

## SA 2 : EQUILIBRES DE SOLUBILITE.

### Contexte :

- Les eaux naturelles contiennent souvent des ions ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ , etc.). D'où viennent-ils ? Comment les détecter ?
- Comment séparer des ions ? Comment les éliminer ?  
Nous avons vu dans le chapitre sur les forces intermoléculaires que les solides ioniques peuvent se dissocier en leurs ions constitutifs dans l'eau qui est un solvant dispersant et solvatant.  
Dans la suite, nous allons principalement nous intéresser à la dissolution/précipitation des sels ioniques peu solubles (ceux pour lesquelles la saturation est très vite atteinte). On observe alors la formation d'un précipité (solide non dissous).

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Dissolution d'un solide ionique dans l'eau</b>	<b>3</b>
1.1	Saturation et solubilité . . . . .	3
1.2	Produit de solubilité d'un solide peu soluble dans l'eau . . . . .	3
1.3	Lien entre le produit de solubilité $K_s$ et la solubilité $s$ dans l'eau pure ? . . . . .	4
1.4	Condition de précipitation . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Diagramme d'existence d'un précipité</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Facteurs influençant la solubilité</b>	<b>7</b>
3.1	La température . . . . .	7
3.2	Effet d'ion commun . . . . .	7
3.3	Influence du pH sur la précipitation . . . . .	7
3.3.1	Solubilité dans l'eau d'un composé à anion basique . . . . .	7
3.3.2	Dissolution d'un précipité par ajout d'acide . . . . .	7
3.3.3	Précipitation des hydroxydes métalliques . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Formation d'un autre précipité - échelle des pKs</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Dosage par précipitation</b>	<b>11</b>
5.1	Titration d'un ion . . . . .	11
5.2	Titration d'un mélange d'ions . . . . .	12

### Ce qu'il faut connaître :

- La notion de précipité et d'équilibre hétérogène lorsqu'un précipité existe en solution
- La définition de la solubilité d'un précipité

### Ce qu'il faut savoir faire :

- Ecrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.
- Utiliser des tables pour extraire des données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre sur une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état idéal, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Prévoir l'état de saturation d'une solution.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture des courbes de distribution et de diagramme de prédominance (et réciproquement).
- Exploiter les courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.

Minéralisation caractéristique		
Calcium	Ca <sup>2+</sup>	96,00 mg/l
Magnésium	Mg <sup>2+</sup>	6,10 mg/l
Sodium	Na <sup>+</sup>	10,60 mg/l
Potassium	K <sup>+</sup>	3,70 mg/l
Bicarbonate	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	297 mg/l
Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,30 mg/l
Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<2 mg/l
Chlorure	Cl <sup>-</sup>	22,60 mg/l
<b>Résidus secs à 180°C = 349 mg/l</b>		
<b>Droogresten op 180°C = 349 mg/l</b>		

Ion testé	Fer II	Fer III	Cuivre II	Aluminium III	Zinc II	Chlorure
Formule de l'ion	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Réactif	soude	soude	soude	soude	soude	Nitrate d'argent
Couleur du précipité	Vert	rouille	Bleu	Blanc	Blanc	Blanc qui noircit à la lumière



FIGURE 1 – étiquette d'une eau minérale.

FIGURE 2 – Comment repérer des ions.



FIGURE 3 – usine de traitement des effluents.

Réactif	pH	Remarques	Nature du précipité
Ca(OH) <sub>2</sub>	10 à 12	+ Flocculant	Hydroxyapatite <sup>1</sup> - Phosphate tricalcique
Fe <sup>3+</sup>	5,5	+ excès d'hydroxyde	Phosphates et hydroxyde du métal
Al <sup>3+</sup>	6,5		

1. Hydroxyapatite: 3 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · Ca(OH)<sub>2</sub>, ou apatite: 3 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaCO<sub>3</sub>

FIGURE 4 – pH optimum de précipitation des phosphates.

# 1 Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

Ces ions proviennent de la dissolution de roches calcaires dans les eaux naturelles. Le calcaire est une roche sédimentaire, constituée principalement de carbonate de calcium ( $CaCO_{3(s)}$ ) et de carbonate de magnésium ( $MgCO_3$ ), qui sont deux solides ioniques.


## 1.1 Saturation et solubilité

### Définition : Solubilité

La solubilité notée  $s$  d'un solide est la quantité maximale de solide pouvant être dissoute par litre de solvant. Elle s'exprime en  $mol.L^{-1}$  et parfois en  $g.L^{-1}$ . Elle correspond à l'**avancement volumique** de la réaction de dissolution.




### Remarque :

Une solution est dite saturée en composé solide si elle ne peut plus dissoudre davantage de ce composé. On atteint la saturation, c'est-à-dire la **limite de solubilité**, lorsqu'apparaît le **premier grain de solide en solution**. À partir de ce moment, toute nouvelle quantité de solide ajoutée n'est pas dissoute et se dépose au fond.

 **Question 1 :** On peut dissoudre jusqu'à  $2.10^{-2}$  mol d'acide benzoïque solide dans 1L d'eau à  $25^\circ C$ .



Prévoir le résultat des expériences suivantes :

Expérience	1 10 mmol d'acide benzoïque  V=1L d'eau à 25°C	2 20 mmol d'acide benzoïque  V=1L d'eau à 25°C	3 30 mmol d'acide benzoïque  V=1L d'eau à 25°C
Apparition d'un précipité ?			
Solution saturée ?			
Concentration en acide benzoïque dissous			
Quantité restante d'acide benzoïque solide			

## 1.2 Produit de solubilité d'un solide peu soluble dans l'eau

### Définition : Dissolution d'un solide ionique et produit de solubilité

Un solide ionique est un assemblage neutre ordonné de cations  $C^{p+}$  et d'anions  $A^{q-}$ . Au contact d'un solvant, une partie du solide peut se dissoudre en se dissociant en cations et anions :



Il s'agit d'une réaction de dissolution. S'il **reste du solide à l'équilibre**, la solution est dite saturée et la condition d'équilibre s'écrit :

$$K_s = [C^{p+}]^m [A^{q-}]^n$$

La constante d'équilibre  $K_s$  est le produit de solubilité du solide  $C_m A_n$ . On définit aussi :  $pK_s = -\log K_s$ . La réaction directe est la **dissolution**. La réaction indirecte est la **précipitation**.

