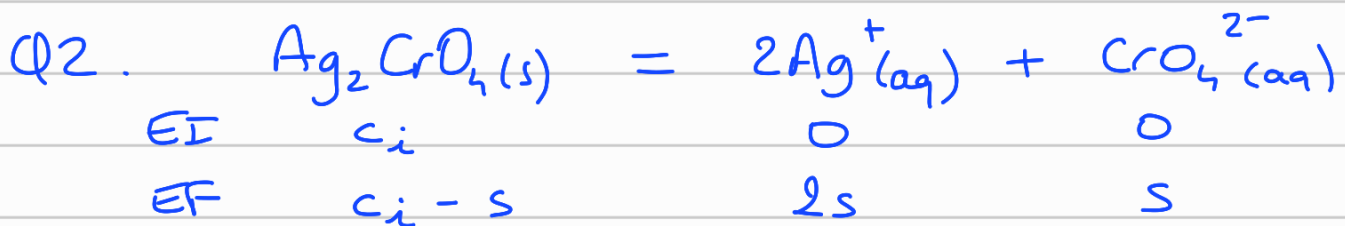


$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_i}{c^{0^3}}$$

$$AN: Q_{ri} = \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{c}{2}\right) \cdot \frac{1}{c^3} = \frac{c^3}{8}$$

AN: $Q_{ri} = 10^{-3} > K_s$ donc le précipité se forme

b) $Q_{ri} = 10^{-15} < K_s$ donc le précipité ne se forme pas.



$$K_s = \frac{(2s)^2 \cdot s}{c^3} = \frac{4s^3}{c^3}$$

$$s = c^3 \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$AN: s = 6,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

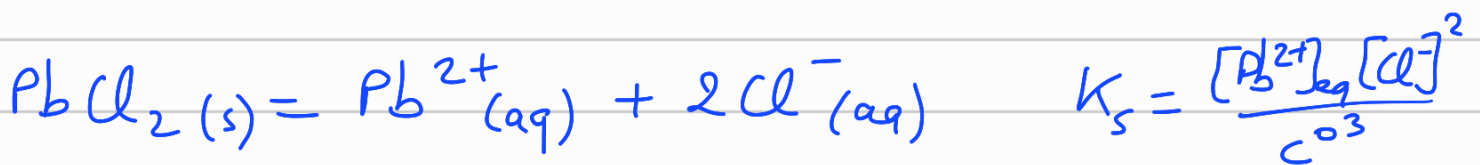
$$s_m = 2,21 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1} = 22,1 \text{ mg.L}^{-1}$$

⇒ on peut dissoudre 2,21 mg dans 100 mL d'eau donc si on verse 3g le précipité va se former.

Si on verse 2mg dans 100 mL le précipité ne va pas se former.

$$\left(\text{ou avec } Q_{ri} = 4 \left(\frac{m}{nVc^3} \right)^3 \right)$$

Exercice 3 :



Concentration maximale d'ions Cl^-
pour que le précipité ne se forme pas :

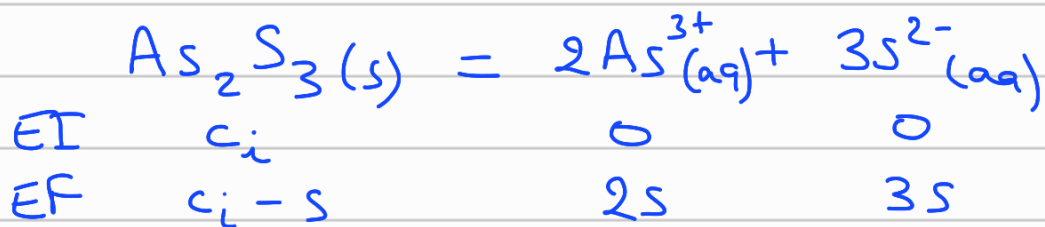
$$K_s \cdot c^{03} = c_1 \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{max}}^2 \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{K_s c^{03}}{c_1}}$$

$$\text{AN: } [\text{Cl}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{10^{-4,8}}{10^{-3}}} = 10^{-0,9}$$

$$p\text{Cl}_{\text{min}} = 0,9 \quad (\text{pour } p\text{Cl} < 0,9 \Rightarrow \text{ppte})$$

précipité PbCl_2 absence de précipité
-----|-----> $p\text{Cl}$
 0,9

Exercice 4 :

