

## INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE

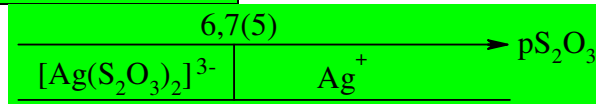
**Corrigé**

- 1) On donne la constante de formation  $\beta_2 = 10^{+13,5}$  du complexe  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .  
 Tracer le diagramme de prédominance du couple de complexation  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} / \text{Ag}^+$ .  
 La position de la frontière sera démontrée.

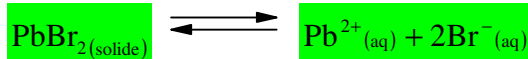
$$\beta_2 = 10^{+13,5} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \text{ (constante de formation globale)}$$

$$\text{À la frontière, } [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = [\text{Ag}^+], \text{ donc } \beta_2 = \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{fr}^2}, \text{ soit } [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{fr} = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}}.$$

$$\text{Finalement : } \text{pS}_2\text{O}_3_{fr} = \frac{1}{2} \log \beta_2 = 6,7(5)$$



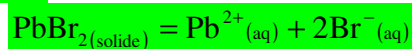
- 2) Le bromure de plomb PbBr<sub>2</sub> a pour produit de solubilité  $K_s = 10^{-4,4}$ .  
 Écrire l'équation chimique de la réaction de constante d'équilibre  $K_s$  :



- 3) On apporte  $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de solide PbBr<sub>2</sub> dans une fiole jaugée de volume  $V_0 = 250$  mL. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée et on agite. Déterminer les concentrations obtenues à l'équilibre en expliquant le raisonnement.

**Méthode 1 :** On suppose que l'équilibre chimique est atteint dans l'état final, c'est-à-dire que le solide est toujours présent (solution saturée).

Bilan de matière :



État initial	$n_0$	0	0
--------------	-------	---	---

État final	$n_0 - \xi$	$\xi$	$2\xi$
------------	-------------	-------	--------

En solution saturée, le  $K_s$  est applicable, d'où :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = \left(\frac{\xi}{V}\right) \left(\frac{2\xi}{V}\right)^2 = \frac{4\xi^3}{V^3}, \text{ dont on tire } \xi = V \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

On constate que ce résultat est incohérent, car il conduirait à une quantité de matière négative pour PbBr<sub>2</sub>.

Conclusion : l'hypothèse d'un solide toujours présent est fautive ; la dissolution de PbBr<sub>2</sub> est donc rigoureusement totale, on obtient une solution limpide, avec

[Pb <sup>2+</sup> ] = $\frac{n_0}{V} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	et [Br <sup>-</sup> ] = $\frac{2n_0}{V} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
--	---

Méthode 2 : On suppose la dissolution totale, d'où  $[Pb^{2+}] = \frac{n_0}{V} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et

$$[Br^-] = \frac{2n_0}{V} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On calcule alors le quotient réactionnel de la réaction de dissolution dans le cas où on ajouterait un nouveau grain de précipité :  $Q = 4 \cdot 10^{-3} \times (8 \cdot 10^{-3})^2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ .

$Q < K_s$ , donc la réaction est hors équilibre chimique, et la réaction évoluerait **dans le sens 1**, c'est-à-dire conduirait à la dissolution de tout grain de précipité que l'on apporterait. On est bien en présence d'une solution non saturée, ce qui valide l'hypothèse d'une dissolution totale.

4) En choisissant l'ion  $Pb^{2+}$  comme particule échangée, tracer le diagramme d'existence de  $PbBr_2$ , en prenant une concentration de trace  $C_{tra} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La particule échangée étant  $Pb^{2+}$ , le couple donneur/accepteur est  $PbBr_2 / Br^-$ .

Dans le domaine d'existence de  $PbBr_2$ , on peut appliquer  $K_s = [Pb^{2+}][Br^-]^2$ .

Dans le domaine où  $PbBr_2$  est absent, on a :  $[Br^-] = C_{tra}$ .

Donc à la frontière, ces deux conditions sont applicables simultanément, d'où

$$K_s = [Pb^{2+}]_{fr} \cdot C_{tra}^2, \text{ dont on tire } [Pb^{2+}]_{fr} = \frac{K_s}{C_{tra}^2}, \text{ soit } \boxed{pPb_{fr} = pK_s + 2 \log C_{tra} = 2,4}.$$