**⚠ Remarque :**

Il s'agit de l'application de la loi d'action de masse (L.A.M.) avec (solide) = 1 et (ion) = [ion]/c° où c° = 1 mol.L<sup>-1</sup> et [ion] en mol.L<sup>-1</sup>. On le répète, **cette relation n'est valable qu'en présence du précipité.**

**💡 Remarque :**

- Les solides sont en général très peu solubles. Exemple  $K_s(\text{CaCO}_{3(s)}) = 5,0 \cdot 10^{-9}$  ( $pK_s = 8,3$ ) et  $K_s(\text{MgCO}_{3(s)}) = 6,8 \cdot 10^{-6}$  ( $pK_s = 5,2$ ).
- Par contre, les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) ou les sels alcalins ( $\text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$ ) sont très solubles. Leur dissolution est totale. On ne donnera donc pas de  $pK_s$  pour les faibles concentrations. Ces ions sont indifférents dans les réactions de précipitation.

**? Question 2 :** Ecrire la réaction de dissolution d'une solution de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  puis du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ .

**1.3 Lien entre le produit de solubilité  $K_s$  et la solubilité  $s$  dans l'eau pure ?**

**? Question 3 :** Calculer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent dans l'eau pure. On exprimera le résultat en mol.L<sup>-1</sup> puis en g.L<sup>-1</sup>.  $pK_s = 9,7$ .  $M(\text{AgCl}_{(s)}) = 143,3 \text{ g.mol}^{-1}$ .

(en mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$
état initial	existe
état final	existe

**? Question 4 :** Calculer la solubilité  $s$  du chromate d'argent dans de l'eau pure. On exprimera le résultat en mol.L<sup>-1</sup> puis en g.L<sup>-1</sup>.  $pK_s = 11,8$ .  $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 331,6 \text{ g.mol}^{-1}$ .

(en mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)} = 2\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{CrO}_{4(aq)}^{2-}$
état initial	existe
état final	existe

### ⚠ Remarque :

- Dès qu'un solide est présent, si l'on fait les tableaux d'avancement en  $\text{mol.L}^{-1}$ , on ne peut pas donner de valeur pour le solide (écrire alors « existe »)
- La relation entre  $K_s$  et  $s$  est à redémontrer à chaque fois.
- $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  mais  $s(\text{AgCl}) < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  donc  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est plus soluble que  $\text{AgCl}$

Conclusion : le plus soluble n'est pas toujours celui qui a le plus grand  $K_s$  car cela dépend de la **stoechiométrie** du solide !

## 1.4 Condition de précipitation

Une eau dure contient beaucoup d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , associés par exemple à des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . La présence de ces sels minéraux dans l'eau potable peut conduire à la formation d'un dépôt calcaire  $\text{CaCO}_{3(s)}$  et  $\text{MgCO}_{3(s)}$  dans les conduites d'eaux chaudes (dans lesquelles la solubilité est moindre!).

- **Comment savoir si une solution sera saturée ou non ?**

### 🔧 Méthode 1 : condition de précipitation

- Ecrire l'équation de la réaction de précipitation susceptible de se produire (regarder les données pour connaître les précipités envisageables) et calculer la valeur numérique de sa constante d'équilibre  $K^\circ$  (à l'aide des données de l'énoncé).
- Calculer le quotient réactionnel initial  $Q_{r,initial}$ .
- Comparer  $Q_{r,initial}$  et  $K^\circ$  :
  - $Q_{r,initial} < K^\circ$  : le système évolue dans le sens direct : **le solide précipite**. Le système évolue jusqu'à ce que  $Q_{eq} = K^\circ$  (relation de Guldberg et Waage). **L'équilibre est alors établi. La solution est saturée.**
  - $Q_{r,initial} = K^\circ$  : Le système n'évolue pas, **la solution est juste saturée** (limite d'apparition du premier grain de solide).
  - $Q_{r,initial} > K^\circ$  : (réaction dans le sens indirect impossible, car il n'y a pas de solide au départ) L'équilibre hétérogène ne peut pas être établi. Le précipité n'existe pas. Les ions sont libres en solution. **La solution n'est pas saturée.**

### ⚠ Remarque :

- Si la solution n'est pas saturée, la relation de Guldberg et Waage ne s'applique pas.

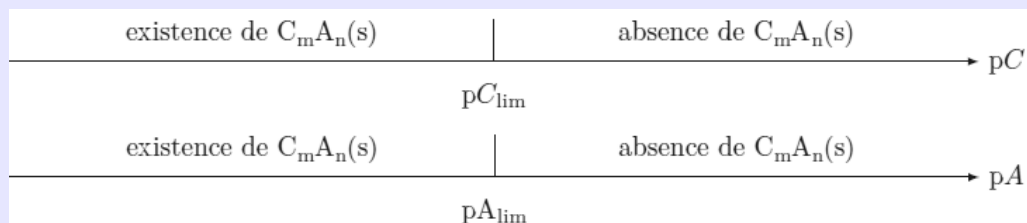
❓ **Question 5 :** Considérons une solution contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{I}^-$  de concentrations initiales  $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{I}^-]_0 = 3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le précipité  $\text{PbI}_{2(s)}$  peut-il se former ? Donnée :  $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,2$

## 2 Diagramme d'existence d'un précipité


Un précipité étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un précipité existe ou n'existe pas.