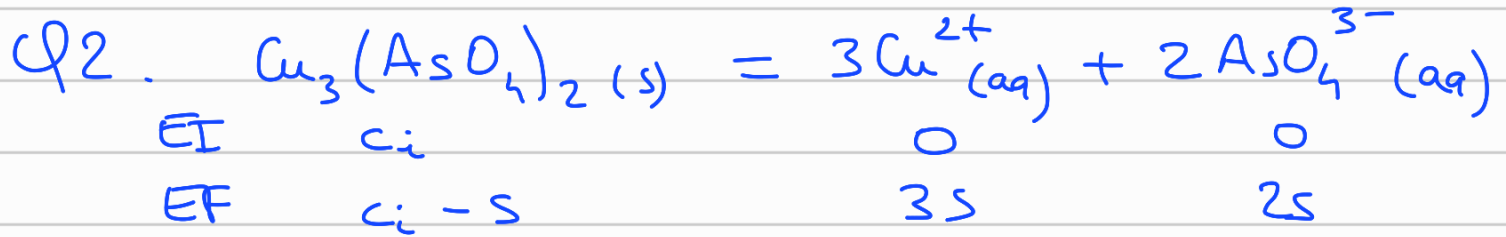


$$K_s = \frac{(2s)^2 \cdot (3s)^3}{c^{05}} = \frac{4 \cdot 27 \cdot s^5}{c^{05}} \Rightarrow s = c^0 \left(\frac{10^{-pK_s}}{108} \right)^{1/5}$$

$$\text{AN: } s_m = \left(\frac{10^{-34}}{108} \right)^{1/5} (74,9 \cdot 2 + 32,1 \cdot 3) = \underline{\underline{20,2 \text{ g/L}}}$$

Exercice 5 :

$$Q1. s = \frac{s_m}{\Gamma} \quad \text{AN: } s = \frac{1,74}{3,63,5 + 74,9 \cdot 2 + 168} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$K_s = \left(\frac{3s}{c^\circ}\right)^3 \cdot \left(\frac{2s}{c^\circ}\right)^2 = \frac{108s^5}{c^{\circ 5}}$$

$$\text{AN: } K_s = 7,65 \cdot 10^{-11} \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s = 10,1$$

$$Q3. Q_{ri} = [\text{Cu}^{2+}]_i^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]_i^2 \times \frac{1}{c^{\circ 5}}$$

Calcul des concentrations initiales fictives :

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{AsO}_4^{3-}]_i = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{AN: } [\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}]_i = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

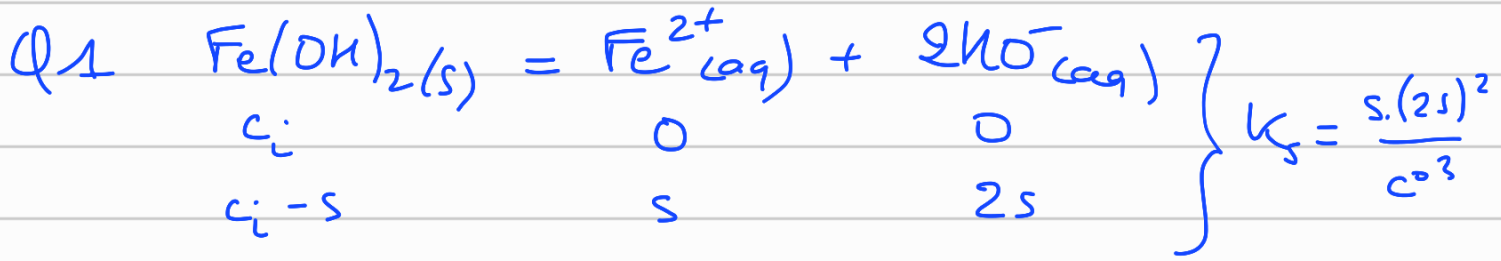
$$\Rightarrow Q_{ri} = 8,39 \cdot 10^{-12} < K_s \text{ donc pas de pr\u00e9cipit\u00e9.}$$

$$Q4. \text{ Si } c_1 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_i = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad (= [\text{AsO}_4^{3-}]_i)$$

$$\Rightarrow Q_{ri} = 1,05 \cdot 10^{-9} > K_s \Rightarrow \text{pr\u00e9cipitation}$$

