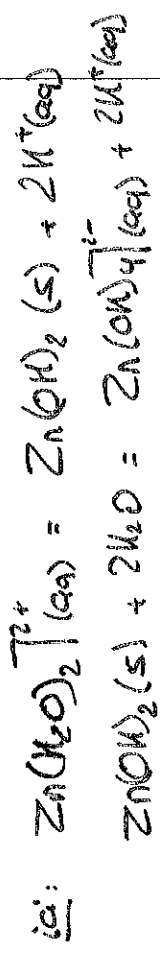
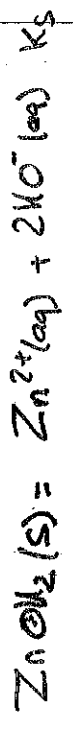


# Exercice 1A:

Amphotère: Il s'agit d'une espèce qui est à la fois base et acide de Brønsted



Équilibre de précipitation:



On a précipitation ssi

$Q_{ro} > K_s$

Or  $Q_{ro} = \frac{a^2(HO^-) a(Zn^{2+})}{a(Zn(OH)_2)} = \frac{[HO^-]^2 [Zn^{2+}]}{c}$

On a donc

$\omega^2 c > c \cdot 10^{-14}$

$p_{OH} < -\log \sqrt{c \cdot 10^{-14}}$

$pH > p_{ke} + \frac{1}{2} \log \frac{c \cdot 10^{-14}}{c} = p_{ke_{lim}}$

A.N

$\frac{1}{p_{ke_{lim}}} = 14 + \frac{1}{2} \log \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 6.5$

À pH plus élevé, on a formation du complexe  $Zn(OH)_4^{2-}$  selon la réaction:



On a donc

$Zn(OH)_2(s) + 2H_2O(l) = Zn(OH)_4^{2-}(aq) \quad K_s' = \frac{\beta_4 \cdot K_s}{10^{-14}} = 10^{-1.5}$

d'où à l'équilibre d'après LAM:

$K_s' = Q_{réq} = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}] c}{\omega^2}$

donc on cherche le pH

$[Zn(OH)_4^{2-}] = c$

$\Rightarrow pH = p_{ke} - p_{OH}$

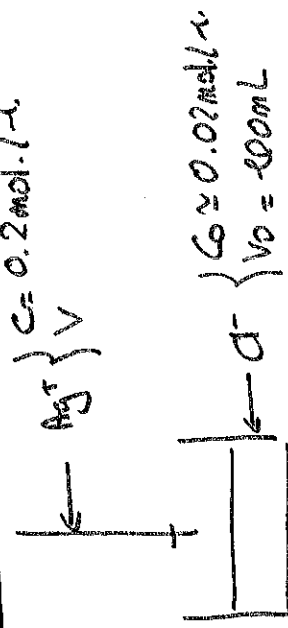
$= p_{ke} + \frac{1}{2} \log \frac{c}{K_s'}$

$= 14 + \frac{1}{2} \log \left( \frac{10^{-2}}{10^{-15}} \right)$

$pH = 13.75$

Tout le précipité disparaît pour  $pH > pH_p$

Exercice 2A:



a. On titre avec la réaction de précipitation  
 $(*) Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s) \quad K_{r0}$

Or on a précipitation ssi  
 $Q_{r0} < K_{r0}$

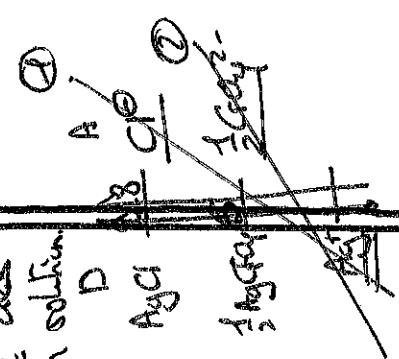
avec  $Q_{r0} = \frac{a(AgCl)}{a(Ag^+)a(Cl^-)}$

$$\approx \frac{10^{-4}}{0.2 \times 1} \times \frac{100 + 1}{0.2 \times 100} \approx 10^{-3.8}$$

La précipitation a lieu dès la première goutte d'ajout.

b. On ajoute 1 ml de soluté de chromate afin de former le complexe  $Ag_2CrO_4$  de couleur rouge dès que l'argent sera en quantité non négligeable en solution.