### Définition : Diagramme d'existence

Le diagramme d'existence d'un précipité  $C_m A_n(s)$  est l'axe gradué en  $pC = -\log[C^+]$  (présence initiale de  $A^{q-}$ ) ou en  $pA = -\log[A^-]$  (présence initiale de  $C^{p+}$ ) délimitant le domaine d'existence du précipité.

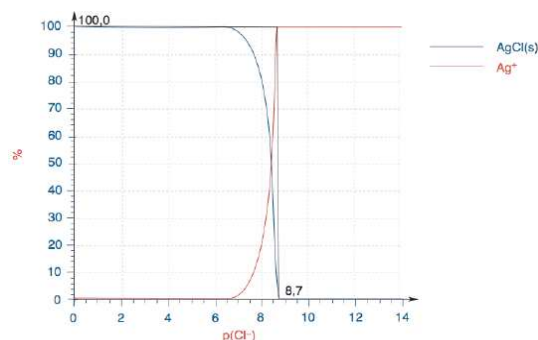


À la frontière du domaine d'existence du solide, l'espèce présente initialement en solution est encore à sa concentration initiale. On est à la limite d'apparition du précipité.

 **Question 6 :** Tracer le diagramme d'existence du chlorure d'argent  $AgCl$ , c'est à dire le **domaine de  $pCl = -\log[Cl^-]$  pour lequel le précipité existe**, pour une concentration  $[Ag^+] = c_T = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (appelée **concentration de tracé**). On donne  $pK_s(AgCl) = 9,7$ .

### Remarque : courbes de distribution

Ci-dessous sont tracées les courbes représentant la répartition des ions argent  $Ag^+$  entre les formes  $Ag^+_{(aq)}$  et  $AgCl(s)$  pour une concentration maximale  $c_T = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  en ion  $Ag^+$ .



### 3 Facteurs influençant la solubilité

#### 3.1 La température

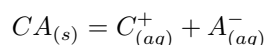
En général, la solubilité des solides augmente quand la température augmente

Le carbonate de calcium est une exception. Le dépôt de  $CaCO_{3(s)}$  dans les canalisations se fait aux fortes températures.

#### 3.2 Effet d'ion commun

L'effet d'ion commun diminue la solubilité.

La solubilité dépend de la composition de la solution en ions constitutifs du solide.



Si on ajoute  $C_{(aq)}^+$  ou  $A_{(aq)}^-$  alors l'équilibre se déplace dans le sens indirect. C'est la **loi de modération**. L'effet compense la cause. La solubilité  $s \searrow$ . C'est l'**effet d'ions communs**.

**? Question 7 :** Déterminons la solubilité  $s'$  du carbonate de calcium dans l'eau contenant déjà des ions carbonate résultant, par exemple, d'une dissolution de carbonate de magnésium telle que  $[CO_3^{2-}]_0 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Comparer à  $s$  la solubilité dans l'eau pure.

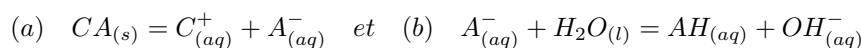
 **exo1**

#### 3.3 Influence du pH sur la précipitation

Le pH peut influencer sur la solubilité si les ions constitutifs du solide ionique ont des propriétés acido-basiques.

##### 3.3.1 Solubilité dans l'eau d'un composé à anion basique


On suppose que l'anion  $A^-$  a des propriétés basiques. On aura alors :



la réaction (b) consomme  $A^-$ . Pour compenser, la réaction (a) se déplace dans le sens **direct**.

**La solubilité  $s$  augmente. Elle est plus grande que si  $A^-$  était indifférent.**

##### 3.3.2 Dissolution d'un précipité par ajout d'acide

 **exo2**

On suppose que l'anion  $A^-$  a toujours des propriétés basiques.

Si maintenant, on décide de "pilote" le pH. Plus le pH baisse, plus l'anion est consommé et plus la solubilité augmente.

Donc  $pH \searrow \Rightarrow s \nearrow \Rightarrow ps \searrow$

### Méthode 2 : Déterminer l'influence du pH sur la solubilité d'un solide

On considère le solide  $CA$  constitué d'un cation  $C^+$  et d'un anion basique  $A^-$ . Avec  $AH$  un monoacide.

- Donner l'expression de la solubilité  $s$  à l'aide d'une part de la concentration du cation, et d'autre part de la somme des concentrations de l'anion sous toutes ses formes :

$$\circ s = [C^+] \quad (1)$$

$$\circ s = [AH] + [A^-] \quad (2)$$

- Écrire toutes les lois des équilibres chimiques des espèces connues en solution.

$$\circ K_s = [C^+][A^-] \quad (3)$$

$$\circ K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (4)$$

- Soit 5 inconnues et 4 équations. On exprimera  $s$  en fonction de  $h = [H_3O^+]$

- on élimine  $[C^+]$ ,  $[AH]$  et  $[A^-]$

$$\bullet \text{ d'après (1) et (3) : } [A^-] = \frac{K_s}{s} \quad (5)$$

$$\bullet \text{ d'après (4) et (5) : } [AH] = \frac{[A^-]h}{K_a} = \frac{K_s h}{s K_a} \quad (6)$$

$$\text{d'après (5), (6) et (2) } s = \frac{K_s}{s} + \frac{K_s h}{s K_a} \text{ et } s = \sqrt{K_s + \frac{K_s h}{K_a}}$$

- si  $pH > pK_a + 1$

$$\circ \text{ identifier l'espèce acido-basique majoritaire (la base) : } s \simeq [A^-] = \frac{K_s}{s}$$

$$\circ \text{ en déduire l'expression simplifiée de } s : s \simeq \sqrt{K_s}$$

$$\circ \text{ d'où } ps \simeq \frac{1}{2} pK_s$$

- si  $pH < pK_a - 1$

$$\circ \text{ identifier l'espèce acido-basique majoritaire (l'acide) : } s \simeq [AH] = \frac{K_s h}{s K_a}$$

$$\circ \text{ en déduire l'expression simplifiée de } s : s \simeq \sqrt{\frac{K_s h}{K_a}}$$

$$\circ \text{ d'où } ps \simeq \frac{1}{2}(pK_s - pK_a + pH)$$

A partir des données thermodynamique, on peut vous demander de tracer le diagramme  $ps = f(pH)$ .

