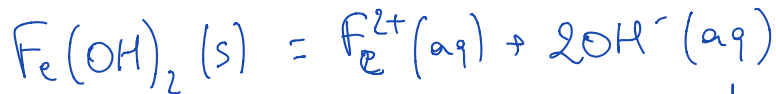


Exercice 1: $\text{Fe}(\text{OH})_2$

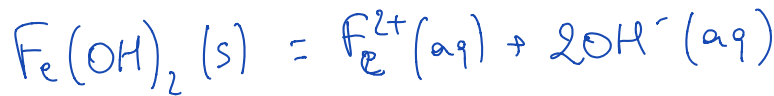
$$S = 1,5 \text{ mg/L}$$

1) • s' en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \rightarrow s' = \frac{S}{M(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{1,5 \times 10^{-3}}{(56 + 2 \times 16 + 2 \times 1)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- Considérons la réaction de dissolution :



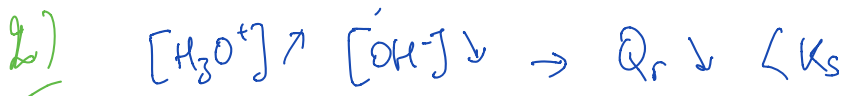
de constante d'équilibre K_s . Dessons le tab d'avancement de cette réaction en supposant que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est introduit en excès :



EI	Excès	0	0
EF	Excès $(-s')$	s'	$2s'$

D'après la loi de GW: $K_s = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^2 = s' \times (2s')^2 = 4s'^3$

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

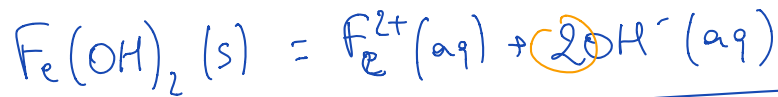


$$Q_r = K_s \Rightarrow [HO^-] = 2s'$$

$$\text{Donc, } [H_3O^+] = \frac{K_e}{2s'}$$

$$\text{Ainsi, } pH = pK_e + \log(2s') \Rightarrow \underline{AN}: pH = 9,5.$$

$$\underline{3)} \quad c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



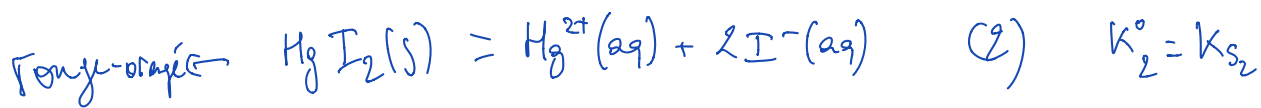
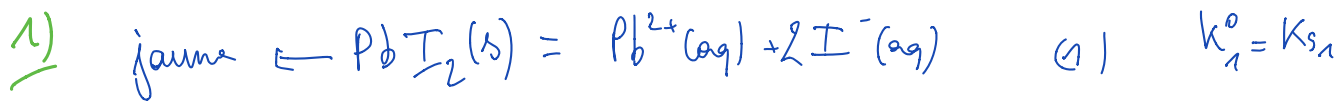
ET	Excès	0	c
EF	Excès	s''	$2s'' + c$

$$\text{Loi d'AN: } K_s = s'' \times (2s'' + c)^2 \approx s'' c^2 \text{ car } s'' \ll c.$$

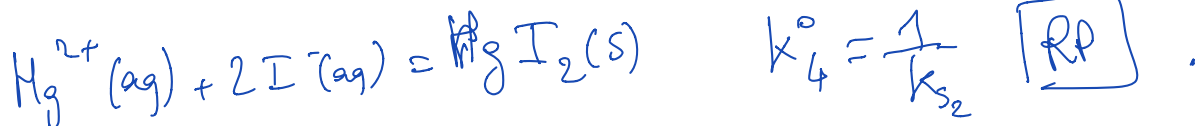
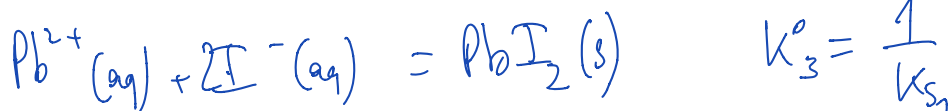
$$\text{Donc, } s'' \approx \frac{K_s}{c^2}$$

$$\underline{AN}: s'' = 1,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Exercice 2 :



$$\begin{cases} K_{s1} = 4s_1^3 \\ K_{s2} = 4s_2^3 \end{cases}$$



$K_4^{\circ} > K_3^{\circ}$ car (4) RP $\Rightarrow \frac{1}{K_{s2}} > \frac{1}{K_{s1}} \Rightarrow K_{s2} < K_{s1}$

$\Rightarrow \boxed{s_2 < s_1}$

La solubilité de l'iodure de mercure est inférieure à celle de l'iodure de plomb.



