

TD SA2 – Etude des réactions de solubilité

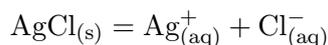
Application directe du cours

Exercice 1: Diagramme d'existence de AgCl



Tracer le diagramme d'existence du précipité AgCl lorsque $[Ag^+]_o = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $Ks = 2,0 \cdot 10^{-10}$.

L'équation de dissolution est :



On considère une solution contenant un premier grain de solide. Il y a alors équilibre et on peut écrire la loi d'action des masses :

$$Ks = [Ag^+] \times [Cl^-]$$

Or comme il n'y a qu'un seul grain, la quantité de Ag^+ en solution n'a quasiment pas bougé. On a donc :

$$Ks = [Ag^+]_o \times [Cl^-]$$

Finalement :

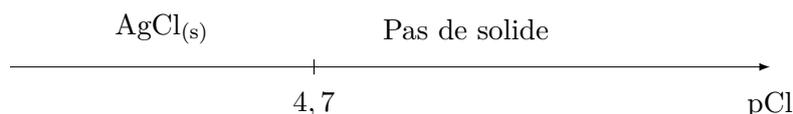
$$[Cl^-] = \frac{Ks}{[Ag^+]_o}$$

Ou encore :

$$pCl = pKs + \log([Ag^+]_o)$$

On a finalement à la frontière :

$$pCl = pKs + \log([Ag^+]_o) = 4,7$$

Exercice 2: Solubilité de PbSO₄

Déterminer la solubilité du sulfate de plomb PbSO₄ dans l'eau sachant que $Ks = 10^{-7,8}$ à 25°C.

On considère une solution saturée en sulfate de plomb. Il y a alors équilibre et on peut écrire la loi d'action des masses :

$$\begin{aligned} Ks &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{a_{Pb^{2+}} \times a_{SO_4^{2-}}}{a_{PbSO_4}} \\ &= \frac{[Pb^{2+}]_{eq} \times [SO_4^{2-}]_{eq}}{C^o} \end{aligned}$$

A l'aide du tableau d'avancement on trouve :

$$[\text{Pb}^{2+}]_{eq} = [\text{SO}_4^{2-}]_{eq} = \frac{\xi}{V}$$

Or par définition :

$$s = \frac{\xi}{V}$$

On a donc :

$$Ks = \frac{s^2}{C_0^2}$$

On trouve alors :

$$s = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 3: Effet d'ion commun



- 1) Déterminer la solubilité du chlorure d'argent AgCl dans l'eau sachant que $Ks = 1,8 \times 10^{-10}$ à 25°C.

On considère une solution saturée en chlorure d'argent. Il y a alors équilibre et on peut écrire la loi d'action des masses :

$$\begin{aligned} Ks &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{C_0^2} \end{aligned}$$

A l'aide du tableau d'avancement on trouve :

$$[\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{\xi}{V}$$

Or par définition :

$$s = \frac{\xi}{V}$$

On a donc :

$$Ks = \frac{s^2}{C_0^2}$$

On trouve alors :

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

- 2) Déterminer la solubilité s' du chlorure d'argent AgCl dans l'eau contenant au départ $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chlorures.

On procède de même et on obtient toujours :

$$\begin{aligned} Ks &= Q_{r,eq} \\ &= \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{C_0^2} \end{aligned}$$

Cependant, puisque la concentration initiale en chlorure n'était pas nulle, on a cette fois-ci :

$$[\text{Ag}^+]_{eq} = \frac{\xi}{V} = s$$

$$[\text{Cl}^-]_{eq} = C_o + \frac{\xi}{V} = C_o + s$$

On a donc finalement :

$$K_s = \frac{s'(C_o + s')}{C_o^2}$$

On résout alors et on trouve :

$$s' = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

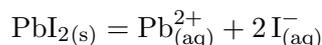
Exercice 4: Dissolution de PbI_2



Étudions la dissolution d'un solide dans de l'eau pure. On considère PbI_2 dont le produit de solubilité vaut $1,4 \cdot 10^{-9}$. On indique de plus que la masse molaire de PbI_2 vaut $461,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation de la dissolution.