Si ce diagramme est fourni, il est alors possible de retrouver ces mêmes données thermodynamique.

**Solubilité de  $AgCH_3COO_{(s)}$ .**

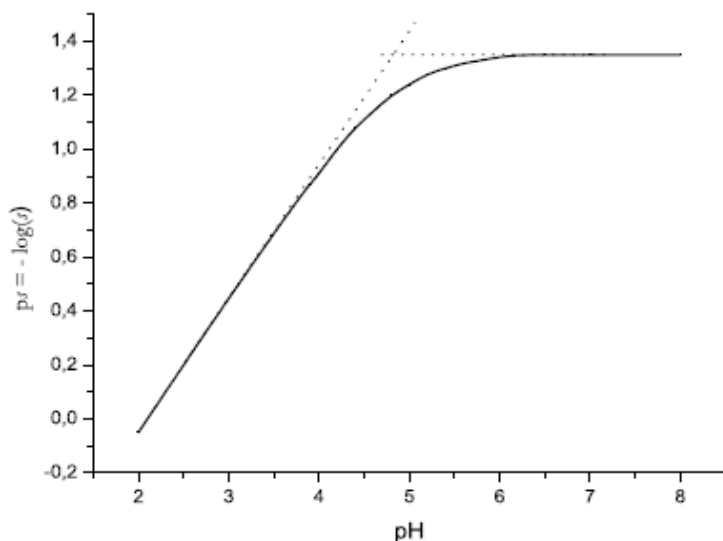


FIGURE 5 –  $ps$  en fonction du  $pH$  pour  $AgCH_3COO_{(s)}$ .



? **Question 8 :** Retrouver les valeurs de  $pK_s(AgCH_3COO_{(s)})$  et de  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ .

? **Question 9 :** On introduit une masse  $m = 1,668 \text{ g}$  de  $AgCH_3COO_{(s)}$  dans  $v = 100 \text{ mL}$  d'eau. D'autres espèces, que l'on n'a pas à connaître, ont amené la solution à  $pH = 8$ . Le précipité existe-t-il? On donne  $M(AgCH_3COO_{(s)}) = 166,8 \text{ g.mol}^{-1}$

? **Question 10 :** Que doit-on faire pour dissoudre totalement le précipité?

💡 **Remarque :**

il est possible d'interpréter ce graphe en distinguant trois domaines.

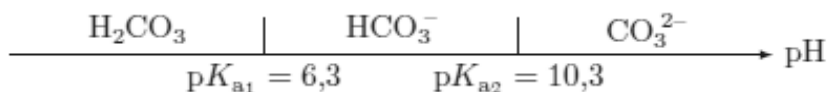
Si pour un pH donné la concentration  $c$  en espèces dissoutes (en ions  $Ag^+$  ou en espèces acétiques  $CH_3COOH$  ou  $CH_3COO^-$ ) est telle que  $pc > ps$  (nous sommes **au-dessus de la courbe**), la **solution n'est pas saturée**, le solide n'existe pas.

Si la concentration  $c$  est telle que  $ps = pc$ , la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité.

Le domaine situé **au-dessous de la courbe** est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique. **Le solution est saturée** et le précipité existe.

### Solubilité carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ .

Si l'on considère le caractère basique de  $CO_3^{2-}$ , il faut prendre en compte le fait que certains ions carbonate peuvent se trouver transformés en ions hydrogencarbonate  $HCO_3^-$  ou en acide carbonique  $H_2CO_3$  par le jeu des réactions acido-basiques avec l'eau.



remarquons que le  $pH$  a une influence sur la concentration des ions  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  dans l'eau naturelle : plus le  $pH$  de l'eau est faible et plus la solubilité du carbonate de calcium sera grande.

Rappelons que plus  $ps$  est faible, plus la solubilité est grande.

On observe bien la diminution de la solubilité avec l'augmentation du  $pH$  ainsi que la présence de trois zones rectilignes qui correspondent aux domaines de prédominance du diacide.

**Toutefois, cette mise en équation n'est plus valable pour de faibles valeurs de  $ps$ . En effet, pour  $ps < 1$ , l'égalité  $(a) = [a]/c^\circ$  n'est plus vérifiée car la solution ne peut plus être considérée comme très diluée.**

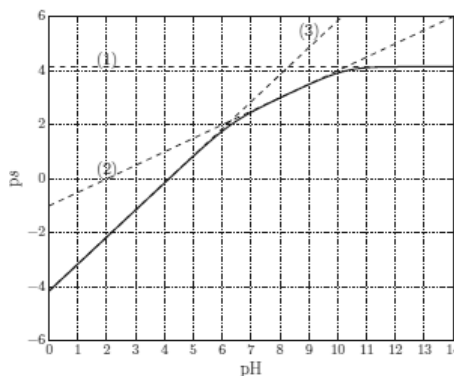


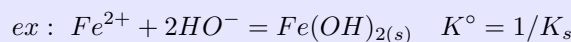
FIGURE 6 –  $ps$  en fonction du  $pH$ .