- ①. Avant équilibre
- ②. Au moment de l'équilibre



On peut estimer la quantité de  $Cl^-$  avec la relation à l'équivalence  $V_{eq} = 9 \text{ mL}$   
 $N_0(Cl^-) = N_{int}(Ag^+) \text{ d'après (*)}$

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{eq}$$

AN:

$$C_0 = \frac{0.2 \times 9}{100}$$

$$C_0 = 0.018 \text{ mol.l}^{-1}$$

c. Lorsque le chromate d'argent commence à précipiter, on a

$$K_S(Ag_2CrO_4) = \frac{[Ag]^2 [CrO_4^{2-}]}{10^{-3}}$$

$$\text{avec } [CrO_4^{2-}]_0 = \frac{1 \times 10^{-3} \times 100}{1 + 9 + 100} = 0.023 \text{ mol.l}^{-1}$$

On cherche la concentration en chlore liée à  $Ag^+$  par l'autre  $K_S$ :

$$K_S(AgCl) = \frac{[Ag][Cl]}{10^{-2}}$$

$$\Rightarrow [Cl] = \sqrt{\frac{K_S(AgCl)}{K_S(Ag_2CrO_4)} [CrO_4^{2-}]_0}$$

$$[Cl] \approx 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

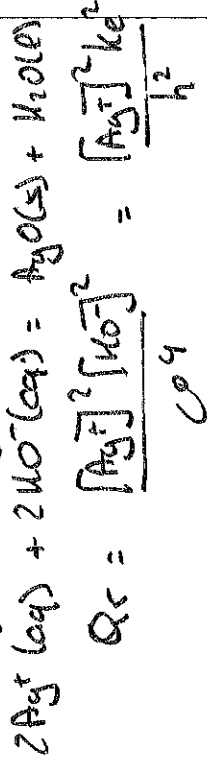
Précision  
 $\frac{[Ag]}{C_0} = \frac{K_S C_0^2}{C_0 [Cl]} = \frac{10^{-9.8}}{0.018 (2.4 \times 10^{-5})} \approx 3.7 \times 10^{-9}$

La précision de ce titrage dépend de la quantité d'indicateur. Plus la quantité d'indicateur est faible, plus la précision est grande.

d. On sait qu'avant le point équivalent, la concentration en  $\text{Ag}^+$  dans le milieu est bornée par :

$$[\text{Ag}^+] < [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} < 3.7 \cdot 10^{-4} \text{ g} =$$

On veut éviter les précipités de barytes sans faire d'oxyde d'argent :



On cherche

Or  $Q_{\text{équilibre}} < K_s$  (non précipitation)

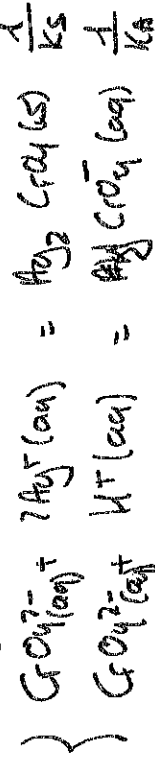
$$\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \text{ke}^2}{K_s} < h^2$$

$$\text{pH} < -\frac{1}{2} \log \left( \frac{3.7 \cdot 10^{-4} \times 0.018 \times 10^{-3}}{10^{-14}} \right)$$

$$\text{pH} < 8.88$$

Si le pH est inférieur à 8.88 alors on n'aura pas de précipitation.

Le fait d'ajouter un acide crée un équilibre :



$$\Rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{HCrO}_4^-(\text{aq})$$

$$K_c = \frac{K_s}{K_A} = \frac{10^{-12}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.5}$$

En présence de  $\text{H}^+$ , on peut avoir dissociation du complexe partiellement (prévoir de modération).

$$\text{On cherche } \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} = 0.02 \text{ g} = \text{p. c.}$$

$$\text{On a : } \left\{ \begin{array}{l} K_s = (\text{p. c.})^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ [\text{CrO}_4^{2-}]_0 = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \\ K_A = h \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]_0 - [\text{CrO}_4^{2-}]} \right)$$


$$= \text{p}K_A + \log \left( \frac{1}{\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_0 (\text{p. c.})^2}{K_s} - 1} \right)$$

$$= \text{p}K_A - \log \left( \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_0 (\text{p. c.})^2}{K_s} - 1 \right)$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 3.02$$

