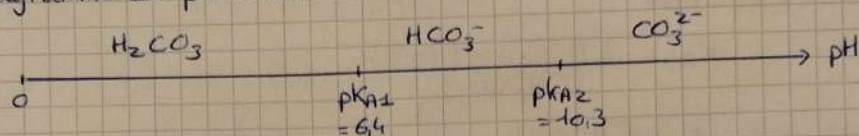


Correction exercices restants CTII 4

4.5. Diacide

Diagramme de prédominance :



On a toujours : $C_0 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

* à $pH = 3$: H_2CO_3 prédomine car $pH < pK_{A1} - 1$

Il n'y a que H_2CO_3 et H_2O donc la réact° prépondérante (RP) est :



EI	C_0	exc.	0	0
----	-------	------	---	---

EF	$C_0 - x$	exc.	x	x
----	-----------	------	-----	-----

constante associée à cette réaction : $K = K_{A1} = \frac{x^2}{C_0 - x}$

$K_{A1} = 10^{-6,4} \ll 1$ donc réact° peu avancée : $x \ll C_0$

Alors : $K_{A1} = \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = [HCO_3^-]_{eq} = \sqrt{K_{A1} C_0}$

AN : $x = \sqrt{10^{-6,4} \times 10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow [H_2CO_3]_{eq} = C_0 - x \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a bien $x \ll C_0$.

Vérifions enfin que $[CO_3^{2-}]_{eq} \ll [H_2CO_3]_{eq}, [HCO_3^-]_{eq}$

On a : $K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}}$

$$[CO_3^{2-}]_{eq} = \frac{K_{A2} [HCO_3^-]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}}$$

AN : $[CO_3^{2-}]_{eq} = \frac{10^{-10,3} \times 2 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

l'hypothèse est vérifiée : $[CO_3^{2-}]_{eq}$ négligeable devant $[H_2CO_3]_{eq}$ et $[HCO_3^-]_{eq}$.

* à pH = 7 $C_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$

car $\text{pH} < \text{p}K_{A2} - 1$ mais $\text{pH} - \text{p}K_{A1} < 1$!

on ne peut pas négliger

$[\text{HCO}_3^-]$ devant $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ou vice-versa !

à l'équilibre:

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}} \quad (1)$$

on pose $x = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ et $C_0 - x = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$

$$(1) \Leftrightarrow x = \frac{K_{A1} C_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + K_{A1}} \quad \text{AN: } x = \frac{10^{-6.4} \times 0.1}{10^{-7} + 10^{-6.4}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Vérifions que $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \ll [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}, [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$

$$\text{on a tjrs: } [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_{A2} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\text{AN: } [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{10^{-10.3} \times 8 \cdot 10^{-2}}{10^{-7}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

* à pH = 12: $\text{pH} \approx \text{p}K_{A2} + 1$ (l'écart est de 1,7 donc je garde HCO_3^- et CO_3^{2-} même si on pourrait négliger H_2CO_3)

à l'équilibre:

$$K_{A2} = \frac{x \cdot 10^{-\text{pH}}}{C_0 - x} \quad \text{avec } x = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$$

$$C_0 - x = [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$$

$$\text{il vient: } [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Vérifions que $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \ll [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}, [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \cdot 10^{-\text{pH}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}}$$

$$\text{AN: } [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.6. Questions diverses

1. On calcule $Q = [Ag^+]_0^2 [CrO_4^{2-}]_0$ Δ coefficient stœchiom.

$$\text{AN: } Q = (4 \cdot 10^{-3})^2 (2 \cdot 10^{-5}) = 3,2 \cdot 10^{-10}$$

$Q > K_S$: format° de Ag_2CrO_4

2. pour TEI , $Q > K_{S1} \Leftrightarrow [I^-] > \frac{K_{S1}}{[Te^{2+}]}$

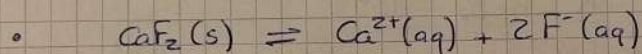
$$\text{AN: } [I^-] > \frac{10^{-7,2}}{1 \cdot 10^{-2}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

pour PbI_2 , $Q > K_{S2} \Leftrightarrow [I^-] > \sqrt{\frac{K_{S2}}{[Pb^{2+}]}}$ \leftarrow coeff. stœch.