La réaction de dissolution est :



2) On ajoute 0,50 g de solide dans 1,00 L d'eau pure. Déterminer l'état final.

On calcule la quantité de matière :

$$n_{\text{PbI}_2} = \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2}} = \frac{500}{461,01} = 1,085 \text{ mol}$$

On suppose un état d'équilibre à la fin. On dresse le tableau d'avancement et on écrit la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{PbI}_2}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_f \times [\text{I}^-]_f^2}{C_o^3}$$

On a donc avec l'avancement volumique x_f :

$$K_s = \frac{x_f \times (2x_f)^2}{C_o^3} = \frac{4x_f^3}{C_o^3}$$

Donc :

$$x_f = C_o \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trouve alors l'état final :

Espèce	$\text{PbI}_{2(s)}$	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	$2\text{I}_{(aq)}^-$
n (mmol)	0,385	0,70	1,4

Cet état final est bien cohérent avec la situation d'équilibre que l'on a supposée. On valide donc cette hypothèse et la résolution subséquente.

3) On ajoute 0,10 g de solide dans 1,00 L d'eau pure. Déterminer l'état final.

On calcule la quantité de matière :

$$n_{\text{PbI}_2,o} = \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2}} = \frac{100}{461,01} = 0,217 \text{ mmol}$$

On suppose un état d'équilibre à la fin. On dresse le tableau d'avancement et on écrit la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{I}^-}^2}{a_{\text{PbI}_2}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_f \times [\text{I}^-]_f^2}{C_o^3}$$

On a donc avec l'avancement volumique x_f :

$$K_s = \frac{x_f \times (2x_f)^2}{C^o^3} = \frac{4x_f^3}{C^o^3}$$

Donc :

$$x_f = C^o \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,70 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trouve alors l'état final :

Espèce	PbI _{2(s)}	Pb _(aq) ²⁺	2 I _(aq) ⁻
n (mmol)	-0,483	0,70	1,4

On observe que le bilan n'est pas acceptable. Il y a rupture d'équilibre. Cela signifie que l'état final n'est pas un état d'équilibre. On ne peut donc pas appliquer la loi d'action des masses. La réaction est totale. Donc on reprend le calcul pour avoir l'état final :

Espèce	PbI _{2(s)}	Pb _(aq) ²⁺	2 I _(aq) ⁻
n (mmol)	0	0.217	0.434

- 4) Déterminer la solubilité de PbI₂ dans l'eau pure.

Pour déterminer la solubilité, on considère une solution saturée. C'est le cas de la solution de la question 2. On a alors montré que :

$$s = 0,70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 5) Tracer sur un graphique la concentration de plomb dans l'eau en fonction de la masse ajoutée de PbI₂. Légendez au maximum le graphique.

On a :

Avant saturation :

$$[\text{Pb}^{2+}] = x_{max} = \frac{n_{\text{PbI}_2,0}}{V} = \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2} V}$$

Il s'agit donc d'une droite passant par l'origine.

Après saturation : L'avancement ne dépend pas de la quantité initiale de PbI₂ donc de sa masse. On a alors :

