Samedi 2 juin 2007

DS n°9
Chimie des solutions

Durée : 4 heures

CORRECTION

Première Partie : Autour des oxydes d'azote

D'après l'énoncé du concours d'entrée 2005 aux écoles des mines d'Alès, Albi, Douai et Nantes.

1)

entité	NO_3^-	NO_2	HNO_2	NO
nombre d'oxydation de N	+ V	+ IV	+ III	+ II

Équilibre acidobasique

2) $HNO_2 + H_2O = H_3O^+ + NO_2^-$ $\qquad K_a = \dfrac{(NO_2^-)(H_3O^+)}{(HNO_2)(H_2O)} = \dfrac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2].c°}$

Avec (B) = activité de B; [B] = concentration en B et (B) = [B]/c°; c° = 1 mol.L^{-1}.

3) HNO_2 | NO_2^- → pH

O — 3.3 — 14

4) Lors du dosage de l'acide nitreux avec de la soude concentrée, on peut considérer que le volume total de la solution est quasiment constant.

Avant l'équivalence, on observe : $HNO_2 + HO^- = H_2O + NO_2^-$ $\quad K° = \dfrac{K_a}{K_e} = 10^{10.7}$ (Totale)

On fait apparaître dans la solution, des ions **sodium** et des ions **nitrite**, et ceci proportionnellement au volume de soude versé d'où une augmentation linéaire de la concentration de ces ions, donc conductivité de la solution en fonction du volume de soude versé :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i = \lambda^0_{Na^+} \frac{C_b V_b^{versé}}{V_b^{versé} + V_a^{initial}} + \lambda^0_{NO_2^-} \frac{C_b V_b^{versé}}{V_b^{versé} + V_a^{initial}}$$

$$\sigma \approx \left(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{NO_2^-}\right) \frac{C_b V_b^{versé}}{V_a^{initial}}$$ en négligeant la dilution ($V_b^{versé} << V_a^{initial}$)

Pente : $\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{NO_2^-}$

Après l'équivalence, on ajoute des ions sodium et des ions hydroxyde en excès, les ions hydroxyde étant meilleurs conducteurs que les ions nitrites, la conductivité de la solution croît plus fortement qu'avant l'équivalence.

$\sigma = \lambda^0_{NO_2^-} \dfrac{C_b V_{b,eq}^{versé}}{V_a^{initial}} + \lambda^0_{Na^+} \dfrac{C_b V_b^{versé}}{V_a^{initial}} + \lambda^0_{HO^-} \dfrac{C_b \left(V_b^{versé} - V_{b,eq}^{versé}\right)}{V_a^{initial}}$ en négligeant la dilution ($V_b^{versé} << V_a^{initial}$)

$$\sigma = \left(\lambda^0_{NO_2^-} - \lambda^0_{HO^-}\right) \frac{C_b V_{b,eq}^{versé}}{V_a^{initial}} + \left(\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-}\right) \frac{C_b V_b^{versé}}{V_a^{initial}}$$

Pente : $\lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{HO^-}$

Équilibre de dismutation de NO_2

5) $NO^-_{3\,(aq)}$ + e^- + 2 H^+ = $NO_{2(g)}$ + H_2O

$$E(NO^-_{3(aq)} / NO_{2(g)}) = E°(NO^-_{3(aq)} / NO_{2(g)}) + 0.06 \times \log\left(\frac{\left[NO^-_{3(aq)}\right]\left[H^+\right]^2 P°}{P_{NO_2}\left(C°\right)^3}\right) \quad (1)$$

6) $NO_{2(g)}$ + e^- = $NO^-_{2\,(aq)}$

$$E(NO_{2(g)} / NO^-_{2(aq)}) = E°(NO_{2(g)} / NO^-_{2(aq)}) + 0.06 \times \log\left(\frac{P_{NO_2} C°}{\left[NO^-_{2(aq)}\right] P°}\right) \quad (2)$$

Dismutation de $NO_{2(g)}$: 2 $NO_{2(g)}$ + H_2O = $NO^-_{3\,(aq)}$ + $NO^-_{2\,(aq)}$ + 2 H^+

