# Chimie | Chapitre 6 | TD (C6)

## Exercice n°1 • Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium III *cours*

On introduit $n_0 = 10^{-2}$ mol de $Al(OH)_{3\,(s)}$ (hydroxyde d'aluminium III) dans $V_0 = 1$ L d'eau sans variation de volume. On note : $c_0 = n_0/V_0 = 10^{-2}$ mol·L$^{-1}$.

On envisage l'existence des 3 espèces suivantes : $Al(OH)_{3\,(s)}$, $Al^{3+}_{(aq)}$ et $Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$.

Données :

- Couples acido-basiques : $Al^{3+}/Al(OH)_3$ et $Al(OH)_3/Al(OH)_4^-$
- Produit de solubilité de $Al(OH)_3$ : $pK_s = 32$
- Constante d'acidité du couple $Al(OH)_3/Al(OH)_4^-$ : $pK_a = 12$

1) Tracer le diagramme de prédominance / d'existence de l'aluminium en fonction du $pH$, sans préciser les valeurs des frontières.

2) Écrire la réaction de dissolution de $Al(OH)_3$ en milieu acide, réaction faisant intervenir que des espèces majoritaires dans le milieu réactionnel, et donner sa constante d'équilibre. Faire de même en milieu basique.

3) Déterminer les valeurs des frontières du diagramme établi lors de la première question.

4) On définit la solubilité $s$ de $Al(OH)_3$ comme étant la concentration totale en aluminium dissous. En déduire l'expression de $ps = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right)$ en fonction du $pH$ pour toute valeur de $pH$. Tracer $ps$ en fonction du $pH$.

## Exercice n°2 • Questions de précipitation ★☆☆

1) Déterminer la solubilité du chromate d'argent $Ag_2CrO_{4(s)}$ dans l'eau pure ($pK_s = 11,8$).

2) Déterminer le produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$ sachant que la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure est $s = 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol·L$^{-1}$.

3) Quelle masse de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ peut-on dissoudre dans un litre d'une solution de chlorure de sodium de concentration $c = 0,55$ mol·L$^{-1}$ ($pK_s = 9,8$ et $M_{AgCl} = 82$ g·mol$^{-1}$).

4) Déterminer quel solide précipite en premier quand on ajoute des ions $Ag^+$ dans une solution contenant initialement des ions $Cl^-$ et $CrO_4^{2-}$ de concentration identique $c_0 = 0,10$ mol·L$^{-1}$. On donne : $pK_s(AgCl) = 9,8$ et $pK_s(CrO_4^{2-}) = 11,8$.

## Exercice n°3 • Diagrammes de prédominance et d'existence ★☆☆

1) On donne $pK_s(AgI) = 15,2$. Tracer le diagramme d'existence du précipité AgI sur un axe gradué en $pI = -\log\left(\frac{[I^-]}{C^\circ}\right)$ à partir d'une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ (supposé infiniment soluble) de concentration $c = 0,1$ mol·L$^{-1}$.

2) On considère l'hydroxyde de fer II $Fe(OH)_2$. Quelle est la valeur de $pOH$ de début de précipitation de l'hydroxyde de fer II à partir d'une solution à $c = 0,01$ mol·L$^{-1}$ en ions $Fe^{2+}$ ? Indiquer sur un diagramme, $pOH$ en abscisse, les domaines de prédominance des ions $Fe^{2+}$ et d'existence du solide $Fe(OH)_2$. On donne $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$.

## Exercice n°4 • Condition de précipitation ★⯪☆

Calculer les concentrations des ions et la quantité de précipité $CaSO_{4(s)}$ formé à l'équilibre dans les deux cas suivants. On considérera que $Ca(NO_3)_2$ et $Na_2SO_4$ se dissocient totalement en solution aqueuse.

