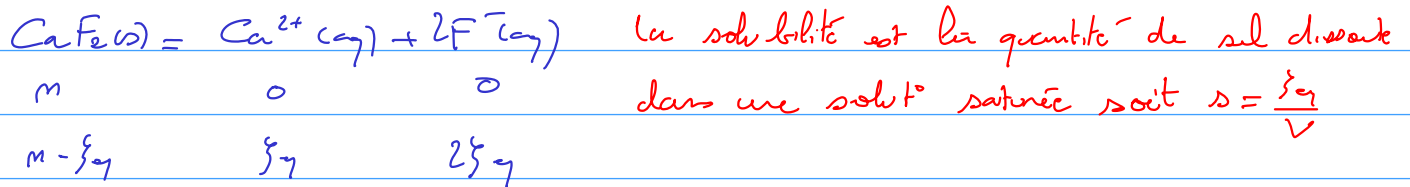


CH1 - Solubilité du fluorure de calcium

$$K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \times 10^{-11}$$

$$pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$$

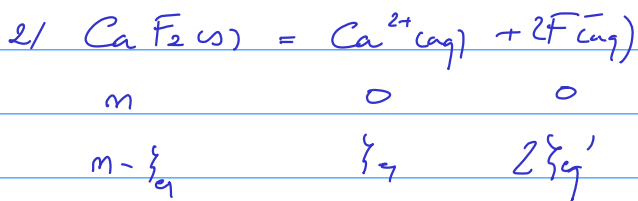
1/ Solubilité de CaF_2 en ignorant le caractère acido-basique de F^- .



∩ $\text{CaF}_2(s)$ à l'état final donc la loi d'action de masse impose :

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} [\text{F}^-]_{eq}^2}{c^{\circ 3}} = K_s \quad \text{avec} \quad [\text{Ca}^{2+}]_{eq} = \frac{\xi}{V} = s \quad \text{et} \quad [\text{F}^-]_{eq} = \frac{2\xi}{V} = 2s$$

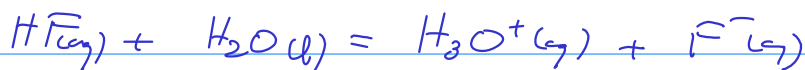
$$\Leftrightarrow 4s^3 = K_s c^{\circ 3} \Leftrightarrow s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} c^{\circ} \quad \text{A.N. : } s = 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$



Par conservat° de la matière, $2\xi = \xi' + \xi''$ ou $\xi'' = m_{\text{HF}}$

$$\text{D'où } s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} = \frac{1}{2}([\text{F}^-]_{eq} + [\text{HF}]_{eq})$$

Exprimer $[\text{HF}]$ en fonction de $[\text{F}^-]_{eq}$. D'après la loi d'action de masse appliquée à :

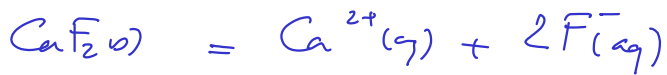


$$\frac{[\text{F}^-]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HF}]_{eq} c^{\circ}} = K_a \Leftrightarrow [\text{HF}]_{eq} = [\text{F}^-]_{eq} \times 10^{+pK_a - pH}$$

$$\text{D'où : } s = \frac{1}{2} [\text{F}^-]_{eq} (1 + 10^{pK_a - pH})$$

Reste à exprimer $[\text{F}^-]_{eq}$ en fonction de s .

Loi d'action de masse appliquée à l'équilibre :



$$\frac{[\text{F}^-]_{eq}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{eq}}{c^0 \cdot 3} = K_s \Leftrightarrow [\text{F}^-]_{eq} = \left(\frac{K_s c^0 \cdot 3}{2} \right)^{1/2}$$