Le potentiel de la solution étant unique, (1) = (2) d'où :

$$E°(NO_{2(g)} / NO^-_{2(aq)}) - E°(NO^-_{3(aq)} / NO_{2(g)}) = 0.06 \times \log\left(\frac{\left[NO^-_{3(aq)}\right]\left[H^+\right]^2\left[NO^-_{2(aq)}\right]\left(P°\right)^2}{\left(P_{NO_2}\right)^2\left(C°\right)^4}\right)$$

$$\frac{E°(NO_{2(g)} / NO^-_{2(aq)}) - E°(NO^-_{3(aq)} / NO_{2(g)})}{0.06} = \log\left(K°\right) \qquad \Rightarrow \qquad K° = 2.15$$

7) pH = 4, donc $[H^+] = 10^{-4}$ mol.L^{-1}
Cette acidité étant due à la dismutation de NO_2 dans l'eau, la stœchiométrie de l'équation de la dismutation permet d'écrire : $[NO_3^-] = [NO_2^-] = 5.\ 10^{-5}$ mol.L^{-1}

On remplace dans K : $P_{NO_2} = \sqrt{\dfrac{\left[NO^-_{3(aq)}\right]\left[H^+\right]^2\left[NO^-_{2(aq)}\right]\left(P°\right)^2}{K°\left(C°\right)^4}}$

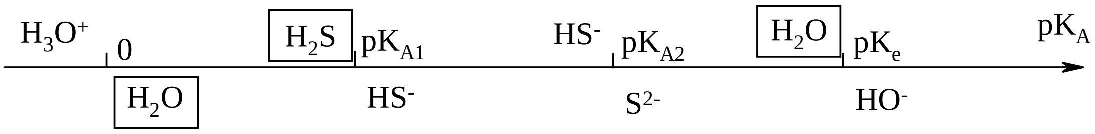
et on obtient : $P_{NO_2} = 3{,}4\ .\ 10^{-9}$ bar

Avec P_{tot} = 1 bar, $x_{NO_2} = \dfrac{n_{NO_2}}{n_{tot,gaz}} = \dfrac{P_{NO_2}}{P_{tot}} = 3{,}4.\ 10^{-9}$

Deuxième Partie : Les composés du soufre en solution aqueuse

1. DISSOLUTION DU SULFURE D'HYDROGENE DANS L'EAU

1.1. Calculons le pH de la solution de sulfure d’hydrogène de concentration C = 0,10 mol.L^{-1} :



La réaction prépondérante fait intervenir l’acide le plus fort et la base la plus forte :

$$H_2S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HS^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad K^0 = K_{A1} = 10^{-7,0}$$

Compte tenu de la constante de la réaction, on peut considérer qu’elle est peu avancée. On suppose donc que $h << C$.

$$K_{A1} = \frac{[HS^-].h}{[H_2S].c^0} = \frac{h^2}{(C-h).c^0} \approx \frac{h^2}{C.c^0}$$

$$\boxed{pH = \frac{pK_{A1} + pC}{2}} \qquad \boxed{\text{pH} = 4{,}0}$$

On a donc : $\boxed{[H_2S] = 1{,}0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$

$$\boxed{[HS^-] = h = 1{,}0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\boxed{[S^{2-}] = \frac{K_{A2}.[HS^-].c^0}{h} = = 1{,}0.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Vérification des hypothèses :

On vérifie *a posteriori* que :

- ✓ $h << C$ → la réaction prépondérante est peu avancée.
- ✓ $oh << h$ → la réaction d’autoprotolyse de l’eau est négligeable.
- ✓ $[S^{2-}] << [HS^-]$ → la deuxième acidité de H_2S est négligeable.

1.2. Pour déterminer s’il y a précipitation du sulfure de zinc, il suffit de comparer le produit de solubilité de $ZnS_{(s)}$ au quotient de la réaction : $ZnS_{(s)} = S^{2-}_{(aq)} + Zn^{2+}_{(aq)}$

$$Q_{r,i} = \frac{[S^{2-}]_i.[Zn^{2+}]_i}{(c^0)^2} = 1{,}0.10^{-14} \qquad \text{soit} \qquad \boxed{Q_{r,i} > K_S^{ZnS}}$$

Il y a donc initialement précipitation du sulfure de zinc.

