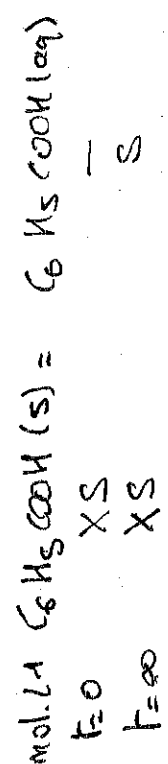


Exercice 1A

1. Avancement:



D'après la LAM, à l'équilibre,

$$K_S = \frac{a(C_6H_5COOH, aq)}{a(C_6H_5COOH, s)}$$

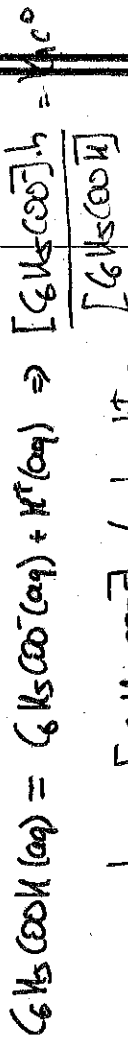
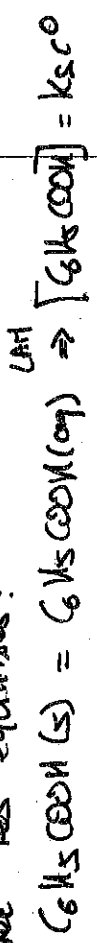
$$= \frac{S}{C_0}$$

A.N: $S = 10^{-1.5} \text{ mol. L}^{-1}$

2. C₆H₅COOH (s) se solubilise sous sa forme protonée et sa forme déprotonée d'où

$$S' = [C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH]$$

avec les équilibres:



or $h \approx [C_6H_5COO^-]$ (autoprotolyse négligeable)

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} [C_6H_5COO^-] &= [K_A K_S C_0] \\ [C_6H_5COOH] &= K_S C_0 \end{aligned} \right\}$$

A.N: $\left| \begin{aligned} [C_6H_5COO^-] &= 10^{-3.25} \text{ mol. L}^{-1} \\ [C_6H_5COOH] &= 10^{-1.5} \text{ mol. L}^{-1} \\ \Rightarrow S' &= 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \end{aligned} \right|$

3. On a $C_0 > S'$, on est en régime de saturation

donc $pH = -\log a(H^+)$

$$\approx -\log \left(\frac{h}{C_0} \right) \approx -\log \left(\frac{[C_6H_5COO^-]}{C_0} \right)$$

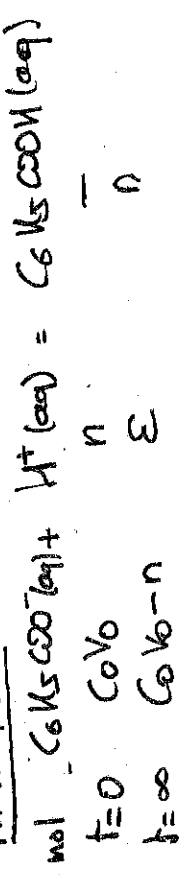
$$| pH \approx 3.25$$

Rq: L'hypothèse négligeant l'autoprotolyse de l'eau est vérifiée.

4. On ajoute un acide fort avec une base faible $K_A = 10^{-5.0} = 10^{-5} \gg 1$. La réaction est

Totale

Avancement:



Le prédominant apparaît pour

$$[C_6H_5COOH] = 10^{-1.5} \text{ mol. L}^{-1}$$

En négligeant la dilution, on obtient que

$$n = 10^{-1.5} \text{ mol.}$$

soit $[C_6H_5COO^-] = C_0 V_0 - n = 0.320 \text{ mol. L}^{-1}$

On a un mélange de Henderson, d'où

$$| pH = pK_A + \log \left(\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \right)$$

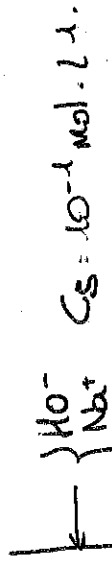
A.N: $pH = 6$

5. A $pH = 1$, le benzoate est négligeable, d'où

$$[C_6H_5COOH] = 10^{-1.5} \text{ mol. L}^{-1}$$

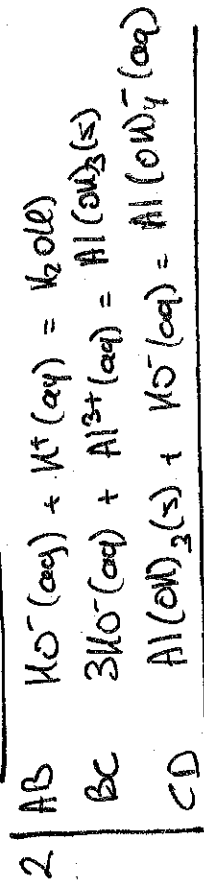
$$n(C_6H_5COOH, s) = (C_0 - [C_6H_5COOH]) V_0 = 0.320 \text{ mol}$$

