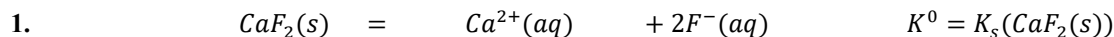


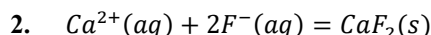
TD Chimie n°10 : Transformations modélisées par des réactions de précipitation-solubilisation

Exercice 1 : Formation d'un précipité



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

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

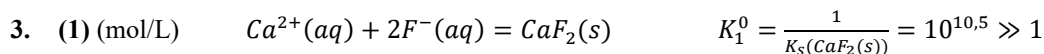


A la limite d'apparition du précipité, $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{(\text{C}^0)^3}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}([\text{F}^-]_{eq})^2} = \frac{1}{K_s(\text{CaF}_2(s))}$ avec $[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{Ca}^{2+}]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{F}^-]_{eq} = \frac{C_{F^-}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

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

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

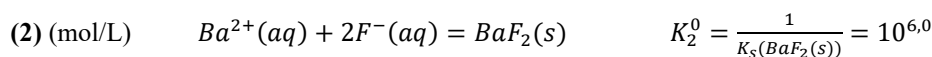
AN : $V_{\text{versé}} = \sqrt{\frac{1 \times 0,1^2 \times 10^{-10,5}}{1,0 \times 10^{-2} \times (1,0 \times 10^{-1})^2}} = 1,0 \times 10^{-4,25} = 5,6 \times 10^{-5} \text{ L} = 56 \mu\text{L}$: il faut donc ajouter deux gouttes pour faire apparaître le précipité



EI	0,05	0,05	0	
EF	0,025	$\varepsilon \approx 0$	0,025	Hypothèse (à vérifier..) : transformation quantitative

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

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



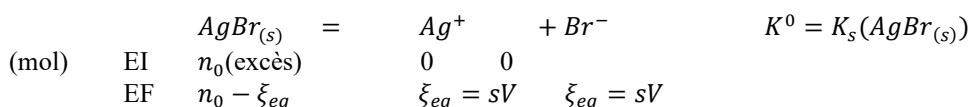
EI	0,01	ε	0
----	------	---------------	---

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

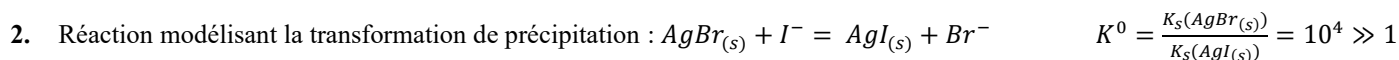
$Q_{r2} = \frac{(\text{C}^0)^3}{[\text{Ba}^{2+}]_i([\text{F}^-]_i)^2} = \frac{(\text{C}^0)^3}{[\text{Ba}^{2+}]_i(\varepsilon)^2} \quad \text{AN : } Q_{r2} = \frac{1}{0,01 \times (3,6 \times 10^{-5})^2} = 7,7 \times 10^{10} > K_2^0$: le précipité $\text{BaF}_2(s)$ n'apparaît pas

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

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



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 : $s = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$



$AgBr_{(s)} + I^- = AgI_{(s)} + Br^-$
 (mol) EI n_0 n 0 0 (en négligeant la quantité initialement présente d'ions Br^- égale à $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$)
 EF ε $n - n_0$ n_0 n_0

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 $Mg(OH)_{2(s)}$: $pH_2 = 9,2$

$Ca^{2+} + 2HO^- = Ca(OH)_{2(s)}$ $K^0 = \frac{1}{K_s(Ca(OH)_{2(s)})} = \frac{1}{K_{S1}}$

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 :

