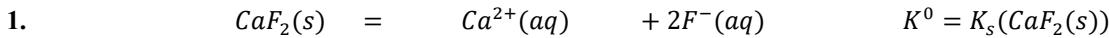


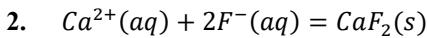
## TD Chimie n°10 : Transformations modélisées par des réactions de précipitation-solubilisation

### Exercice 1 : Formation d'un précipité



(mol)	EI	$n_0$ (excès)	0	0
	EF	$n_0 - \xi_{eq}$	$\xi_{eq} = sV$	$2\xi_{eq} = 2sV$

A l'équilibre :  $Q_{r,eq} = K^0 = K_s(\text{CaF}_2(s)) \Rightarrow \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}^{[F^-]_{eq}}}{(C^0)^3} = \frac{s \times (2s)^2}{(C^0)^3} = K_s(\text{CaF}_2(s)) \Rightarrow 4s^3 = (C^0)^3 \times K_s(\text{CaF}_2(s))$   
 $\Rightarrow s = C^0 \times (K_s(\text{CaF}_2(s)))^{1/3}$  AN :  $s = 5,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

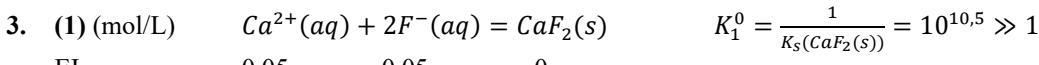


A la limite d'apparition du précipité,  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}^{[F^-]_{eq}}} = \frac{1}{K_s(\text{CaF}_2(s))}$  avec  $[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{Ca}^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[F^-]_{eq} = \frac{C_{F^-} \times V_{versé}}{V}$  (avec  $C_{F^-} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $V = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$ )

$$\Rightarrow \frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_0 \left( \frac{C_{F^-} \times V_{versé}}{V} \right)^2} = \frac{1}{K_s(\text{CaF}_2(s))} \Rightarrow \frac{(C^0)^3 \times V^2}{[\text{Ca}^{2+}]_0 (C_{F^-} \times V_{versé})^2} = \frac{1}{K_s(\text{CaF}_2(s))}$$

$$\Rightarrow V_{versé}^2 = \frac{(C^0)^3 \times V^2 \times K_s(\text{CaF}_2(s))}{[\text{Ca}^{2+}]_0 \times (C_{F^-})^2} \Rightarrow V_{versé} = \sqrt{\frac{(C^0)^3 \times V^2 \times K_s(\text{CaF}_2(s))}{[\text{Ca}^{2+}]_0 \times (C_{F^-})^2}}$$

AN :  $V_{versé} = \sqrt{\frac{1 \times 0,1^2 \times 10^{-10,5}}{1,0 \times 10^{-2} \times (1,0 \times 10^{-1})^2}} = 1,0 \times 10^{-4,25} = 5,6 \times 10^{-5} \text{ L} = 56 \mu\text{L}$  : il faut donc ajouter deux gouttes pour faire apparaître le précipité

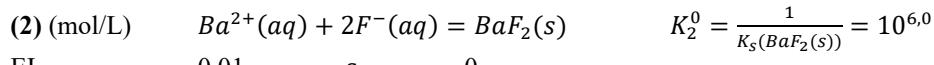


EI	0,05	0,05	0
EF	0,025	$\varepsilon \approx 0$	0,025

Hypothèse (à vérifier..) : transformation quantitative

A l'équilibre :  $K_1^0 = Q_{req} = \frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}^{[F^-]_{eq}}} = \frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} \varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon^2 = \frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} K_1^0} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{(C^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} K_1^0}}$

$$\text{AN} : [F^-]_{eq} = \varepsilon = \sqrt{\frac{1}{0,025 \times 10^{10,5}}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



EI	0,01	$\varepsilon$	0
----	------	---------------	---

Il y a précipitation si le système chimique évolue dans le sens direct donc si  $Q_{r2} < K_2^0$

$$Q_{r2} = \frac{(C^0)^3}{[\text{Ba}^{2+}]_i^{[F^-]_i}} = \frac{(C^0)^3}{[\text{Ba}^{2+}]_i (\varepsilon)^2} \quad \text{AN} : Q_{r2} = \frac{1}{0,01 \times (3,6 \times 10^{-5})^2} = 7,7 \times 10^{10} > K_2^0 : \text{le précipité BaF}_2(s) \text{ n'apparaît pas}$$