$$\text{AN: } [I^-] > \sqrt{\frac{10^{-5,1}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il se forme d'abord TEI

4.7. Solubilité de cristaux



EI	exc.	0	0
EF	exc.	S	2S

$$\Rightarrow K_S = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{K_S/4} \quad \text{AN: } \underline{S = \sqrt[3]{\frac{10^{-10,4}}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$



EI	exc.	0	0
EF	exc.	2S	S

$$\Rightarrow K_S = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{K_S/4} \quad \text{AN: } \underline{S = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,5}}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$



EI	exc.	0	Co	$Co = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
EF	exc.	2S	$Co + S$	

$$\Rightarrow K_s = 4s^2(C_0 + s) \approx 4s^2 C_0 \Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s}{4C_0}}$$

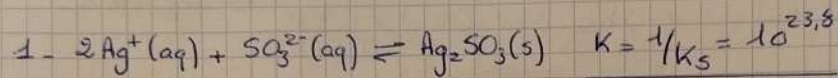
$$\text{A.N.: } s = \sqrt{\frac{10^{-4,5}}{4 \times 2 \cdot 10^{-2}}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

s n'est pas petit devant C_0 : il faut résoudre l'équation.

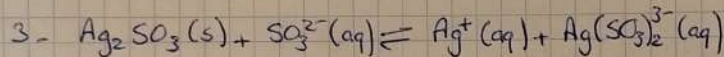
Une résolut^o numérique donne : $s = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

s diminue par effet d'ion commun.

4.9. Solubilité du sulfite d'argent



2 - $[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] > K_s \Rightarrow [\text{SO}_3^{2-}] > 10^{-21,8}$
 $\frac{\text{Ag}_2\text{SO}_3}{21,8} \quad \text{Ag}^+ \rightarrow p\text{SO}_3 = -\log[\text{SO}_3^{2-}]$



4 - On montre que : $K = K_s \beta_2 = 10^{3,6}$

5 - petit $p\text{SO}_3$, gde $[\text{SO}_3^{2-}]$: aucun précipité car $10^{3,6} \gg 1$ donc
 $[\text{Ag}^+] = C_0$: tout Ag^+ est en solut^o.

gd $p\text{SO}_3$, pte $[\text{SO}_3^{2-}]$: aucun précipité ($Q < K_s$)

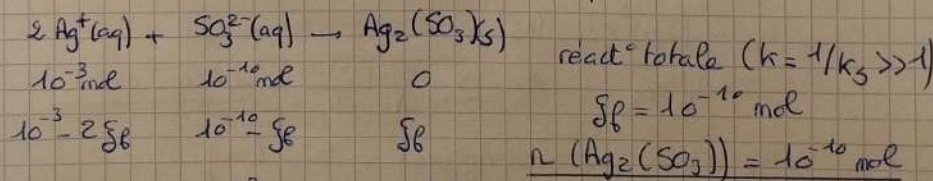
entre les 2 : passage par un minimum car l' \uparrow de $p\text{SO}_3$ déplace

l'équil. de précipitat^o vers la disparition du précipité

et l'équilibre de complexat^o vers la format^o.

6 - $Q = C_0^2 \times C_1 = C_0^2 \times C_0/10 = 10^{-10} \text{ mol} > K_s$: apparit^o du préc.

↳ "qques gouttes ds 10 mL" on suppose une dilut^o par 10.



$n(\text{Ag}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le K_s donne $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{aq}}$ soit $n(\text{SO}_3^{2-}) = 10^{-24,5} \text{ mol}$
 $[\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 10^{-22,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$