Expenditures:



1. Identification des carbos:

- ① pH
② % Al^{3+}
③ % $[Al(OH)_4]^-$



3. Au point B, on a l'équivalence

$$n_0(h^+) = n_{\text{int}}(h^+) = n_{\text{int}}(h^-)$$

$$\Rightarrow C_1 V_0 = C_2 V_{eq1}$$

$$\Rightarrow \underline{a = \frac{cs_{\text{Karl}}}{V_0}}$$

$$\underline{\text{AN}}: [G] = \frac{0.1 \times 2}{10} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}{10}$$

Au point c , on a l'équivalence.

$$3_{10}(A13+) = \text{int}_{2-1}(A5)$$

$$\underline{3G_2 V_0 = C_5 (V_{eq2} - V_{eq1})}$$

24

$$C_2 = \frac{0.1(M-2)}{10 \times 3}$$

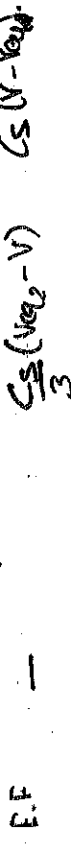
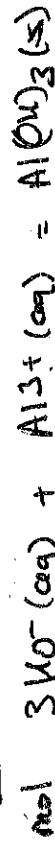
$$C_2 = \underline{3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}$$

2g : Pour estimer du point B, on suppose que le sel précipité c'est la première goutte de NO^- servant l'équivalence

$$Q_{50} \sim \frac{C_2 k e^3}{\mu_2} \sim \frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-42}}{10^{-32}}$$

$$\sim 3 \cdot 10^{-32} > k_5(0.1) \Rightarrow \text{périmétrico} \checkmark$$

4. Avancement Ec :



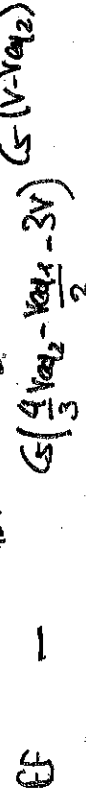
On a $\%A_{13r} = \frac{C_s(V_{d2} - V)}{2C_v} = \frac{V_{d2} - V}{V_{eq} - V_{eq1}} \quad (2\checkmark)$

Avec le pont (% V_1 pH) = (0.5, 6.5 mL, 3.2)

$$\Rightarrow k_s = \frac{\% C_{V_0}}{V_0 + V} \cdot \frac{k_e^3 \omega^{3PH}}{^\circ}$$

A.N.: $V_S = 1.05 \times 10^{-40}$, $\rho_{KS} \approx 40$

Assessment CD:



$$\text{On } \alpha \% \text{ Abv} = \frac{C_5 (V_1 - V_{eq2})}{C_2 V_0} = \frac{2V_1 - V_{eq2}}{V_{eq2} - V_{eq1}}$$

d's

$$\beta_{Ks} = \frac{\% \cdot C_2 V_0}{V_0 + V} \cdot k_{e40} P^H$$

ave b pour (%v, v, pt) = (0.6, 13, 11)

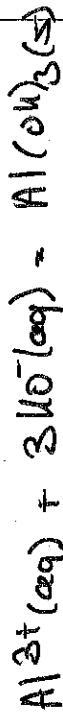
A.N

$$\beta = \frac{10^{40} \times 0.6 \times 3 \cdot 10^{-2} \times 50}{50 + 13} \cdot 10^{-14} \times 10^{14}$$

$$\beta = \underline{1.93 \cdot 10^{35}} ; \log \beta = \underline{35.15}$$

Exercice 1B :

1. En l'absence d'ion oxalate, seul l'oxalure de l'équilibre de précipitation nous intéresse :



A l'équilibre où le premier cristal apparaît :

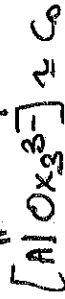
$$\frac{a(\text{H}_2\text{O})^3 a(\text{Al}^{3+})}{a(\text{Al}(\text{OH})_3)} = K_S$$

$$\frac{\omega^3 c_0}{c^3} = K_S \quad \text{avec } c_0 = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