1.3. On souhaite qu'au moins 99% du zinc soit sous forme de précipité ; on attend donc : $[Zn^{2+}] < 1,0.10^{-4} mol.L^{-1}$

L'équilibre de précipitation étant alors établi, on a :

$$[S^{2-}] = \frac{K_S^{ZnS}.(c^0)^2}{[Zn^{2+}]} > 10^{-18.8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or $K_{A1}.K_{A2} = \frac{[S^{2-}].h^2}{[H_2S].(c^0)^2}$ donc $h = \sqrt{\frac{K_{A1}.K_{A2}.[H_2S].(c^0)^2}{[S^{2-}]}} < \left(10^{-7-12-1+18.8}\right)^{1/2} = 10^{-0.6}$

D'où $\boxed{pH > 0.6}$ pour qu'au moins 99% du zinc ait précipité.

1.4. Déterminons la valeur du pH à partir de laquelle $FeS_{(s)}$ précipite.

$$S^{2-}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} = FeS_{(s)}$$

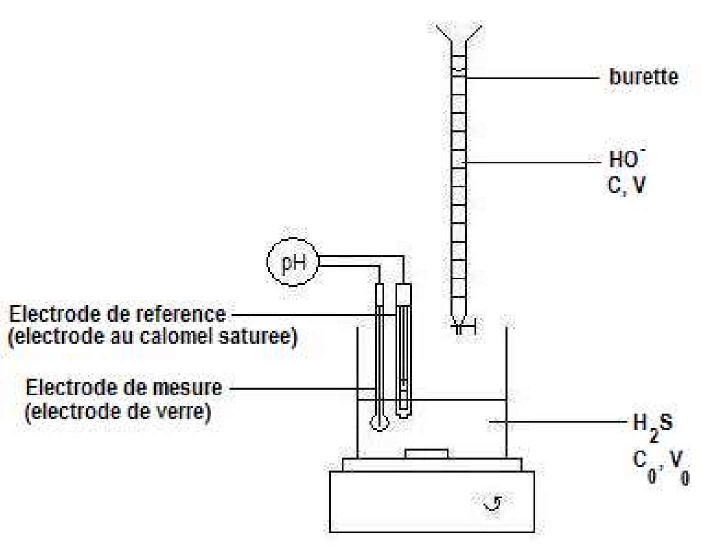
Il n'y a pas précipitation lorsque Q < Ks $\Rightarrow [S^{2-}]_i < \frac{K_S^{FeS}.(c^0)^2}{[Fe^{2+}]_i} =$ 4,0.10^{-17} mol.L^{-1}

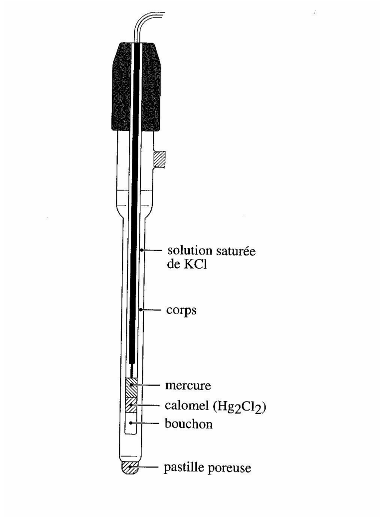
$$\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{A1}.K_{A2}.[H_2S].(c^0)^2}{[S^{2-}]_i}} > \left(10^{-7-12-1+16.4}\right)^{1/2} = 10^{-1.8} \quad i.e. \quad \boxed{pH < 1.8}$$

$ZnS_{(s)}$ précipite donc à plus de 99% sans que $FeS_{(s)}$ ne précipite pour $\boxed{0,6 < pH < 1,8}$

2. DOSAGE pH METRIQUE D'UNE SOLUTION DE SULFURE D'HYDROGENE

2.1. On propose le montage ci-dessous :



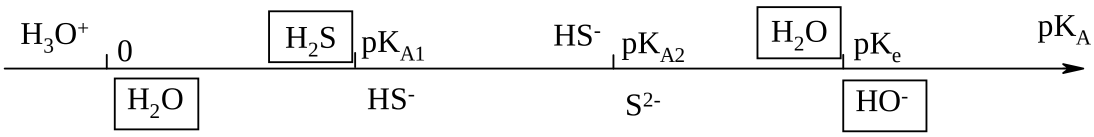


On peut aussi utiliser une électrode de verre «combinée », c'est-à-dire équipée d'une référence interne. Dans ce cas, elle seule plonge dans la solution et l'ECS est inutile.