(b)



Frontière HgI_2 :

$$Q_r > K_{s_2} \quad Q_r = [Hg^{2+}] [I^-]^2$$

$$\text{Ainsi, } [Hg^{2+}] \times [I^-]^2 > K_{s_2} \Rightarrow [I^-] > \sqrt{\frac{K_{s_2}}{[Hg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_{s_2}}{c}}$$

$$pI < \frac{1}{2} pK_{s_2} + \frac{1}{2} \log c$$

La frontière étant à $pI = 13,5 \Rightarrow pK_{s_2} = 2 \times pI - \log c = 2 \times 13,5 + 1 = 28$.

$$K_{s_2} = 10^{-28}$$

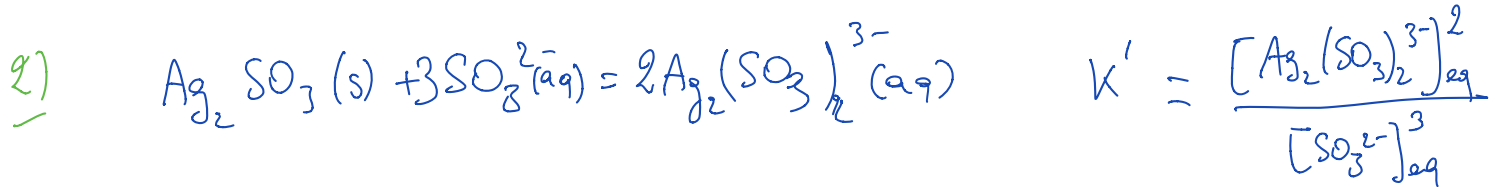
Frontière PbI_2 :

$$Q_r = K_{s_1} \Rightarrow [I^-]^2 \times [Pb^{2+}] = K_{s_1}$$

$$K_{s_1} = \underbrace{[I^-]^2}_{\text{Front}} \times c \Rightarrow \text{AN: } K_{s_1} = (10^{-3,5})^2 \times 0,1$$

$$K_{s_1} = 10^{-8}$$

Exercice 5 :



3) première phase: palier \rightarrow ajout de SO_3^{2-} sans formation de précipité.

deuxième phase: diminution de $\left| \frac{d \log s}{ds} \right| \rightarrow$ formation du précipité.

Troisième phase: augmentation de $\left| \frac{d \log s}{ds} \right| \rightarrow$ disparition du précipité.

quatrième phase: palier \rightarrow ajout de SO_3^{2-} sans formation de précipité.

4) Critère:
 $Q_{r,i} \gtrless K_s$

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i$$

$$[\text{Ag}^+]_i = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{0,010} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

AN: $Q_{r,i} = (0,1)^2 \times 10^{-5} = 10^{-7} > 10^{-13,8} = K_s$

$Q_{r,i} > K_s \rightarrow$ sens de formation du précipité (indirect). \Rightarrow Le sulfite d'argent se forme.



$$EI \quad n_i(Ag^+) \quad n_i(SO_3^{2-}) = 10^{-7} \text{ mol} \quad 0$$

$$EF \quad n_i(Ag^+) - 2\xi_f \quad n_i(SO_3^{2-}) - \xi_f \quad \xi_f$$

$$K^o = \frac{1}{K_s} = 10^{13,8} \rightarrow \text{Totale.}$$

$$n_i(Ag^+) = [Ag^+]_i \times V_B = 10^{-1} \times 10^{-2} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\underline{RL}: \quad \xi_f = \frac{n_i(Ag^+)}{2} = \frac{10^{-3}}{2} \quad \text{ou} \quad \xi_f = n_i(SO_3^{2-}) = 10^{-7} = \xi_{\text{max}}$$

$$n_f(SO_3^{2-}) \approx \varepsilon$$

$$\text{et} \quad n_f(Ag^+) = n_i(Ag^+) - 2n_i(SO_3^{2-}) \approx n_i(Ag^+).$$

$$n_f(Ag_2SO_3) = n_i(SO_3^{2-}) = \xi_{\text{max}}$$

$$n_f(Ag_2SO_3) = 10^{-7} \text{ mol.}$$

$$[Ag^+]_f = \frac{n_f(Ag^+)}{V_B}$$

D'après la loi de G-W:

$$[Ag^+]_f^2 \times [SO_3^{2-}]_f = K_s \Rightarrow [SO_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[Ag^+]_f^2}$$