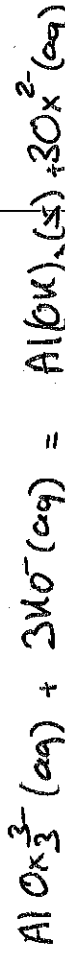
$$\Rightarrow h = \sqrt[3]{\frac{K_S c_0}{c^3}} \quad c^0 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_S + \frac{\text{p}c_0}{3}$$

$$\text{A.N. : } \text{pH} = 14 - 11 + \frac{1}{3} = 3.33$$

2. En présence d'ion oxalate en concentration 1 mol/L^{-1} , on peut supposer que le complexe est prédominant



On ajuste de la suite pour former le récipité selon l'équilibre :



$$\text{avec } K_{r0} = \frac{1}{\beta K_S} = 10^{20} \gg 1$$

La réaction est totale

$$\text{On peut calculer } Q_{r0} = \frac{[\text{Ox}^{2-}]^3 c^0}{[\text{AlOx}_3^{3-}] \omega^3} = \frac{[\text{Ox}^{2-}]^3 h_0}{K_S [\text{AlOx}_3^{3-}] c^0}$$

$$\text{avec } \begin{cases} [\text{Ox}^{2-}] = 0.7 \text{ mol/L} \\ [\text{AlOx}_3^{3-}] = 0.1 \text{ mol/L} \\ h_0 = 10^{-6.3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } Q_{r0} = \frac{0.7^3 \cdot 10^{-6.3 \times 3}}{0.1 \cdot 10^{-92}}$$

$$Q_{r0} = 10^{93}$$

On a $Q_{r0} \gg K_{r0} \Rightarrow$ le complexe n'est pas dissout

On cherche pH/

$$Q_r = K_{r0}$$

$$\text{avec } Q_r = \frac{[\text{Ox}^{2-}]^3}{K_S [\text{AlOx}_3^{3-}] c^0} \quad 10^{-3 \text{ pH}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\frac{1}{3} \log \left(K_S K_{r0} \frac{[\text{AlOx}_3^{3-}]}{[\text{Ox}^{2-}]^3} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_S + \text{p}K_{r0}}{3} + \frac{1}{3} \log \left(\frac{[\text{Ox}^{2-}]^3}{K_S [\text{AlOx}_3^{3-}]} \right)$$

$$\text{A.N.} = -\frac{20}{3} + 14 + \frac{1}{3} \log \left(\frac{0.7^3}{0.1} \right)$$

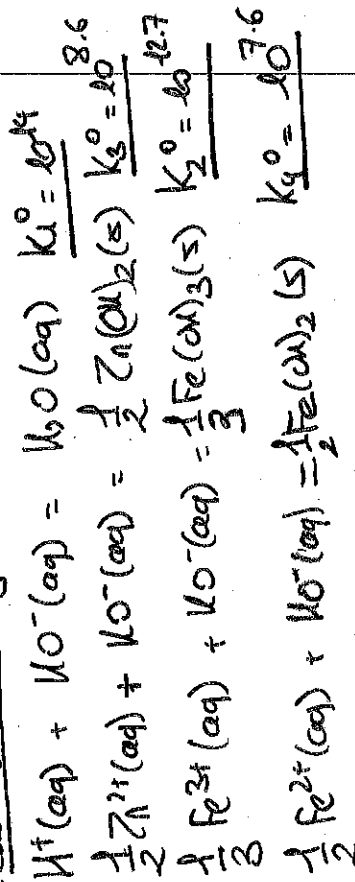
$$\text{pH} = 7.51$$

3. Ces résultats sont utiles dans le traitement et la réparation des métaux.

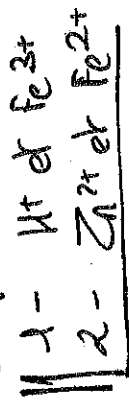
Exercice 2B:

1. Il faut une électrode de verre et une électrode de référence.

2. Réactions de titrage:



À chaque équilibre, on titre respectivement:



3. Avec la relation à l'équilibre,

$$\begin{aligned}
 & 2 \left(10^{8.6} (\text{Zn}^{2+}) + 10^{7.6} (\text{Fe}^{2+}) \right) = n_{\text{nt}} (\text{HCO}^-) \\
 & 2 V_1 (C_{\text{Zn}^{2+}} + C_{\text{Fe}^{2+}}) = C (\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1)
 \end{aligned}$$

$$n_S = (C_{\text{Zn}^{2+}} + C_{\text{Fe}^{2+}}) V_0$$

$$= \frac{C (\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1) V_0}{2 V_1} \quad \text{A.N.} = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

