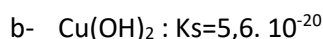
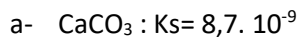


Examen

REMARQUE : Les Téléphones portables sont strictement interdits

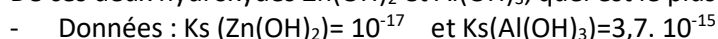
Exercice N° : 1 (7pts)

1- Déterminer la solubilité en mol/l et en g/l des composés suivants :

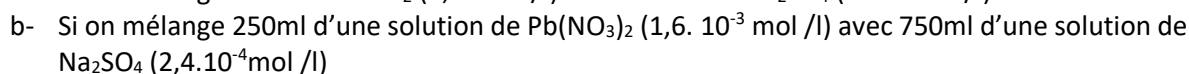
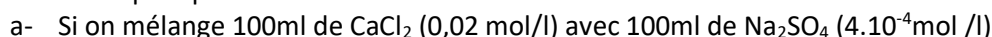


Données: $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g/mol}$

2- De ces deux hydroxydes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$, quel est le plus soluble dans l'eau?



3- Y aura-t-il précipitation :



Données : $K_s(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$ et $K_s(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$

4- On ajoute une solution de nitrate d'argent concentrée goutte à goutte à une solution aqueuse dont la concentration en ions Cl^- est de 0,1 mol/l et la concentration en ion Br^- est de 10^{-4} mol/l .

De AgCl et AgBr , quel est celui qui précipitera en premier?

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$

5- Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans une solution 0,01 M en sulfate de cuivre

Donnée : $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,16 \cdot 10^{-19}$.

Exercice N° : 2 (5pts)

La solution de sel Trizincque diphosphate $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ de $pK_s = 32$

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est triacide. On donne :

$$\text{Les constantes: } K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

1. Calculer la solubilité de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

2. Etablir la relation entre s , $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_s , K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} .

Exercice N° : 3 (8 pts)

On considère l'ion Ag^+ , pouvant former trois complexes avec le ligand ion thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Les constantes de formation successive des ces complexes sont : à 25°C

$$K_{f1} = 10^{8,8}; K_{f2} = 10^{4,7} \text{ et } K_{f3} = 10^{0,7}.$$

1. Nommer les différents complexes.

2. Ecrire les réactions de formation successive de ces complexes, ainsi l'équation de formation globale. et calculer la constante de formation globale.

3. Ecrire les réactions de dissociation successive de ces complexes Déduire les constantes de dissociation successive correspondantes, et calculer la constante de dissociation globale.

4. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de pL ($L = (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$). Sous quelle forme se trouve l'argent(I) lorsqu'on impose une concentration de thiosulfate libre égale à 10^{-3} M en solution des ions Ag^+

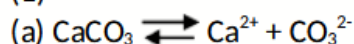
5. Calculer les constantes de formation globale β_1 , β_2 et β_3

Bonne Chance

La solution:

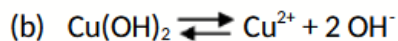
Exercice N° : 1

(1)



$$K_s = s^2 \quad s = (K_s)^{1/2} = (8,7 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 9,327 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

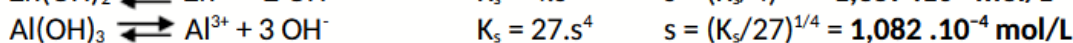
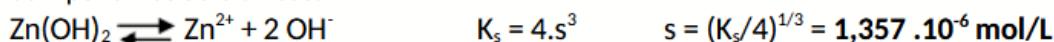
$$\text{Masse molaire de CaCO}_3 : M = 100,1 \text{ g/mol} \quad s = 9,327 \cdot 10^{-5} \times 100,1 = 9,337 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$



$$K_s = 4.s^3 \quad s = (K_s/4)^{1/3} = (5,6 \cdot 10^{-20}/4)^{1/3} = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

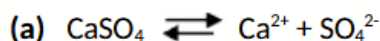
$$\text{Masse molaire Cu(OH)}_2 : M = 97,5 \text{ g/mol} \quad s = 2,41 \cdot 10^{-7} \times 97,5 = 2,350 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

(2) Comme les deux K_s n'ont pas la même expression, il est indispensable de calculer et de comparer les solubilités.



Al(OH)_3 est donc plus soluble que Zn(OH)_2 .

(3) Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel Q_s à l'instant du mélange et on le compare avec le K_s .

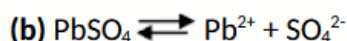


$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,02 \times 100 / (100+100) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-4} \times 100 / (100+100) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-6} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$$

$Q_s < K_s$, il n'y a donc pas de précipité et la solution n'est pas saturée en sulfate de calcium.



$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \times 250 / (250+750) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \times 750 / (250+750) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-7} > K_s(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$$

$Q_s > K_s$, il y a donc un précipité de sulfate de plomb.

(4) On doit comparer la concentration en ions Ag^+ pour les deux sels en fonction des K_s respectifs.

$$\text{Pour AgCl} : K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} / 0,1 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

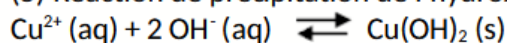
$$\text{Pour AgBr} : K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13} / 10^{-4} = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

La concentration maximale possible pour Ag^+ est plus petite pour AgCl.

C'est donc AgCl qui va précipiter en premier.