2.2. On observe un unique saut de pH car la **deuxième acidité est « très » faible** ; elle ne permet pas d'obtenir une réaction de dosage quantitative :

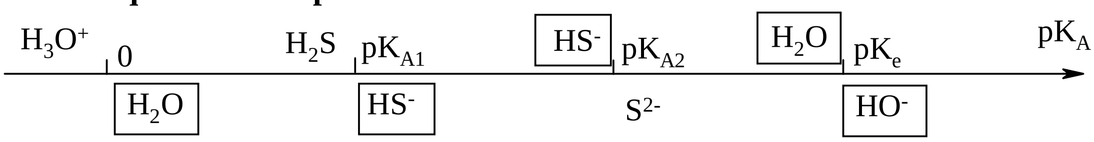
$$HS^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \leftrightarrows S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad K^0 = \frac{1}{K_B^{HS^-/S^{2-}}} = 1{,}0.10^2$$

2.3. L'équation bilan de la réaction de dosage s'écrit :



$$\text{RD 1 : } H_2S_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \leftrightarrows HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad K^0 = \frac{1}{K_B^{H_2S/HS^-}} = 1{,}0.10^7$$

Cette première réaction de dosage est **quantitative, *i.e.* quasi-totale** puisque **sa constante d'équilibre est supérieure à 10^4.**



$$\text{RD 2 : } HS^-_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \leftrightarrows S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad K^0 = \frac{1}{K_B^{HS^-/S^{2-}}} = 1{,}0.10^2$$

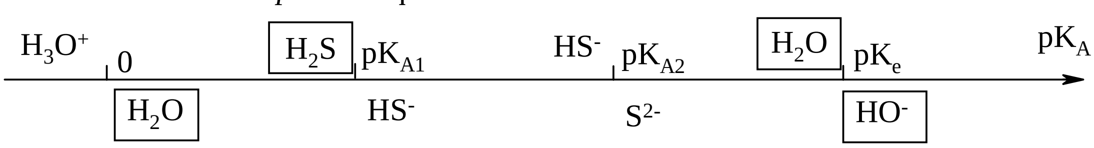
Cette deuxième réaction n'est pas quantitative : elle ne constitue donc pas, comme on l'a dit à la question précédente une réaction de dosage.

D'autre part, puisque $pK_{A2} > pK_{A1} + 4$, la RD 1 et la RD 2 sont **consécutives** : la RD 2 ne perturbe pas la RD 1 ; on s'attend donc à une unique équivalence détectable sans ambiguïté.

2.4. A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques ; on a donc :

$$n^i_{H_2S} = n_{HO^-}^{\text{versés à l'équivalence}} \quad \text{soit} \quad \boxed{C_0.V_0 = C.V_e} \quad \rightarrow \quad \boxed{C_0 = 8{,}0.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

2.5. Détermination du pH à l'équivalence :



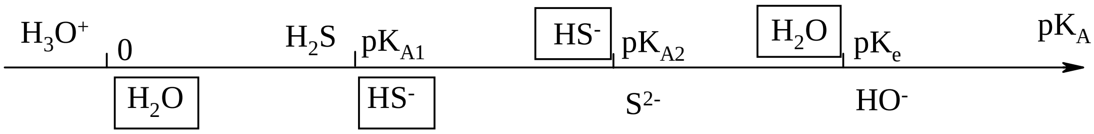
$$\text{RP 1 : } H_2S_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \leftrightarrows HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad K^0 = \frac{1}{K_B^{H_2S/HS^-}} = 1{,}0.10^7$$

A l'équivalence,

$$V_{tot} = V_0 + V_e = 108 \text{ mL}$$

Cette réaction est quantitative et $V_0.c_0 = V_e.C$.

	$[H_2S]$	$[HS^-]$	$[HO^-]$
E.I. fictif	$\dfrac{V_0.c_0}{V_{tot}}$	-	$\dfrac{V_e.C}{V_{tot}}$
Etat fictif après RP 1	traces	$\dfrac{V_0.c_0}{V_{tot}} \approx 7{,}4.10^{-2}$ mol.L^{-1}	traces



RP 2 : $HS^-_{(aq)} + HS^-_{(aq)} \leftrightarrows S^{2-}_{(aq)} + H_2S_{(aq)}$ $\qquad K^0 = \dfrac{K_{A2}}{K_{A1}} = 1{,}0.10^{-5}$