### Exercice 2 : Solubilité d'un précipité et redissolution par échange d'anion

#### 1. Solubilité du bromure d'argent dans l'eau pure :

(mol)	EI	$AgBr_{(s)}$	$Ag^+$	$Br^-$	$K^0 = K_s(AgBr_{(s)})$
	EF	$n_0$ (excès)	0	0	

$$\xi_{eq} = sV \quad \xi_{eq} = sV$$

A l'équilibre :  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{[Ag^+}_{eq}[Br^-]_{eq}}{(C^0)^2} = K_s(AGBr_{(s)}) \Rightarrow s^2 = K_s(AGBr_{(s)})$   
 $\Rightarrow s = \sqrt{K_s(AGBr_{(s)})}$  AN :  $s = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

2. Réaction modélisant la transformation de précipitation :  $AgBr_{(s)} + I^- = AgI_{(s)} + Br^-$   $K^0 = \frac{K_s(AGBr_{(s)})}{K_s(AGI_{(s)})} = 10^4 \gg 1$
- |              |               |             |        |
|--------------|---------------|-------------|--------|
| $AgBr_{(s)}$ | $I^-$         | $AgI_{(s)}$ | $Br^-$ |
| (mol)        | $n_0$         | $n$         | 0      |
| EF           | $\varepsilon$ | $n - n_0$   | $n_0$  |
- (en négligeant la quantité initialement présente d'ions  $Br^-$  égale à  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ )

EF = état d'équilibre en se plaçant à la limite de disparition d' $AgBr_{(s)}$

A l'équilibre :  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{[Br^-]_{eq}}{[I^-]_{eq}} = \frac{n_0}{n - n_0} = K^0 \Rightarrow n = n_0 \times \frac{1+K^0}{K^0}$  AN :  $n = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \approx n_0$   
 Ce que l'on aurait pu écrire plus directement la transformation pouvant être supposée comme quasi-quantitative

### Exercice 3 : Précipitation sélective

1. Les précipités apparaissent lorsque le % des ions diminuent par précipitation. Par lecture graphique :

pH d'apparition de  $Ca(OH)_{2(s)}$  :  $pH_1 = 12,8$  pH d'apparition de  $Mg(OH)_{2(s)}$  :  $pH_2 = 9,2$

$$Ca^{2+} + 2HO^- = Ca(OH)_{2(s)} \quad K^0 = \frac{1}{K_s(Ca(OH)_{2(s)})} = \frac{1}{K_{s1}}$$

A l'apparition du précipité, le système est à l'équilibre et  $[Ca^{2+}]_{eq} = [Ca^{2+}]_0$ :  $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{(C^0)^3}{[Ca^{2+}]_0([HO^-]_{eq})^2} = \frac{1}{K_{s1}}$   
 $\Rightarrow K_{s1} = \frac{[Ca^{2+}]_0([HO^-]_{eq})^2}{(C^0)^3} = \frac{[Ca^{2+}]_0 \left( \frac{K_e}{10^{-pH_1}} \right)^2}{1}$  AN :  $K_s(Ca(OH)_{2(s)}) = 4,0 \times 10^{-6}$

De la même manière on trouve :  $K_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 1,3 \times 10^{-11}$

2. Condition de précipitation :

$$Q_r = \frac{1}{[Ca^{2+}]_0 \left( \frac{K_e}{10^{-pH}} \right)^2} = \frac{1}{[Ca^{2+}]_0 (10^{-(pH-14)})^2} < K^0 = \frac{1}{K_s(Ca(OH)_{2(s)})} \Rightarrow [Ca^{2+}]_0 (10^{-(pH-14)})^2 > K_s(Ca(OH)_{2(s)})$$

