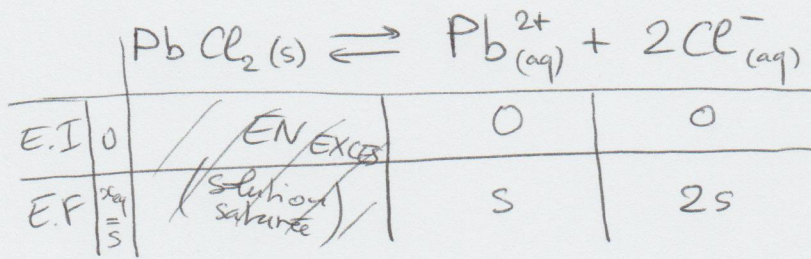


Calculs de solubilité

Q1

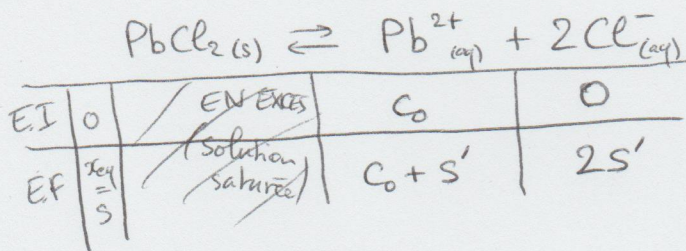


et $K_s = 10^{-pK_s}$

$$K_s(\text{PbCl}_2) = \left(\frac{s}{c^0}\right) \times \left(\frac{2s}{c^0}\right)^2 = 4\left(\frac{s}{c^0}\right)^3 \Rightarrow \boxed{s = c^0 \cdot \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}}$$

AN: $s = \left(\frac{10^{-49}}{4}\right)^{1/3} = \underline{1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$

Q2:



$$K_s(\text{PbCl}_2) = \left(\frac{c_0 + s'}{c^0}\right) \times \left(\frac{2s'}{c^0}\right)^2 \quad \text{en supposant } c_0 \gg s' \Rightarrow c_0 + s' \approx c_0$$

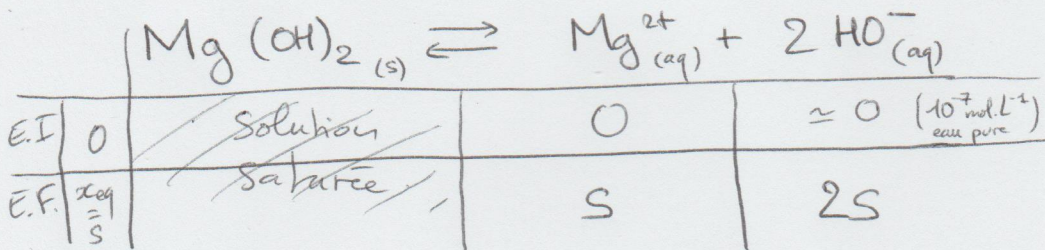
$$\hookrightarrow K_s = \frac{c_0}{c^0} \times \left(\frac{2s'}{c^0}\right)^2$$

$$\hookrightarrow \boxed{s' = c^0 \cdot \sqrt{\frac{K_s \cdot c^0}{4c_0}}}$$

AN: $s' = \sqrt{\frac{10^{-49}}{4 \times 0,2}} = \underline{4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

$$\Rightarrow \boxed{s' < s} \quad (\text{effet d'ion commun})$$

Q3:

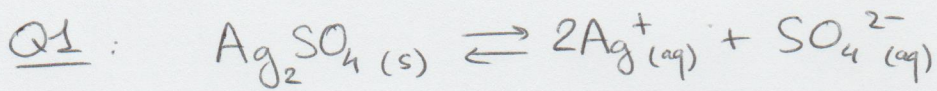


or $[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = c^0 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} \Rightarrow 2s = c^0 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$

$$\boxed{K_s = \left(\frac{s}{c^0}\right) \times \left(\frac{2s}{c^0}\right)^2 = \left(\frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_e}}{2}\right) \times \left(10^{\text{pH} - \text{p}K_e}\right)^2 = \frac{1}{2} \times 10^{3(\text{pH} - \text{p}K_e)}}$$

et $pK_s = -\log(K_s)$ AN: $\underline{pK_s = 10,8}$

Exploiter un diagramme de distribution



Q2 : $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right)^2 \cdot \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{c^0}\right)$

Q3 : limite de précipitation \rightarrow rupture de pente sur le diagramme de distribution

$\rightarrow p\text{Ag}^+ = 1,5 \rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = c^0 \cdot 10^{-p\text{Ag}^+}$

AN : $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Q4 : En utilisant Q2, Q3 et la concentration de trace c_0 :

$$K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = (10^{-1,5})^2 \times 10^{-2} = \underline{1,0 \times 10^{-5}}$$

($\rightarrow pK_s = 5$)

On peut retrouver avec un tableau d'avancement :

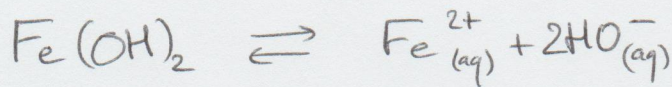
$$K_s = \left(\frac{2s}{c^0}\right)^2 \times \left(\frac{s}{c^0}\right) = 4\left(\frac{s}{c^0}\right)^3$$

$\rightarrow \boxed{s = c^0 \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}}$