Cette deuxième réaction prépondérante est donc peu avancée donc l'état final est :

$$[HS^-] \approx \frac{V_0.c_0}{V_{tot}} = 7{,}4.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

D'après l'équation-bilan de la RP2, $\qquad [H_2S] = [S^{2-}]$

Soit $$K_{A1}.K_{A2} = \frac{[S^{2-}].[H_3O^+]^2}{[H_2S].c_0^2} = \frac{[H_3O^+]^2}{c_0^2}$$

D'où $$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 9{,}5}$$

Soit $\boxed{[H_3O^+] = 3{,}2.10^{-10}\ \text{mol.L}^{-1}}$ et $\boxed{[HO^-] = 3{,}2.10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}}$

Il reste à vérifier *a posteriori* les approximations.

On a négligé les trois réactions :

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows HO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad (1)$$
$$HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows H_2S_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad (2)$$
$$HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows S^{2-}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \qquad (3)$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable dans la mesure où $[H_3O^+]$ << $[HO^-]$.

Pour vérifier les deux approximations effectuées, il suffit donc de vérifier d'une part que la concentration en ions hydroxyde est négligeable devant la concentration en H_2S et d'autre part que la concentration en ions oxonium est négligeable devant la concentration en ion S^{2-}.

On a vu que $$K^0 = \frac{[H_2S].[S^{2-}]}{[HS^-]^2} = 1{,}0.10^{-5}$$

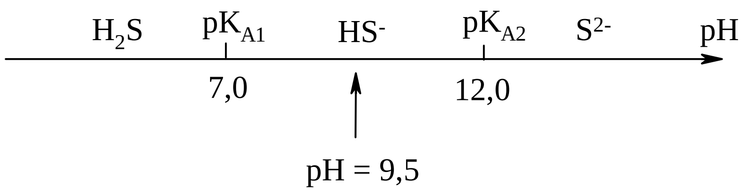
Avec $[HS^-] \approx \dfrac{V_0.c_0}{V_{tot}} = 7{,}4.10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$ et $[H_2S] = [S^{2-}]$

On a donc : $$\boxed{[H_2S] = [S^{2-}] = [HS^-].\sqrt{K^0} = 2{,}3.10^{-4}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

Soit $[HO^-] < [H_2S]$ et $[H_3O^+] < [S^{2-}]$

Les approximations sont donc à peu près valides. On remarque toutefois que la relation $10.[HO^-] < [H_2S]$ n'est pas vérifiée… il faudrait théoriquement prendre en compte la réaction (2).

On constate ici que l'utilisation des diagrammes de prédominance n'est pas satisfaisante ici puisqu'elle semble indiquer que la réaction (2) est négligeable devant la RP 2 :



3. LES IONS SULFITE EN SOLUTION AQUEUSE

3.1. Dissolution du précipité de sulfite d'argent Ag_2SO_3 sous forme de complexe $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$:

$$Ag_2SO_{3(s)} \leftrightarrows 2\ Ag^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)} \qquad \times 1$$
$$Ag^+_{(aq)} + 2\ SO^{2-}_{3(aq)} \leftrightarrows [Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)} \qquad \times 2$$
$$Ag_2SO_{3(s)} + 3\ SO^{2-}_{3(aq)} \leftrightarrows 2\ [Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)} \qquad K^0 = K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2 = 4{,}0.10^3$$

3.2. Par définition, la solubilité d'un composé est la quantité de matière de ce composé que l'on peut dissoudre sous toutes ses formes par unité de volume ; on a donc :

$$S = \frac{[Ag^+]}{2} + \frac{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}]}{2}$$

Or $$K_s^{Ag_2SO_3} = \frac{[Ag^+]^2.[SO_3^{2-}]}{(c^0)^3} \rightarrow [Ag^+] = \left(\frac{K_s^{Ag_2SO_3}.(c^0)^3}{[SO_3^{2-}]}\right)^{1/2}$$

Et $$K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2 = \frac{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}]^2.c^0}{[SO_3^{2-}]^3} \rightarrow [[Ag(SO_3)_2]^{3-}] = \left(\frac{K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2.[SO_3^{2-}]^3}{c^0}\right)^{1/2}$$

Soit : $\boxed{\dfrac{2.S}{c^0} = \left(K_s^{Ag_2SO_3}.\dfrac{(c^0)}{[SO_3^{2-}]}\right)^{1/2} + \left(K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2.\dfrac{[SO_3^{2-}]^3}{(c^0)^3}\right)^{1/2}}$

3.3.1. Etant donné que $[SO_3^{2-}]$ augmente quand pSO_3 diminue, on choisit donc d'étudier la courbe de la droite vers la gauche.

