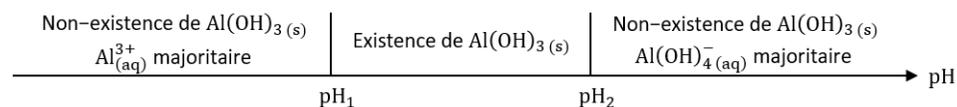


Chimie | Chapitre 6 | Correction TD (C6)

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

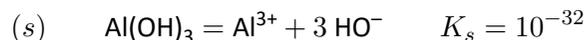
cours

1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ est un amphotère. On va obtenir le diagramme suivant :

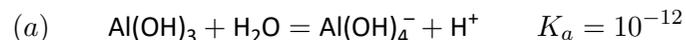


Les frontières pH_1 et pH_2 seront à déterminer.

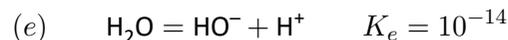
2) Réaction de dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (cas du cours) :



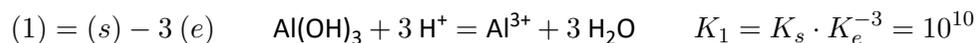
Réaction acido-basique :



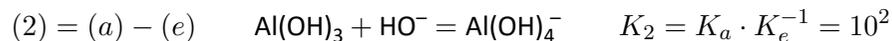
On rappelle l'équation d'autoprotolyse de l'eau :



La réaction réaction de dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu acide doit faire intervenir $\text{Al}(\text{OH})_3$, H^+ et Al^{3+} . On en déduit :



La réaction réaction de dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en milieu basique doit faire intervenir $\text{Al}(\text{OH})_3$, HO^- et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. On en déduit :



3) Dans cet exercice, notre convention de tracé est que la quantité d'aluminium est constante et vaut n_0 . L'aluminium peut être présente sous 3 formes.

$$n_{\text{Al}} = n_{\text{Al}^{3+}} + n_{\text{Al}(\text{OH})_3} + n_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \Rightarrow \boxed{c_0 = [\text{Al}^{3+}] + \frac{n_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{V_0} + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$$

Dans le cas où $\text{pH} = \text{pH}_1^+$:

- Solide présent (on peut écrire les LAM) mais en quantité totalement négligeable ($n_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 0$)
 - $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ car zone de prédominance de $[\text{Al}^{3+}]$
- Donc : $c_0 = [\text{Al}^{3+}]$.

On applique la LAM de la réaction (1) :

$$K_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}] (C^\circ)^2}{[\text{H}^+]^3} \Rightarrow \boxed{\text{pH}_1 = 4}$$

Dans le cas où $\text{pH} = \text{pH}_2^-$:

- Solide présent (on peut écrire les LAM) mais en quantité totalement négligeable ($n_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 0$)
 - $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ car zone de prédominance de $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$
- Donc : $c_0 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$.

On applique la LAM de la réaction (2) :

$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} \Rightarrow \text{pOH} = 4 \Rightarrow \boxed{\text{pH}_2 = 10}$$

4) Par définition:

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

Hors du domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$, on a : $s = c_0$, donc $\boxed{\text{ps} = 2}$.

Calculons ps dans le domaine d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le solide étant présent, on peut écrire les LAM.

$$K_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}] (C^\circ)^2}{[\text{H}^+]^3} \Rightarrow \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^\circ} = 10^{10-3\text{pH}}$$

$$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+]}{(C^\circ)^2} \Rightarrow \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{C^\circ} = 10^{-12+\text{pH}}$$

Ainsi,

$$\text{ps} = -\log(10^{10-3\text{pH}} + 10^{-12+\text{pH}})$$

Les deux termes sont égaux lorsque :

$$10 - 3\text{pH} = -12 + \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 5,5$$

