Solubilité : effet d'ion commun (1)

1) $PbI_{2(s)} = Pb^{2+} + 2\,I^-$

mol/L

EI	excès			
EF	excès		s	$2s$

$K_s = [Pb^{2+}][I^-]^2$

$K_s = s\,(2s)^2 = 4s^3$

$$\boxed{s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}}} = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

2) $PbI_{2(s)} = Pb^{2+} + 2\,I^-$

mol/L

EI	excès		c_0	
EF	excès	s'	$s' + c_0 \simeq c_0$	

$s' < s \ll c_0$

$K_s = s'\,c_0^2$

$$\boxed{s' = \frac{K_s}{c_0^2}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Réaction prépondérante (2)

1) $ZnCO_{3(s)} = Zn^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_s = s^2$

	$ZnCO_{3(s)}$	Zn^{2+}	CO_3^{2-}
EI	excès	0	0
EF	excès	s	s

mol/L

$$\boxed{s = \sqrt{K_s}} = 4.10^{-6} \text{ mol/L}$$

2) RP : (3) $ZnCO_{3(s)} + H_2O = Zn^{2+} + HCO_3^- + OH^-$

	$ZnCO_{3(s)}$	H_2O	Zn^{2+}	HCO_3^-	OH^-
EI	excès	excès	0	0	0
EF	excès	excès	s	s	s

(1) $ZnCO_{3(s)} = Zn^{2+} + CO_3^{2-}$ $\quad K_1^\circ = K_s$

(2) $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_2^\circ = \dfrac{[HCO_3^-][OH^-][H_3O^+]}{[CO_3^{2-}][H_3O^+]} = \dfrac{K_e}{K_{a_2}}$

(3) = (1) + (2) $\quad K_3^\circ = \dfrac{K_s K_e}{K_{a_2}} = s^3$

$$\boxed{s = \left(\frac{K_s K_e}{K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{3}}} = 1,53.10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$h = \frac{K_e}{s} = 6,5\,10^{-10} \text{ mol/L} \qquad pH = 9,2$$

H_2CO_3 | HCO_3^- | CO_3^{2-} →

6,3 ↑ 10,3

pH = 9,2 on pourrait bien négliger H_2CO_3 devant HCO_3^- basicité.

3) RP : (4) $ZnCO_{3(s)} + H_2CO_3 = Zn^{2+} + 2HCO_3^-$

	$ZnCO_{3(s)}$	H_2CO_3	Zn^{2+}	HCO_3^-
EI	excès	C_0	0	0
EF	excès	C_0	s	$2s$

mol/L

(5) $H_2CO_3 + CO_3^{2-} = 2HCO_3^-$ $\quad K_5^\circ = \dfrac{[HCO_3^-][HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3][CO_3^{2-}][H_3O^+]} = \dfrac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$

(4) = (5) + (1)

$$K_s^\circ = \frac{K_{a_1} K_s}{K_{a_2}} = \frac{s(2s)^2}{K} \qquad \text{avec } K = \frac{C_0}{C_0} = C_0$$

$$\boxed{s = \left(\frac{K\, K_{a_1} K_s}{4 K_{a_2}}\right)^{\frac{1}{3}}} = 9,8.10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{a_1} = \frac{[HCO_3^-]\,h}{[H_2CO_3]} \qquad h = \frac{K_{a_1} K}{2s} = 6,13\,10^{-6} \text{ mol/L}$$

$pH = 5,2$

Influence du pH (3)

Exo 3

① $\begin{cases} s = [Zn^{2+}] \\ s = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \end{cases}$

② $K_s = [Zn^{2+}][CO_3^{2-}]$.

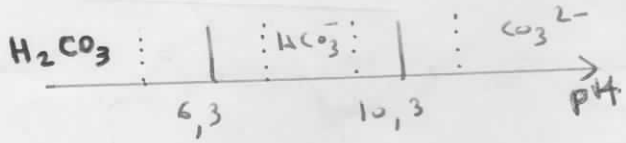
$K_{A_1} = \dfrac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$ $\qquad$ $K_{A_2} = \dfrac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$.

③ Inconnues : $[Zn^{2+}]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3]$, s.

$$s = [CO_3^{2-}]\left(1 + \frac{h}{K_{A_2}} + \frac{h^2}{K_{A_1}K_{A_2}}\right).$$

$$s = \frac{K_s}{s}\left(1 + \dots\right) \quad \text{et} \quad \boxed{s^2 = K_s\left(1 + \frac{h}{K_{A_2}} + \frac{h^2}{K_{A_1}K_{A_2}}\right)}$$