Donc la ligne 17 s'écrit :  $CCa^*(10^{**}(i-14))^{**2} > 10^{**}(-pKsCa)$

Dans ces conditions, le système est à l'équilibre, ce qui nous permet de calculer la concentration résiduelle en ions calcium :

$$Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{1}{[Ca^{2+}]_{eq} \left( \frac{K_e}{10^{-pH_{eq}}} \right)^2} = \frac{1}{K_s(Ca(OH)_{2(s)})} \Rightarrow [Ca^{2+}]_{eq} = \frac{K_s(Ca(OH)_{2(s)})}{\left( \frac{K_e}{10^{-pH_{eq}}} \right)^2}$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}]_{eq} = 10^{-pK_s(Ca(OH)_{2(s)})-2pH_{eq}+28} \Rightarrow \%Ca = 100 \times \frac{[Ca^{2+}]_{eq}}{[Ca^{2+}]_0} = 100 \times \frac{10^{-pK_s(Ca(OH)_{2(s)})-2pH_{eq}+28}}{[Ca^{2+}]_0}$$

Donc la ligne 18 s'écrit :  $100*10^{**}(-pKsCa-2*i+28)/CCa$

Idem pour la ligne 23 :  $CMg^*(10^{**}(i-14))^{**2} > 10^{**}(-pKsMg)$

Et la ligne 24 :  $100*10^{**}(-pKsMg-2*i+28)/CMg$

### Exercice 4 : Condition d'existence d'un précipité et redissolution par complexation

1.  $Cu^{2+} + 2HO^- = Cu(OH)_{2(s)} \quad K^0 = \frac{1}{K_s(Cu(OH)_{2(s)})} = 10^{20}$
- $$Q_{r,0} = \frac{(C^0)^3}{[Cu^{2+}]_0[HO^-]^2} = \frac{1}{[Cu^{2+}]_0 \left( \frac{K_e}{10^{-pH}} \right)^2} \quad AN : Q_{r,0} = 10^{22} > K^0$$

Le système évolue dans le sens indirect mais le précipité étant initialement absent, il ne se passe rien, **le système n'évolue pas et aucun précipité n'apparaît**.

$$2. \quad (1) \quad Cu(OH)_{2(s)} = Cu^{2+} + 2HO^- \quad K_1^0 = K_s = K_s(Cu(OH)_{2(s)})$$

$$(2) \quad Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} \quad K_2^0 = \beta_4$$

$$(1) + (2) \quad Cu(OH)_{2(s)} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2HO^- \quad K^0 = K_s \beta_4 = 10^{-7}$$

(mol) EI	$n_0 = 10^{-3}$	$n = 0$	$10^{pH-14}$
EF	$\varepsilon$	$n - 4n_0$	$10^{pH-14}$

(le milieu est tamponné : le pH est donc la concentration en ions hydroxyde ne bouge pas)

$K^0 \ll 1$  : on peut faire l'hypothèse que  $4n_0 \ll n \Rightarrow n_{NH_3,eq} \approx n$

$$\text{A la limite de disparition du précipité, le système est à l'équilibre : } Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{eq} ([HO^-]_{eq})^2 C^0}{([NH_3]_{eq})^4} = K^0$$

$$\Rightarrow \frac{\frac{n_0}{V} (10^{pH-14})^2}{\left(\frac{n}{V}\right)^4} = K^0 \Rightarrow n = V \times \left(\frac{\frac{n_0}{V} (10^{pH-14})^2}{K^0}\right)^{\frac{1}{4}}$$

AN :  $n = 0, 10 \text{ mol}$  ( $\gg 4n_0$  : hypothèse validée)

### Exercice 5 : Précipitation et pH : cas d'un anion basique

$$1. \quad \begin{array}{lll} CaCO_3(s) = & Ca^{2+} & + \\ (mol) EI & n_0(\text{excès}) & 0 \\ EF & n_0 - \xi_{eq} & \xi_{eq} = sV \end{array} \quad CO_3^{2-} \quad 0$$

$$\text{A l'équilibre : } Q_{r,eq} = K^0 = K_s(CaCO_3(s)) \Rightarrow \frac{[Ca^{2+}]_{eq} [CO_3^{2-}]_{eq}}{(C^0)^2} = s^2 = K_s(CaCO_3(s)) \Rightarrow s = \sqrt{K_s(CaCO_3(s))}$$

AN :  $s = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  à 25°C



$pH \Rightarrow [CO_3^{2-}] \Rightarrow Q_r = \frac{[Ca^{2+}]_{eq} [CO_3^{2-}]_{eq}}{(C^0)^2} < K^0 = K_s(CaCO_3(s))$  : le système évolue dans le **sens direct** celui de la **solvabilisation** du carbonate de calcium, la solubilité augmente.