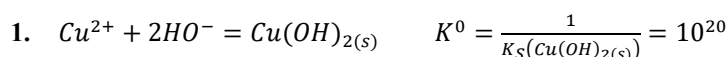
$Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{1}{[Ca^{2+}]_{eq} \left(\frac{K_e}{10^{-pH_{eq}}} \right)^2} = \frac{1}{K_s(Ca(OH)_{2(s)})} \Rightarrow [Ca^{2+}]_{eq} = \frac{K_s(Ca(OH)_{2(s)})}{\left(\frac{K_e}{10^{-pH_{eq}}} \right)^2}$
 $\Rightarrow [Ca^{2+}]_{eq} = 10^{-pK_s(Ca(OH)_{2(s)}) - 2pH_{eq} + 28} \Rightarrow \%Ca = 100 \times \frac{[Ca^{2+}]_{eq}}{[Ca^{2+}]_0} = 100 \times \frac{10^{-pK_s(Ca(OH)_{2(s)}) - 2pH_{eq} + 28}}{[Ca^{2+}]_0}$

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

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

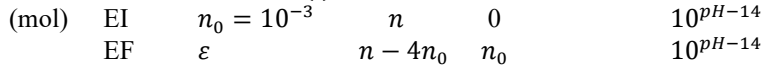
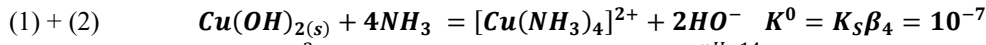
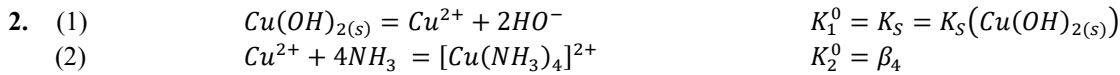
Et la ligne 24 : $100 * 10^{**}(-pKsMg - 2*i + 28) / CMg$

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



$Q_{r,0} = \frac{(C^0)^3}{[Cu^{2+}]_0[HO^-]^2} = \frac{1}{[Cu^{2+}]_0 \left(\frac{K_e}{10^{-pH}} \right)^2}$ 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.**



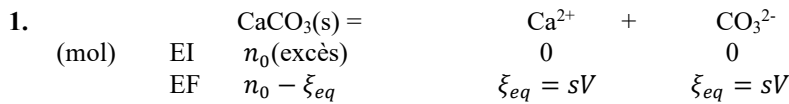
(le milieu est tamponné : le pH est donc la concentration en ions hydroxyde ne bouge pas)

$K^0 \ll 1$: on peut faire l'hypothèse que $4n_0 \ll n \Rightarrow n_{\text{NH}_3,eq} \approx n$

A la limite de disparition du précipité, le système est à l'équilibre : $Q_{r,eq} = K^0 \Rightarrow \frac{[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}]_{eq} ([\text{HO}^-]_{eq})^2 C^0}{([\text{NH}_3]_{eq})^4} = K^0$

$$\Rightarrow \frac{\frac{n_0}{V} (10^{pH-14})^2}{\left(\frac{n}{V}\right)^4} = K^0 \Rightarrow n = V \times \left(\frac{\frac{n_0}{V} (10^{pH-14})^2}{K^0} \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{AN : } n = 0,10 \text{ mol } (>> 4n_0 : \text{hypothèse validée})$$

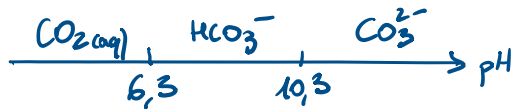
Exercice 5 : Précipitation et pH : cas d'un anion basique



$$\text{A l'équilibre : } Q_{r,eq} = K^0 = K_s(\text{CaCO}_3(s)) \Rightarrow \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}}{(C^0)^2} = s^2 = K_s(\text{CaCO}_3(s)) \Rightarrow s = \sqrt{K_s(\text{CaCO}_3(s))}$$

$$\text{AN : } s = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

2. Diagramme de prédominance :



$pH \searrow \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \searrow \Rightarrow Q_r = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{CO}_3^{2-}]_{eq}}{(C^0)^2} < K^0 = K_s(\text{CaCO}_3(s))$: le système évolue dans le **sens direct** celui de la **solubilisation** du carbonate de calcium, la solubilité augmente.