AN:

$$[Ag^+]_f = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SO_3^{2-}]_f = 10^{-11,8} \simeq 1,6 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

5)
$$K' = \frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]_f^2}{[SO_3^{2-}]_f^3} = \frac{[Ag(SO_3)_2^{3-}]_f^2}{K_s^3} \times [Ag^+]_f^6$$

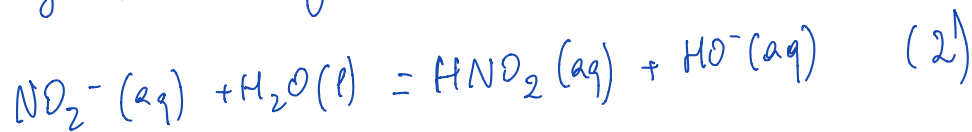
$$[Ag(SO_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}}$$

avec C_B la concentration de la solution B.

AN:
$$[Ag(SO_3)_2^{3-}]_f = 1,3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Négliger la redissolution ✓

Exercice 3 :



→ Conservations : Élément Ag :

$$[\text{Ag}^+] = \Delta$$

Au sein du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$:

$$\textcircled{*} [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-] = \Delta$$

→ L A Π : $\textcircled{*} K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}$

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}$$

$$\textcircled{*} [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = \Delta - [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}}$$

$$\textcircled{*} [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_s}{\Delta}$$

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{*} [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = \Delta - [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \\ \textcircled{*} [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}} = \frac{K_s}{\Delta} \end{array} \right\} [\text{HNO}_2]_{\text{eq}} = \Delta - \frac{K_s}{\Delta} \Rightarrow K_a = \frac{\frac{K_s}{\Delta} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{\Delta - \frac{K_s}{\Delta}}$$

$$\text{Donc, } K_a = \frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{\Delta^2 - K_s}$$

Soit, $\Delta = \sqrt{\frac{K_s ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + K_a)}{K_a}}$

2) Haut pH $\rightarrow [H_3O^+]_{eq} \ll K_a$
 $pH \gg pK_a$

$$s \approx \sqrt{\frac{K_s}{K_a} \times K_a} \approx \sqrt{K_s}$$

3) pH faible $\rightarrow [H_3O^+]_{eq} \gg K_a$

$$s \approx \sqrt{\frac{K_s [H_3O^+]_{eq}}{K_a}}$$

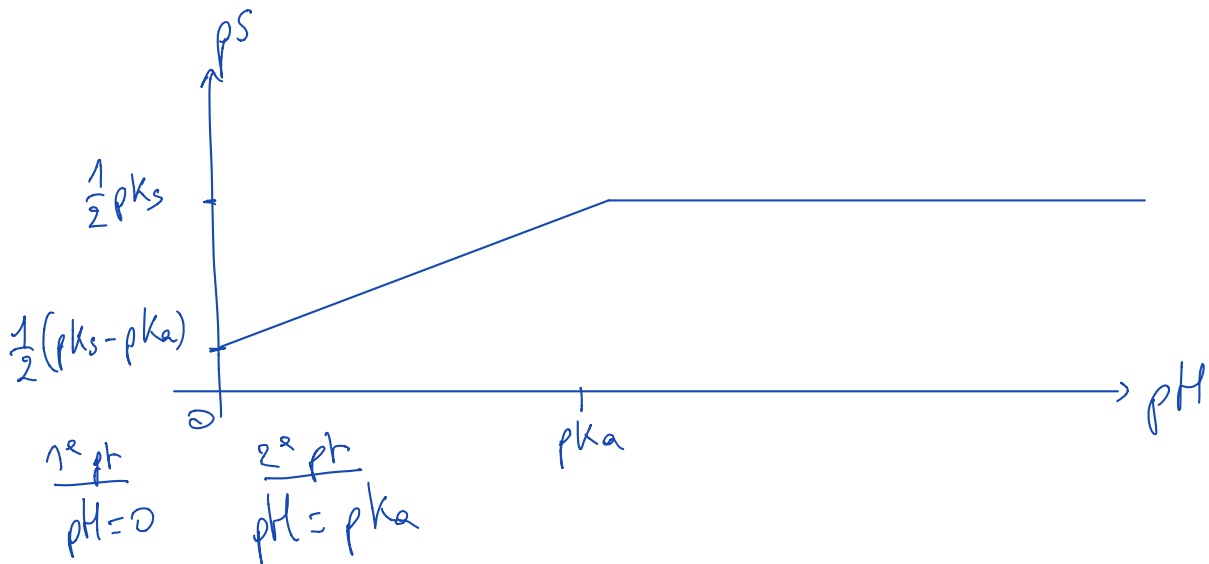
4) ^{pH faible}
 $p_s = -\log s = -\log \left(\sqrt{\frac{K_s [H_3O^+]_{eq}}{K_a}} \right) = -\frac{1}{2} \log \left(\frac{K_s [H_3O^+]_{eq}}{K_a} \right)$