AN : $s = \underline{1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Influence du pH :

Q1



0	solution	0	≈ 0 (10^7)
$\frac{c_0}{S}$	saturée	S	2S

$$K_s = \left(\frac{S}{c^0}\right) \times \left(\frac{2S}{c^0}\right)^2 = 4 \cdot \left(\frac{S}{c^0}\right)^3$$

△ unité de S !

$$S = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{56 + 2 \times 16 + 2 \times 1}$$

$$S = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

AN :

$$\hookrightarrow K_s = 1,9 \times 10^{-14}$$

Q2 : $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2s = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

or $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = c^0 \cdot 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^0}\right)}$$

AN pH = 9,5

Q3

Solution de soude ($\text{Na}^+; \text{HO}^-$) \Rightarrow ions hydroxyde déjà présents

\hookrightarrow effet d'ion commun : la solubilité va être plus faible.

$$K_s = \left(\frac{S'}{c^0}\right) \times \left(\frac{2S' + c_{\text{ini}}}{c^0}\right)^2$$

or $c_{\text{ini}} \gg S > S' \Rightarrow 2S' + c_{\text{ini}} \approx c_{\text{ini}}$

$$\hookrightarrow K_s = \left(\frac{S'}{c^0}\right) \times \left(\frac{c_{\text{ini}}}{c^0}\right)^2 \Rightarrow$$

$$\boxed{S' = c^0 \cdot K_s \times \left(\frac{c^0}{c_{\text{ini}}}\right)^2}$$

AN : $S' = 1,9 \times 10^{-14} (1 \cdot 10^{-3})^2$

$$S' = 1,9 \times 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

ou vérifie bien $s' < s$.

Précipitations compétitives

Q1

Quand la concentration des ions iodures augmente (pI diminue) on observe d'abord la précipitation avec les ions Hg^{2+} (précipité rouge-orangé)

↳ courbe ② $\Rightarrow \frac{[Hg^{2+}]}{C_0}$

$C_0 \leftarrow \triangle$ concentration initiale en Hg^{2+}

puis la précipitation des ions Pb^{2+} (précipité jaune)

↳ courbe ① $\Rightarrow \frac{[Pb^{2+}]}{C_0}$

Q2

Diagramme d'existence pour HgI_2 ($HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)}$)

précipité si $Q_{r,ini} > K_s(HgI_2) \Rightarrow \frac{[Hg^{2+}]_{ini}}{C_0} \times \frac{[I^{-}]_{ini}^2}{C_0} > K_s(HgI_2)$

$$-\log \left(-\log\left(\frac{C_0}{C_0}\right) + 2pI \right) < pK_s(HgI_2)$$

$$\rightarrow \boxed{pI < \frac{1}{2} \left(pK_s + \log\left(\frac{C_0}{C_0}\right) \right)}$$

↳ limite repérable sur le diagramme de distribution par la rupture de pente (point B).

$$AN \Rightarrow 13,5 = \frac{1}{2} \left(pK_s(HgI_2) + \log(10^{-4}) \right)$$

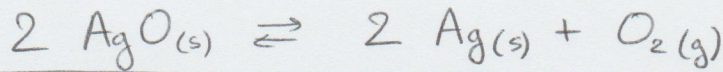
$$\rightarrow \underline{pK_s(HgI_2) = 28}$$

Avec un raisonnement similaire pour PbI_2 on trouve :

$$3,5 = \frac{1}{2} \left(pK_s(PbI_2) + \log(10^{-4}) \right)$$

$$\rightarrow \underline{pK_s(PbI_2) = 8}$$

Rupture d'équilibre



$$K^{\circ} = 2,35 \times 10^{-2}$$

E.I	0	n_0	0	0
E.Int.	ξ	$n_0 - 2\xi$	2ξ	ξ
E.F.	ξ_f	$n_0 - 2\xi_f$	$2\xi_f$	ξ_f

on suppose le réacteur vide à l'état initial.

Si équilibré :
$$K^{\circ} = \frac{1^2 \times \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}}\right)^1}{1^2}$$

or
$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \times R \times T}{V}$$
 d'après la loi des gaz parfaits.

$$\xi_{\text{eq}} = n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} \times V}{R \cdot T} = \frac{p^{\circ} \cdot K^{\circ} \cdot V}{R \cdot T}$$

$$\text{AN: } \xi_{\text{eq}} = \frac{10^5 \times 2,35 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-3}}{8,31 \times (98+273)}$$

$$\xi_{\text{eq}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Q1: $n_0 = 10 \times 10^{-3} > 2\xi_{\text{eq}}$

↳ la situation finale est une situation d'équilibre.

$$\xi_f = \xi_{\text{eq}} \Rightarrow \begin{cases} n_f(\text{AgO}) = 7 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_f(\text{Ag}) = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_f(\text{O}_2) = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{cases}$$

Q2: $n_0 = 0,5 \times 10^{-3} < 2\xi_{\text{eq}} \Rightarrow$

situation de rupture d'équilibre
(le réactif est entièrement consommé avant que l'équilibre ne soit atteint)
réaction totale

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$$

(dans ce cas on ne met qu'une flèche directe dans l'équation).

$$\begin{cases} n_f(\text{AgO}) = 0 \text{ mol} \\ n_f(\text{Ag}) = n_0 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_f(\text{O}_2) = \frac{n_0}{2} = 0,25 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{cases}$$