

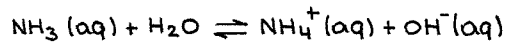
CORRIGES - SERIE 6

6.1. $K_S = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} M^2$
 $[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-3} M \Rightarrow [Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} / 4 \cdot 10^{-3} = 4.5 \cdot 10^{-8} M$
 Le NaCl ($M = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est un électrolyte fort,
 $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ de NaCl est nécessaire, soit
 $58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ g} = \underline{2.6 \mu\text{g NaCl}}$

6.2. La concentration maximum de OH^- pouvant être présente en solution sans que $Mg(OH)_2$ ne précipite est donnée par :

$$K_S = [Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 1.12 \cdot 10^{-11} M^3 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Mg^{2+}]}} = 1.1 \cdot 10^{-4} M$$

L'ammoniac (base faible) s'ionise dans l'eau selon :



$$\text{avec } K_b = \frac{[NH_4^+] [OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5} M$$

en substituant $[OH^-]$ déterminée plus haut, on obtient :

$$[NH_4^+] = K_b \cdot [NH_3] / [OH^-] = 1.8 \cdot 10^{-5} M \cdot 10^{-2} M / 1.1 \cdot 10^{-4} M = 1.6 \cdot 10^{-3} M$$

La quantité d'ammonium provenant de la dissociation de l'ammoniac est $[NH_4^+] = [OH^-] = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce sont donc $1.6 \cdot 10^{-3} M - 1.1 \cdot 10^{-4} M = \underline{1.5 \cdot 10^{-3} M NH_4^+}$ qui doit provenir de NH_4Cl .

6.3. Les ions Ag^+ provenant de la dissolution de $AgSCN$ sont complexés par l'ammoniac. Pratiquement tout l'argent dissout existe sous forme d'ions complexes $Ag(NH_3)_2^+$.
 Si $x [M]$ est la solubilité de $AgSCN$, $x = [SCN^-] \approx [Ag(NH_3)_2^+]$
 $K_d = \frac{[Ag^+] [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5.9 \cdot 10^{-8} M^2 \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_d [Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$

6.3. (suite)

Si l'ammoniac est en grand excès $[NH_3]$ reste constante en pratique.

$$[Ag^+] = 5.9 \cdot 10^{-8} M^2 \cdot x [M] / (3 \cdot 10^{-3} M)^2 = 6.6 \cdot 10^{-3} \cdot x [M]$$

$$K_S = [Ag^+] [SCN^-] = 10^{-12} M^2 = 6.6 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 [M^2] \Rightarrow x = \underline{1.2 \cdot 10^{-5} M}$$

Ce résultat justifie a posteriori les hypothèses utilisées : la quantité de NH_3 utilisée pour la complexation de Ag^+ est de $2x = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration de NH_3 libre en solution varie donc très faiblement par rapport à la valeur initiale. De même, le rapport des concentrations de l'argent non complexé à l'argent complexé est $6.6 \cdot 10^{-3}$, justifiant en pratique notre égalité $x \approx [Ag(NH_3)_2^+]$.

6.4. $[Ag^+] \cdot [SCN^-] = 10^{-12} M^2$ (1)

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] = 5 \cdot 10^{-13} M^2$$
 (2)

en divisant (1) par (2) $\Rightarrow [SCN^-] / [Br^-] = 2.0$

La solution est globalement neutre du point de vue de la charge, donc : $[SCN^-] + [Br^-] = [Ag^+]$ (3)

En divisant (3) par $[Br^-]$: $[SCN^-] / [Br^-] + 1 = [Ag^+] / [Br^-]$

$\Rightarrow [Ag^+] = (2+1) [Br^-] = 3 [Br^-]$, en substituant dans (2) :

$$3 [Br^-] = 5 \cdot 10^{-13} M^2 \Rightarrow [Br^-] = \underline{4 \cdot 10^{-7} M} \text{ (solubilité de } AgBr)$$

par substitution dans (1) et (2) : $[Ag^+] = \underline{1.2 \cdot 10^{-6} M}$ et $[SCN^-] = \underline{8 \cdot 10^{-7} M}$.

6.5. Pour une solution idéale, la loi de Raoult s'applique et aucune distinction n'est faite entre solvant et soluté :

$$P_A = P_A^0 \cdot X_A$$

$$M(CH_3OH) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow n(CH_3OH) = 20 \text{ g} / 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.625 \text{ mol}$$

$$M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow n(C_2H_5OH) = 100 \text{ g} / 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.17 \text{ mol}$$

$$n_{\text{total}} = n(CH_3OH) + n(C_2H_5OH) = 2.80 \text{ mol}$$

$$X(CH_3OH) = n(CH_3OH) / n_{\text{total}} = 0.625 / 2.80 = 0.22$$

$$X(C_2H_5OH) = n(C_2H_5OH) / n_{\text{total}} = 2.17 / 2.80 = 0.78$$

6.5. (suite)

$$P(\text{CH}_3\text{OH}) = 94 \text{ Torr} \cdot 0,22 = 20,7 \text{ Torr}$$

$$P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 44 \text{ Torr} \cdot 0,78 = 34,3 \text{ Torr}$$

Pression de vapeur totale (loi de Dalton) :

$$P_{\text{vap}} = P(\text{CH}_3\text{OH}) + P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 20,7 \text{ Torr} + 34,3 \text{ Torr} = \underline{55 \text{ Torr}}$$

$$x(\text{CH}_3\text{OH}, \text{gaz}) = P(\text{CH}_3\text{OH}) / P_{\text{vap}} = 20,7 / 55 = \underline{0,38}$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{gaz}) = P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / P_{\text{vap}} = \underline{0,62}$$

On remarque que la vapeur est enrichie en méthanol (le constituant le plus volatil) par rapport au mélange liquide.

