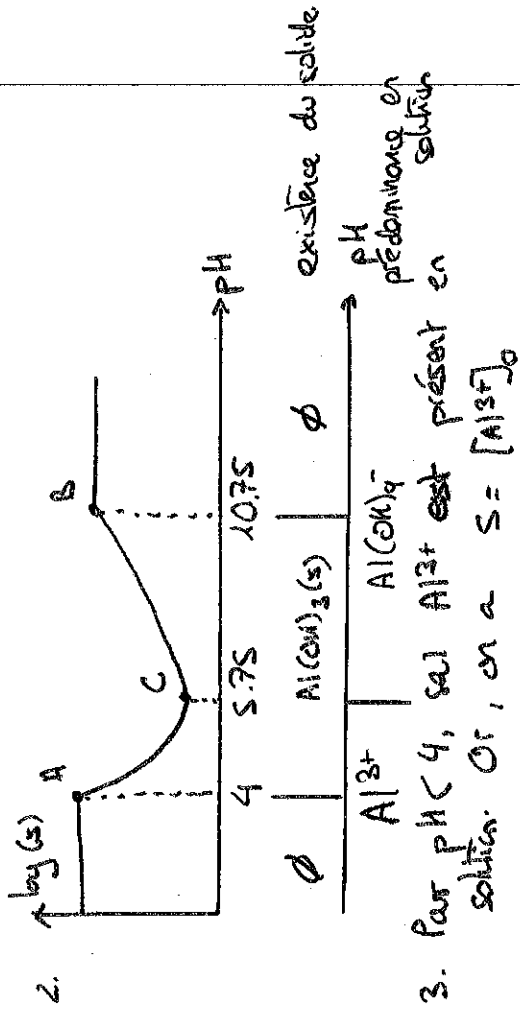


## Exercice 1A

- Les points anguleux correspondent à l'apparition ou la disparition du cristal  $Al(OH)_3(s)$ . Il s'agit de rupture d'équilibre.



- Par  $pH < 4$ ,  $Al^{3+}$  est présent en solution. Or, on a  $S = [Al^{3+}]_0$

$$\Rightarrow [Al^{3+}]_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

- On va utiliser le point remarquable A. À l'équilibre, on a:

$$K_S = \frac{a(Al^{3+}) a^3(OH^-)}{a(Al(OH)_3)}$$

$$K_S \approx \frac{[Al^{3+}]_0 [OH^-]^3}{10^{3pH}} \approx \frac{[Al^{3+}]_0 k_e^3 c^3}{10^{3pH}} \approx \frac{[Al^{3+}]_0 k_e^3 c^3}{10^{3pH}}$$

$$\text{A.N.: } K_S \approx 10^{-2} \cdot 10^{+12} \cdot 10^{-14.2}$$

$$K_S \approx 10^{-32}$$

- On va utiliser le point remarquable B. À l'équilibre,

$$K_{r0} = \frac{[Al(OH)_4^-]}{c}$$

$$\text{Or } K_{r0} = \frac{[Al^{3+}]_0}{c} 10^{pH - pK}$$

$$\text{A.N.: } K_{r0} = 10^{-2} \cdot 10^{+4 - 10.75} = 10^{-1.25}$$

On sait par définition de  $K_{r0}$  que  $K_{r0} = K_S \beta_4 = 10^{-1.9}$ . La différence provenant d'une erreur de lecture, notre résultat est en accord avec la littérature.

- On a:

$$S = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$$

Par  $pH < 5.75$ , l'espèce qui prédomine est  $Al^{3+}$ . Par  $pH > 5.75$ , l'espèce qui prédomine est  $Al(OH)_4^-$ .

On a alors

$$pH < 5.75, S \approx [Al^{3+}] \approx \frac{K_S h^3}{k_e^3 c^3}$$

$$\Rightarrow \log S = 3pK - pK_S - 3pH$$

$$\text{A.N.: } \log S = 10 - 3pH$$

On a ensuite,

$$pH > 5.75, S \approx [Al(OH)_4^-] \approx \frac{K_{r0} K_e c}{h}$$

$$\Rightarrow \log S = -pK - pK_{r0} + pH = \log \beta - pK_S - pK + pH$$

$$\text{A.N.: } \log S = -12.6 + pH$$

Pq: Ces relations sont valables au voisinage du point de  $pK = 5.75$ .

