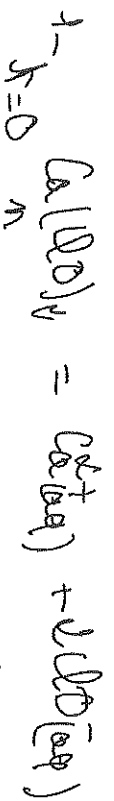


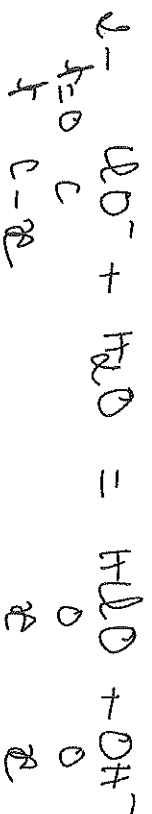
1st à une solution d'hydroxyde de calcium:



$$n = \frac{M}{V}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{aq}} = C = \frac{1M}{10V}$$

$$\text{pH} = -\log C = -\log \frac{1 \times 10^{-1}}{10 \times 100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{10^{-11.4}}$$

$$K_1 = 10^{-6.6} \approx 1$$

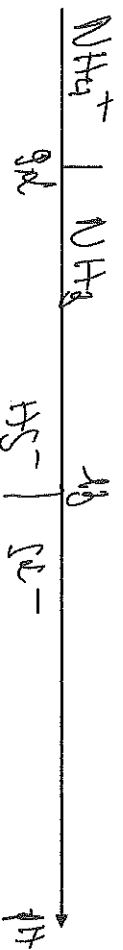
$$K_1 = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \quad \text{pH} \approx 10$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}C) = \frac{1}{2} (6.6 + 10) = 8.3$$

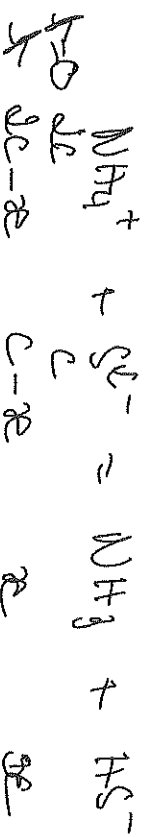
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.7 = 8.3$$

Ex : mise en solution du sulfure d'ammonium -

1-



2- NH_4^+ va réagir avec S^{2-} selon la réaction



$$K_D = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-9,18}}{10^{-14}} = 10^{4,82}$$

$$[\text{NH}_4^+]_0 = c = \frac{14}{1} = \frac{14 \cdot 10^{-1}}{100 \cdot 10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$K_D > 1 \Rightarrow$ on peut considérer la réaction comme totale.
 $c_{\text{eq}} = c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][K_D]} = \frac{c}{K_D} = \frac{10^{-2}}{10^{4,82}}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-6,82} \text{ mol.l}^{-1} < \frac{c}{100}$$

S^{2-} négligeable

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_{a1} = 10^{-9,18}$$

(peut être calculée avec K_{a2})

$$K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-14} \times 10^{-2}}{10^{-5,18}} = 10^{-9,2}$$

Ex: précipitation du chromate de plomb(II)

1 - $\text{pH} > \text{pK}_\text{A} + 1 = 7,4$ pour que l'ion chromate soit prépondérant.



La teneur en Pb^{2+} est égale à la solubilité de PbCrO_4 de l'eau.

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]$$

$$K_\text{A} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]}$$

$$K_\text{S1} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_\text{S1}}{s}$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{K_\text{A}[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{K_\text{A}}$$

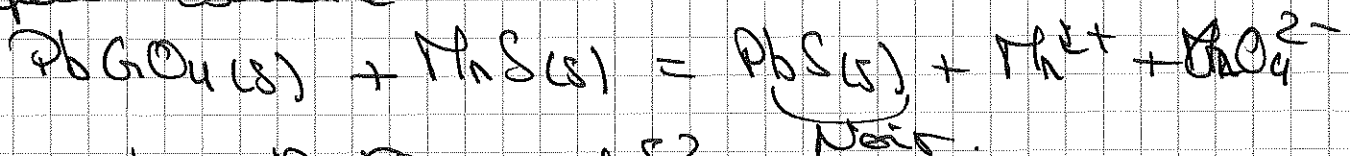
$$s = \frac{K_\text{S1}}{s} + \frac{K_\text{A}[\text{H}^+]}{s K_\text{A}}$$

$$s^2 = K_\text{S1} \left(1 + \frac{K_\text{A}[\text{H}^+]}{K_\text{A1}} \right)$$

$$s = 3,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

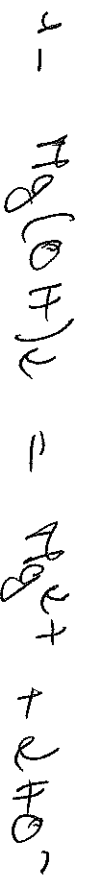
$$S = 73 \text{ ng.l}^{-1} > \text{'norme légale.}$$

3 - L'ion Pb^{2+} forme de S^{2-} un précipité peu soluble.



$$K = \frac{K_\text{S1} K_\text{S2}}{K_\text{S3}} = 10^{5,2}$$

Ex 6:

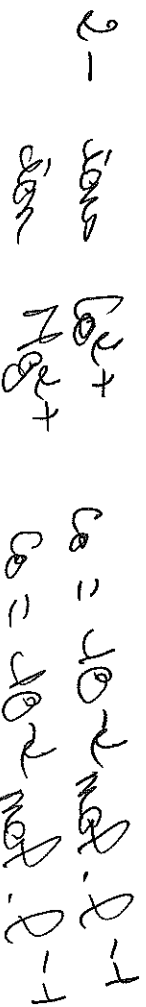


A l'éq $\text{pH} = 10,5 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-10,5}$

$[\text{H}^+] = 10^{-3,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$K_{\text{L}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{2}$

$K_{\text{L}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-10,5} = \frac{10^{-10,5}}{2} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



a- Si 99% dans sans calcium
 on précipite, il en reste
 $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{10}{100} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A l'éq en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$K_{\text{L}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

$[\text{H}^+] = \left(\frac{K_{\text{L}}}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{10^{-11,5}}{10^{-4}} \right)^{1/2}$

$[\text{H}^+] = 10^{-5,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[\text{H}^+] = 10^{-8,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 8,6$

b- Si 1% du magnésium précipite
 $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{99}{100} \cdot 10^{-2} = 99 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A l'éq $K_{\text{L}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 $[\text{H}^+] = \left(\frac{K_{\text{L}}}{[\text{Mg}^{2+}]} \right)^{1/2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{pH} = 9,6$

c- Pour $8,6 < \text{pH} < 9,6$, 99% du calcium précipite et moins de 1% du magnésium précipite.
 On peut précipiter sélectivement Ca^{2+} et Mg^{2+} .