### 3.3.3 Précipitation des hydroxydes métalliques

exo3

#### Définition : hydroxydes métalliques

De très nombreux cations métalliques  $M^{n+}$  comme  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  donnent en présence d'ions hydroxydes  $HO^-$  des hydroxydes métalliques  $M(OH)_{n(s)}$ .



L'existence ou non de ce type de précipité dépend de la concentration en ions  $[HO^-]$  donc du  $pH$ .

**? Question 11 :** Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_{2(s)}$  en fonction du  $pH$  pour une concentration totale en magnésium  $c_T = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Donnée :  $pK_s(Mg(OH)_{2(s)}) = 11$

## 4 Formation d'un autre précipité - échelle des $pK_s$

Quand deux cations peuvent précipiter avec le même anion, on peut utiliser les mêmes outils que pour les réactions acide-base. Le  $pK_s$  remplace le  $pK_a$ . Le cation est vu comme un accepteur d'anions (à gauche dans l'échelle des  $pK_s$ ). Le précipité est vu comme un donneur d'anions (à droite dans l'échelle des  $pK_s$ ).

? **Question 12 :** En présence d'ions  $Ba^{2+}$  un précipité de  $CaSO_{4(s)}$  est redissout au profit d'un précipité de  $BaSO_{4(s)}$ . Expliquer ? On donne  $pK_{s1}(BaSO_{4(s)}) = 9,9$  et  $pK_{s2}(CaSO_{4(s)}) = 4,6$

exo4

## 5 Dosage par précipitation

### 5.1 Titration d'un ion

La réaction utilisée pour réaliser le titrage est une réaction de précipitation. Envisageons l'exemple du titrage d'une solution de chlorure de sodium ( $Na^+Cl^-$ ) de volume  $v_0 = 10 \text{ mL}$  et de concentration  $c_0$  à déterminer, par une solution de nitrate d'argent ( $Ag^+NO_3^-$ ) de concentration  $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On précise  $pK_s(AgCl_{(s)}) = 9,7$ .

? **Question 13 :** Préciser la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre

Il est possible au cours de ce titrage, d'évaluer l'évolution de  $pAg = -\log[Ag^+] = f(v)$  par un **suivi potentiométrique** que l'on présentera lors du chapitre sur les réactions redox.  $v$  est le volume de nitrate d'argent versé.

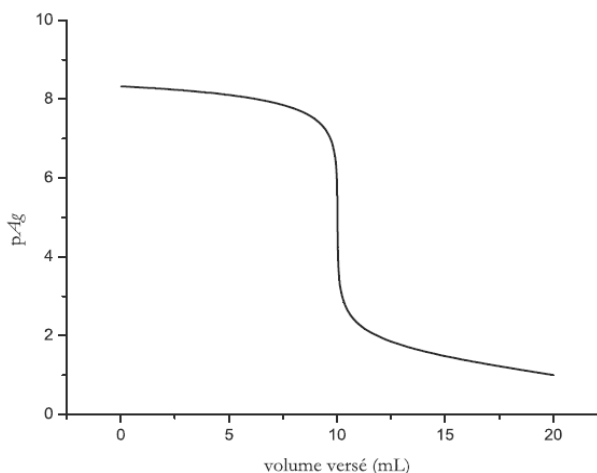


FIGURE 7 – évolution  $pAg = f(v)$ .

? **Question 14 :** Déterminer la concentration  $c_0$  en chlorure de sodium.

? **Question 15 :** Vérifier que le précipité de  $AgCl_{(s)}$  apparaît dès la première goutte de titrant versée. On précise  $v_0 = 10 \text{ mL}$ , et  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume d'une goutte  $v_g$  est de l'ordre de  $0,05 \text{ mL}$ .

💡 **Remarque :**

Mis à part les nitrates ou les sels alcalins, les différents précipités sont très peu solubles dans l'eau. Lors d'un titrage, ils apparaissent dès la première goutte.

? **Question 16 :** Déterminer  $pAg$  avant, à et après l'équivalence.

En toute rigueur  $pAg$  n'est pas défini à  $v = 0$ . Mais dès la première goutte versée un précipité se forme. L'équivalence est marquée par une forte variation de  $pAg$ .

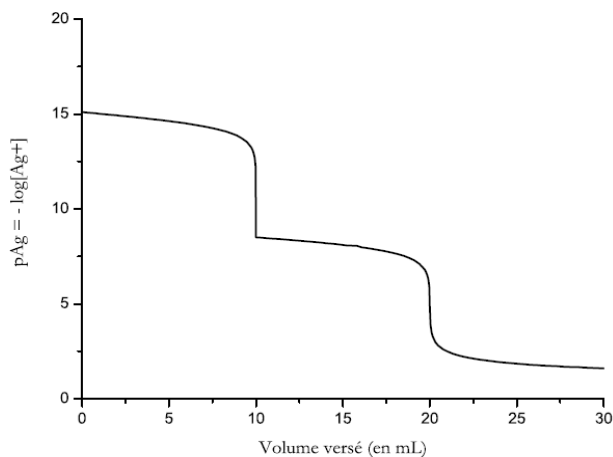
(en mol)	$Cl_{(aq)}^-$	+	$Ag_{(aq)}^+$	=	$AgCl_s$
état initial	$c_0 v_0$		$c_1 v$		
état final	$c_0 v_0 - \xi_e$		$c_1 v - \xi_e$		existe
avant l'équivalence					existe
à l'équivalence					existe
après l'équivalence					existe

## 5.2 Titration d'un mélange d'ions

### 💡 Remarque :

Notons le résultat important suivant : sur une courbe de titrage, **l'apparition ou la disparition d'un précipité est manifestée par l'apparition d'un point anguleux.**

Il est possible de titrer par précipitation des mélanges, en utilisant plusieurs réactions successives. C'est par exemple le cas du titrage d'une solution contenant des ions chlorure  $Cl^-$  (concentration  $c_2$ ) et des ions iodure  $I^-$  (concentration  $c_1$ ) pour un volume de solution noté  $v_0 = 20 \text{ mL}$ . La solution titrante contient des ions  $Ag^+$  susceptibles de former un précipité avec les ions chlorure  $Cl^-$  ( $AgCl_{(s)}$ ) et avec les ions iodure  $I^-$  ( $AgI_{(s)}$ ). Soit  $v$  le volume ajouté et  $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  la concentration de la solution titrante.



