

Ex 1 :



PbI_2 étant en excès, on peut écrire $K_s=4s^3 \Rightarrow s=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

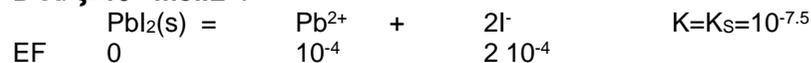
D'où à l'équilibre $[\text{Pb}^{2+}]=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{I}^-]=4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) $H=$ supposons qu'il reste du solide, alors on peut écrire $K_s=Q_{\text{eq}}=4s^3$.

La résolution est donc identique au 1), cependant il reste alors une quantité de solide < 0 !!! ABSURDE !!!

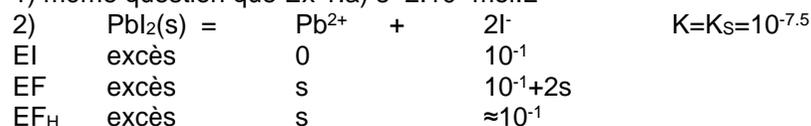
\Rightarrow l' H est fautive, la réaction est **totale**, il y a **rupture d'équilibre**.

D'où $\xi=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



Ex 2 :

1) même question que Ex 1.a) $s=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



$H=$ supposons l'équilibre peu avancé : $10^{-1}+2s \approx 10^{-1}$

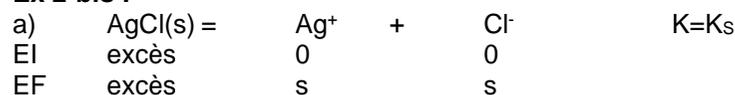
PbI_2 étant en excès, on peut écrire $K_s=s \times 10^2 \Rightarrow s=10^{-5.5}=3.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or $s=10^{-5.5}=3.2 \cdot 10^{-6} < 10^{-1} \Rightarrow$ l' H est vérifiée

D'où $s=3.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

\Rightarrow l'**effet d'ion commun diminue la solubilité** !

Ex 2-bis :



AgCl étant en excès, on peut écrire $K_s=s^2 \Rightarrow s=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

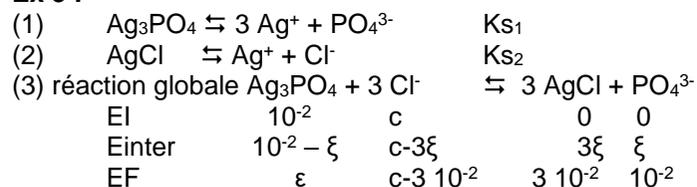


$H=$ supposons l'équilibre peu avancé : $10^{-1}+s \approx 10^{-1}$

AgCl étant en excès, on peut écrire $K_s=s \times 10^{-1} \Rightarrow s=10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

Or $s=10^{-9} < 10^{-1} \Rightarrow$ l' H est vérifiée

Ex 3 :



On cherche la limite de dissolution de Ag_3PO_4 , cad le moment où il ne reste qu'un seul cristal (ε). On cherche donc c tel que $\xi=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

De plus (3)=(1)-3x(2), d'où $K_3=K_{s1}/K_{s2}^3=10^{9.1}$.

D'où $K_3 = 10^{9.1} = \frac{\xi}{(c-3 \times \xi)^3} = \frac{10^{-2}}{(c-3 \times 10^{-2})^3} \Rightarrow \xi=3.02 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Vérification des $H=$

On a négligé l'équilibre (1) devant (3), il faut donc vérifié que : $[\text{PO}_4^{3-}]_1 \ll [\text{PO}_4^{3-}]_3$ cad $[\text{Ag}^+]/3 < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

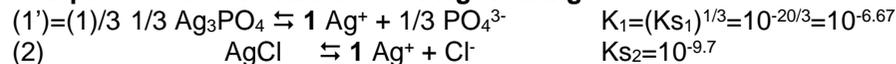
Or $[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{[\text{PO}_4^{3-}]}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < 3 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$ l' H est vérifiée

Rmq : on peut aussi procéder par la méthode de la RP, reste à savoir en quoi est gradué l'axe : en **p(particule échangée)** : ici p(Ag^+).

