

Réactions de précipitation

Sommaire

I Équilibre d'un solide en solution	2
I/A Précipité et solubilité	2
I/B Obtention par dissolution	2
I/C Obtention par précipitation	3
I/D Diagramme d'existence	4
II Facteurs influençant la solubilité	4
II/A Température	4
II/B Effet d'ions communs	5
II/C Précipitation compétitive	5
II/D Influence du pH	5

Capacités exigibles

- ☐ Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s .
- ☐ Solubilité et condition de précipitation, domaine d'existence, facteurs influençant la solubilité.
- ☐ Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- ☐ Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

- ☐ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- ☐ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ☐ Exploiter les courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.
- ☐ Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.

L'essentiel

Définitions

- ☐ TM5.1 : Précipité et solubilité 2
- ☐ TM5.2 : Produit de solubilité 2
- ☐ TM5.3 : Précipitation 3

Propriétés

- ☐ TM5.1 : Condition d'existence d'un précipité . . . 3
- ☐ TM5.2 : Influence de la température 4
- ☐ TM5.3 : Effet d'ions communs 5
- ☐ TM5.4 : Précipitation compétitive 5
- ☐ TM5.5 : Influence du pH 5

Remarques

- ☐ TM5.1 : Rupture d'équilibre de dissolution . . . 3

Applications

- ☐ TM5.1 : Calcul de solubilité 2
- ☐ TM5.2 : Précipitation ou non ? 3
- ☐ TM5.3 : Diagramme d'existence AgCl 4
- ☐ TM5.4 : Effet d'ions communs sur $\text{AgCl}_{(s)}$ 5
- ☐ TM5.5 : Précipitation compétitive 5
- ☐ TM5.6 : Acétate d'argent et pH 6
- ☐ TM5.7 : Carbonate de zinc et pH 6

Points importants

- ☐ TM5.1 : Obtention d'un précipité 2
- ☐ TM5.2 : Méthode de calcul de solubilité 2
- ☐ TM5.3 : Diagramme d'existence solide 4

Erreurs communes

- ☐ TM5.1 : Produit de solubilité 2

I Équilibre d'un solide en solution

I/A Précipité et solubilité

Expérience TM5.1 : Précipitation d'hydroxyde de cuivre

<https://www.youtube.com/watch?v=G-o2zF1Kbxo>

Lorsque l'on ajoute de la soude (Na^+, HO^-) à une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$), un précipité solide d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaît. On peut le filtrer et l'isoler.

Définition TM5.1 : Précipité et solubilité

Un précipité est un **dépôt solide** en **équilibre** avec la phase aqueuse, qui apparaît lorsqu'une solution est **saturée** en ses composés ioniques. La **solubilité** est alors la **concentration maximale d'espèce dissoute** :

$$s = \frac{n_{\text{dis,max}}}{V}$$

Unité $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exemple TM5.1 : Solubilités usuelles

Souvent, les données tabulées utilisent le $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour passer de l'une à l'autre, il faut simplement convertir grâce à :

$$m_{\text{dissout}} = M n_{\text{dissout}}$$

Solide	Solubilité ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
NaCl (sel)	357
Saccharose	2000
$\text{O}_2(\text{g})$	1120

Important TM5.1 : Obtention d'un précipité

Il y a deux façons d'obtenir un précipité :

- 1) **En introduisant un excès de solide dans l'eau** : si on dissout du sel dans l'eau, passé une certaine quantité le sel ne se dissout plus : il reste du solide au fond de la solution ;
- 2) **En mélangeant deux solutions contenant les espèces constitutantes du précipité** : c'est le cas de l'expérience présentée.

I/B Obtention par dissolution

♥ Définition TM5.2 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la **réaction de dissolution**, noté K_s .



Avec

$$K_s = \frac{[\text{A}^{x+}]_{\text{eq}}^p [\text{B}^{y-}]_{\text{eq}}^q}{(c^\circ)^{p+q}} \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s$$

Attention TM5.1 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est associé à la réaction de dissolution !

