Solution

1. Courbe $pS_{app} - pH$ et $pKs_{app} - pH$

Courbe $pS_{app} - pH$

$$Ag_2CO_3 \downarrow \xrightarrow{H_2O} Ag_2CO_3 \xrightarrow{H_2O} 2Ag^+ + CO_2(II)$$

$$Ks = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

$$S = [Ag_2CO_3] = \frac{1}{2}[Ag^+] = [CO_3(II)]$$

$$S_{app} \times \left(\frac{1}{2}[Ag^+]\right)^2 = \left(\frac{1}{2}[Ag^+]\right)^2 [CO_3(II)]$$

$$S^3 = \frac{1}{4}[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1Ka_2}\right)$$

$$S^3 = \frac{1}{4}Ks\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1Ka_2}\right) \quad \mathbf{2}$$

$10.3 < pH < 14$

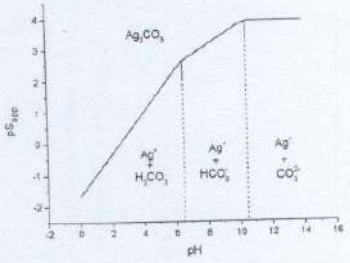
$$S^3 = \frac{1}{4}Ks \quad \text{D'où} \quad pS = \frac{1}{3}\log 4 + \frac{1}{3}pKs = \frac{1}{3}pKs + 0.2 \quad (1) \quad \mathbf{1}$$

$6.4 < pH < 10.3$

$$S^3 = \frac{1}{4}Ks\left(\frac{[H_3O^+]}{Ka_2}\right) \quad \text{D'où} \quad pS = \frac{1}{3}pKs - \frac{1}{3}pKa_2 + \frac{1}{3}pH + 0.2 \quad (2) \ \mathbf{1}$$

$0 < pH < 6.4$

$$S^3 = \frac{1}{4}Ks\left(\frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1Ka_2}\right) \quad \text{D'où} \quad pS = \frac{1}{3}pKs - \frac{1}{3}(pKa_1 + pKa_2) + \frac{2}{3}pH + 0.2 \quad (3)\mathbf{1}$$



2

Courbe $pKs_{app} - pH$

$$Ks_{app} = [Ag^+]^2[CO_3(II)]$$

$$Ks_{app} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1Ka_2}\right)$$

$$Ks_{app} = Ks\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1Ka_2}\right) \quad \mathbf{2}$$

$10.3 < pH < 14$

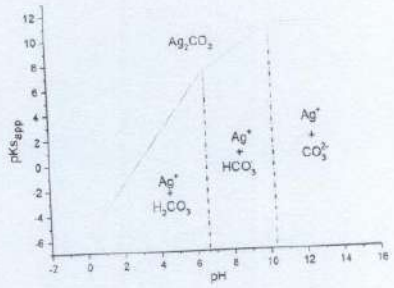
$$Ks_{app} = Ks \quad \text{d'où} \quad pKs_{app} = pKs \quad (4) \qquad \mathbf{1}$$

$6.4 < pH < 10.3$

$$Ks_{app} = Ks\left(\frac{[H_3O^+]}{Ka_2}\right) \quad \text{d'où} \quad pKs_{app} = pKs - pKa_2 + pH \quad (5) \quad \mathbf{1}$$

$0 < pH < 6.4$

$$Ks_{app} = Ks\left(\frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1 Ka_2}\right) \quad \text{d'où} \quad pKs_{app} = pKs - (pKa_2 + pKa_1) + 2pH \quad (6) \quad \mathbf{1}$$



2

2. Calcul de pH à partir duquel le carbonate d'argent se trouve en équilibre avec ces ions.

A partir de la courbe $pS_{app} - pH$

$S = 2\times10^{-1}$ M d'où $pS = -0.7$, on remplace cette valeur dans l'équation (3), on obtient

$$pS = \frac{1}{3}pKs - \frac{1}{3}(pKa_1 + pKa_2) + \frac{2}{3}pH + 0.2$$

$$pH = \frac{3}{2}(-0.7) - \frac{1}{2}(11.07) + \frac{1}{2}(6.4+10.3) - \frac{3}{2}0.2 = 3.56 \quad \mathbf{2}$$

A partir de la courbe $pKs_{app} - pH$

On remplace $pKs = 3pS - 0.2\times3 = 1.5$ dans l'équation (6), on obtient

$$pKs_{app} = pKs - (pKa_2 + pKa_1) + 2pH$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKs_{app} - pKs + pKa_1 + pKa_2)$$

$$pH = \frac{1}{2}(1.5 - 11.07 + 6.4 + 10.3) = 3.56 \qquad \mathbf{2}$$

Les espèces chimiques à cette valeur de pH Ag^+ et H_2CO_3 **2**