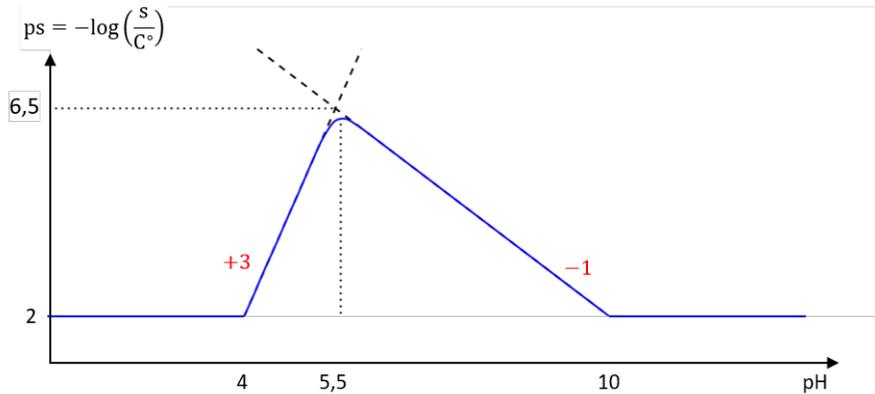
On en déduit, si $\text{pH} < 5,5$:

$$\boxed{\text{ps} \simeq -\log(10^{10-3\text{pH}}) = 3\text{pH} - 10}$$

et si $pH > 5,5$:

$$ps \simeq -\log(10^{-12+pH}) = 12 - pH$$

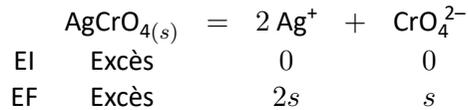
Bilan :



Exercice n°2 • Questions de précipitation



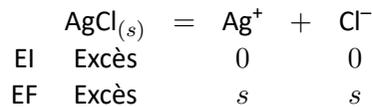
1) Réaction de dissolution :



À l'équilibre,

$$K_s = \frac{s(2s)^2}{(C^\circ)^3} \Rightarrow s = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

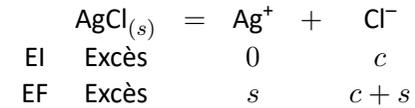
2) Réaction de dissolution :



À l'équilibre,

$$K_s = \left(\frac{s}{C^\circ}\right)^2 \Rightarrow pK_s = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right) = 9,75$$

3) Réaction de dissolution :



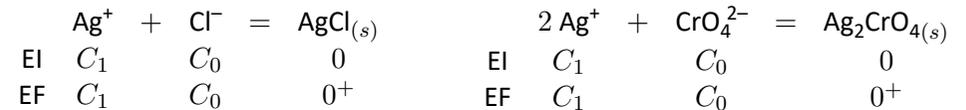
À l'équilibre,

$$K_s = \frac{s(c+s)}{C^\circ} \Rightarrow s = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ceci correspond à une masse :

$$m = s V_0 M_{\text{AgCl}} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

4) On écrit les réactions de précipitation avec l'ajout d'une concentration C_1 en ions Ag^+ , de manière à obtenir l'apparition du premier cristal de solide. Lors de l'apparition de ce premier cristal, l'avancement est quasi-nul ($x = 0^+ \ll C_0$ et C_1).



À l'équilibre,

$$\frac{1}{K_s} = \frac{(C^\circ)^2}{C_0 C_1}$$

Soit,

$$C_1 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

À l'équilibre,

$$\frac{1}{K_s} = \frac{(C^\circ)^3}{C_0 (C_1)^2}$$

Soit,

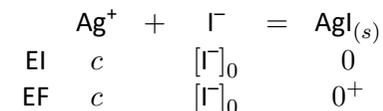
$$C_1 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en conclut que AgCl précipite en premier, puisqu'il précipite dès l'ajout d'une concentration de $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en Ag^+ .

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



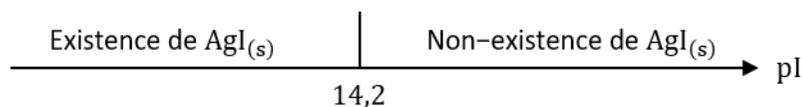
1) Déterminons la plus petite valeur de $[\Gamma]_0$ où le premier cristal de solide apparaît. Cela correspond à un avancement de 0^+ .