Important TM5.2 : Méthode de calcul de solubilité

- 1) Écrire la réaction de **dissolution**, dresser le tableau en **supposant la saturation** ;
- 2) Exprimer s en fonction de ξ_{eq} puis les **concentrations en fonction de s** ;
- 3) Exprimer K_s en fonction de s et résoudre.

Application TM5.1 : Calcul de solubilité

Calculer la solubilité en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les espèces suivantes :

- 1) $\text{NaCl}_{(s)}$, $K_s = 36$ avec $M_{\text{NaCl}} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- 2) $\text{PbI}_{2(s)}$ de $pK_s = 7,5$ avec $M_{\text{PbI}_2} = 461 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) 1

Équation		$\text{NaCl}_{(s)}$	$=$	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$+$	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Initial	$\xi = 0$	n		0		0
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

2) Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Na}^+]_{eq} = s \\ [\text{Cl}^-]_{eq} = s \end{cases}$

3) Or, $K_s = \frac{[\text{Na}^+]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} = \left(\frac{s}{c^{\circ}}\right)^2$
 $\Rightarrow s = c^{\circ} \sqrt{K_s} \Leftrightarrow s = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

2) 1

Équation		$\text{PbI}_{2(s)}$	$=$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	$+$	$2\text{I}^-_{(aq)}$
Initial	$\xi = 0$	n		0		0
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		$2\xi_{eq}$

2) Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_{eq} = s \\ [\text{I}^-]_{eq} = 2s \end{cases}$

3) Or, $K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{eq}[\text{I}^-]_{eq}^2}{c^{\circ 3}} = 4 \left(\frac{s}{c^{\circ}}\right)^3$
 $\Rightarrow s = c^{\circ} \left(\frac{10^{-pK_s}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

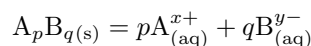
Remarque TM5.1 : Rupture d'équilibre de dissolution

S'il n'y a pas de solide en solution à l'état final, ça veut dire qu'il a été entièrement consommé :

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = n < \xi_{eq} \Leftrightarrow Q_{r,f} = \frac{[\text{Na}^+]_f[\text{Cl}^-]_f}{c^{\circ 2}} < \frac{[\text{Na}^+]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} = K_s \Leftrightarrow Q_{r,f} < K_s$$

♥ Propriété TM5.1 : Condition d'existence d'un précipité

Soit la dissolution :



$$K^{\circ} = K_s$$

Condition d'existence

Solution saturée

Solution insaturée

$$\frac{[\text{A}^{x+}]_0^p [\text{B}^{y-}]_0^q}{(c^{\circ})^{p+q}} \geq K_s$$

$$\Leftrightarrow Q_{r,0}^{\text{dis}} \geq K_s$$

$$\frac{[\text{A}^{x+}]_{eq}^p [\text{B}^{y-}]_{eq}^q}{(c^{\circ})^{p+q}} = K_s$$

$$\Leftrightarrow Q_{r,eq}^{\text{dis}} = K_s$$

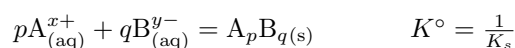
$$\frac{[\text{A}^{x+}]_f^p [\text{B}^{y-}]_f^q}{(c^{\circ})^{p+q}} < K_s$$

$$\Leftrightarrow Q_{r,f}^{\text{dis}} < K_s$$

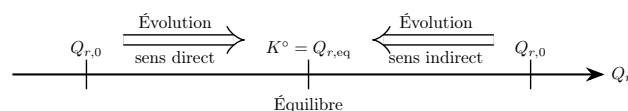
I/C Obtention par précipitation

Définition TM5.3 : Précipitation

On appelle **précipitation** la réaction de formation du solide à partir de ses composés ioniques :



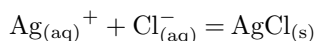
Rappel TM5.1 : Sens d'évolution



Application TM5.2 : Précipitation ou non ?