3. Le carbonate de calcium une fois solubilisé se retrouve sous la forme des trois espèces  $CO_2(aq)$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ . Elle est par ailleurs toujours égale à la concentration en ions calcium.

$$s = [CO_3^{2-}]_{eq} + [HCO_3^-]_{eq} + [CO_2]_{eq} = [Ca^{2+}]_{eq}$$

$$4. \quad s = [CO_3^{2-}]_{eq} + [HCO_3^-]_{eq} + [CO_2]_{eq} = [CO_3^{2-}]_{eq} + \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[HCO_3^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{K_{A1}}$$

$$\Rightarrow s = [CO_3^{2-}]_{eq} + \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{K_{A1} K_{A2}} = [CO_3^{2-}]_{eq} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right)$$

$$= \frac{K_s(C^0)^2}{[Ca^{2+}]_{eq}} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right)$$

$$\Rightarrow s = \frac{K_s(C^0)^2}{s} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right) \Rightarrow s^2 = K_s(C^0)^2 \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right)$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right)}$$

$$5. \quad pH \leq 5,4 : CO_2 \text{ majoritaire} \quad s = [CO_2]_{eq} = \sqrt{K_s \times \left(\frac{[H_3O^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}}\right)} = \sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}} [H_3O^+]_{eq}$$

$$\Rightarrow ps = -\log(s) = -\log\left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}}\right) - \log([H_3O^+]_{eq}) \Rightarrow ps = pH - \log\left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}}\right)$$

pente = +1

$$\begin{aligned}
 & 7,4 \leq pH \leq 9,3 : HCO_3^- \text{ majoritaire} \quad s = [HCO_3^-]_{eq} = \sqrt{K_s \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{K_{A2}}} = \sqrt{\frac{K_s}{K_{A2}}} \times \sqrt{[H_3O^+]_{eq}} \\
 & \Rightarrow ps = -\log(s) = -\log\left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A2}}}\right) - \frac{1}{2}\log([H_3O^+]_{eq}) \Rightarrow ps = \frac{1}{2}pH - \log\left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A2}}}\right) \quad \text{pente} = +1/2 \\
 & 11,3 \leq pH : CO_3^{2-} \text{ majoritaire} \quad s = [CO_3^{2-}]_{eq} = \sqrt{K_s} \Rightarrow ps - \log(\sqrt{K_s}) = \text{cste} \quad \text{pente} = 0
 \end{aligned}$$

Pour un pH compris entre 8,0 et 8,3, on se trouve dans le domaine de majorité de  $HCO_3^-$   
 $s(pH = 8,3) = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$        $s(pH = 8,0) = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

6. On retrouve bien les résultats obtenus en question 5 :  
 allure générale :  $s \nearrow \Rightarrow ps \searrow$  lorsque  $pH \searrow$       pente 0, 1/2 et 1 dans les différents domaines de pH
7. (1)  $\text{CaCO}_3(s) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$   
 (2)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ HCO}_3^-$   
 (1) + (2) :  $\text{CaCO}_3(s) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ HCO}_3^-$   
 $[\text{CO}_2] \nearrow \Rightarrow Q_r \searrow < K_s$  : le système évolue dans le **sens direct** celui de la **solvabilisation** du carbonate de calcium, la solubilité augmente.

Graphiquement, on observe que, pour un pH donné,  $ps \searrow \Rightarrow s \nearrow$ , si la température  $\nearrow$  : le réchauffement climatique va aussi dans le sens d'une solubilisation accrue du carbonate de calcium.