**? Question 17 :** Le titrage du mélange précédent est un titrage successif. Quelles sont les réactions de titrages. Quel ion sera dosé en premier ? Justifier. On donne  $pK_s(AgI_{(s)}) = 16,1$  et  $pK_s(AgCl_{(s)}) = 9,7$ .

🚲 exo5

**? Question 18 :** Préciser les espèces présentes dans les différentes zones

? Question 19 : Déterminer les concentrations  $c_1$  et  $c_2$ .

## T.D. SA2 - CHIMIE DES SOLUTIONS - Equilibres de solubilité

### Exo I : Savoir calculer la solubilité pour des systèmes divers (I) : effet d'ion commun (1).

On étudie la solubilité du diiodure de plomb  $PbI_{2(s)}$ . On donne  $pK_s = 9,0$ .

- Calculer sa solubilité dans l'eau pure.
- Calculer sa solubilité dans une solution aqueuse d'iodure de potassium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

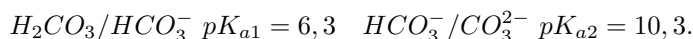
réponse :

1.  $s = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2.  $s = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

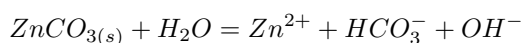
### Exo II : Réaction prépondérante. Influence du pH : Savoir calculer la solubilité pour des systèmes divers (II) : composé à anion basique (2)

On étudie la solubilité du carbonate de zinc  $ZnCO_{3(s)}$ . On donne  $pK_s = 10,8$ . L'ion carbonate est une dibase qui intervient dans les couples.

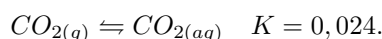


- Calculer sa solubilité dans l'eau pure en négligeant la basicité de  $CO_3^{2-}$ .
- Calculer la solubilité réel et le  $pH$  de la solution saturée.

Dans ce cas, on négligera la seconde basicité de  $CO_3^{2-}$ .  $CO_3^{2-}$  formé par la dissolution du solide est en très faible quantité. D'après la loi de dilution d'Ostwald, il se comportera ensuite comme une base forte avec l'eau. On considérera donc la RP unique suivante :

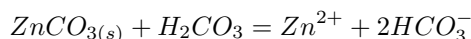


- On dissous désormais le carbonate de zinc jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe de 1 bar.



Calculer la solubilité et le  $pH$ .

Cette fois la base "forte"  $CO_3^{2-}$  réagit avec  $H_2CO_3$ . On considérera donc la RP unique suivante :



Remarque : Dans l'eau  $CO_{2(aq)}$  forme un diacide  $H_2CO_3$

réponse :

1.  $s = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

2.  $s = \left( \frac{K_s K_e}{K_a} \right)^{1/3} \quad s = 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 9,2$

3.  $s = \left( \frac{0,024 K_s K_{a1}}{4 K_{a2}} \right)^{1/3} \quad s = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 5,2$

### Exo III : Influence du pH : Comprendre l'influence du pH sur la solubilité. (3)

On modifie à volonté le  $pH$  de la solution.

**On ne peut plus utiliser la méthode de la R.P. car on ne connaît pas toutes les espèces mises en solution pour imposer le  $pH$ .**

On étudie la solubilité  $s$  de  $ZnCO_3$  en fonction de  $[H_3O^+] = h$ .

- Exprimer la solubilité  $s$  de 2 manières différentes grâce aux équations de conservation de la matière ( pour les espèces entièrement connues).
- Exprimer les différentes constantes d'équilibres :  $K_s$ ,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ .
- De ce système de 5 équations à 6 inconnues, déduire l'expression de  $s$  en fonction de  $K_s$ ,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  et  $h$ .

- En vous servant du diagramme de prédominance du diacide  $H_2CO_3$ , déterminer l'expression de  $pS$  pour chaque domaine de majorité.
- Tracer la courbe  $pS = f(pH)$ , le  $pH$  variant de 0 à 14.
- Application : Soit 0,1 mol de  $ZnCO_{3(s)}$  introduit dans 1 L d'eau. Quel doit être le pH de la solution pour dissoudre complètement le solide ?

données :

$$pK_s(ZnCO_{3(s)}) = 10,8 \quad H_2CO_3/HCO_3^- \quad pK_{a1} = 6,3 \quad HCO_3^-/CO_3^{2-} \quad pK_{a2} = 10,3.$$

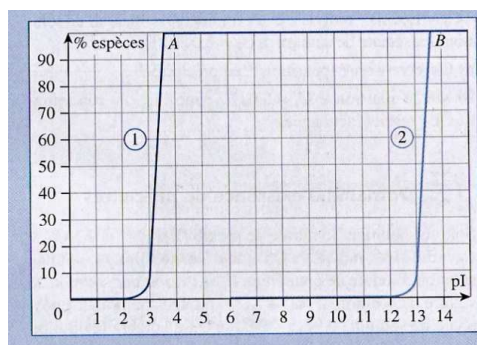
réponse :