On ajoute $n = 10^{-5} \text{ mol}$ d'ions Cl^- dans $V_0 = 10 \text{ mL}$ de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$. **Obtient-on un précipité de chlorure d'argent AgCl ?**

Formation de AgCl :



$$K^{\circ} = \frac{1}{K_s}$$

Sens direct $\Rightarrow$

$$Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0} < K^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0}{c^{\circ 2}} > K_s \quad \text{avec} \quad \begin{cases} [\text{Ag}^+]_0 = c_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cl}^-]_0 = n/V_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

A.N. : $\frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0}{c^{\circ 2}} = 10^{-6} > K_s$ il y a donc bien formation du précipité.

I/D Diagramme d'existence

Important TM5.3 : Diagramme d'existence solide

Pour un solide, soit il existe soit il n'existe pas : on ne parle pas de prédominance mais d'**existence**. La construction d'un tel diagramme reflète ce qui a été déterminé plus tôt :

Un précipité existe si la solution est suffisamment chargée en ions

On trace donc les domaines d'un solide A_pB_q en fonction de la concentration d'un de ses ions.

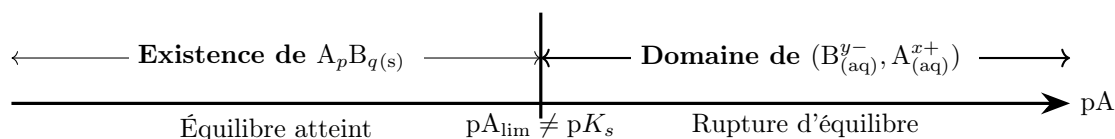


FIGURE TM5.1 – Diagramme d'existence générique

Application TM5.3 : Diagramme d'existence AgCl

Tracer le diagramme d'existence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de $p\text{Cl}$, pour une solution de Ag^+ à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On reprend le résultat de l'application 5.2 avec $[\text{Ag}^+]_0 = c_0$:

$$\frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]}{c^{\circ 2}} \geq K_s \Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]}{c^{\circ}} \geq \frac{K_s}{c_0} c^{\circ} \Leftrightarrow p\text{Cl} \leq pK_s + \log\left(\frac{c_0}{c^{\circ}}\right) \Rightarrow \text{A.N. : } p\text{Cl}_{\text{lim}} = 8,8$$

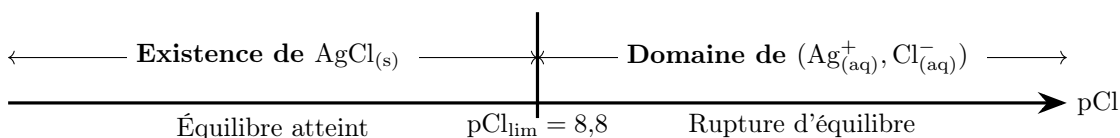


FIGURE TM5.2 – Diagramme d'existence de AgCl

II Facteurs influençant la solubilité

II/A Température

Propriété TM5.2 : Influence de la température

La solubilité dépend de la température car le produit de solubilité dépend de la température ($K_s(T)$). La plupart du temps, **la solubilité augmente avec T** . Contre-exemple : le calcaire.

Exemple TM5.2 : Recristallisation

On peut se servir de cette propriété à des fins de purification. Supposons que l'on dispose d'un mélange d'un composé A avec une impureté B dont on veut se débarrasser. Si on trouve un solvant dans lequel les impuretés sont **plus solubles** que le composé principal, on peut réaliser une **recristallisation** :

- 1) On dissout le mélange dans la plus petite quantité de **solvant chaud** pour bien dissoudre le mélange, apportant ainsi une solution **saturée** ;
- 2) La solution est ensuite laissée à refroidir, ce qui diminue les solubilités ;
- 3) Et le composé désiré **cristallise en premier** tandis que les **impuretés restent en solution**.