Finalement :

$$s = \frac{1}{2} \left(\frac{K_s c^0 \cdot 3}{2} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)$$

$$\Leftrightarrow s^3 = \frac{1}{4} K_s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)^2 c^0 \cdot 3/2$$

$$\Leftrightarrow s = \left[\frac{1}{4} K_s \left(1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH}) \cdot 2} \right)^{1/3} c^0 \right]$$

pour $\text{pH} \gg \text{pKa}$,
 $[\text{HF}] \ll [\text{F}^-]$ et donc

on doit retrouver la solubilité dans l'eau

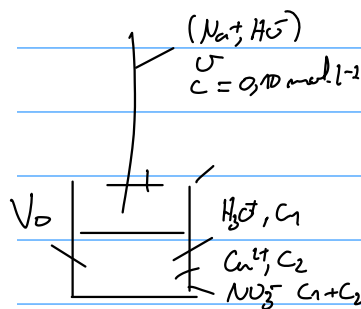
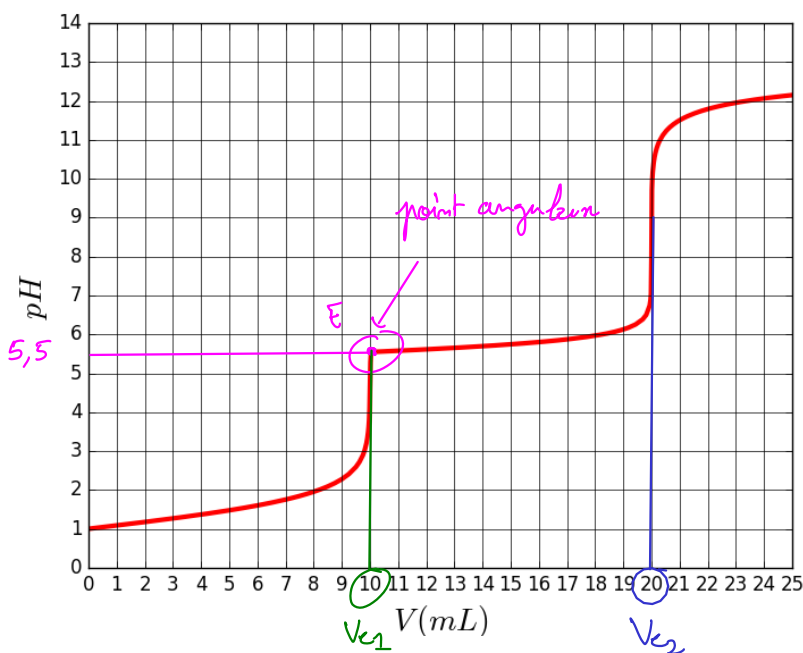
pure. Ici $10^{\text{pKa} - \text{pH}} \gg 10$
 $\Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} c^0$

A.N pour $\text{pH} = 2$:

$$s = 5,55 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} > 2,15 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

La réact° des ions F^- avec l'eau augmente la solubilité de CaF_2 dans l'eau

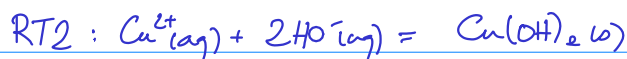
CH2 - Titrage d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre.



1/ Espèce initialement en solution : Cu^{2+} , NO_3^- , H_3O^+ .

On ajoute de la soude : $(\text{Na}^+, \text{HO}^-)$.

Réactions de titrage :



2/ On n'observe deux sauts de pH. Le point angulaire E signale la formation d'un solide : c'est $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. Cela signifie que la réact° de précipitation de Cu^{2+} s'effectue en deuxième.



1^{ère} réact° de titrage ($0 \leq V \leq 10 \text{ mL}$)



2^{ème} réact° de titrage ($10 \leq V \leq 20 \text{ mL}$)

3/ 1^{ère} équivalence. $V_{e1} = 10 \text{ mL}$. RT1: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{li}} = n_{\text{HO}^-, \text{total}} \Leftrightarrow C_1 V_0 = C V_{e1} \Leftrightarrow \boxed{C_1 = \frac{C V_{e1}}{V_0}} \quad \text{A.N. : } C_1 = 9,10 \text{ mol.l}^{-1}$$

2^{ème} équivalence. $V_{e2} = 20 \text{ mL}$. RT2: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

$$n_{\text{Cu}^{2+}, \text{li}} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{total}}}{2} \Leftrightarrow C_2 V_0 = \frac{C(V_{e2} - V_{e1})}{2} \Leftrightarrow \boxed{C_2 = \frac{C(V_{e2} - V_{e1})}{2}} \quad \text{A.N. : } C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

⚠ coeff
stoechiométrique!