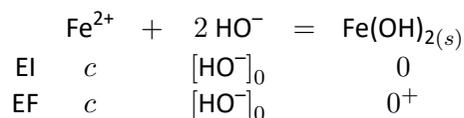
À l'équilibre,

$$\frac{1}{K_s} = \frac{(C^\circ)^2}{c [\Gamma]_0} \Rightarrow \boxed{pI = 14,2}$$

Ainsi, pour $pI < 14,2$, la concentration en ion iodure est plus importante et donc AgI existe. Pour $pI > 14,2$, le solide n'existe pas.



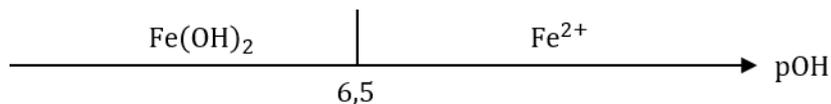
2) Déterminons la plus petite valeur de $[\text{HO}^-]_0$ où le premier cristal de solide apparaît. Cela correspond à un avancement de 0^+ .



À l'équilibre,

$$\frac{1}{K_s} = \frac{(C^\circ)^3}{c [\text{HO}^-]_0^2} \Rightarrow \boxed{pOH = 6,5}$$

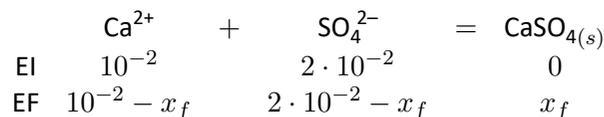
Ainsi, pour $pOH < 6,5$, la concentration en ion hydroxyde est plus importante et donc $\text{Fe}(\text{OH})_2$ existe. Pour $pOH > 6,5$, le solide n'existe pas.



Exercice n°4 • Condition de précipitation



1) On écrit la réaction de précipitation de CaSO_4 (tableau en concentration, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



La constante d'équilibre vaut : $K_p = 10^{4,6}$.

Dans l'état initial, le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}]_0} = 5 \cdot 10^3 < K_p$$

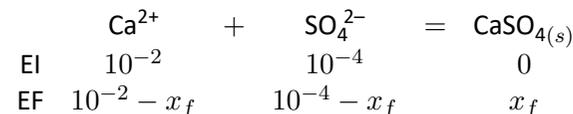
La réaction évolue dans le sens direct. À l'équilibre : $x_f = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi :

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}]_f = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[\text{SO}_4^{2-}]_f = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{n_{\text{CaSO}_4} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

2) Il s'agit de la même réaction :



Cette fois, le quotient de réaction dans l'état initial vaut :

$$Q_r = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{SO}_4^{2-}]_0} = 10^6 > K_p$$

La réaction doit évoluer dans le sens indirect, ce qui est impossible car il n'y a pas de CaSO_4 . L'état final correspond donc à l'état initial.

Exercice n°5 • [Dosage] Mélange de cations



1) La solution contient des ions H^+ à la concentration C_1 (car HNO_3 est un acide fort) et des ions Cu^{2+} à la concentration C_2 (car $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ est entièrement dissocié). Les réactions avec la soude sont :



2) On remarque que les deux dosages sont successifs (et non pas simultanés). La rupture au niveau de la première équivalence est caractéristique de l'apparition d'un précipité (confirmé par l'énoncé !). Avant ce point, il n'y avait donc pas de précipité. Ainsi, le premier dosage est celui de H^+ , et le deuxième celui de Cu^{2+} .

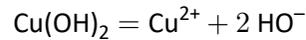
3) À la première équivalence :

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{H}^+} \Rightarrow \boxed{C_1 = \frac{C_b V_{E1}}{V_0} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

À la deuxième équivalence :

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = n_{\text{Cu}^{2+}} \Rightarrow \boxed{C_2 = \frac{C_b (V_{E2} - V_{E1})}{2V_0} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

4) Par définition, le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est la constante d'équilibre de la réaction :



À l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le solide existe, on a :

$$K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{HO}^-]^2}{(C^\circ)^3}$$

Ainsi, lorsque $V = V_{E1}^+$, on a :

- le premier grain de solide qui apparaît (on peut donc utiliser la LAM ci-dessus).
- $[\text{Cu}^{2+}] = C_2 = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puisque l'on n'a pas encore commencé à doser les ions Cu^{2+}
- $[\text{HO}^-] = 10^{5,6-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puisque $pH = 5,7$ (lecture graphique).