Exercice 6 :



$$\text{avec } s = \frac{1,15 \cdot 10^{-3}}{55,8 + 32 + 2} = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow K_s = 8,4 \cdot 10^{-15}$$

Q2. la concentration limite de HO^- pour laquelle il n'y a pas de précipité vérifie

$$K_s = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{max}}^2}{c_0^2} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c_0} \Leftrightarrow [\text{HO}^-]_{\text{max}} = \sqrt{K_s \frac{c_0^3}{c_1}}$$

$$\text{AN : } [\text{HO}^-]_{\text{max}} = \sqrt{8,4 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{1}{10^{-3}}} = 39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

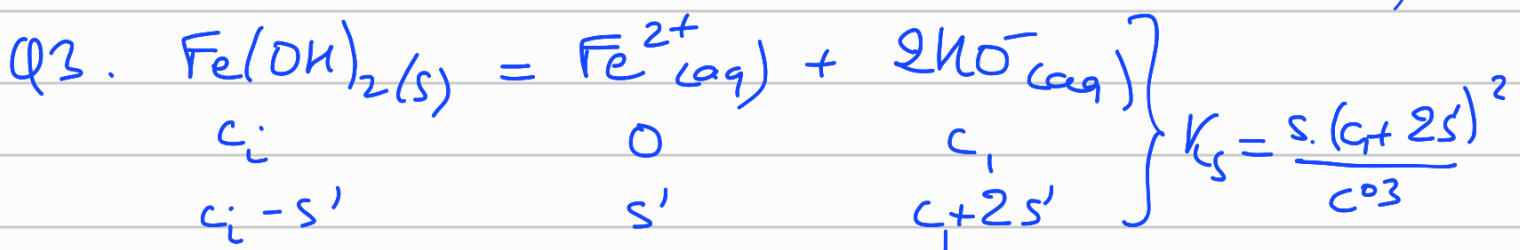
\Rightarrow absence de précipité si $[\text{HO}^-] < 39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\Leftrightarrow \text{pOH} = -\log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c_0}\right) > 5,5$$

précipité Ag(OH)_2 | pas de précipité
5,5 \rightarrow pOH

(on peut aussi tracer en fonction du pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{pas de ppté} \\ \text{ppté} \end{array} \rightarrow \text{pH}$$

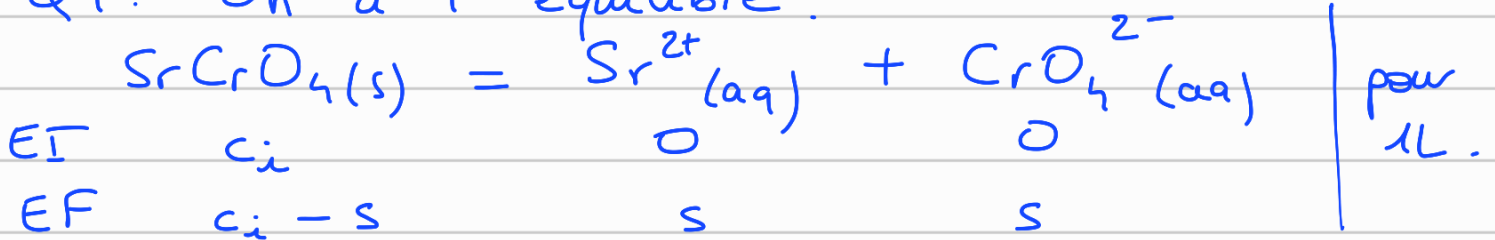


$$K_s c^{\circ 3} = c_1^2 s' + 4s'^3 + 4s'^2 c_1 \quad \left(\begin{array}{l} \text{numérique:} \\ 4s'^3 + 4 \cdot 10^{-3} s'^2 + 10^{-6} s' - 29 \cdot 10^{-6} \\ = 0 \end{array} \right)$$

$$\text{AN: } s' = 1,89 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} < s$$