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

$$s = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} + [\text{HCO}_3^-]_{eq} + [\text{CO}_2]_{eq} = [\text{Ca}^{2+}]_{eq}$$

$$\begin{aligned} 4. \quad s &= [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} + [\text{HCO}_3^-]_{eq} + [\text{CO}_2]_{eq} = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A1}} \\ &\Rightarrow s = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A1} K_{A2}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \\ &= \frac{K_s (C^0)^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{eq}} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \\ &\Rightarrow s = \frac{K_s (C^0)^2}{s} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \Rightarrow s^2 = K_s (C^0)^2 \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right) \\ &\Rightarrow s = \sqrt{K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{K_{A2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right)} \end{aligned}$$

$$5. \quad pH \leq 5,4 : \text{CO}_2 \text{ majoritaire} \quad s = [\text{CO}_2]_{eq} = \sqrt{K_s \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}^2}{K_{A1} K_{A2}} \right)} = \sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}$$

$$\Rightarrow ps = -\log(s) = -\log \left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}} \right) - \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}) \Rightarrow ps = pH - \log \left(\sqrt{\frac{K_s}{K_{A1} K_{A2}}} \right)$$

pente = +1

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

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) $CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

(2) $CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O = 2 HCO_3^-$

(1) + (2) : $CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$

$[CO_2] \nearrow \Rightarrow Q_r \searrow < K_s$: le système évolue dans le **sens direct** celui de la **solubilisation** 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 $Cr(OH)_{3(s)}$ est qualifié d'hydroxyde « amphotère » car il peut se dissocier en milieu acide ou basique :

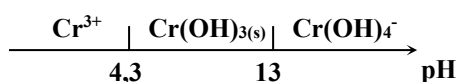
- **en milieu acide :** (1) $Cr(OH)_{3(s)} + 3 H^+ = Cr^{3+} + 3 H_2O \rightarrow K_1^0 = \frac{K_s}{K_e^3}$
- **en milieu basique :** (2) $Cr(OH)_{3(s)} + OH^- = Cr(OH)_4^- \rightarrow K_2^0 = \beta_4 K_s$

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

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

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

On obtient donc le diagramme :



3. A la limite de disparition du précipité $Cr(OH)_{3(s)}$ en milieu acide selon la réaction $Cr(OH)_{3(s)} + 3 H^+ = Cr^{3+} + 3 H_2O$:

Le système est à l'équilibre et $[Cr^{3+}]_{eq} = C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

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

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

4. A la limite de disparition du précipité $Cr(OH)_{3(s)}$ en milieu basique selon la réaction $Cr(OH)_{3(s)} + OH^- = Cr(OH)_4^-$:

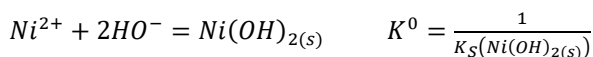
Le système est à l'équilibre et $[Cr(OH)_4^-]_{eq} = C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

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

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 $Ni(OH)_2$.

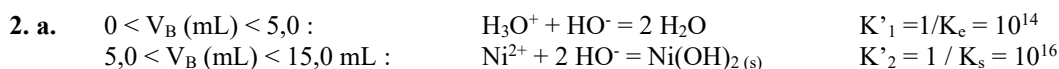


A l'apparition du précipité, le système est à l'équilibre et $[Ni^{2+}]_{eq} = [Ni^{2+}]_0 = C$:

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

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

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



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

- Bilan des réactions intervenant dans cette méthode :

(1) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$	$K_1 = 10^{9,8} \rightarrow$ quasi-totale
(2) $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN(s)}$	$K_2 = 10^{12} \rightarrow$ quasi-totale
(3) $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$	$K_3 = 10^{2,9}$ sera considérée comme quasi-totale
- Si le milieu est trop basique, on risque la précipitation de l'hydroxyde de fer (III) : $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$, dont le pK_s est 38, donc ce précipité est très peu soluble.
- 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.

- 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.