II/B Effet d'ions communs

♥ Propriété TM5.3 : Effet d'ions communs

Lors d'une dissolution, si la solution **contient déjà l'un des ions** du solide alors la saturation apparaît plus tôt : **la solubilité diminue**.

Application TM5.4 : Effet d'ions communs sur $\text{AgCl}_{(s)}$

Calculer la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ s'il y a déjà $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- en solution et comparer la solubilité obtenue au résultat attendu sans. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

1	Équation	$\text{AgCl}_{(s)}$	=	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
	Initial	$\xi = 0$		0		cV
	Final	$\xi_f = \xi_{eq}$		ξ_{eq}		$cV + \xi_{eq}$

2 Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Ag}^+]_{eq} = s \\ [\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{cV + \xi_{eq}}{V} = c + s \end{cases}$

3 Sans ions chlorure initialement : $s_{\text{pur}} = c^0 \sqrt{K_s} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Or, $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^0{}^2} = \frac{s(c+s)}{(c^0)^2}$

On suppose $s \ll 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \frac{s \cdot c}{c^0{}^2} \approx K_s \Leftrightarrow \boxed{s \approx K_s \frac{c^0{}^2}{c}}$
 $\Rightarrow s = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c \quad \checkmark \quad \text{et} \quad s \ll s_{\text{pur}} \quad \checkmark$

II/C Précipitation compétitive

Propriété TM5.4 : Précipitation compétitive

Si une solution contient 2 ions successibles de précipiter avec un 3ème, on détermine **celui qui se forme en premier** par une étude des **diagrammes d'existences de chaque solide**.

Application TM5.5 : Précipitation compétitive

Soit une solution d'ions Ag^+ de $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement et en même quantité des ions I^- et Cl^- . On donne $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$ et $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

1) Quel précipité se forme en premier ?

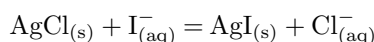
2) On part d'une solution saturée en $\text{AgCl}_{(s)}$. Que se passe-t-il si on ajoute des ions I^- ?

1) $\text{pCl}_{\text{lim}} = \text{p}K_s(\text{AgCl}) + \log\left(\frac{c_0}{c^0}\right) = 8,8$

$\text{pI}_{\text{lim}} = \text{p}K_s(\text{AgI}) + \log\left(\frac{c_0}{c^0}\right) = 15,2$

AgI se forme en premier.

2) $\text{AgCl}_{(s)}$ et I^- ont des domaines disjoints : par ajout de I^- , le précipité de AgCl **se dissout** selon :



$$K^o = \frac{K_s(\text{AgCl})}{K_s(\text{AgI})} = 10^{6,4}$$

La réaction est **totale**, on a donc disparition du réactif limitant.

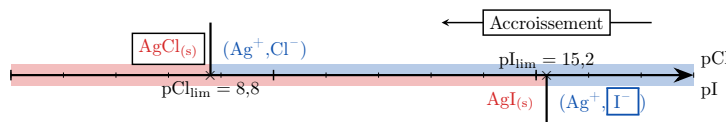


FIGURE TM5.3

II/D Influence du pH

Propriété TM5.5 : Influence du pH

Lorsque les espèces appartiennent en plus à un couple acide-base, le pH a rôle sur la solubilité :

- ◇ Lorsqu'un des ions est **basique**, la solubilité augmente **milieu acide** ;
- ◇ Lorsqu'un des ions est **acide**, la solubilité augmente **milieu basique**.

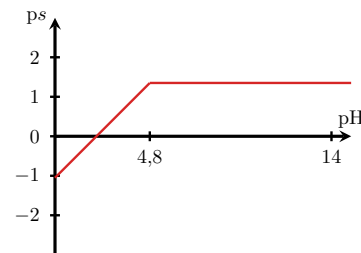
♥ Outils TM5.1 : Conservation de la matière

Si une espèce peut exister sous plusieurs formes en solution, la solubilité totale prend en compte la **somme des concentrations** de chaque forme, quitte à faire des approximations sur leur prédominance.