Exercice 7 :

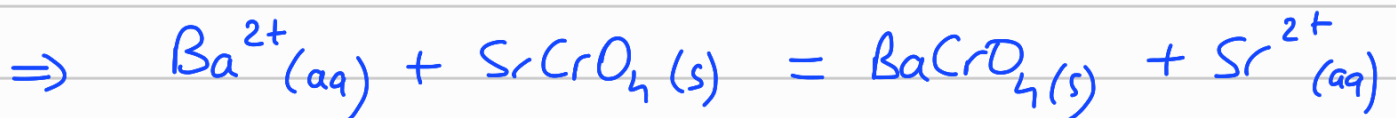
Q1. On a l'équilibre :



$$K_s = \frac{s^2}{c^{\circ}} \Rightarrow s = \sqrt{c^{\circ} K_s}$$

$$\text{AN: } [\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-5}} = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Q2. Les ions Ba^{2+} forment également un précipité avec les ions chromate, qui est moins soluble que le chromate de strontium ($K_{s2} < K_{s1}$)

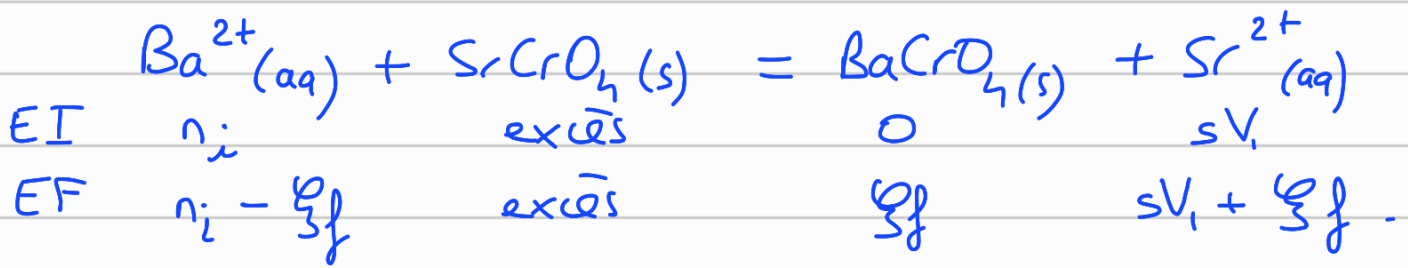


constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}} = \frac{K_{s1} \cdot c^{\circ 2}}{K_{s2} \cdot c^{\circ 2}}$$

$$\Rightarrow K = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} \quad \text{AN: } K = \frac{4,00 \cdot 10^{-5}}{1,26 \cdot 10^{-10}} = 3,17 \cdot 10^5 \gg 10^3$$

\Rightarrow réaction quantitative



Hypothèse de réaction totale : $\xi_f = n_i$

AN : $\xi_f = 10^{-1} \text{ mol}$.

$$\Rightarrow [\text{Sr}^{2+}] = \frac{6,32 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} + 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-1}} = \underline{\underline{5,03 \cdot 10^{-1} \text{ mol}}}$$

Or il reste du précipité $\text{SrCrO}_4(\text{s})$

$$\Rightarrow K_{s_1} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CrO}_4^-]_{\text{eq}}}{c^{\text{O}_2}} \Rightarrow [\text{CrO}_4^-]_{\text{eq}} = \frac{K_{s_1} c^{\text{O}_2}}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{eq}}}$$

AN : $[\text{CrO}_4^-]_{\text{eq}} = \frac{4,00 \cdot 10^{-5}}{5,03 \cdot 10^{-1}} = \underline{\underline{7,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$

Et il y a aussi le précipité $\text{BaCrO}_4(\text{s})$

$$\Rightarrow K_{s_2} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CrO}_4^-]_{\text{eq}}}{c^{\text{O}_2}} \Rightarrow [\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{K_{s_2} c^{\text{O}_2}}{[\text{CrO}_4^-]_{\text{eq}}}$$

AN : $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{1,26 \cdot 10^{-10}}{7,95 \cdot 10^{-5}} = \underline{\underline{1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$

(Et Cl^- spectateur : $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{c_2 V_2 \cdot 2}{V_1 + V_2}$ (car 1 BaCl_2 libère 2 Cl^-))

AN : $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{0,2}{0,2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 8 :

Q1. Cette observation permet de conclure que le précipité d'iodure de mercure $\text{HgI}_2(s)$ est beaucoup moins soluble que le précipité d'iodure de plomb $\text{PbI}_2(s)$.