⚠ $C V_{e1}$ déjà
consommé
par réaction
avec H_3O^+ !

4/ Produit de solubilité K_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$?

À la point E, apparition du 1^{er} grain de solide. On peut donc appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre:



$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_y [\text{HO}^-]_y^2}{C^0} = K_s$$

avec en E, $[\text{HO}^-]_y = \frac{K_e C^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]_y} = K_e C^0 \times 10^{-\text{pH}}$ avec $\text{pH} \approx 5,5$

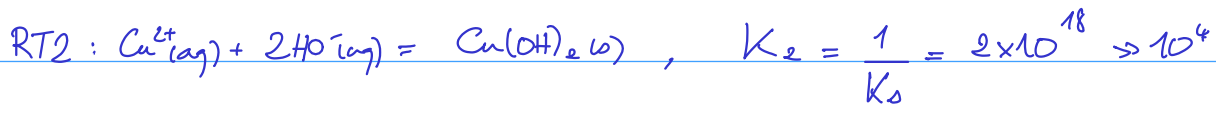
$[\text{Cu}^{2+}]_y = C_2$ puisqu'on est à la limite de la précipitation.

D'où $\boxed{K_s = \frac{K_e^2 \cdot 10^{2\text{pH}} \cdot C_2}{C^0}}$

A.N. : $\boxed{K_s = 5,0 \times 10^{-19}}$

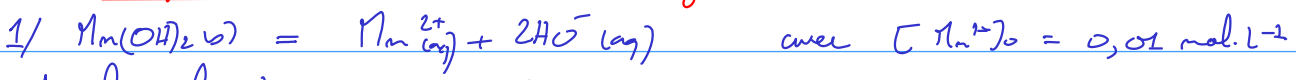
l'hydroxyde de cuivre est extrêmement peu soluble dans l'eau.

5/ Les réact° de titrage étaient-elles bien totales ?



totales!

CH3- Précipitation sélective des ions manganèse.



A la limite de précipitation :

① $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}]_0$

② $\exists \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ donc on peut appliquer la loi d'action de masse.

$K_s = \frac{[\text{HO}^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]_0}{c^3}$

D'où $K_s = \frac{[\text{HO}^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]_0}{c^3} \Rightarrow [\text{HO}^-]_{\text{lim}} = \left(\frac{10^{-pK_s} c^3}{[\text{Mn}^{2+}]_0} \right)^{1/2}$

A.N. $[\text{HO}^-]_{\text{lim}} = 4,47 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

↳ cohérent avec le pK_s élevé.

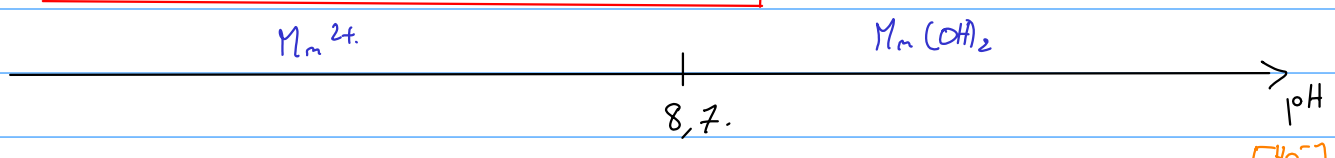
pH de précipitation ?

