

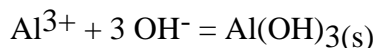
Exercice n°1 : Influence du pH

Par addition d'une base forte NaOH dans une solution contenant des ions Al^{3+} , il se forme d'abord $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ puis l'ion complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. On néglige la dilution.

On donne $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \quad pK_s = 33$

$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ Réaction de formation d'un ion complexe $K_f = 10^{35}$

1.) Déterminer les constantes des réactions suivantes :



2.) Quelles sont les valeurs de pOH et de pH de début et de fin de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, sachant que la solution a une concentration initiale en ions Al^{3+} de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.) En déduire les domaines de prédominance des ions Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ainsi que le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ en fonction du pH.

Exercice n°2 : Evolution en fonction du pH.

$\text{CO}_{2(aq)}$ est un diacide. $pK_{a1}=6,3$, $pK_{a2}=10,3$. $\text{ZnCO}_{3(s)}$ est un sel peu soluble de $pK_s=10,8$. On supposera qu'il n'y a pas de dégagement de CO_2 qui reste dissous.

1.) Exprimer le carré de la solubilité s en fonction de $h=[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_{a1} et K_{a2} .

Montrer qu'il vérifie l'équation : $s^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} \times K_{a2}} \right)$.

2.) En utilisant le diagramme de prédominance des espèces, trouver une relation simplifiée entre la solubilité s et la concentration en H_3O^+ notée h pour chaque domaine et tracer $\text{ps}=\text{f}(\text{pH})$.

Exercice n°3 : Solubilité des carbonates.

Les ions Ni^{2+} et Mn^{2+} donnent avec les ions CO_3^{2-} des sels peu solubles dont les produits de solubilité sont : $\text{NiCO}_{3(s)} \quad pK_{s1}=6$, $\text{MnCO}_{3(s)} \quad pK_{s2}=10$.

La solution contient initialement $[\text{CO}_3^{2-}]_0=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}]_0=[\text{Mn}^{2+}]_0=10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.) Calculer les concentrations respectives de ces ions à l'équilibre.

$pK_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-)=6,3$ $pK_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})=10,3$

2.) Décrire qualitativement ce que l'on peut observer lorsqu'on ajoute un acide fort à la solution précédente.

3.) On fixe le pH de la solution à 8. Calculer alors les concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ni^{2+} et Mn^{2+} .

Exercice n°4 : Méthode de Mohr.

On désire déterminer la concentration des ions chlorure Cl^- contenus dans une solution de chlorure de sodium Na^+ , Cl^- , en utilisant une solution de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient $V_{\text{1eq}} = 10\text{mL}$.

Le précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ (blanc) obtenu a un produit de solubilité $K_{s1} = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Déterminer la concentration en chromate de dipotassium $\text{K}_2\text{CrO}_{4(s)}$ à verser initialement en solution pour que la coloration rouge du chromate de diargent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ apparaisse à l'équivalence.

On donne $K_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 10^{-12}$.