Q2. Les points anguleux correspondent à l'apparition d'un précipité.
* courbe en trait plein \rightarrow correspond au cation qui donne le précipité le plus soluble, car le précipité apparaît pour une valeur de pI plus basse donc une concentration en I^- plus élevée. (on peut comparer car les concentrations des cations sont égales et les précipités ont la même stoechiométrie).
 \Rightarrow courbe en traits plein = Pb^{2+}
et courbe en pointillés = Hg^{2+} .

Q3. Les points anguleux correspondent à l'apparition du précipité, la solution est saturée $\Rightarrow Q_r = K_s$.

$$K_s = [\text{cation}] \cdot [\text{I}^-]^2 / c^0^3$$

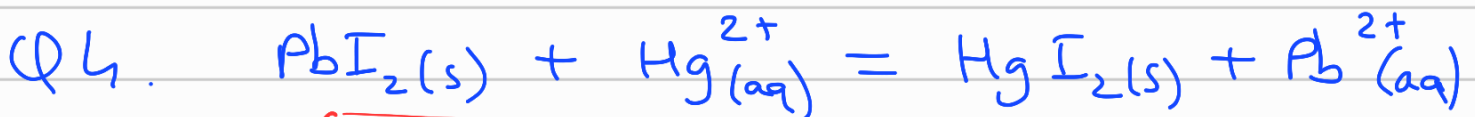
avec $[\text{cation}] = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$
et $[\text{I}^-] = 10^{-pI}$

$$\Rightarrow K_s(\text{PbI}_2) = 0,100 (10^{-3,5})^2 = 0,1 \cdot 10^{-7} = 10^{-8}$$

$$pK_s(\text{PbI}_2) = 8$$

$$\text{et } K_s(\text{HgI}_2) = 0,100 (10^{-13,5})^2 = 0,1 \cdot 10^{-27} = 10^{-28}$$

$$pK_s(\text{HgI}_2) = 28.$$



$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{I}^-]^2}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{I}^-]^2} \times \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)}$$

$$K = \frac{10^{-8}}{10^{-28}} = 10^{20}$$

ce qui justifie l'observation

Exercice 9

Pour redissoudre ce précipité de $\text{CaCO}_3(s)$ il faut $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (= tous les ions calcium sont en solution).

Et en absence de précipité $Q_r \leq K_s$ (1^{er} grain de précipité à l'égalité).

$$\text{d'où } [\text{CO}_3^{2-}] \leq \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \text{il faut } [\text{CO}_3^{2-}] \leq \frac{5 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} \text{ soit } [\text{CO}_3^{2-}] \leq 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc il faut consommer quasiment la totalité des $[\text{CO}_3^{2-}]$ (car $n(\text{CO}_3^{2-})_i = 0,1 \text{ mol}$)

Pour consommer des ions carbonate il faut les faire réagir avec $\text{CO}_2(\text{aq})$ selon :



$$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{à l'équilibre : } \text{pH} = \text{p}K_{A_2} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{soit } \text{pH} = 10,2 + \log \frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,2} = 3,6$$

on en déduit $[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$ avec

$$\text{pH} = \text{p}K_{A_1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_2] = [\text{HCO}_3^-] \cdot 10^{-\text{pH} + \text{p}K_{A_1}}$$

$$[\text{CO}_2] = 0,2 \cdot 10^{-3,6 + 6,4} = 1,3 \cdot 10^2 \text{ mol.L}^{-1}$$

\Rightarrow Concentration impossible car la solubilité de CO_2 donnée est $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Rq : quelle quantité maximale de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ peut-on redissoudre par un tel barbotage ?