$\text{pH}_{\text{lim}} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{lim}}}{c}$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{lim}} = \frac{K_e c^2}{[\text{HO}^-]_{\text{lim}}} = K_e \left(\frac{c [\text{Mn}^{2+}]_0}{10^{-pK_s}} \right)^{1/2}$

D'où $\text{pH}_{\text{lim}} = -\log \left(K_e \times \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]_0}{c} \right) 10^{+pK_s} \right)$

$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = pK_e - \frac{1}{2} pK_0 - \frac{1}{2} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]_0}{c} \right)$

A.N. : $\text{pH}_{\text{lim}} = 8,7$



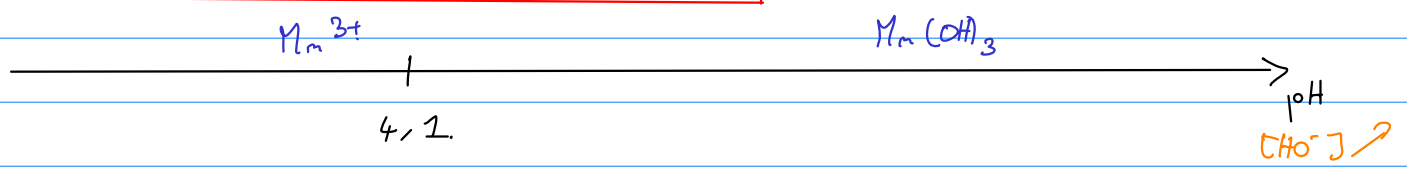
2/ Raisonnement identique: $\text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$, $[\text{Mn}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

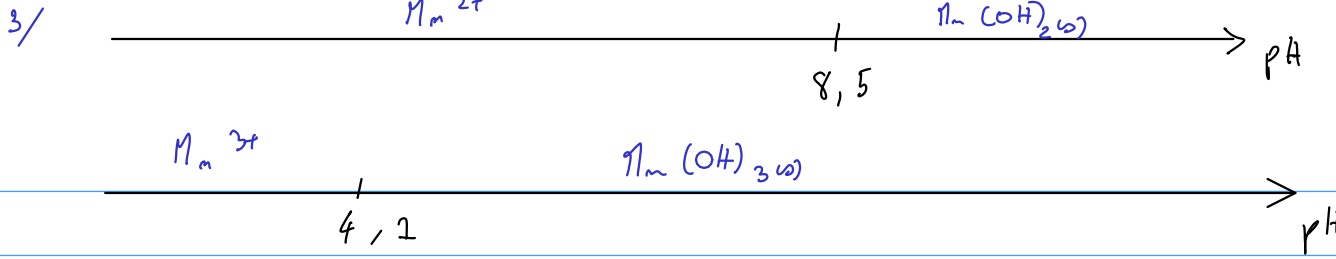
On trouve : $[\text{HO}^-]_{\text{lim}} = \left(\frac{10^{-pK'_s} c^4}{[\text{Mn}^{3+}]_0} \right)^{1/3}$

A.N. : $[\text{HO}^-]_{\text{lim}} = 5,8 \times 10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$

$\Rightarrow \text{pH}_{\text{lim}} = pK_e - \frac{1}{3} pK'_0 - \frac{1}{3} \log \left(\frac{[\text{Mn}^{3+}]_0}{c} \right)$

A.N. : $\text{pH} = 4,1$





Pour précipiter essentiellement les ions Mn^{3+} sans précipiter les ions Mn^{2+} , il faut que le pH soit le plus grand possible mais $< 8,5$.

Pour $pH = 8,5$; à l'éq :

$$K_s' = \frac{[Mn^{3+}]_{eq} [OH^-]_{eq}^3}{c^{0,4}} \quad \text{avec} \quad [OH^-]_{eq} = \frac{K_e c^{0,2}}{[H_3O^+]_{eq}}$$

$$\Leftrightarrow [Mn^{3+}]_{eq} = \frac{K_s' \times [H_3O^+]_{eq}^3}{K_e^3 c^{0,2}}$$

$$\Leftrightarrow [Mn^{3+}]_{eq} = \frac{K_s'}{K_e^3} \times 10^{-3pH} c^{0,2}$$

A.N. : $[Mn^{3+}]_{eq} = \frac{10^{-35,7}}{10^{-42}} \times 10^{-25,5} = 10^{-19,2} \text{ mol.l}^{-1}$
!!!

(l'intégralité des ions $[Mn^{3+}]$ a. précipite !)