

Série n°4

Exercice 1 : Influence de la complexation :

Etude de la dissolution du chlorure d'argent en milieu ammoniacal :

Le chlorure d'argent, AgCl, est un sel ionique peu soluble dont la solubilité dans l'eau pure est $s=1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L ($pK_s=9,7$). Le but ici est d'étudier l'influence de la présence d'ammoniac, NH_3 ($[NH_3]_0=1,0$ mol/L), qui peut complexer l'ion argent pour former le complexe diammine argent (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ de constante de formation globale $\beta_2=10^{7,2}$.

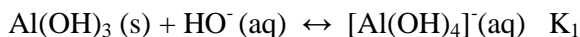
- 1- Ecrire l'équation de la réaction de complexation. Que pouvez-vous dire de cette réaction ?
- 2- En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lorsqu'on ajoute du chlorure d'argent dans la solution d'ammoniac. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 3- De manière qualitative : la dissolution est-elle favorisée ou défavorisée par la présence d'ammoniac ?
- 4- Déterminer la valeur s' de la solubilité de AgCl en milieu ammoniac.

Exercice 2 : Solubilité des hydroxydes amphotères :

Etude des hydroxydes de l'aluminium :

Par ajout d'ions OH^- à une solution d' Al^{3+} , il apparaît l'hydroxyde amphotère $Al(OH)_3 (s)$ dès lors que l'équilibre ci-dessous est vérifié : $Al(OH)_3 (s) \leftrightarrow Al^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq)$ $K_S = 10^{-32}$

Par ajout d'un excès d'ions OH^- , l'hydroxyde amphotère se redissout par formation du complexe tetrahydroxoaluminate (III) $[Al(OH)_4]^-$ selon :



- 1- Déterminer la valeur de K_1 sachant que la constante globale de formation du complexe est $\beta_4=10^{34}$.

On considère une solution contenant des ions Al^{3+} à la concentration $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Diagramme d'existence de $Al(OH)_3 (s)$:

- 2- Déterminer le pH d'apparition de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3 (s)$.
- 3- Déterminer le pH de disparition de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3 (s)$.
- 4- En déduire le diagramme d'existence de $Al(OH)_3 (s)$ en fonction du pH.

Expression de la solubilité s de $Al(OH)_3 (s)$ en fonction du pH :

- 5- Donner l'expression de s en fonction des concentrations des ions présents en solution.
- 6- Exprimer la solubilité en fonction des constantes d'équilibres et de $h = [H_3O^+]$.

Trace du diagramme asymptotique ps en fonction de pH (\rightarrow à tracer en parallèle des questions) :

7- Quelle est la valeur de ps pour $pH < 4$? $pH > 10$?

Dans le domaine $4 < pH < 10$:

8- Pour quel domaine de pH l'espèce Al^{3+} est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine.

9- Pour quel domaine de pH l'espèce $[Al(OH)_4]^-$ est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine.

10- Déterminer le pH du minimum de solubilité de l'aluminium. En déduire la valeur de ps pour ce pH .

Exercice 3 : Précipitation et dissolution du cyanure d'argent

Une solution concentrée de cyanure de sodium ($Na^+ + CN^-$) est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

1) Indiquer les réactions susceptibles de se produire. Pour quelle valeur de $pCN = -\log [CN^-]$, le cyanure d'argent commence-t-il à précipiter ? Vérifier que l'ion complexe est alors minoritaire devant l'ion argent (I).

2) Définir et exprimer la solubilité s du cyanure d'argent, en présence de $AgCN(s)$, en fonction de $[CN^-]$, de K_s et de β_2 .

3) Montrer que, sur des domaines qu'on précisera, $\log s$ peut s'exprimer simplement en fonction de pCN .

4) Pour quelle valeur de pCN , le cyanure d'argent est-il entièrement dissous ? Vérifier que l'ion argent (I) est alors minoritaire devant l'ion complexe.

5) Tracer $\log s = f(pCN)$.

Données : $pK_s(AgCN) = 15,9$; $\log \beta_2 ([Ag(CN)_2]^-) = 21$. On supposera la dilution négligeable.