(5) Réaction de précipitation de l'hydroxyde de cuivre :



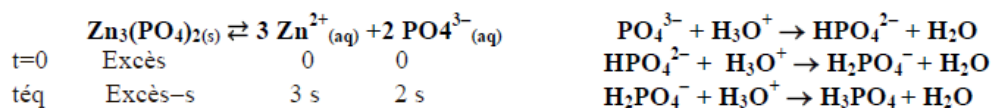
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = (K_e^2 / K_s) [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \approx 5,74$$

Exercice N° : 2

effet de pH du sel $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(s)$ $pK_s = 32$



- produit de solubilité de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(s)$: $K_s = [\text{Zn}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2$
- Les constantes : $K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$; $K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$; $K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$

- $$\begin{cases} 3s = [\text{Zn}^{2+}] \\ 2s = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{cases}$$

- $$\begin{cases} 3s = [\text{Zn}^{2+}] \\ 2s = [\text{PO}_4^{3-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right) \end{cases}$$

- $$\begin{cases} (3s)^3 = [\text{Zn}^{2+}]^3 \\ (2s)^2 = [\text{PO}_4^{3-}]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow (3s)^3 \times (2s)^2 = [\text{Zn}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2 \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 108 s^5 = K_s \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[5]{\left(\frac{K_s}{108} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a3} \times K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}} \right)^2 \right)}$$

Exercice 3

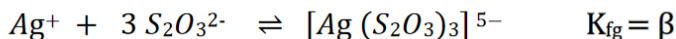
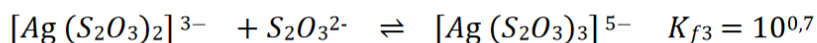
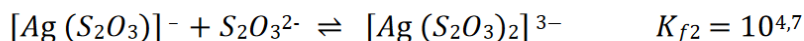
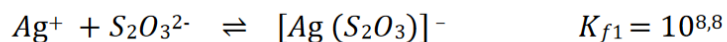
1. Nomenclature des différents complexes :

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$: ion thiosulfatoargentate I

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: ion dithiosulfatoargentate I

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$: ion trithiosulfatoargentate I

2. Les équations des réactions de formation successive de ces complexes, ainsi l'équation de formation globale :



3. Les constantes de dissociation successives correspondantes, et calculer la constante de dissociation globale :

$$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$$

$$K_{d1} = \frac{1}{K_{f1}} = \frac{1}{10^{8,8}}, K_{d1} = 10^{-8,8}$$

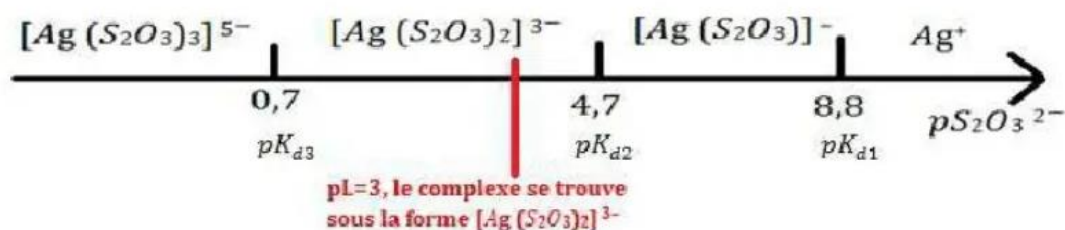
$$K_{d2} = \frac{1}{K_{f2}} = \frac{1}{10^{4,7}}, K_{d2} = 10^{-4,7}$$

$$K_{d3} = \frac{1}{K_{f3}} = \frac{1}{10^{0,7}}, K_{d3} = 10^{-0,7}$$

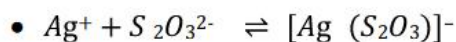
Constante de dissociation globale $K_D = \prod_{i=1}^3 K_{di}$

$$K_D = 10^{-14,2}$$

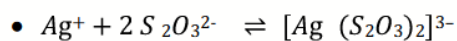
4. Diagramme de prédominance :



5. Constantes de formation globale :

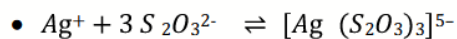


$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = K_{f1} = 10^{8,8}$$



$$\beta_2 = \frac{[Ag (S_2O_3)_2]^-}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{[Ag (S_2O_3)]^-}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]} \times \frac{[Ag (S_2O_3)_2]^{3-}}{[Ag (S_2O_3)]^- [S_2O_3^{2-}]}$$

$$\Rightarrow \beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2} = 10^{8,8} * 10^{4,7}, \quad \text{soit } \beta_2 = 10^{13,5}$$



$$\beta_3 = \frac{[Ag (S_2O_3)_3]^{5-}}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^3}$$

$$\beta_3 = \frac{[Ag (S_2O_3)]^-}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]} \times \frac{[Ag (S_2O_3)_2]^{3-}}{[Ag (S_2O_3)]^- [S_2O_3^{2-}]} \times \frac{[Ag (S_2O_3)_3]^{5-}}{[Ag (S_2O_3)_2]^{3-} [S_2O_3^{2-}]}$$

$$\Rightarrow \beta_3 = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3}$$

$$\text{A.N: } \beta_3 = 10^{8,8} \times 10^{4,7} \times 10^{0,7}, \quad \beta_3 = 10^{14,2}$$