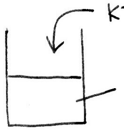
ExSA4.11 $pK_s(HgI_2\downarrow) = 28$ $pK_D(HgI_4^{2-}) = 30$



K^+, I^- $C_0 = 0{,}1\ mol.L^{-1}$

Hg^{2+} $c = 10^{-2} mol.L^{-1}$

$V = 10\ mL$

Il se produit :
$Hg^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons HgI_2\downarrow$ $K = \frac{1}{K_s} = 10^{+28}$

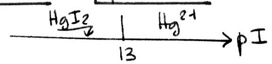
$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$ $K' = \frac{1}{K_D} = 10^{+30}$

ⓐ

(Hyp1) lorsque $HgI_2\downarrow$ apparaît la concentrat° du complexe est encore négligeable

à l'apparit° de HgI_2 on a encore $\boxed{[Hg^{2+}] = [Hg^{2+}]_0 = 10^{-2}\ mol.L^{-1}}$ et $K_s = [Hg^{2+}][I^-]^2$

$\hookrightarrow \boxed{[I^-]_1 = \left(\frac{K_s}{[Hg^{2+}]}\right)^{\frac{1}{2}} = 10^{-13}\ mol.L^{-1}} \rightarrow \boxed{pI = 13}$



Comme $C_0 \gg c$, on néglige la dilut° : $v_1 \ll V$ (Hyp2)

donc $[I^-]_1 = \frac{n_0(I^-)}{V+v_1} \simeq \frac{C_0 v_1}{V} \rightarrow v_1 = \frac{V[I^-]_1}{C_0} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-13}}{10^{-1}} = 10^{-14} L = 10^{-11} mL \ll V$

$\hookrightarrow$ vérificat° Hyp2

de plus $K_D = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]} \rightarrow [HgI_4^{2-}]_1 = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{K_D} = 10^{-24} mol.L^{-1} \longrightarrow$ vérificat° Hyp1

d'où $\boxed{v_1 = 10^{-11}\ mL \quad et \quad [HgI_4^{2-}]_1 = 10^{-24}\ mol.L^{-1}}$

ⓑ si $HgI_2\downarrow$ disparaît c'est qu'il a été remplacé par HgI_4^{2-}

(Hyp) lorsque $HgI_2\downarrow$ disparaît il est totalement remplacé par le complexe HgI_4^{2-} (Hg^{2+} négligé)

$\rightarrow [HgI_4^{2-}]_2 = \frac{n(HgI_2)}{V+v_2} = \frac{n_0(Hg^{2+})}{V+v_2} = \frac{cV}{V+v_2}$

En solut° il y a $n(I^-) = n(I^-)_{introduit} - n(I^-)_{ayant\ réagi\ pour\ former\ le\ complexe\ HgI_4^{2-}}$

$\downarrow [I^-] = \frac{n(I^-)}{V+v_2} = \frac{C_0 v_2}{V+v_2} - \frac{4 \cdot [HgI_4^{2-}]_2 (V+v_2)}{V+v_2} = \frac{C_0 v_2}{V+v_2} - 4\frac{cV}{V+v_2}$

Si tous les volumes sont exprimés en mL : $[I^-] = \frac{10^{-1} v_2}{10+v_2} - \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{10+v_2} = \frac{10^{-1}(v_2-4)}{10+v_2}$

On a donc (*) $[I^-] = \frac{10^{-1}(v_2-4)}{10+v_2}$ avec v_2 exprimé en mL. $\Rightarrow$ Il faut $v_2 > 4\ mL$

De plus $\begin{cases} K_s = [Hg^{2+}][I^-]^2 \\ K_D = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4^{2-}]_1} \end{cases} \rightarrow [I^-]^2 = \frac{K_s}{[Hg^{2+}]} = \frac{K_s [I^-]^4}{K_D [HgI_4^{2-}]_1}$

$\hookrightarrow [I^-]^2 = \frac{K_D [HgI_4^{2-}]_1}{K_s}$

soit $\xrightarrow{(*)}$ $10^{-2}\frac{(v_2-4)^2}{(10+v_2)^2} = \frac{K_D}{K_s}[HgI_4^{2-}]_1 = \frac{10^{-30}}{10^{-28}}\frac{cV}{V+v_2} = 10^{-2}\frac{10^{-2} \cdot 10}{10+v_2}$ En exprimant tous les volumes en mL

$= \frac{10^{-3}}{10+v_2}$

$\longrightarrow \frac{(v_2-4)^2}{10+v_2} = 10^{-1}$

$v_2^2 - 8v_2 + 16 = 1 + 0{,}1 v_2$

1 seule racine positive :

$v_2^2 - 8{,}1 v_2 + 15 = 0 \rightarrow \begin{cases} \boxed{v_2' = 5{,}2\ mL} \\ v_2' = 2{,}9\ mL \quad \text{Impossible car } v_2 > 4\ mL \end{cases}$

Donc quand le précipité disparaît :

$\boxed{[HgI_4^{2-}] = \frac{cV}{V+v_2} = \frac{10^{-2} \cdot 10}{10+5{,}2} = 6{,}6 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}}$

$\boxed{[I^-] = \frac{10^{-1}(v_2-4)}{10+v_2} = 8{,}1 \cdot 10^{-3}\ mol.L^{-1}} \Leftrightarrow pI = 2{,}1$

$\boxed{[Hg^{2+}] = \frac{K_s}{[I^-]^2} = 1{,}5 \cdot 10^{-24}\ mol.L^{-1}}$