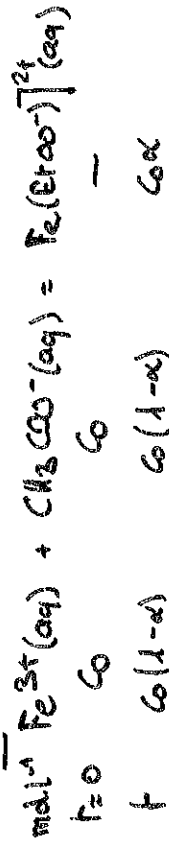
Il faut que  $\text{pH} > 3.02$  pour avoir une précision de 2% au minimum. Dans les conditions de titrage, le pH doit être fixé tel que  $3.02 < \text{pH} < 8.88$ .  $\text{pH} \approx 7$  est donc valable.

Exerc 13

$V_0 = 100 \text{ mL}$   
  
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} \\ \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ Co} \end{array} \right. \quad \text{Co} = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{NO}^+$  sent patches

٢٠٢



D'après la LAM, l'équilibre,

$$B = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2}$$

On obtient le trichène suivant:

$$\alpha^2 - \frac{0 + i}{2 + i} = 0$$

Ce ténisme admet deux solutions simples ( $\Delta > 0$ ) dont une seule est physique:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 2 + \frac{c}{\omega^2} \right) - \sqrt{\left( 2 + \frac{c}{\omega^2} \right)^2 - 4} \in [0, 1]$$

On a ~~par~~ A.N,  $x = 0.895$

of  
have  
- done

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= c_0 = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{NO}_3^-] &= 3c_0 = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Cl}_5\text{O}_2^-] &= 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}(\text{EtO})^-] &= 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2. a. On a un nouveau équilibre qui apparaît



$$A = \frac{[CO_2]_{eq}}{[CO_2]_{init}}$$

Cet équilibre de place l'équilibre de complexation dans le sens indirect (de la démocratie) en consommant un des reactifs.

$$\alpha = 0.01$$

ॐ

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= 60(1-\alpha) = \frac{0.0495 \text{ mol. l}^{-1}}{60} \\ [\text{Cl}_2\text{O}_3^{2+}] &= 60\alpha = \frac{0.050 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}}{60} \\ &= 5.020 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

0000

$$\frac{[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})^2]}{[\text{Fe}^{3+}] \beta} = 6.373 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

On peut écrire une équation de conservation:

$$||G_0 = [Cl_3COO^-] + [Fe(Cl_3COO)^-] + [Cl_3COOH]$$

$$AN: [Cl_3COOH] = \frac{4.949 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}}{}$$

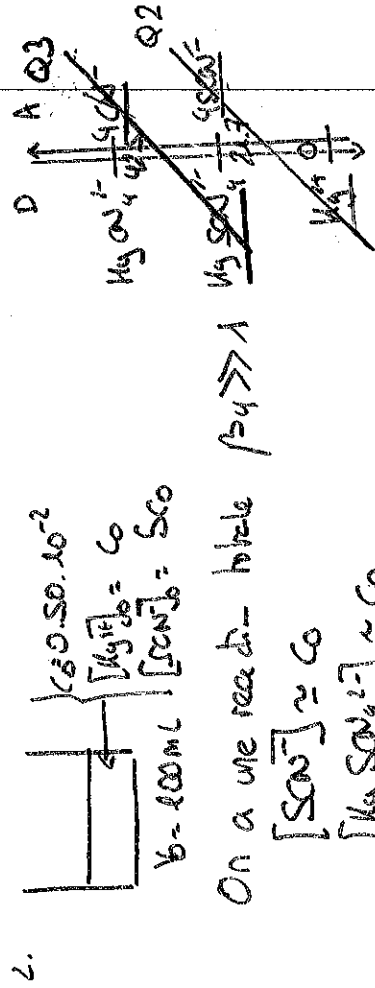
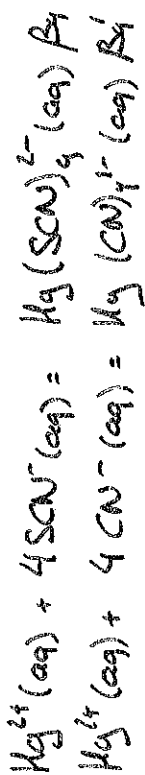
c. Le pH est contrôlé par le mélange de Henderson  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  soit

$$\left( \frac{D_1 \cos \xi_2}{\cos \xi_1} \right) \cos \theta + (-\cos \xi_2 / \cos \xi_1) \sin \theta = \sin \theta$$