$$\text{avec } [\text{CO}_2] = s$$

$$\text{or } [\text{HCO}_3^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{et } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{s} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{K_s/[\text{Ca}^{2+}]}{2[\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_{A1} + \log \frac{2[\text{Ca}^{2+}]}{s} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{K_s}{2[\text{Ca}^{2+}]^2}$$

$$\Rightarrow \text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2} = \log \frac{s \cdot K_s}{4[\text{Ca}^{2+}]^3}$$

$$\Rightarrow \frac{s \cdot K_s}{4[\text{Ca}^{2+}]^3} = 10^{\text{p}K_{A1} - \text{p}K_{A2}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{s \cdot K_s}{4} \cdot 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}}}$$

$$\begin{aligned} \text{AN: } [\text{Ca}^{2+}] &= \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-9}}{4} \cdot 10^{10,2 - 6,4}} \\ &= 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 10

Q1. * les points anguleux correspondent à l'apparition des précipités $\text{AgOH}(s)$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$.

Ceux-ci apparaissent quand la concentration en ions $[\text{HO}^-]$ est suffisante pour vérifier le produit de solubilité.

Comme la solution est initialement acide, le début de la courbe correspond au dosage des ions H_3O^+ .

→ jusqu'à $V_{\text{eq}_1} = 1,5 \text{ mL}$ la réaction



* A $V = V_{\text{eq}_1}$ la concentration en H_3O^+ est négligeable devant la concentration initiale ($\text{pH initial} = 5,5$) \Rightarrow les ions H_3O^+ ont tous été dosés: $C_1 V_0 = C_s V_{\text{eq}_1}$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{C_s V_{\text{eq}_1}}{V_0} \quad \text{ANS : } \underline{C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

* La partie $V_{\text{eq}_1} < V < V_{\text{eq}_2}$ correspond à la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ (moins soluble que $\text{Ag}(\text{OH})(s)$ d'après l'expérience préliminaire).
la réaction est quantitative (tous les

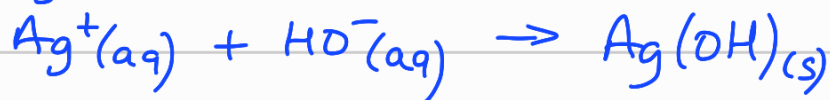
HO^- introduits sont consommés car le pH varie peu) : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(s)$

$$C_s (V_{eq2} - V_{eq1}) = 2C_2 V_0$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{C_s}{2} \frac{(V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0}$$

avec $V_{eq2} = 6,5 \text{ mL}$: AN : $C_2 = \underline{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$

* Dans la 3^{ème} partie : $V > V_{eq2}$ les ions Ag^+ sont dosés :



$$C_3 V_0 = C_s (V_{eq3} - V_{eq2})$$

$$\Rightarrow C_3 = C_s \frac{V_{eq3} - V_{eq2}}{V_0}$$

avec $V_{eq3} = 10,5 \text{ mL}$ AN : $C_3 = \underline{4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$

Q2. le point angulaire à $V = V_{eq1}$ permet de déterminer $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2)$:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^03} = K_{s1}$$

Au point angulaire aucun Cu^{2+} n'a encore été consommé : $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{eq1}}$

$$\text{et } [\text{HO}^-] = 10^{-14 + \text{pH}}$$

$$\Rightarrow K_{s_1} = \left(\frac{C_2 V_0}{V_0 + V_{\text{eq}_1}} \cdot 10^{-28 + 2\text{pH}_1} \right) \cdot C_0^{-3}$$

$$\text{AN : } K_{s_1} = 2,17 \cdot 10^{-19} \quad (\text{avec } \text{pH}_1 \approx 5,5)$$

$$(\text{soit } \text{p}K_{s_1} = 18,7)$$

* De même au 2^{ème} point angulaire :

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{HO}^-]}{C_0^2} = K_{s_2}$$

$$\text{avec } [\text{Ag}^+] = \frac{C_3 V_0}{V_0 + V_{\text{eq}_2}} \quad \text{et } [\text{HO}^-] = 10^{-14 + \text{pH}}$$

$$K_{s_2} = \left(\frac{C_3 V_0}{V_0 + V_{\text{eq}_2}} \cdot 10^{\text{pH} - 14} \right) \cdot C_0^{-2}$$

$$\text{AN : } K_{s_2} = 2,42 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{soit } \text{p}K_{s_2} = 7,6$$