Application TM5.6 : Acétate d'argent et pH

Soit $pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$ et $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

- Quelles sont les deux réactions d'intérêt ? Que deviennent les ions éthanoates de la première réaction ? Exprimer alors la solubilité de l'acétate d'argent en fonction des concentrations d'espèces en solution.
- À l'aide des constantes d'équilibre, exprimer la solubilité de l'acétate d'argent en fonction du pH et des constantes d'équilibre, puis interpréter le diagramme ci-contre.

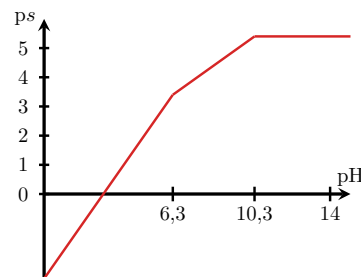


- $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-$ mais aussi $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^- + \text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$
 $\Rightarrow s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{tot}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}} \right)$
- Or, $K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot s}{(c^\circ)^2}$ et $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} c^\circ}$
 $\Rightarrow s = \frac{K_s}{s} c^{\circ 2} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_A c^\circ} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{s}{c^\circ} \right)^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_A c^\circ} \right) \Leftrightarrow \boxed{ps = \frac{1}{2} (pK_s - \log(1 + 10^{pK_A - pH}))}$
Ainsi : $\text{pH} \ll pK_A \Rightarrow ps \approx \frac{1}{2} (pK_s - pK_A + \text{pH})$ et $\text{pH} \gg pK_A \Rightarrow ps \approx \frac{1}{2} pK_s$

Application TM5.7 : Carbonate de zinc et pH

$\text{ZnCO}_{3(s)}$ est un sel peu soluble, de $pK_s = 10,8$, et $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ est un diacide de $pK_1 = 6,3$ et $pK_2 = 10,3$.

- Exprimer la solubilité de ZnCO_3 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_s et des constantes d'acidités.
- Interpréter la courbe de solubilité en fonction du pH et attribuer à chaque segment de droite son équation.



- | Équa° | $\text{ZnCO}_{3(s)}$ | $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ | $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ |
|------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| $\xi = 0$ | n | 0 | 0 |
| $\xi_{\text{eq}} = sV$ | $n - sV$ | sV | ? |

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = K_s \frac{c^{\circ 2}}{s}$$

Or, CO_3^{2-} existe sous d'autres formes :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$$

Or $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} c^\circ} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2 c^\circ}$

et $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} c^\circ} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_1 c^\circ}$

$$\Rightarrow s = K_s \frac{c^{\circ 2}}{s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2 c^\circ} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_1 K_2 c^{\circ 2}} \right) \Leftrightarrow \boxed{\frac{s^2}{c^{\circ 2}} = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2 c^\circ} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_1 K_2 c^{\circ 2}} \right)}$$
- ◇ $\text{pH} \leq 6,3 \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx \frac{K_s}{K_1 K_2} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \boxed{ps = \frac{1}{2} (pK_s - pK_1 - pK_2 + 2\text{pH})}$
 $\Leftrightarrow ps = -2,88 + \text{pH}$

◇ $6,3 \leq \text{pH} \leq 10,3 \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx \frac{K_s}{K_2} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \Leftrightarrow \boxed{ps = \frac{1}{2} (pK_s - pK_2 + \text{pH})}$
 $\Leftrightarrow ps = 0,27 + 0,5\text{pH}$

◇ $10,3 \leq \text{pH} \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx K_s \Leftrightarrow \boxed{ps = \frac{1}{2} (pK_s)} \Leftrightarrow ps = 5,4$