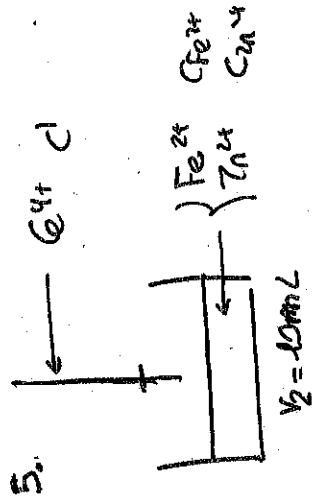
On a

$$\Delta n = n' \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2} + \frac{\Delta \text{Veq}_2^2 + \Delta \text{Veq}_1^2}{(\text{Veq}_2 - \text{Veq}_1)^2}$$

$$\Delta n = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{donc } |n| = (5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

4. On ne peut verser le bécot à l'avance, il faut verser le bécot dans le bécot des métaux (souds (cylindre bleu)).



À l'équilibre, on a:

$$n_{\text{nt}} (\text{e}^{4+}) = C_{\text{Fe}^{2+}} V_2$$

$$\text{Or } n' = C_{\text{Fe}^{2+}} V_0$$

$$n' = \frac{C' \text{Veq}_3 V_0}{V_2}$$

$$\text{A.N.} : n' = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{On a } \Delta n' = n' \sqrt{\left(\frac{\Delta C'}{C'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \text{Veq}_3}{\text{Veq}_3}\right)^2}$$

$$\text{A.N.} \quad \Delta n' = 0.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n' = (4.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$6. \text{ On a directement } n(\text{Zn}) = \frac{n-n'}{\Delta n(\text{Zn})} = \frac{n-n'}{\sqrt{\Delta n^2 + n'^2}}$$

$$\text{A.N.} : \frac{n(\text{Zn})}{n(\text{Zn})} = \frac{(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1.4 \mu\text{m}}$$

$$7. e = \frac{n(\text{Zn})}{\frac{\Delta S}{S}} \Rightarrow e = 1.4 \mu\text{m}$$

$$\Delta e = e \sqrt{\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n(\text{Zn})}{n(\text{Zn})}\right)^2} \Rightarrow \Delta e = 0.3 \mu\text{m}$$

$$|e| = (1.4 \pm 0.3) \mu\text{m}$$

Exercice 1C:

1. σ_{sol} -eau représente la conductivité associée aux ions Cd^{2+} et H_2O^+ issu de la dissociation du solide.

2. On a:

$$\Delta\sigma = \sigma_{sol} - \sigma_{eau} = \lambda_{Cd^{2+}} [Cd^{2+}] + \lambda_{H_2O^+} [H_2O^+]$$

Or l'équilibre de dissolution s'écrit



$$\begin{array}{ccc} t=0 & xS & - \\ & xS & - \\ t=\infty & xS & - \end{array} \quad \begin{array}{c} - \\ S \\ 2S \end{array}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\lambda_{Cd^{2+}} + 2\lambda_{H_2O^+}} = S \quad \text{et} \quad K_S = \frac{4S^3}{C_0^3}$$

$$\text{d'où } K_S = \frac{4}{C_0^3} \left(\frac{\Delta\sigma}{\lambda_{Cd^{2+}} + 2\lambda_{H_2O^+}} \right)^3$$

$$\text{A.N.: } K_S = 5.36 \cdot 10^{-6}, \quad pK_S = 5.27$$

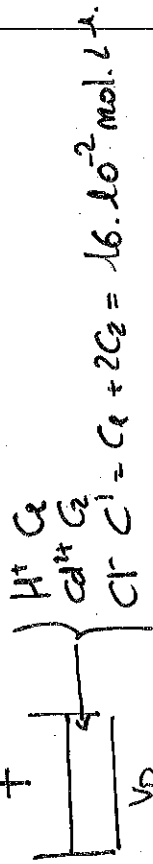
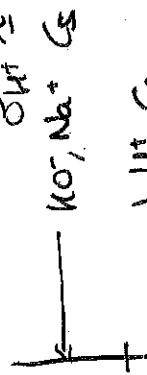
ce qui correspond à $S = 1.10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