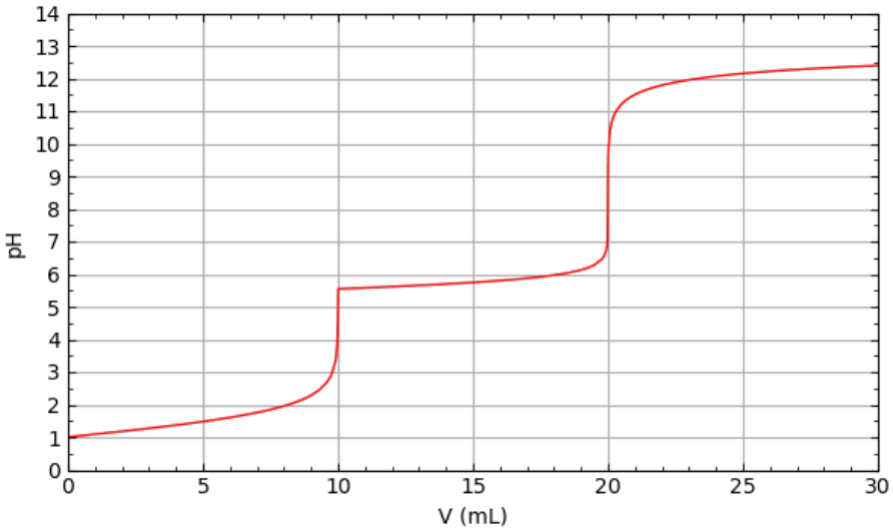
Donnée : $pK_s(CaSO_4) = 4,6$

1) À $100$ mL de $Ca(NO_3)_2$ à $10^{-2}$ mol·L$^{-1}$, on ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mol de $Na_2SO_4$ sans variation de volume.

2) À $100$ mL de $Ca(NO_3)_2$ à $10^{-2}$ mol·L$^{-1}$, on ajoute $10^{-5}$ mol de $Na_2SO_4$ sans variation de volume.

## Exercice n°5 • [Dosage] Mélange de cations ★⯪☆

Le graphe ci-dessous représente le dosage de $V_0 = 10$ mL d'une solution d'acide nitrique $HNO_3$, acide fort, de concentration $C_1$ et de nitrate de cuivre (II) $Cu(NO_3)_2$, solide ionique entièrement dissocié en solution aqueuse, de concentration $C_2$, par de la soude NaOH à $C_b = 0,10$ mol·L$^{-1}$.




À $V = 10$ mL, on remarque l'apparition d'un solide bleu pâle, caractéristique de la présence d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_{2(s)}$.

1) En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce dosage.

2) Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ?

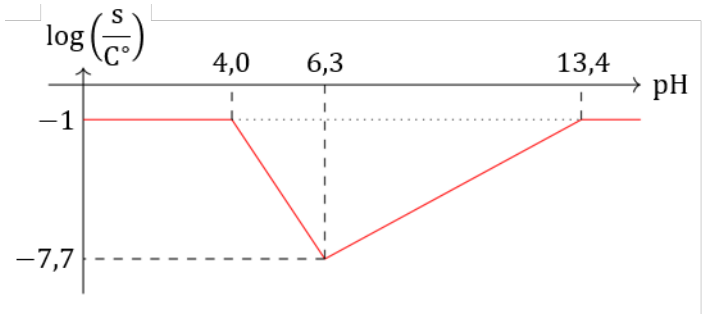
3) Calculer la concentration $C_1$ en acide nitrique et la concentration $C_2$ en ions cuivre (II) $Cu^{2+}$ de la solution initiale.

4) Retrouver par le choix d'un point judicieux sur la courbe, la valeur du produit de solubilité de $Cu(OH)_2$.

## Exercice n°6 • Influence du pH sur la solubilité ★★☆

En solution aqueuse, le cation $Cr^{3+}$ (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $Cr(OH)_3$ et un ion $Cr(OH)_4^-$. La solubilité de l'hydroxyde de chrome peut s'écrire : $s = [Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-]$.

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du $pH$ est donnée ci-dessous, pour une concentration initiale $c_0$ en chrome III en solution.




1) Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en $pH$, les domaines de $Cr^{3+}$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?