7. Au point  $pH \approx 5.8$ , on a  $[Al(OH)_4^-] = [Al^{3+}]$

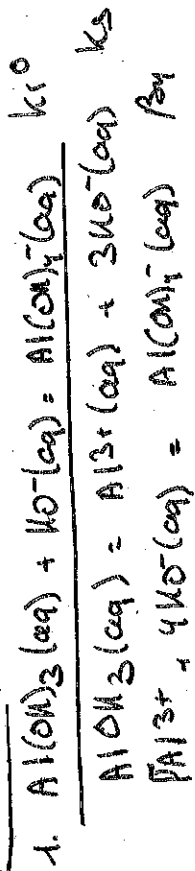
$$\Rightarrow 10 - 3pH = -12.6 + pH$$

$$\Rightarrow pH = \frac{22.6}{4} = 5.65$$

$$\text{D'où } S = 10^{10 - 3pH} = 1.12 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

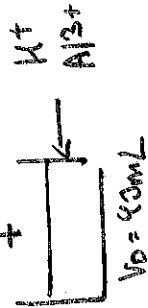
$$\log S = -6.95$$

## Exercice 2A:

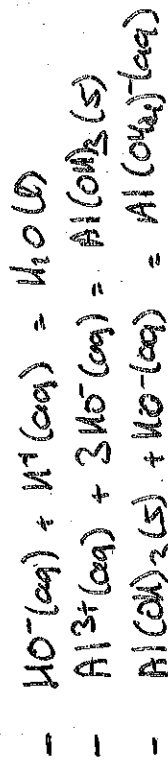


$$\text{d'où } K_{10} = \frac{K_S \cdot \beta_4}{V}$$

$$2. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \\ \text{Al}^{3+} \end{array} \right\} \frac{d_b}{V} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$



On a dans l'ordre:



3. On peut estimer la quantité d'acide avec la première équivalence:

$$\frac{n_{\text{ml}}(\text{H}_2\text{O})}{V_0} = \frac{n_0(\text{H}^+)}{V_0}$$

À la deuxième équivalence, on a:

$$\frac{n_{\text{ml}}(\text{H}_2\text{O})}{4} = \frac{n_0(\text{Al}^{3+})}{4} \quad \downarrow \quad 2 \text{ Al}^{3+} \text{ par Al}_2\text{SO}_4$$

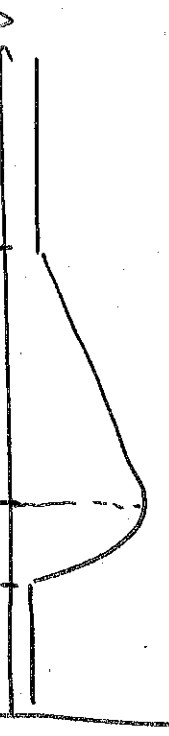
$$\frac{C_b(V_{\text{eq}_2} - V_{\text{eq}_1})}{4} = \frac{2C_{\text{Al}} V_0}{4}$$

On a donc  $\Delta W$ :

$$C_{\text{Al}} = \frac{1 \times (17.6 - 3.7)}{8 \times 40}$$

$$C_{\text{Al}} = 0.043 \text{ mol.l}^{-1}$$

4. En reportant le diagramme précédent, on a:



À 3.7 ml on peut supposer qu'il y a précipitation immédiate du précipité à la première goutte.

$$K_S = \frac{[\text{Al}^{3+}] \omega^3}{\omega^4} = \frac{2C_{\text{Al}}}{\omega} \quad 3(\text{pH} - \text{pK}_e)$$

$$K_S = \frac{1.08 \cdot 10^{-32}}{\omega^4}$$

En accord avec la littérature (sans vérification hypotèse) puisque l'on peut estimer  $\omega_0$  à 10<sup>-14</sup> (pH 14)

À 17.6 ml, on peut estimer  $\beta_4$  par pK<sub>e</sub>.