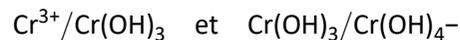
On en déduit :

$$K_s = 8 \cdot 10^{-19}$$

Exercice n°6 • Influence du pH sur la solubilité



1) On identifie deux couples acido-basiques :

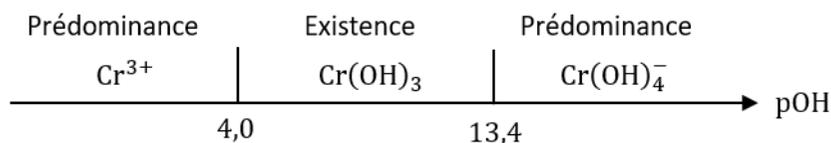


Ainsi,

- Cr^{3+} prédomine (car c'est un ion) aux faibles pH ;
- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ existe (car c'est un solide) aux pH intermédiaires ;
- $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ prédomine (car c'est un ion) aux pH élevés.

De plus, d'après le graphique, la solubilité diminue lorsque $4,0 < pH < 13,4$. La seule façon de faire diminuer la solubilité est de consommer les ions pour former du solide (il s'agit donc du domaine de pH où le solide existe).

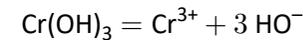
On en déduit donc :



2) Lorsque $pH \rightarrow 0$, on peut considérer que Cr^{3+} est seul en solution (le solide n'existe pas et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ est présent en quantité négligeable). Donc, à $pH \rightarrow 0$ tout le chrome initial se trouve sous la forme de Cr^{3+} :

$$s = c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) À $pH = 4^+$, $c_0 = [\text{Cr}^{3+}] \gg [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ et le premier grain de solide existe. La réaction de dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ s'écrit :



Ainsi, à $pH = 4^+$:

$$K_s = \frac{[\text{Cr}^{3+}] [\text{HO}^-]^3}{(C^\circ)^4} = 10^{-10 \times 3 - 1} \Rightarrow pK_s = 31$$

Soit la réaction :

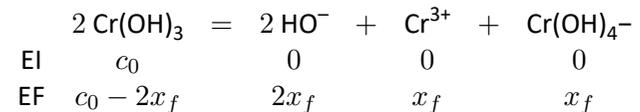


On se place à $pH = 13,4^-$. Dans ce cas, $c_0 = [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] \gg [\text{Cr}^{3+}]$ et un dernier grain de solide subsiste. Dans ce cas :

$$K = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-1}}{10^{-0,6}} = 10^{-0,4}$$

4) On considère que l'on introduit une concentration c_0 dans une solution eau pure.

Soit la réaction :



Il s'agit de la somme des deux réactions de la question précédente. La constante d'équilibre vaut :

$$K' = K_s K = 10^{-31,4} = \frac{(2x_f)^2 \cdot x_f \cdot x_f}{(C^\circ)^4}$$

Or, par définition de la solubilité : $s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-] = 2x_f$. Ainsi,

$$10^{-31,4} = \frac{s^4}{4(C^\circ)^4} \Rightarrow \log\left(\frac{s}{C^\circ}\right) = -7,7$$

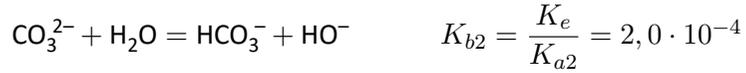
Et,

$$pH = 14 + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{C^\circ}\right) = 14 + \log\left(\frac{s}{2C^\circ}\right) = 6,3$$

Exercice n°7 • Le calcaire et la chaux



1) Les réactions suivantes peuvent se produire :

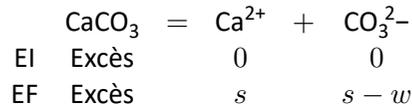


L'ajout de calcaire CaCO_3 dans l'eau conduit à introduire des ions CO_3^{2-} (et Ca^{2+}).