### Exercice 6 : Précipitation et pH : cas d'un précipité amphotère

1. Le précipité  $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$  est qualifié d'hydroxyde « amphotère » car il peut se dissocier en milieu acide ou basique :

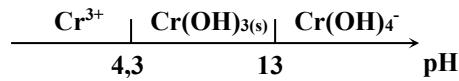
- **en milieu acide :** (1)  $\text{Cr(OH)}_{3(s)} + 3 \text{ H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow K_1^0 = \frac{K_s}{K_e^3}$
- **en milieu basique :** (2)  $\text{Cr(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^- = \text{Cr(OH)}_4^- \rightarrow K_2^0 = \beta_4 K_s$

2. Pour  $pH \leq 4,3$  : la solubilité est maximale, le précipité s'est entièrement dissous sous forme d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  selon le bilan (1). Ce domaine correspond au domaine de prédominance de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Pour  $pH \geq 13$  : la solubilité est maximale, le précipité s'est entièrement dissous sous forme d'ions  $\text{Cr(OH)}_4^-$  selon le bilan (2). Ce domaine correspond au domaine de prédominance de  $\text{Cr(OH)}_4^-$ .

Pour  $4,3 \leq pH \leq 13$  : la solubilité diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale. Le précipité  $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$  est présent dans ce domaine, qui correspond donc au domaine d'existence de  $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ .

On obtient donc le diagramme :



3. A la limite de disparition du précipité  $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$  en milieu acide selon la réaction  $\text{Cr(OH)}_{3(s)} + 3 \text{ H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O}$  : Le système est à l'équilibre et  $[\text{Cr}^{3+}]_{eq} = C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\Rightarrow K^0 = K_1^0 = \frac{K_s}{K_e^3} = \frac{[Cr^{3+}]_{eq}(C_0)^2}{([H^+]_{eq})^3} \Rightarrow K_s = K_e^3 \frac{C_0}{([H^+]_{eq})^3} = K_e^3 \frac{C_0}{(10^{-pH_1})^3} \quad \text{avec } pH_1 = 4,3$$

AN :  $K_s = 10^{-31,1} \Rightarrow pK_s = 31,1$

4. A la limite de disparition du précipité  $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$  en milieu basique selon la réaction  $\text{Cr(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^- = \text{Cr(OH)}_4^-$  : Le système est à l'équilibre et  $[\text{Cr(OH)}_4^-]_{eq} = C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\Rightarrow K^0 = K_2^0 = \beta_4 K_S = \frac{[Cr(OH)_4]^-_{eq}}{[HO^-]_{eq}} \Rightarrow \beta_4 = \frac{C_0}{K_S \left( \frac{K_e}{10^{-pH_2}} \right)} \quad \text{avec } pH_2 = 13$$

AN :  $\beta_4 = 30, 1$

### Exercice 7 : Titrage d'une solution acidifiée d'ion nickel II

1. Soit  $pH_0$ , le pH de début de précipitation de  $Ni(OH)_2$ .

$$Ni^{2+} + 2HO^- = Ni(OH)_{2(s)} \quad K^0 = \frac{1}{K_S(Ni(OH)_{2(s)})}$$

A l'apparition du précipité, le système est à l'équilibre et  $[Ni^{2+}]_{eq} = [Ni^{2+}]_0 = C$  :

$$Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{(C^0)^3}{[Ni^{2+}]_0([HO^-]_0)^2} = \frac{1}{K_S(Ni(OH)_{2(s)})} \Rightarrow [HO^-]_0 = \sqrt{\frac{K_S(Ni(OH)_{2(s)})}{C}}$$

$$AN : [HO^-]_0 = 7,0 \Rightarrow pH_0 = -\log([H_3O^+]_0) = -\log\left(\frac{K_e}{[HO^-]_0}\right) \Rightarrow pH_0 = 7,0$$

(Remarque : l'autoprotolyse n'est en fait pas négligeable ici)

2. a.  $0 < V_B \text{ (mL)} < 5,0$  :  $H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$   $K'_1 = 1/K_e = 10^{14}$   
 $5,0 < V_B \text{ (mL)} < 15,0 \text{ mL}$  :  $Ni^{2+} + 2 HO^- = Ni(OH)_{2(s)}$   $K'_2 = 1 / K_S = 10^{16}$