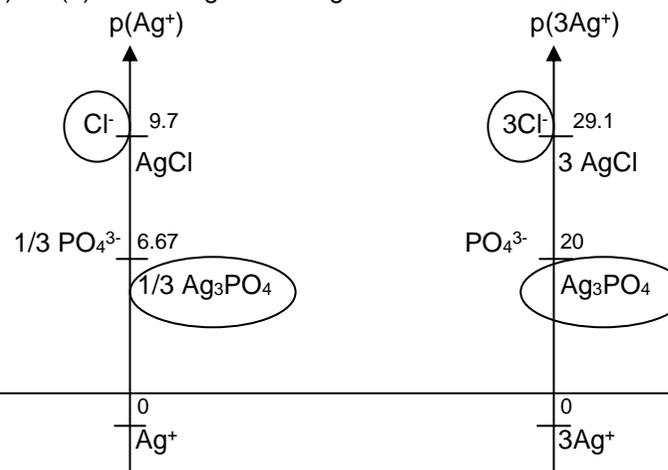
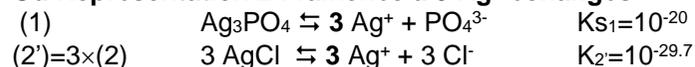
!!! il faut rapporter les équilibres au même nombre de particules échangées !!!

2 représentations possibles

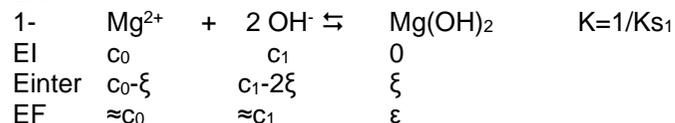
Représentation 1 : ramenée à 1 Ag^+ échangé



Ou Représentation 2 : ramenée à 3 Ag^+ échangés



Ex 4 :



On cherche la limite de précipitation, cad le moment où 1 seul cristal est formé : d'où $\xi = \varepsilon$. Alors on peut écrire $Ks_1 = c_1^2 \times c_0$

D'où $c_1 = \omega_{1,lim} = \sqrt{\frac{Ks_1}{c_0}}$ et $pH_{lim,1} = pKe + \log(\omega)$

D'où $pH_{lim,1} = pKe - \frac{1}{2} pKs_1 - \frac{1}{2} \log(c_0)$

AN $pH_{lim,1} = 10.15$

Vérification des H : $pH_{lim,1} > 7.5 \Rightarrow$ APE négligeable.

2- On sait que $Mg(OH)_2$ commence à précipiter pour $pH \geq 10.15$.

Recherchons le $pH_{lim,2}$ de début de précipitation de $Ca(OH)_2$.

Par une méthode identique au 1-, on trouve :

$pH_{lim,2} = pKe - \frac{1}{2} pKs_2 - \frac{1}{2} \log(c_0)$

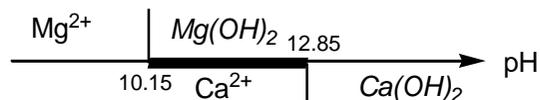
AN $pH_{lim,2} = 12.85$

Vérification des H : $pH_{lim,2} > 7.5 \Rightarrow$ APE négligeable.

Pour avoir une précipitation sélective de Mg^{2+} et non de Ca^{2+} , il faut

$10.15 \leq pH < 12.85$.

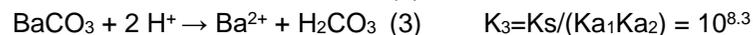
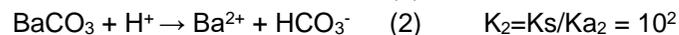
En effet on a le diagramme suivant :



en italique : domaines d'existence
 sinon domaine de prédominance

Ex 5 :

A/



$s = [Ba^{2+}]_1 + [Ba^{2+}]_2 + [Ba^{2+}]_3 = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

B/ $AgCl$ en présence de NH_3



$s = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]_1 + [Cl^-]_2 = [Cl^-]$

C/



$s = \frac{[Fe^{3+}]_1}{2} + \frac{[Fe^{3+}]_2}{2} + \frac{[Fe^{3+}]_3}{2} = \frac{[Fe^{3+}]}{2} = \frac{[S^{2-}]}{3} + \frac{[HS^-]}{3} + \frac{[H_2S]}{3}$

D/

A $pH=9$, on a majoritairement HS^- car $pKa_1+1 < 9 < pKa_2 - 1$

D'où les équilibres suivants :