- $s = [Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$
- $s^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)$
- $pH < 5,3$   $ps = pH - 2,9$ , puis  $7,3 < pH < 9,3$   $ps = \frac{1}{2}pH + 0,25$ , puis  $pH > 11,3$   $ps = 5,4$
- $pH = 3,9$

#### Exo IV : précipitation compétitive (17).

En présence d'ions iodure  $I^-$ , les ions plomb  $Pb^{2+}$  donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II) un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- Que peut-on conclure de cette observation ?
- Le document ci-contre correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions  $Hg^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ , toutes deux à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les graphes tracés représentent le pourcentage de cation métallique en solution ( $\% = n_{M+libre\text{en solution}}/n_{M+total}$ ) présent dans la solution en fonction de  $pI = -\log([I^-])$ .
  - A partir de la réponse à la question 1), identifier les deux courbes tracées.
  - Que représentent les deux points anguleux A et B ? en déduire les produits de solubilité de  $PbI_2$  et  $HgI_2$ .
  - Déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lorsque l'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité d'iodure de plomb.



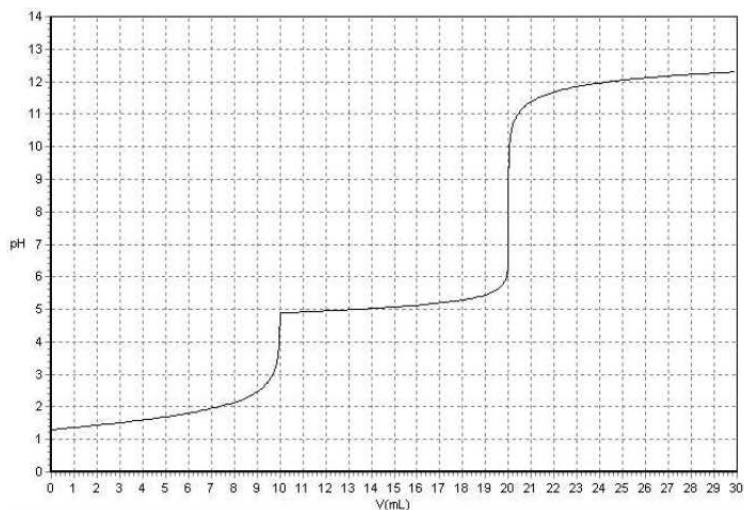
réponse :  $pK_s(HgI_{2(s)}) = 28$ ,  $pK_s(PbI_{2(s)}) = 8$  et  $K^\circ = 10^{20}$ .



**Exo V : Titrage avec apparition d'un précipité (15).**

On réalise le titrage pHmétrique de  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'acide nitrique ( $H_3O^+ + NO_3^-$ ), acide fort, et de nitrate de cuivre(II) ( $Cu^{2+} + 2NO_3^-$ ) par de la soude ( $Na^+ + HO^-$ ) à la concentration  $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.
3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration  $c_1$  de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration  $c_2$  de la solution initiale en ions cuivre(II).
4. Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité de  $Cu(OH)_{2(s)}$ .



Données :  $K_s(Cu(OH)_{2(s)}) = 10^{-20}$  et  $K_e = 10^{-14}$ .

réponse :

- 1.
2. la réaction de précipitation a lieu après la réaction acido-basique.
3.  $c_1 V_0 = c v_1$  et  $c_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  puis  $c_2 V_0 = \frac{c(v_2 - v_1)}{2}$  et  $c_2 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
4. on travaillera sur la seconde demi-équivalence  $pH = 5,1$  et  $[Cu^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

# DEVOIR MAISON (à rendre)

Problème : déphosphatation d'un effluent

## Document 1 : les dangers du phosphore dans l'eau

Dans les eaux naturelles, le phosphore est présent sous forme de composés orthophosphoriques, dérivés des ions phosphate  $PO_4^{3-}$ . Il provient principalement de l'utilisation de détergents ainsi que du drainage des terres agricoles fertilisées. Sa présence favorise la prolifération des algues dans les cours d'eau et les lacs conduisant à leur eutrophisation\*. La concentration en phosphore dans les eaux doit donc être limitée et il est nécessaire de contrôler cette concentration à l'entrée et en sortie des stations d'épuration. Un effluent désigne la plupart du temps les eaux usées domestiques et urbaines (on reçoit des effluents dans les stations d'épuration) et, par extension, les eaux usées issues des procédés industriels.

\* L'eutrophisation est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives, qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques, et même parfois la turbidité, en privant le fond et la colonne d'eau de lumière.

## Document 2 : dosage du phosphore dans un effluent urbain

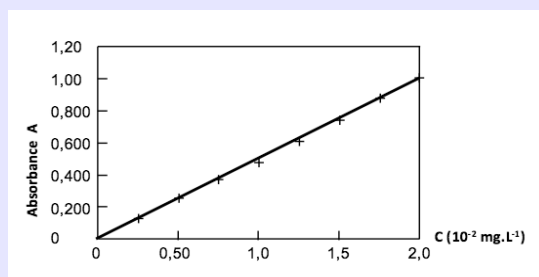
La concentration en phosphore des effluents urbains qui contribuent à hauteur de 50 – 70% de l'apport total de phosphore dans l'eau potable, est déterminée par spectrophotométrie.

L'une des méthodes utilise comme réactif une solution préparée en mélangeant 148 mL d'acide sulfurique concentré dans un litre d'eau, 12,0 g de molybdate d'ammonium dans 250 mL d'eau distillée et 0,291 g de tartrate double d'antimoine et de potassium dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$ . A 50,0 mL de cette solution, est ajouté 1,00 g d'acide ascorbique. Le mélange ainsi préparé sera appelé par la suite « réactif M ». Ce dernier réagit avec les ions phosphate pour conduire à un complexe de couleur bleue.