2) Quelle est la valeur de $c_0$ ?

3) Déterminer le produit de solubilité de $Cr(OH)_3$ et $K$, la constante d'équilibre de la réaction :

$$Cr(OH)_{3(s)} + HO^- = Cr(OH)_4^-$$

4) Retrouver par le calcul la valeur de la solubilité minimale et le $pH$ correspondant.

## Exercice n°7 • Le calcaire et la chaux ★★★

### Solubilité du calcaire

1) On dissout à jusqu'à saturation du carbonate de calcium dans l'eau pure. La solubilité est de $s = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mol·L$^{-1}$. Écrire les réactions qui se produisent puis déterminer les concentrations des ions $Ca^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$ et le $pH$.

2) Lorsqu'on verse une solution d'acide chlorhydrique ($V_0 = 100$ mL, $c_0 = 1,0$ mol·L$^{-1}$) sur un morceau de calcaire ($m = 2,5$ g, $M_{CaCO_3} = 100$ g·mol$^{-1}$), on observe un dégagement gazeux. Déterminer la nature et la quantité du gaz dégagé et toutes les concentrations ioniques lorsque le calcaire est entièrement dissous.

3) L'eau de pluie se charge en dioxyde de carbone atmosphérique et ruisselle sur une roche calcaire. Expliquer pourquoi elle se charge en hydrogénocarbonate $HCO_3^-$ par l'écriture de la réaction bilan prépondérante et calculer sa constante d'équilibre.

### L'eau de chaux

L'oxyde de calcium (ou chaux vive) $CaO_{(s)}$ réagit totalement sur l'eau pour donner l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $Ca(OH)_2$ assez soluble.

4) Quelle est la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure ?

5) Pour détecter rapidement la présence de $CO_2$ dans un gaz, on fait barboter celui-ci dans une solution d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) à la limite de saturation. La solution se trouble. Quelle est la nature du précipité ? Écrire la réaction bilan prépondérante intervenant dans ce processus et calculer sa constante d'équilibre.

6) Quelle pression de $CO_2$ est-elle détectable ?

Données :

- Carbonate de calcium (ou calcaire) : $pK_s(CaCO_3) = 8,3$
- Dioxyde de carbone aqueux ($H_2CO_3 = CO_2,H_2O$) : $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$
- Solubilité de $CO_{2(g)}$ : $CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} = H_2CO_{3(aq)}$, $K = 3,0 \cdot 10^{-2}$
- Hydroxyde de calcium : $pK'_s(Ca(OH)_2) = 5,4$

---

## Éléments de correction

❶ Cf. cours. ❷ 1) $s = 7,3 \cdot 10^{-5}$ mol·L$^{-1}$. 2) $pK_s = 9,75$. 3) $m = 2,4 \cdot 10^{-8}$ g. 4) AgCl. ❸ 1) $pI_{fr} = 14,2$. 2) $pOH_{fr} = 6,5$. ❹ 1) $x_f = 8 \cdot 10^{-3}$ mol·L$^{-1}$. 2) Aucune évolution. ❺ 1) $H^+ + HO^- = H_2O$ et $Cu^{2+} + 2\,HO^- = Cu(OH)_{2(s)}$. 2) $H^+$ puis $Cu^{2+}$. 3) $C_1 = 0,1$ mol·L$^{-1}$ et $C_2 = 0,05$ mol·L$^{-1}$. 4) $K_s = 8 \cdot 10^{-19}$. ❻ 1) Cf. correction. 2) $c_0 = 0,1$ mol·L$^{-1}$. 3) $pK_s = 31$ et $K = 10^{-0,4}$. ❼ 1) $pH = 10$. 2) $n_{CO_2} = 22$ mmol. 3) $CaCO_{3(s)} + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$. 4) $s = 0,010$ mol·L$^{-1}$. 5) $Ca^{2+} + CO_{2(g)} + 2\,HO^- = CaCO_{3(s)} + 2\,H_2O$. 6) $P_{CO_2} = 2,1 \cdot 10^{-13}$ bar.