AN: pH: 0.91

Exercice 2B:

1. Équation de réduction:



On a une réaction totale  $\beta_4 \gg 1$

$$[\text{SCN}^{-}] \approx C_0$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] \approx C_0$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \Sigma$$

avec l'équation,  $\beta_4 = \frac{C_0 C_0^4}{C_0^4 \Sigma}$

$$\Rightarrow \Sigma = \frac{C_0^4}{C_0^3 \beta_4}$$

A.N:  $[\text{Hg}^{2+}] = 1.53 \cdot 10^{-15} \text{ mol.l}^{-1} \ll C_0$  (Hyp. TOTALE validée)

3. a. Équation de réduction:



$$K_{r0} = \frac{\beta_4'}{\beta_4} = 10^{20.8} \gg 1$$

b. On a  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]_0 = \frac{0.50 \cdot 10^{-2}}{2} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$$[\text{CN}^{-}]_0 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 100}{200} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

On a  $[\text{CN}^{-}]_0 > 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]_0$  donc

$$\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{CN}^{-}(\text{aq}) = \text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{SCN}^{-}(\text{aq})$$

$$\begin{matrix} 2.5 \cdot 10^{-3} & & 2.5 \cdot 10^{-2} & & - & & - \\ \text{E} & & \sim 1.5 \cdot 10^{-2} & & \sim 2.5 \cdot 10^{-3} & & \sim 10^{-2} \end{matrix}$$

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

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{CN}^{-}] = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = \Sigma$$

$$\text{donc } \Sigma = \frac{2.5 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-2})^4}{(1.5 \cdot 10^{-2})^4 \cdot 10^{10.8}}$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 7.83 \cdot 10^{-25} \text{ mol.l}^{-1} \ll C_0$$

# Exercice 10

## 1. Equation de réaction :



2. Du point de vu A/B, on a un mélange de Henderson HBO<sub>2</sub> / B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> équilibré. À l'équilibre,

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{B}_2\text{O}_3^-]}{[\text{HBO}_2]}$$

$$\text{AN: } \text{pH} = \text{pK}_A = 9.20$$

3.a. La réaction entre H<sub>2</sub>O et HBO<sub>2</sub> est quantitative (K<sup>o</sup> ≥ 10<sup>4.8</sup> >> 1)

EP1: HBO<sub>2</sub>(aq) + H<sub>2</sub>O(l) = B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O(l)  
initialement,

$$[\text{HBO}_2]_0 = \frac{0.040 \times 0.1}{0.1 + 2.10^{-4}} \approx 1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{0.2.10^{-3} \times 1}{0.1 + 2.10^{-4}} \approx 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{d'ici } [\text{HBO}_2]_{\infty} = [\text{HBO}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}]_0 \approx 8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{B}_2\text{O}_3^-]_{\infty} = [\text{HBO}_2]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0 \approx 1.2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{donc } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{3}{2} \right) \approx 9.38$$

Eq: pH > 7.5 (autoprotolyse de l'eau négligeable)

b. De même, ① totale avec

$$\text{EP1: } \text{H}^+(\text{aq}) + \text{B}_2\text{O}_3^-(\text{aq}) = \text{HBO}_2(\text{aq})$$

$$[\text{HBO}_2]_0 = [\text{B}_2\text{O}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

À la fin de la rxn,

$$[\text{HBO}_2]_{\infty} = 1.1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{B}_2\text{O}_3^-]_{\infty} = 9.9.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{EP2: } \text{HBO}_2(\text{aq}) + \text{B}_2\text{O}_3^-(\text{aq}) = \text{B}_2\text{O}_3^-(\text{aq}) + \text{HBO}_2(\text{aq})$$