④



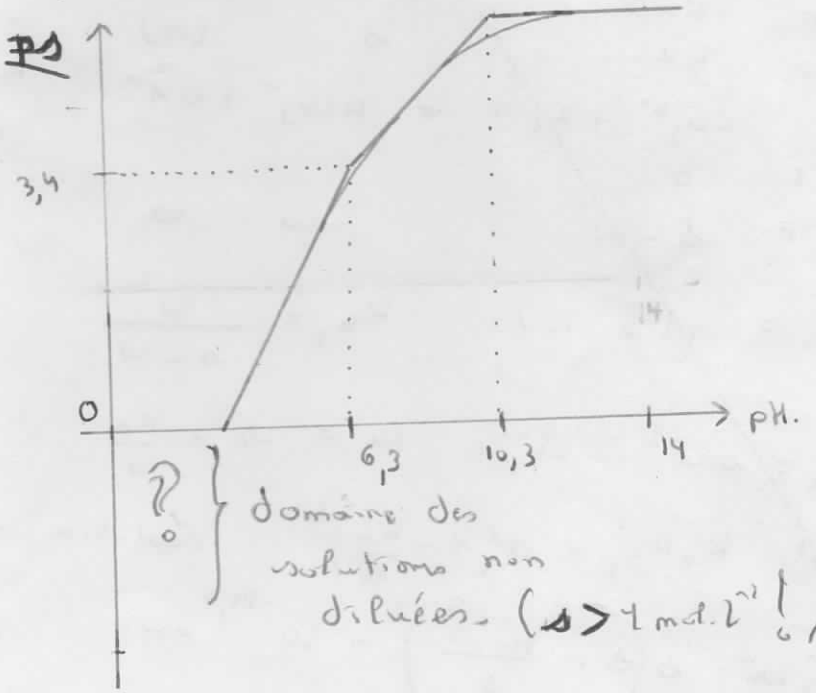
CO_3^{2-} ↓ HCO_3^- ↓ H_2CO_3

$pH < 5,3$: $s^2 = K_s \dfrac{h^2}{K_{A_1}K_{A_2}}$ $\qquad$ $ps = pH - 2,9$.

$7,3 < pH < 9,3$: $s^2 = K_s \dfrac{h}{K_{A_2}}$ $\qquad$ $ps = \dfrac{1}{2}pH + 0,25$.

$pH > 11,3$: $s^2 = K_s$ $\qquad$ $ps = 5,4$.

⑤



⑥ s'ét $s = 0,1$ mol/L $\Rightarrow$ $ps = 1$.

$ps = pH - 2,9$ $\Rightarrow$ $\boxed{pH = 3,9}$

① PbI_2 se dissout au profit de HgI_2

$$PbI_{2(s)} + Hg^{2+} \longrightarrow HgI_{2(s)} + Pb^{2+}$$

② a) $HgI_{2(s)}$ précipite en 1er. c'est la couleur (Hg^{2+})

b) c'est l'apparition du 1er grain de solide.

point (B) $\quad Hg^{2+} + 2I^- = HgI_{2(s)}$

$$K_{s_2} = [Hg^{2+}][I^-]^2 = 10^{-1}\left(10^{-13,5}\right)^2 = 10^{-28}$$

$[Hg^{2+}]$: $0,1$ mol/L (1 seul grain de solide)

$pI = -\log[I^-] = 13,5$

$\underline{pK_{s_2}(HgI_{2(s)}) = 28}$

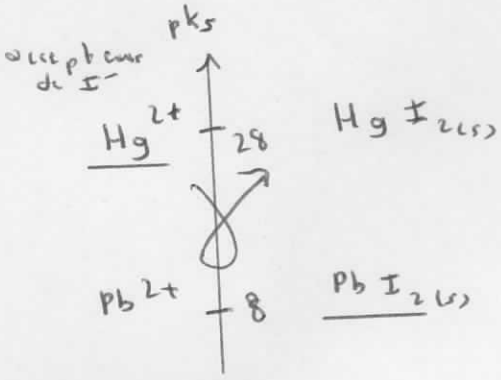
point (A) $\quad Pb^{2+} + 2I^- = PbI_{2(s)}$

$$K_{s_1} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 10^{-1}\left(10^{-3,5}\right) = 10^{-8}$$

$\underline{pK_{s_1}(PbI_{2(s)}) = 8}$

c) $$K^\circ = \frac{[Pb^{2+}][I^-]^2}{[Hg^{2+}][I^-]^2} = \frac{K_{s_1}}{K_{s_2}} = 10^{20} \gg 1$$

La réaction est totale.



réaction totale

Titrage avec apparition d'un précipité (15)

1) NO_3^- est un ion spectateur.

sinon (1) $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ $\quad k_1 = \frac{1}{k_e} = 10^{14}$

(2) $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_{2(s)}$ $\quad k_2 = \frac{1}{k_s} = 10^{20}$

2) pour comparer les 2 réactions, il faut faire intervenir $[OH^-]$. on compare alors k_1 et $\sqrt{k_2}$

or $k_1 \gg \sqrt{k_2}$

la réaction (1) se fait en premier.

3) à la 1ère équivalence, quand OH^- est en excès par rapport à H_3O^+, $Cu(OH)_{2(s)}$ commence à précipiter.

réaction (1) $\quad n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$

$$c_1 V_0 = c V_{eq_1}$$

$$\boxed{c_1 = \frac{c V_{eq_1}}{V_0}} = \frac{10^{-1} \times 10}{10} = \underline{10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

à la 2ème équivalence, OH^- est en excès par rapport à H_3O^+ et Cu^{2+} $\quad n_{OH^-} = n_{H_3O^+} + 2 n_{Cu^{2+}}$

ou $n_{OH^-} = 2 n_{Cu^{2+}}$

$$c(V_{eq_2} - V_{eq_1}) = 2 c_2 V_0$$

$$c V_{eq_2} = c_1 V_0 + 2 c_2 V_0$$

$$\boxed{c_2 = \frac{c V_{eq_2} - c_1 V_0}{2 V_0}} = \frac{c(V_{eq_2} - V_{eq_1})}{2 V_0}$$

$$c_2 = \frac{10^{-1}(20 - 10)}{2 \times 10} = \underline{5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

4) à la 2ème ~~1/2~~ équivalence, le pH varie faiblement.

$$[Cu^{2+}] = \frac{c_2 V_0 - \frac{(V - V_{eq_1})c}{2}}{V_0 + V} \qquad [Cu^{2+}] = \frac{5.10^{-2} \times 10 - \frac{10^{-1} \times 5}{2}}{25} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$pH = 5,1 \rightarrow [OH^-] = 10^{-8,9} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow k_s = 10^{-2}(10^{-8,9})^2 = 10^{-19,8}$