$$p_s = \frac{1}{2} \log K_s - \frac{1}{2} \log [H_3O^+]_{eq} + \frac{1}{2} \log K_a = \frac{(pK_s - pK_a + pH) \times \frac{1}{2}}$$

* pH fort.

$$p_s = -\log s = -\log \sqrt{K_s} = \frac{1}{2} pK_s$$

$$pK_s - pK_a + pH = pK_s \rightarrow pH = pK_a$$



$p_s = -\log(s)$ si $s \uparrow$ alors $p_s \downarrow$.

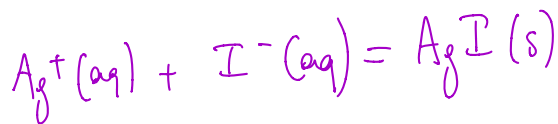
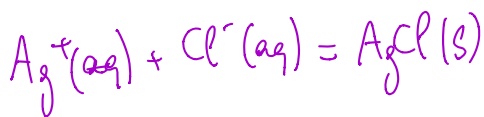
5) $c = [Ag^+] = [HNO_2] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Apparition du précipité si $[Ag^+] > s \Rightarrow p_c < p_s \Rightarrow p_c < \frac{1}{2} (p_{ks} - p_{ka} + pH)$.

$$pH > 2p_c + p_{ka} - p_{ks}$$

AN: $p_{Heim} = 2 \times 1 + 3,5 - 3,8 = 1,7$.

Exercice 4



$$(1) \rightarrow K_1^0 = \frac{1}{K_{s,1}}$$

$$(2) \rightarrow K_2^0 = \frac{1}{K_{s,2}}$$

1) Peu de nitrate d'argent introduit \rightarrow on peut considérer que $V_{reste} \approx$ constant.

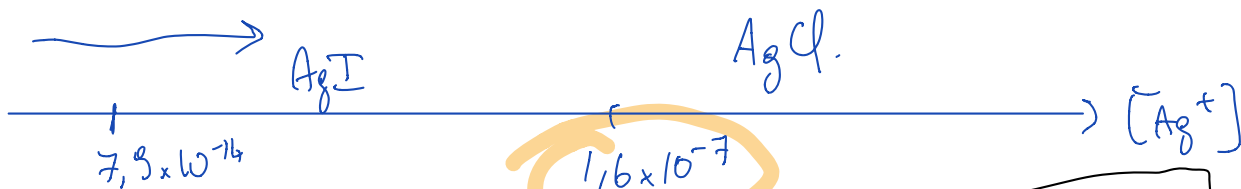
$$\rightarrow [Cl^-] = [I^-] = c_0.$$

Lois d'action des masses:

$$\underline{AgCl} \rightarrow K_{s,1} = [Ag^+]_{eq} [Cl^-]_{eq} \Rightarrow [Ag^+]_{eq} \overset{mic}{\approx} \frac{K_{s,1}}{c_0} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\underline{AgI} \quad K_{s,2} = [Ag^+]_{eq} [I^-]_{eq} \Rightarrow [Ag^+]_{eq} \overset{mic}{\approx} \frac{K_{s,2}}{c_0} = \frac{7,9 \times 10^{-17}}{10^{-3}} = 7,9 \times 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

AgI est formé en premier.



K^0 le + grand qui correspond à la 1^{re} réaction: $K_{o_2} \approx 10^{16} \gg 10^{10} \approx K_{o_1}$

2) $[I^-] \leq 10\% c_0$.

Calculons $[I^-]$ lorsque $[Ag^+] = [Ag^+]_{min}$ pour former $AgCl$:

$$[I^-] = \frac{K_{s12}}{[Ag^+]_{min}} = \frac{7,9 \times 10^{-17}}{1,6 \times 10^{-7}} = 4,9 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} < \begin{matrix} 2,01 \times 10^{-5} \\ 10^{-5} \end{matrix} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Successives.

01.

RP: \uparrow K° le + grand.