$K_1 = KsKe^3/(Ka_2)^3 = 10^{-88.3}$



$K_2 = KsKe^3\beta_2^2/(Ka_2)^3 = 10^{-82.3}$

$s = \frac{[Fe^{3+}]}{2} + \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{2} = \frac{[HS^-]}{3}$

Ex 6 :

- 1- importation des bibliothèques
- 2- données (pKs et c)
- 3- définition de toutes les fonctions nécessaires

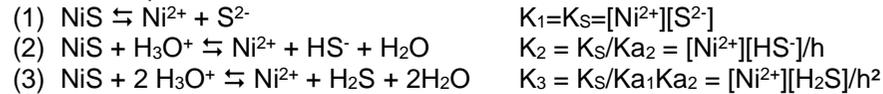
```

15 #3- fonction %(Pb2+) à l'équilibre
16 def PPbeq(pI):
17     return 10**(-pKs)/(c*(10**(-2*pI)))*100
18
19 #3- fonction Q
20 def Qini(pI):
21     return c*10**(-2*pI)
22
23 #3- fonction %(Pb2+)
24 def PPb(pI):
25     if Qini(pI) < 10**(-pKs): #on n'est pas à l'équilibre
26         return 100
27     else: # on est à l'équilibre
28         return PPbeq(pI)
29
30 #3- liste des abscisses
31 pI_abs=np.linspace(0.1,5,200)
32 PPb_fin = []
33 PPbI2_fin = []
34 for i in range(len(pI_abs)):
35     PPb_fin.append(PPb(pI_abs[i]))
36     PPbI2_fin.append(100-PPb_fin[i])
37
    
```

4- tracé des courbes

Ex 7 :

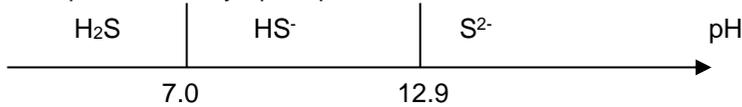
Il existe 3 équilibres de dissolution :



D'où $s = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = \frac{K_S}{[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{K_S \times h}{K_{a2}[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{K_S \times h^2}{K_{a1}K_{a2}[\text{Ni}^{2+}]}$

Soit $s = \frac{K_S}{s} + \frac{K_S \times h}{K_{a2} \times s} + \frac{K_S \times h^2}{K_{a1}K_{a2} \times s}$ ou encore $s = \sqrt{K_S \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$

Comportement asymptotique :

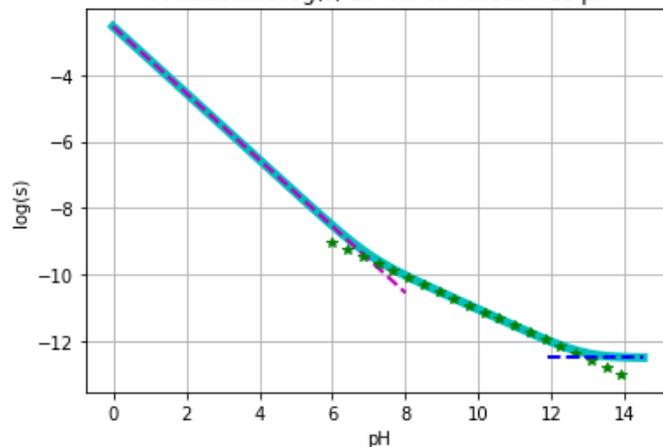


⇒ Pour $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1 = 13.9$: principalement l'eq 1 car S^{2-} prédomine majoritairement ⇒ $s = [\text{Ni}^{2+}] \approx [\text{S}^{2-}] = \sqrt{K_S}$ et $\log s = -\frac{1}{2}\text{p}K_S = -12.5$

⇒ Pour $8.0 < \text{pH} < 11.9$: principalement l'eq 2 car HS^- prédomine majoritairement ⇒ $s = [\text{Ni}^{2+}] \approx [\text{HS}^-] = \sqrt{K_S \frac{h}{K_{a2}}}$ et $\log s = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} - \text{p}K_S) - \frac{1}{2}\text{pH} = 6.05 - 0.5\text{pH}$

⇒ Pour $\text{pH} < 6.0$: principalement l'eq 3 car H_2S prédomine majoritairement ⇒ $s = [\text{Ni}^{2+}] \approx [\text{H}_2\text{S}] = \sqrt{K_S \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}}$ et $\log s = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_S) - \text{pH} = -2.55 - \text{pH}$