- Pour des valeurs suffisamment élevées de pSO_3, *i.e.* pour des valeurs suffisamment faibles de $[SO_3^{2-}]$, $Ag_2SO_{3(s)}$ n'est pas présent dans le système : l'argent est exclusivement sous forme Ag^+ tant que pSO_3 > 11,5. Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute des ions $SO_{3(aq)}^{2-}$?

- Il est raisonnable de penser qu'on va former prioritairement $Ag_2SO_{3(s)}$ par rapport à $[Ag(SO_3)_2]_{(aq)}^{3-}$ tant que $Ag_{(aq)}^+$ sera en large excès devant $SO_{3(aq)}^{2-}$. On envisage donc initialement la réaction unique :

$$2\ Ag_{(aq)}^+ + SO_{3(aq)}^{2-} \leftrightarrows Ag_2SO_{3(s)}$$

Lorsqu'une concentration suffisante de $SO_{3(aq)}^{2-}$ est ajoutée, $Ag_2SO_{3(s)}$ précipite ; ensuite, quand $[SO_3^{2-}]$ augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du solide : la solubilité diminue donc. Ce résultat est conforme avec le fait que $\log\left(\dfrac{S}{c^0}\right)$ diminue lorsque pSO_3 décroît pour pSO_3 supérieur à 6,0.

- Si on poursuit l'addition de $SO_{3(aq)}^{2-}$, on redissout le précipité par formation d'un complexe suivant la réaction :

$$Ag_2SO_{3(s)} + 3\ SO_{3(aq)}^{2-} \leftrightarrows 2\ [Ag(SO_3)_2]_{(aq)}^{3-}$$

En diminuant pSO_3, on déplace l'équilibre dans le sens direct, *i.e.* dans le sens de la consommation de $Ag_2SO_{3(s)}$. La solubilité augmente alors avec la concentration en ligand. On vérifie que pour pSO_3 < 4,0, $\log(\dfrac{S}{c^0})$ augmente lorsque pSO_3 décroît.

- Pour pSO_3 < 1,5, la solubilité atteint à nouveau sa valeur maximale : tout le précipité a été consommé pour former le complexe.

3.3.2. Pour pSO_3 > 6,0, on peut négliger la formation du complexe ; on a alors :

$$\frac{2.S}{c^0} \approx \left(K_s^{Ag_2SO_3}.\frac{(c^0)}{[SO_3^{2-}]}\right)^{1/2} \qquad \boxed{\log\left(\frac{S}{c^0}\right) \approx \frac{1}{2}.\log\left(\frac{K_s^{Ag_2SO_3}}{4}\right) + \frac{1}{2}.pSO_3}$$

On retrouve l'équation de la droite a. On vérifie que sa pente est bien positive.

Pour pSO_3 < 3,0, on peut considérer que tout l'argent en solution est sous forme complexée :

$$\frac{2.S}{c^0} = \left(K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2.\frac{[SO_3^{2-}]^3}{(c^0)^3} \right)^{1/2} \qquad \boxed{\log\left(\frac{S}{c^0}\right) = \frac{1}{2}.\log\left(\frac{K_s^{Ag_2SO_3}.\beta^2}{4}\right) - \frac{3}{2}.pSO_3}$$

On retrouve l'équation de la droite b. On vérifie que sa pente est bien négative et plus grande en valeur absolue que celle de la droite a.

3.3.3. Par lecture graphique, on trouve $pSO_3 \approx 4{,}0$.

3.4.1. Le système initial présente un large excès d'ions $Ag^+_{(aq)}$ par rapport aux ions $SO^{2-}_{3(aq)}$. On s'attend donc à la précipitation de $Ag_2SO_{3(s)}$ sans que $[Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)}$ n'apparaisse de façon notable par rapport à $Ag^+_{(aq)}$. Commençons par vérifier qu'il y a précipitation en calculant le quotient de réaction initial associé à la réaction de dissolution de $Ag_2SO_{3(s)}$: $\qquad Ag_2SO_{3(s)} \leftrightarrows 2\ Ag^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)}$

$$Q_{r,i} = \frac{[Ag^+]_i^2.[SO_3^{2-}]_i}{(c^0)^3}$$

avec $\qquad [Ag^+]_i = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} $\qquad$ et $\qquad [SO_3^{2-}]_i = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}

$Q_{r,i} = 1{,}0.10^{-7} > K_s^{Ag_2SO_3}$ $\qquad \rightarrow \qquad$ il y a donc initialement précipitation.