Afin de tracer la courbe d'étalonnage nécessaire au dosage du phosphore dans l'effluent urbain, les solutions étalons suivantes, de concentration massique en phosphore  $C$ , ont été préparées à partir d'une solution  $S_0$  de dihydrogénophosphate de potassium de concentration massique en phosphore  $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$ .

Solution	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$
Volume de la solution $S_0$ (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Volume d'eau (mL)	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
$C$ ( $10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$ )	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0

À chaque solution  $S_i$  sont ajoutés 2,0 mL de « réactif M ». Après 15 minutes d'attente, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 840 nm, longueur d'onde à laquelle seul le complexe bleu absorbe. Toutes les cuves utilisées ont la même longueur. La courbe d'étalonnage  $A = f(C)$  obtenue est donnée ci-dessous :



Afin de déterminer la concentration massique en phosphore d'un effluent urbain, ce dernier est dilué 500 fois, constituant ainsi une solution notée S. Cette dernière est traitée dans les mêmes conditions que les solutions étalons.

L'absorbance mesurée vaut  $A = 0,500$ .

## Document 3 : déphosphatation chimique des effluents urbains

### • Principe

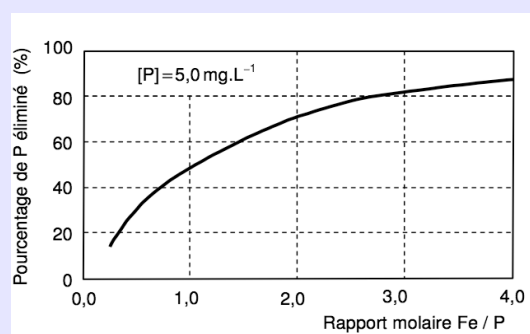
La précipitation des phosphates constitue la voie d'élimination du phosphore la plus pratiquée en France (86 % des cas). Cette méthode consiste à effectuer la précipitation des phosphates par les sels de fer (précipité de formule  $FePO_{4(s)}$ ) ou d'aluminium ou encore par la chaux afin d'obtenir des phosphates métalliques insolubles dans l'eau.

### • Déphosphatation par précipitation sous forme de $FePO_{4(s)}$

On s'intéresse à la déphosphatation d'un effluent aqueux contenant  $C' = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (soit  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de phosphore (sous forme de  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ) à l'aide de chlorure de fer(III) :  $FeCl_{3(s)}$  totalement soluble. La variation de volume engendrée par l'ajout de chlorure de fer(III) est supposée négligeable. Le pH de l'effluent est maintenu égal à 8,5. L'opération permet d'abaisser la concentration massique en phosphore à  $C'' = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (soit  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

### • Prise en compte de la précipitation éventuelle de $Fe(OH)_3$

Pour déterminer la quantité de chlorure de fer(III) à ajouter à l'effluent, il est nécessaire de tenir compte de la formation potentielle de  $Fe(OH)_3(s)$  en plus de celle de  $FePO_{4(s)}$ . Le ratio molaire (fer apporté / phosphore à extraire) est fixé en fonction du rendement recherché, comme le décrit le tracé ci-dessous :



La précipitation chimique constitue un procédé simple à mettre en oeuvre et ajustable en fonction des fluctuations occasionnelles de la charge en phosphore. Cependant, elle représente une surproduction de boues (sous forme de  $FePO_{4(s)}$  et  $Fe(OH)_3(s)$ ) qui n'est en général pas économiquement envisageable pour des stations d'épuration de grande capacité.

## Document 4 : données

- $pK_a$  de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  :  $pK_{a1} = 2,1$ ,  $pK_{a2} = 7,2$ ,  $pK_{a3} = 12,4$
- Produits de solubilité :  $FePO_{4(s)}$  :  $pK_{s1} = 21,9$ ,  $Fe(OH)_3(s)$  :  $pK_{s2} = 38,6$ .
- Masses molaires  $M(FeCl_3) = 162,3 \text{ g.mol}^{-1}$

### Questions :

1. Pourquoi est-il nécessaire de procéder à la déphosphatation des effluents urbains ? Quelle est la limite du procédé envisagé ?
2. Déterminer la concentration massique en phosphore  $C_{effluent}$  dans l'effluent urbain du doc. 2.
3. Tracer le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique en fonction du pH.
4. Expliquer pourquoi il est pertinent de considérer que l'équation de la réaction de précipitation de  $FePO_4$  s'écrit :
 
$$Fe_{(aq)}^{3+} + HPO_{4(aq)}^{2-} + HO_{(aq)}^- = FePO_{4(s)} + H_2O(l)$$
 dans l'effluent du doc. 3 et déterminer sa constante  $K^\circ$  à  $25^\circ C$ . Commenter.
5. Déterminer la masse de  $FeCl_{3(s)}$  à utiliser pour traiter  $1,0 \text{ m}^3$  d'effluent du doc. 2 de manière à abaisser la concentration en phosphore de  $C'$  à  $C''$ , **sans tenir compte de la précipitation de  $Fe(OH)_3(s)$** .
6. En considérant la quantité de fer ajoutée à la question 5, et le pH de l'effluent, le précipité  $Fe(OH)_3(s)$  se forme-t-il ? Quelle conséquence cela aura-t-il sur la masse de  $FeCl_{3(s)}$  à utiliser pour déphosphater l'effluent ?
7. A l'aide du doc. 3, déterminer la masse de  $FeCl_{3(s)}$  à utiliser pour traiter  $1,0 \text{ m}^3$  d'effluent du doc. 2 de manière à abaisser la concentration en phosphore de  $C'$  à  $C''$  en tenant compte de la précipitation de  $Fe(OH)_3(s)$ .