évolution de $\log(s)$ de NiS en fonction du pH



Ex 8 :

1- Lors de l'ajout de OH^- , on observe :

- La formation d'un précipité : $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon
 (1) $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$ $K_1 = 1/K_S$
- La redissolution du précipité : apparition de l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
 (2) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$ $K_2 = \beta_4 \times K_S = 10^1$

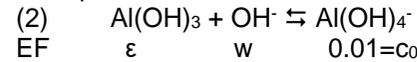
2- Lorsque le pH augmente $[\text{OH}^-]$ augmente, il y a donc un $\text{pH}_{\text{lim},1}$ à partir duquel apparaît $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon (1). Cependant si $[\text{OH}^-]$ continue d'augmenter $\text{Al}(\text{OH})_3$ va se redissoudre sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon (2), à $\text{pH}_{\text{lim},2}$.

Déterminons $\text{pH}_{\text{lim},1}$ et $\text{pH}_{\text{lim},2}$:

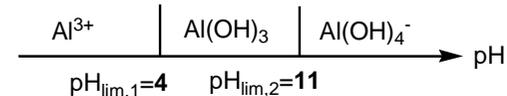
Pour $\text{pH}_{\text{lim},1}$ même technique que pour l'ex 4 :

$\text{pH}_{\text{lim},1} = \text{p}K_e - 1/3 \text{p}K_S - 1/3 \log(c_0) = 4$

Pour $\text{pH}_{\text{lim},2}$



D'où $K_2 = \beta_4 \times K_S = c_0/w \Rightarrow \text{pH}_{\text{lim},2} = \text{p}K_e - \log \beta_4 + \text{p}K_S + \log c_0 = 11$



3-

- Pour $4 \leq \text{pH} \leq 11$, la notion de solubilité est bien définie puisque $\text{Al}(\text{OH})_3$ existe, et :

$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$

or $K_S = [\text{OH}^-]^3 [\text{Al}^{3+}] = K_e^3 [\text{Al}^{3+}]/h^3 \Rightarrow [\text{Al}^{3+}] = K_S \times h^3 / K_e^3$

et $K_2 = \beta_4 K_S = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] h / K_e \Rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta_4 \times K_S \times K_e / h$

D'où $s = K_S \times h^3 / K_e^3 + \beta_4 \times K_S \times K_e / h$

Déterminons le comportement asymptotique :

* Pour pH proche de 4 : $s \approx [\text{Al}^{3+}] \approx K_S \times h^3 / K_e^3$

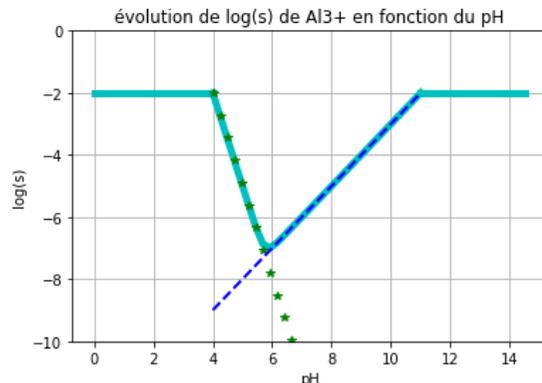
Et $\log s = -\text{p}K_S + 3 \text{p}K_e - 3 \text{pH} = 10 - 3 \text{pH}$

* Pour pH proche de 11 : $s \approx [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \approx \beta_4 \times K_S \times K_e / h$

Et $\log s = \log \beta_4 - \text{p}K_S - \text{p}K_e + \text{pH} = -13 - \text{pH}$

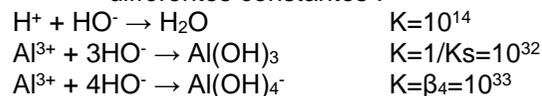
- Pour $4 < \text{pH}$ et $\text{pH} > 11$, la notion de solubilité n'est pas bien définie puisque $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'existe pas, mais on peut étendre la définition :

$s = c_0$ et $\log s = \log c_0 = -2$



Ex 9 :