$$K_{10} = \frac{2C_{\text{Al}}}{\omega} = \frac{2C_{\text{Al}} h}{\omega^4} = \frac{2C_{\text{Al}}}{\omega^4} \quad 10^{\text{pK}_e - \text{pH}}$$

$$\text{d'où } \beta_4 = \frac{2 \times 0.043}{1.08 \cdot 10^{-32}} \times 10^{14 - 11.2}$$

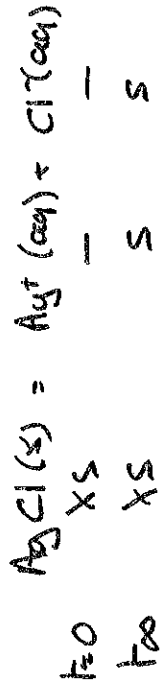
$$= 5.02 \cdot 10^{33} \quad \checkmark$$

Exercice 18:

On suppose l'effet d'ion commun.

$K_S(25^\circ\text{C}) = 1.8 \cdot 10^{-10}$   
avec l'équilibre  $K_S = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{c^0}$

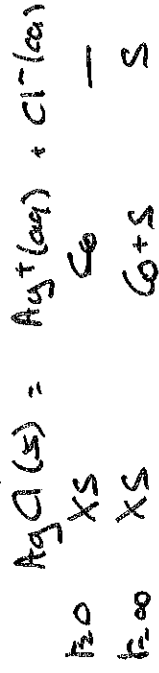
1. Dans l'eau pure, quel l'équilibre de dissolution a lieu:



D'où  $S = \sqrt{K_S c^0}$

A.N:  $S = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

2. Même équilibre,



D'où  $S^2 + c_0 S - K_S c^0 = 0$  (général)

En négligeant  $S \ll c_0$ , on a  $\frac{S^2}{c_0} \approx \frac{K_S c^0}{c_0} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$  Hypothèse validée ✓

3. On ajoute un acide fort qui se dissocie totalement dans l'eau,  $[\text{Cl}^-]_0 = c_0 = 0.5 \text{ mol.l}^{-1}$ .

On aura de la même manière que précédemment

$S \approx \frac{K_S}{c_0} \approx 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$  Hypothèse validée ✓

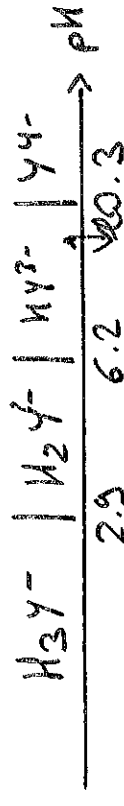
## Exercice 2b

### 1. Diagrammes de prédominance:

\* NET

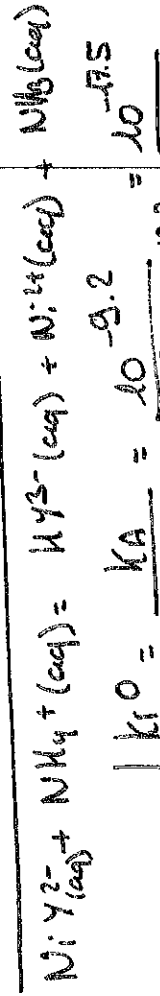
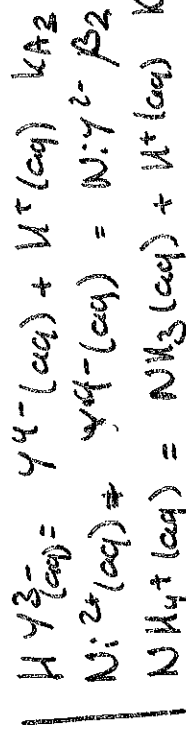


\* EDTA:



À pH = 10, les formes prédominantes sont  $\text{HY}^{3-}$  et  $\text{HInd}^{2-}$  (E)

2) On doit combiner les équilibres suivants:



À pH = 10, la constante de formation  $1/K_{r0} \gg 1 \Rightarrow$  le complexe doit se former de manière quantitative.

3- L'EDTA en excès est titré par une solution de magnésium:

$$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{HY}^{3-}(\text{aq}) = \text{MgY}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \quad K_A$$

avec  $K_{r0} = \frac{K_A}{K_{A2} \beta_2} = \frac{10^{-9.2}}{10^{18.6} \cdot 10^{-10.3}} = 0.25 \cdot 10^{-7}$

Ce complexe se forme spontanément mais est moins stable que  $\text{MgY}^{2-} \Rightarrow$  on ne le complexe pas le complexe de  $\text{Ni}^{2+}$ .