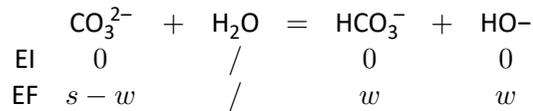
Hypothèse : on néglige l'existence de H_2CO_3 . L'hypothèse sera vérifiée si $pH > 7,4 (= pK_a + 1)$.

On a donc les deux réactions suivantes en parallèle.

Réaction de dissolution du calcaire :



Réaction acido-basique :



Avec $s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ (car on néglige H_2CO_3) la solubilité et $w = [\text{HO}^-]$. Ainsi,

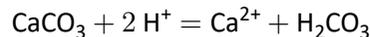
$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{(C^\circ)^2} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$K_{b2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] C^\circ} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-] = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = 10$$

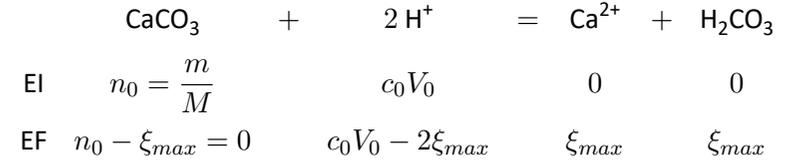
2) La réaction qui se produit est :



La réaction produit donc du $\text{CO}_2(aq)$ dissous qui se dégage ensuite sous forme de $\text{CO}_2(aq)$ gazeux lorsque la solution est saturée. La constante d'équilibre de la réaction est :

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_s}{K_{a1}K_{a2}} = 10^{8,4}$$

On suppose la réaction quantitative :



Ainsi,

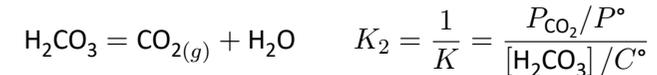
$$\xi_{max} = \xi_{max} = 25 \text{ mmol}$$

On en déduit :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On devrait avoir $[\text{H}_2\text{CO}_3]_1 = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mais on observe un dégagement gazeux. La réaction suivante se produit donc :



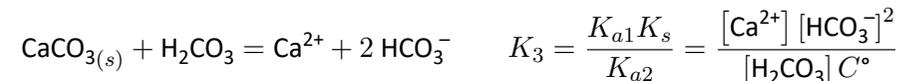
À pression atmosphérique, $P_{\text{CO}_2} = P^\circ$, donc :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_2 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La quantité de CO_2 dégagée est donc :

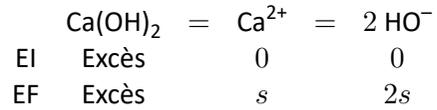
$$n_{\text{CO}_2} = ([\text{H}_2\text{CO}_3]_1 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_2) V_0 = 22 \text{ mmol}$$

3) Le calcaire de la roche réagit avec le CO_2 dissous dans l'eau selon la réaction



Initialement, $Q_r = 0 < K_3$, la réaction se fait donc dans le sens direct et l'eau se charge bien en HCO_3^- .

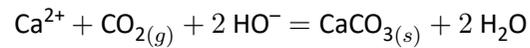
4) La réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium est :



Ainsi,

$$K'_s = \frac{4s^3}{(C^\circ)^3} \Rightarrow \boxed{s = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

5) En faisant barboter CO_2 , on se place en milieu acide. Le précipité formé est donc $\text{CaCO}_{3(s)}$ et pas $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$. La réaction de formation du précipité est :



La constante d'équilibre vaut :

$$K_4 = \frac{K_{a1}K_{a2}K}{K_s K_e^2} = \frac{(C^\circ)^3 P^\circ}{[\text{Ca}^{2+}] P_{\text{CO}_2} [\text{HO}^-]^2} = \frac{P^\circ / P_{\text{CO}_2}}{K'_s} = 1,2 \cdot 10^{18}$$

6) On peut détecter $\text{CO}_{2(g)}$ si $\text{CaCO}_{3(s)}$ existe donc si :

$$K_4 = \frac{P^\circ / P_{\text{CO}_2}}{K'_s} \Rightarrow \boxed{P_{\text{CO}_2} = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ bar}}$$