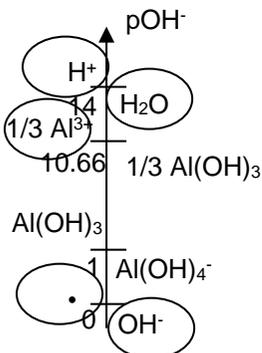
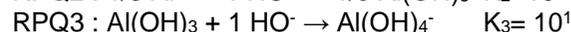
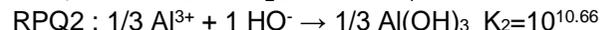
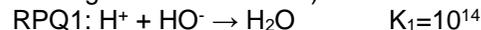
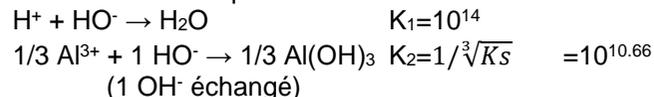
- a) On écrit les réactions associées aux différentes constantes :



On en conclue que :

- OH^- est la particule échangée
- Il faut que les équilibres soient ramenés à 1 particule échangée, si possible successivement

Les 3 nouveaux équilibres sont donc



Les points anguleux indique la formation et/ou la disparition d'un précipité. On a 2 point anguleux :

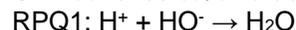
Pour $V \approx 1.0 \text{ mL}$, la RPQ2 a lieu $\Rightarrow \text{Al}^{3+}$ commence à disparaître (courbe noire continue) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ à apparaître (violettes tirets).

Pour $V \approx 13 \text{ mL}$, la RPQ2 est terminé, la RPQ3 prend le relai : $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à disparaître (violettes tirets) et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à apparaître (rouge points)

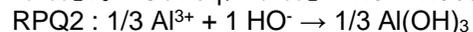
Rmq : $\Delta \text{p}K_{1,2} \approx 3.33$ légèrement inférieur à 4, le dosage n'est pas parfaitement successif, la RPQ2 démarre 1 goutte avant la fin de la RPQ1 (puisqu'on voit le 1^{er} saut)

$\Delta \text{p}K_{2,3} > 4 \Rightarrow$ dosage succesif
 $K_3 < 10^4 \Rightarrow$ 3^{ième} sauf très MOU

On trouve les c_{a_i} à l'aide des relations aux équivalences

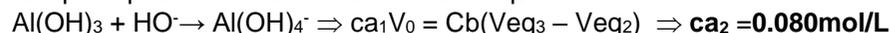


$\Rightarrow c_{a2}V_0 = C_bV_{eq1} \Rightarrow c_{a2} = 1.0 \times 1.0 / 50 = 0.020 \text{ mol/L} = c_{a2}$



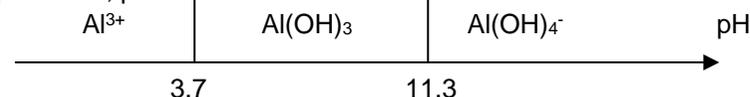
$\Rightarrow \frac{c_{a1}V_0}{3} = C_b \times (V_{eq2} - V_{eq1}) \Rightarrow c_{a1} = \frac{1}{3} \times 1.0 \times (13-1)/50 = 0.080 \text{ mol/L} = c_{a1}$

Rmq : on peut retrouver c_{a1} à l'aide de v_{eq3}



- b) On regarde les pH aux points anguleux :

$\text{pH}_1 \approx 3.7$; $\text{pH}_2 \approx 11.4$



A V_{eq1} , cad à la limite de précipitation $[\text{Al}^{3+}]_{\text{lim1}} \approx [\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil1}}$ on a ajouté du titrant, donc la solution est plus diluée

$[\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil1}} = c_{a1}V_0/(V_0 + V_{eq1}) = 0.020 \times 50 / (50+1) \approx 0.020 \text{ mol/L}$

On a alors $K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil1}} \times [\text{HO}^-]_{\text{lim1}}^3 \Rightarrow \times [\text{HO}^-]_{\text{lim1}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil1}}}} = 3.68 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH}_1 = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-]_{\text{lim1}} = 3.6$

A V_{eq2} , cad à la limite de dissolution $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{lim2}} \approx [\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil2}}$

$[\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil2}} = c_{a1}V_0/(V_0 + V_{eq2}) = 0.020 \times 50 / (50+13) \approx 0.016 \text{ mol/L}$

On a alors $K_3 = [\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil2}} / [\text{HO}^-]_{\text{lim2}} \Rightarrow \times [\text{HO}^-]_{\text{lim2}} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{ini,dil2}}}{K_3} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-]_{\text{lim2}} = 11.2$