3) a) À l'équivalence,

$$n_0(\text{Ni}^{2+}) + n_0(\text{HY}^{3-}) = n_{\text{int}}(\text{Y}^{4-})$$

$$V_0[\text{Ni}] + V_{\text{eq}}[\text{HY}] = C_Y V_Y$$

$$\rightarrow [\text{Ni}] = \frac{C_Y V_Y - C_{\text{HY}} V_{\text{eq}}}{V_{\text{Ni}}}$$

$$\text{AN: } [\text{Ni}] = \frac{30 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}}{20} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

b) Avant  $V_{\text{eq}}$ , l'indicateur est libre  $\Rightarrow$  bleu.

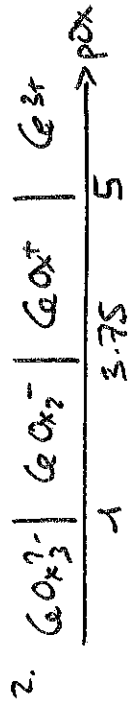
Après  $V_{\text{eq}}$ , l'indicateur est complexé  $\Rightarrow$  rouge.

5). À pH = 5, l'EDTA serait sous forme  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  on peut montrer qu'à ce pH, le complexe  $\text{NiY}^{2-}$  se serait dissous partiellement.

L'indicateur coloré est rouge! On pourrait pas l'utiliser pour ce pH car avec une transition de couleur.

Exercice 10:

1. Noir :  $\text{CeO}_3^{2-}$   
Violet :  $\text{CeO}_2^-$   
Rouge :  $\text{CeO}^+$   
Noir :  $\text{Ce}^{3+}$

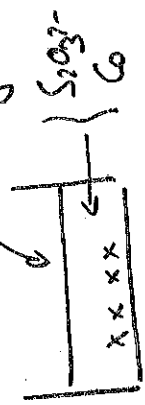


Les fonctions sont déterminées à l'aide des intersections des courbes de distributions.

On lit les  $\{ \text{pk}_i \}$ :

Exercice 2C:

1.  $\text{AgBr(s)} \times \text{S}$



L'argent en solution existe sous deux formes ici:  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$

On a:

$$[\text{S}] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-] = [\text{Br}^-]$$

Il existe 2 équilibres:



$$K_S = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{c^0} = \frac{[\text{Ag}^+]S}{c^0}$$



$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

On peut ajouter une équation de conservation

$$c_0 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + 2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

Soit 4 inconnues pour 4 équations

2. On a  $\beta = 10^{13.3}$  et  $c_0 = 0.1$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+]} = 10^{12.3} \gg 1$$

On est dans le régime où la concentration en  $\text{Ag}^+$  est négligeable devant la concentration de complexe.

Soit  $S \approx [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = (c_0 - 2S)$   
 $K_S = \frac{[\text{Ag}^+]S}{c^0}$ ;  $\beta = \frac{S}{[\text{Ag}^+](c_0 - 2S)}$

$$\Rightarrow [S]^2 + 2AS - AC_0 = 0 \quad A = \beta K_S c^0$$

$$S_{\pm} = -A \pm A \sqrt{1 + \frac{C_0}{A}}$$

Seul  $S_+$  a un sens physique

$$\Rightarrow S = A \left( \sqrt{1 + \frac{C_0}{A}} - 1 \right)$$

AN:  $S = 10^{-1} \times \left( \sqrt{1 + \frac{10^{-1}}{10^{-1}}} - 1 \right)$

$$[S] = 0.05 \text{ mol.l}^{-1} \quad (0.049875 \dots)$$

On en déduit donc:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 10^{-1} - 2 \times 0.049875$$

$$= 2.98 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{Ag}^+] = \frac{K_S c^0}{S} = 1.002 \cdot 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'hypothèse est validée

Reg: On peut trouver la relation générale de S en fonction de  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ . On est dans le 2<sup>e</sup> domaine.

$$\log S = \frac{1}{2} \log(K_S) + \frac{1}{2} \log \left( 1 + \beta [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 \right)$$