Rq: On peut négliger la conductivité des ions H^+ en solution car

$$\sigma_{H^+} \approx \frac{\lambda_{H^+} K_{eq}^0}{\omega} \approx \frac{\lambda_{H^+} K_{eq}}{2S}$$

$$\sigma_{H^+} \approx 1.59 \cdot 10^{-14} \text{ ms.mol}^{-1} \ll \sigma_{sol}, \Delta\sigma$$

3.



$$a.) H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O(l)$$

$$\left. \begin{array}{l} Cd^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) = Cd(OH)_2(s) \end{array} \right\}$$

Les ions H^+ réagissent en premier car on est loin du pH minimal de précipitation de l'hydroxyde

Preuve:

$$Q_F > K_S \quad (\text{condition de précipitation})$$

$$\frac{C_2 K_{eq}^2}{K_S} > h^2$$

$$pH > \frac{1}{AN_2} pC_2 + pK_{eq} - \frac{pK_S}{2} > 12.03$$

$$\text{or } pH_0 = -\log\left(\frac{C_1}{C_0}\right) \stackrel{AN_1}{=} 1.15$$

b. Conditions aux équivalences:

$$\text{① } n_O(H^+) = n_{H_2O}(OH^-)$$

$$C_1 V_0 = C_S V_{eq1}$$

$$\text{② } n_O(Cd^{2+}) = \frac{n_{H_2O}(OH^-)}{2}$$

$$2 C_2 V_0 = C_S (V_{eq2} - V_{eq1})$$

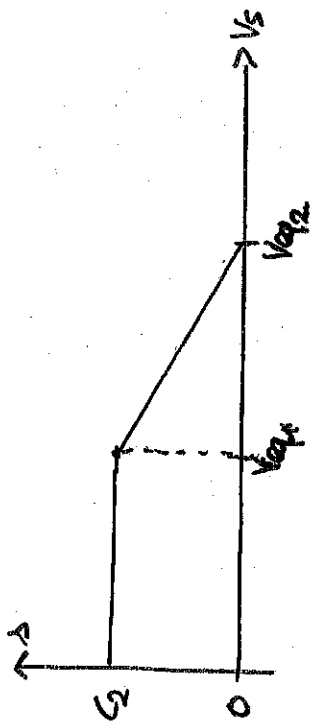
$$\text{soit } V_{eq1} = \frac{C_1 V_0}{C_S}$$

$$V_{eq2} = 2 \frac{C_2 V_0}{C_S} + V_{eq1}$$

$$\text{A.N.: } V_{eq1} = 3.50 \text{ mL}, \quad V_{eq2} = 8.00 \text{ mL}$$

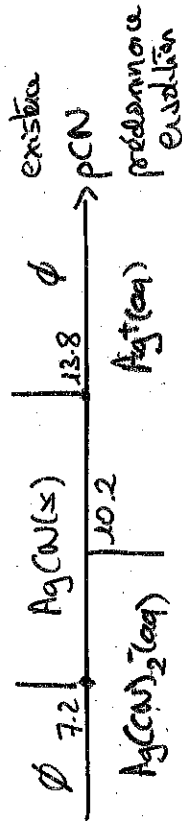
La concentration en Cd^{2+} est constante avant

V_{eq1}
La précipitation commence à V_{eq1} et se termine à V_{eq2}



Exercice 2c:

1. Domaines de prédominance / existence:



2. On cherche à trouver avec le point à $\text{pCN} = 13.8$ la constante de solubilité associée à:



$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{1} = \frac{10^{-13.8}}{10^{-10.2}} = 10^{-13.8}$$

$$\text{A.N.: } K_s = 10^{-2} \cdot 10^{-13.8} = 10^{-15.8}$$

3. Sur la portion AB, on peut écrire



$$\approx \beta K_s [\text{CN}^-]^2$$

$$\text{pS} = -\log \beta K_s + 2 \text{pCN}$$

$$\text{pS} = -5.2 + 2 \text{pCN}$$

Au tour du point M, $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ et $[\text{Ag}^+]$ sont les mêmes, l'un de l'autre:

$$S = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}^+]$$

$$S = \beta K_s [\text{CN}^-]^2 + \frac{K_s}{[\text{CN}^-]}$$

On cherche un extremum de $[\text{CN}^-]$ /

$$\frac{dS}{d[\text{CN}^-]} = 0$$

$$\beta K_s = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{CN}^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta}} = 10^{-10.5} = \frac{3.16 \cdot 10^{-11}}{\text{mol.l}^{-1}}$$

$$\text{d'où } S_M = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$-\log S_M = \text{pS}_M = 5$$