d'ici

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left( \frac{9}{1} \right)$$

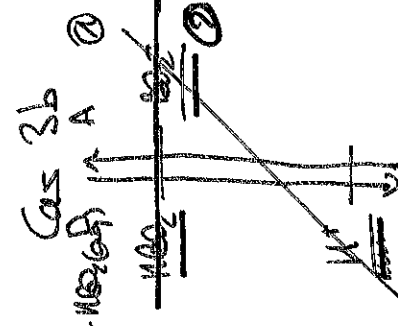
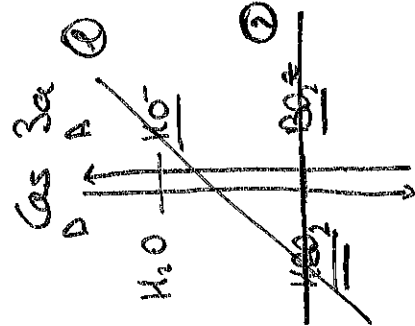
$$\text{donc } \text{pH} \approx 9.11$$

c. Un tampon permet de modérer la

variation de pH sans :

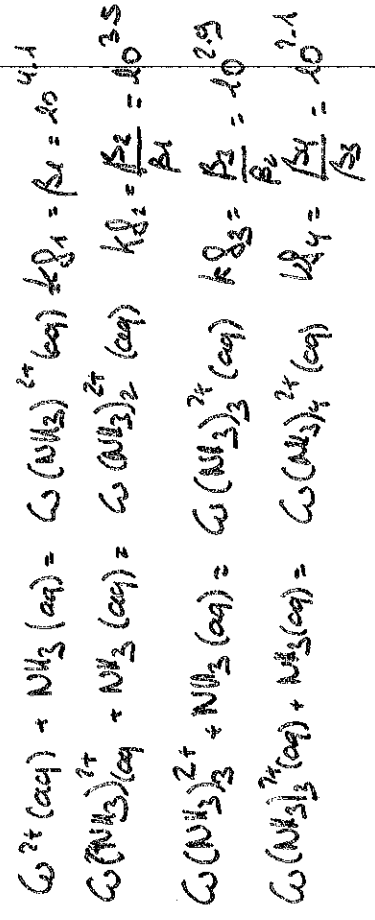
- l'effet d'ion dilution

- l'ajout d'une base ou d'un acide



# Exercice 2C

1. On doit considérer les réactions suivantes en solution :



$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$
2.1	2.9	3.5	4.1	

2. On a  $[\text{Co}^{2+}]_0 = \frac{0.1 \times 10}{20} = 0.05 \text{ mol.l}^{-1} = C_0$

$[\text{NH}_3]_0 = \frac{0.5 \times 10}{20} = 0.3 \text{ mol.l}^{-1} = C_0$

avec  $[\text{NH}_3]_0 > 4[\text{Co}^{2+}]_0$

La formation des 4 complexes est quantitative et  $\text{NH}_3$  est en x.s.

À l'équilibre :  $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0 - 4[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$

$\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 1$

Le complexe majoritaire est donc  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

3. Si il ne se forme que ce complexe, on a l'unique équilibre

en mol.l<sup>-1</sup> :  $\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) = \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq}) \quad \beta_4$

F=0	Co	6Co	—
F=∞	Co-x	6Co-4x	x

avec l'équilibre selon LAM :

$\beta_4 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$

donc  $\beta_4 = \frac{x \cdot C_0^4}{(C_0-x)(6C_0-4x)^4}$

On suppose complètement complexé  $\Rightarrow x \approx C_0$

$\beta_4 = \frac{C_0^4}{\varepsilon \cdot 16 C_0^4}$

$\Rightarrow \varepsilon = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$

donc  $[\text{NH}_3] \approx 2C_0 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[\text{Co}^{2+}] = \varepsilon = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0.05 \text{ mol.l}^{-1}$

4. La réaction qui contrôle le pH est supposée être



$K_B = \frac{C_0 [\text{NH}_4^+]}{C_0 [\text{NH}_3]} \Rightarrow K_B = \frac{C_0^2}{(2C_0 - C_0)C_0}$

Monocément

Hyp : Faible protonation ( $C_0 \ll 2C_0$ )

$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B + 2\text{p}C_0)$

$\Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_B}{2} + \frac{1}{2}(\text{p}C_0 - 2\text{p}C_0)$

AN :  $\text{p}K_B = 10.3$

Vérification : -  $\text{pH} \in [\text{p}K_B - 1; \text{p}K_B + 1]$  Faible protonation de  $\text{NH}_3$   
 -  $\text{pH} > 7.5$  autoprotolyse de l'eau négligeable