Cette précipitation est une réaction totale, on a donc : $n_{Ag_2SO_{3(s)}} = 10^{-7}\,mol$

Puisque $Ag^+_{(aq)}$ est en large excès par rapport à $SO^{2-}_{3(aq)}$, on peut considérer que sa concentration ne varie pas. A l'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\boxed{[Ag^+] \approx 1{,}0.10^{-1}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

$$\boxed{[SO_3^{2-}] \approx \frac{K_s^{Ag_2SO_3}.(c^0)^3}{[Ag^+]^2} = 1{,}6.10^{-12}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

3.4.2. Reste à vérifier que $[Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)}$ est minoritaire en solution par rapport à Ag^+ :

$$\beta = \frac{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}].(c^0)^2}{[Ag^+].[SO_3^{2-}]^2}$$

$$\boxed{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}] = \frac{\beta.[Ag^+].[SO_3^{2-}]^2}{(c^0)^2} = 1{,}3.10^{-16}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

On vérifie que Ag^+ est prédominant en solution.

3.4.3. On ajoute désormais un large excès d'ions $SO_{3(aq)}^{2-}$ à une solution contenant des ions $Ag^+_{(aq)}$. On s'attend à ce que la quasi-totalité des ions argent (I) soit sous forme complexée. Compte tenu du fait que la réaction $Ag_2SO_{3(s)}$ + 3 $SO_{3(aq)}^{2-}$ ⇆ 2 $[Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)}$ est quantitative, on peut également supposer qu'il y a rupture de l'équilibre de précipitation à l'état d'équilibre thermodynamique : autrement dit, $Ag_2SO_{3(s)}$ n'intervient pas dans la composition finale du système.
On a alors, à l'état d'équilibre thermodynamique :

$$\boxed{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}]\ 1{,}0.10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

La concentration en ions $SO_{3(aq)}^{2-}$ n'a pas évolué de façon notable :

$$\boxed{[SO_3^{2-}] = 1{,}0.10^{-1}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

On en déduit que :

$$\boxed{[Ag^+] = \frac{[[Ag(SO_3)_2]^{3-}].(c^0)^2}{\beta.[SO_3^{2-}]^2} = 2{,}0.10^{-12}\ \text{mol.L}^{-1}}$$

On vérifie que le précipité ne se forme pas :

$$Q_r = \frac{[Ag^+]_i^2.[SO_3^{2-}]_i}{(c^0)^3} = 4{,}0.10^{-25} < K_s^{Ag_2SO_3}$$

3.4.4. Reste à vérifier que $Ag^+_{(aq)}$ est en proportion négligeable par rapport à $[Ag(SO_3)_2]^{3-}_{(aq)}$;
D'après ce qui précède, on a bien :

$$[Ag^+] << [[Ag(SO_3)_2]^{3-}]$$

Troisième Partie : Thermodynamique Chimique

$$C_{gaz} + 4H_{gaz} + 2O_{2gaz} \xrightarrow{-4E_l(C-H)} CH_{4gaz} + 2O_{2gaz}$$

$$C_{gaz} + 4H_{gaz} + 2O_{2gaz} \xrightarrow[-2E_l(H_2)]{-\Delta_{sub}H^o(C)} C_{graphite} + 2H_{2gaz} + 2O_{2gaz} \xrightarrow[\Delta fH^o(CO_2)]{2\Delta fH^o(H_2O)} CO_{2gaz} + 2H_2O_{liquide} \xrightarrow{-\Delta combH^o(CH_4)} CH_{4gaz} + 2O_{2gaz}$$

$$-4E_l(C-H) = -\Delta_{sub}H^o(C) - 2E_l(H-H) + 2\Delta fH^o(H_2O) + \Delta fH^o(CO_2) - \Delta_{comb}H^o(CH_4)$$

$$E_l(C-H) = \frac{1}{4}\left(705.15 + 2\times 432 + 2\times 285.84 + 393.51 - 890.34\right) = 411 kJ.mol^{-1}$$