6.6. (a) soit x le nb. de mg d'iode dans H_2O à l'équilibre.

À l'équilibre, CCl_4 contiendra $(2-x)$ mg d'iode. Les concentrations d'iode dans H_2O et CCl_4 étant respectivement : $x/25$ [mg/mL] et $(2-x)/5$ [mg/mL].

Nous connaissons le rapport des concentrations :

$$\frac{(2-x)/5}{x/25} = \frac{85}{1} \quad \text{d'où : } 0,4 - 0,2x = 3,4x \Rightarrow x = \underline{0,11 \text{ mg}}$$

(b) Soit y le nb. de mg d'iode dans H_2O après la seconde extraction, CCl_4 contiendra $(0,11-y)$ mg d'iode après cette seconde étape. Les concentrations d'iode dans l'eau et le CCl_4 seront donc : $y/25$ mg/mL et $(0,11-y)/5$ mg/mL, respectivement. D'où à nouveau :

$$\frac{(0,11-y)/5}{y/25} = \frac{85}{1} \Rightarrow 0,11 - y = 17y \Rightarrow y = \underline{6,2 \mu\text{g}}$$

6.7. Le nb. de mol de O_2 dissout dans 1L d'eau est :

$$n(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Le nb. de mol de H_2O dans 1L ($\rho = 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) est :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 10^3 \text{ g} / 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 55 \text{ mol}$$

d'où la fraction molaire de O_2 dans la solution :

$$x(\text{O}_2) = 1,25 \cdot 10^{-4} / (1,25 \cdot 10^{-4} + 55) = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Loi de Henry : } P(\text{O}_2) = p_H \cdot x(\text{O}_2) = 3,3 \cdot 10^7 \text{ Torr} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 75 \text{ Torr}$$

$$\text{Dans l'atmosphère, } P(\text{O}_2) = 0,2 \cdot 760 \text{ Torr} = 160 \text{ Torr.}$$

6.8. Loi de Henry : $p_H = P_A / X_A$

$X_A [10^{-3}]$	5	9	19	24
$P_A / X_A [10^3 \text{ Torr}]$	41,0	40,3	39,8	39,4

$$p_H = \sim 4 \cdot 10^4 \text{ Torr}$$

6.9. Le radiateur contient $m(\text{H}_2\text{O}) = 12 \text{ L} \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 12 \text{ kg}$ d'eau

La molalité du glycol ($M = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est :

$$c_m = (5 \cdot 10^3 \text{ g} / 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 12 \text{ kg} = 6,7 \text{ m}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot c_m = 1,86 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 6,7 \text{ m} = \underline{12,5 \text{ K}}$$

Si du méthanol est employé, alors $M = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = c_m \cdot M \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = 6,7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 12 \text{ kg} = \underline{2,6 \text{ kg}}$$

6.10. La pression osmotique est liée à la hauteur de la colonne

de solution par $\Pi = \rho \cdot g \cdot h$, où g est l'accélération de la gravité = $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. La concentration molaire $[S]$ du soluté est liée à la concentration massique c [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] par $[S] [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = c [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}] / M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$.

La loi de van't Hoff pour la pression osmotique s'applique pour des solutions idéales ou pour $[S] \rightarrow 0$:

$$\Pi = [S]_{\rightarrow 0} \cdot RT = \rho \cdot g \cdot h = \frac{1}{M} c_{\rightarrow 0} \cdot RT \quad M = \frac{c_{\rightarrow 0}}{h} \cdot \frac{RT}{\rho \cdot g}$$

En reportant $\frac{c}{h} \cdot \frac{RT}{\rho \cdot g}$ en fonction de c et en extrapolant à $c=0$

$$\frac{c [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]}{h [\text{m}]} \cdot \frac{8,31 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}} = \frac{c}{h} \cdot 0,26 \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \frac{c [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}]}{h [\text{cm}]} \cdot \frac{0,26 \text{ m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^8 \text{ cm}^4 \cdot \text{m}^{-4}}{10^3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}} = \frac{c}{h} \cdot 2,6 \cdot 10^4 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$c [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}]$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$\frac{c}{h} \cdot \frac{RT}{\rho \cdot g} [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$9,2 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$

$$M = \frac{c_{\rightarrow 0}}{h} \cdot \frac{RT}{\rho \cdot g} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{120'000 \text{ Da}}$$