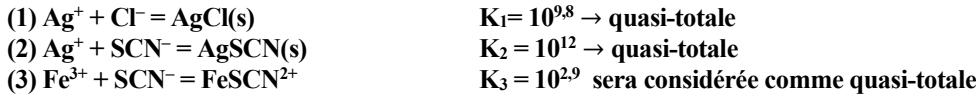
b. Le titrage des ions  $H_3O^{+(aq)}$  par les ions  $HO^{-(aq)}$  est terminé à  $V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$  (point équivalent pour ce titrage). En effet, le saut de pH commence à se dessiner. Par conséquent, on peut écrire à cette équivalence :  $C_B V_{e1} = C_1 V_0 \Rightarrow C_1 = \frac{C_B V_{e1}}{V_0}$ ; AN:  $C_1 = 0,018 \text{ mol/L}$

Les ions  $Ni^{2+}$  sont titrés entre les volumes  $V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$  et  $V_{e2} = 15,0 \text{ mL}$ , on peut donc écrire :

$$\frac{C_B(V_{e2} - V_{e1})}{2} = C_2 V_0 \Rightarrow C_2 = \frac{C_B(V_{e2} - V_{e1})}{2V_0}; AN: C_2 = 0,018 \text{ mol/L}$$

### Exercice 9 : Titrage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

1. Bilan des réactions intervenant dans cette méthode :



2. Si le milieu est trop basique, on risque la précipitation de l'hydroxyde de fer (III) :  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ , dont le  $\text{pK}_s$  est 38, donc ce précipité est très peu soluble.
3. A l'apparition de la couleur « rose saumon » :

Calcul de la concentration en ion thiocyanate :

$$K_1 = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}(C^0)}{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}[\text{SCN}^-]_{eq}} \Rightarrow [\text{SCN}^-]_{eq} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}K_1} = \frac{5,0 \times 10^{-6}}{5,0 \times 10^{-6} \times 10^{2,9}} = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

car  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}]_{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{FeSCN}^{2+}]_{eq} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$

Calcul de la concentration en ion argent :

$$K_2 = \frac{(C^0)^2}{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{SCN}^-]_{eq}} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{eq} = \frac{1}{K_2[\text{SCN}^-]_{eq}} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{eq} = \frac{1}{10^{-2,9} \times 10^{12}} = 1,0 \times 10^{-9,1} = 7,9 \times 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$$

Il reste alors :  $n_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+]_{eq} \times (V_0 + V_{eq}) \Rightarrow n_{\text{Ag}^+} = 7,9 \times 10^{-11} \text{ mol}$ , une quantité très faible devant la quantité initiale en ions argent. Cette méthode est donc précise : l'excès d'argent a bien été entièrement titré lors de la deuxième étape.

4. Détermination de l'excès d'ions argent dans le prélèvement de  $V_0 = 50 \text{ mL}$  :

A l'équivalence du titrage associé à l'étape (3), on a :  $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{SCN}^-} = C_{\text{SCN}^-} V_{eq}$  dans  $V_0 = 50 \text{ mL}$ .

Détermination de l'excès d'ions argent dans la solution initiale S' de volume  $V = V_1 + V_2 + V_S$ :

$$n'_{\text{Ag}^+} = C_{\text{SCN}^-} V_{eq} \times \frac{V_1 + V_2 + V_S}{V_0}$$

Détermination de la quantité d'ions chlorure consommés (et donc présents initialement) dans S' :

La réaction (1) étant totale, on a :

$$n'_{\text{Ag}^+} = n'_{\text{Ag}^+,0} - n'_{\text{Cl}^-} \Rightarrow n'_{\text{Cl}^-} = n'_{\text{Ag}^+,0} - n'_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+} V_1 - C_{\text{SCN}^-} V_{eq} \times \frac{V_1 + V_2 + V_S}{V_0}$$

Détermination de la masse de chlorure contenu dans 6,33 g de poudre de lait:

$$m_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^-,S'} \times M(\text{Cl}) \Rightarrow m_{\text{Cl}^-} = 0,032 \text{ g}$$

Détermination de la masse de chlorure contenu dans 100 g de poudre de lait:

Dans 100g de poudre :  $m = \frac{100}{6,33} = 0,504 \text{ g}$ , ce qui est conforme à l'étiquette, validant ainsi la méthode utilisée pour titrer les ions chlorure dans le lait.