$$[\text{Pb}^{2+}] = s$$

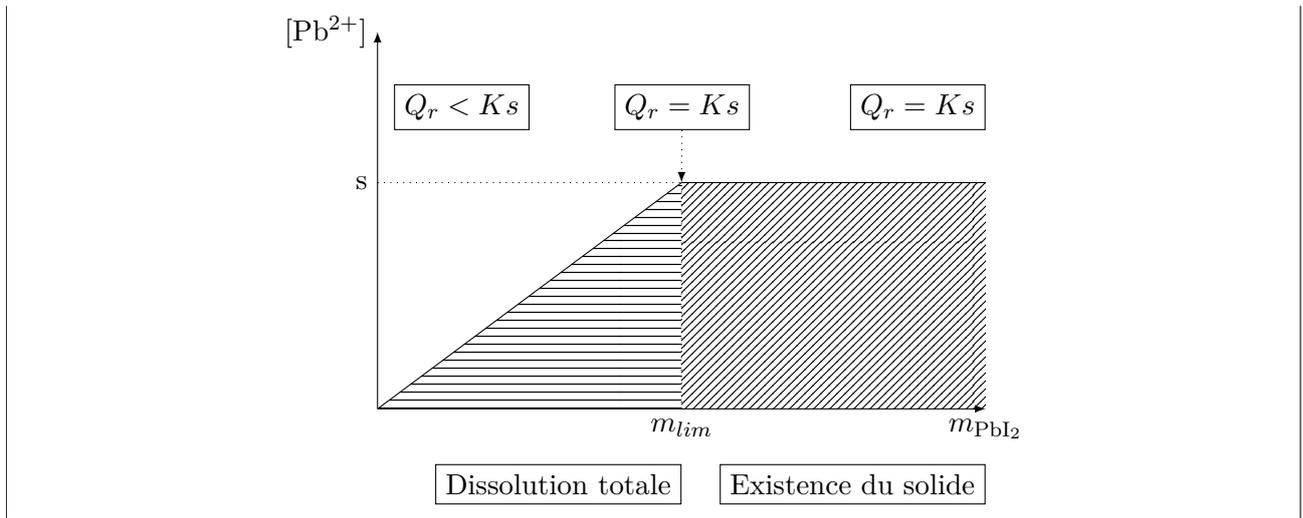
On trouve la frontière entre les deux domaines par l'intersection des courbes :

$$\begin{cases} [\text{Pb}^{2+}] = s \\ [\text{Pb}^{2+}] = \frac{m_{\text{PbI}_2}}{M_{\text{PbI}_2} V} \end{cases}$$

On a donc :

$$m_{lim} = s M_{\text{PbI}_2} V$$

On résume cela avec le graphique :



Exercice 5: Produit de solubilité de FeCl₃



La solubilité du chlorure de fer III dans l'eau est de 920 g · L⁻¹. En déduire son produit de solubilité.
 Donnée : M_{FeCl₃} = 162,2 g · mol⁻¹

On ajoute une masse m_{FeCl₃} = 920,0000000001 g de FeCl₃ à 1L d'eau pure. D'après la valeur de la solubilité, l'état final est une solution saturée par une quantité négligeable de solide. On peut donc écrire :

$$\xi \simeq \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} = 5,67 \text{ mol}$$

La solution est saturée, même par une quantité infime de solide, donc elle est à l'équilibre. On peut donc écrire :

$$Ks = Q_{r,eq} = \frac{a_{\text{Cl}^-}^3 \times a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{FeCl}_3}} = \frac{[\text{Cl}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}]}{C^{\text{o}4}} = \frac{27\xi_f^4}{V^4}$$

On trouve donc :

$$Ks = 27,9 \cdot 10^3$$

Exercice 6: Solubilité du chlorure de sodium



On sature 1 L d'eau avec du chlorure de sodium dont la solubilité est 358 g · L⁻¹ à 25°C. On indique que M_{Na} = 23,0 g · mol⁻¹ et M_{Cl⁻} = 35,5 g · mol⁻¹.

1) Définir ce qu'est une solution saturée.

Une solution saturée est une solution contenant encore du solide. Il y a donc équilibre thermodynamique.

2) Calculer la concentration molaire en sodium dans la solution saturée.

La solubilité est de 358 g · L⁻¹. Considérons 1L de solution saturée. On peut y dissoudre une masse m_{NaCl} = 358 g de NaCl. On a donc :

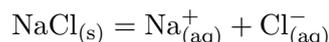
$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}} = \frac{358}{35,5 + 23,0} = 6,12 \text{ mol}$$

Il y a donc une concentration maximale :

$$[\text{Na}^+]_{\text{max}} = [\text{Cl}^-]_{\text{max}} = 6,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) En déduire le produit de solubilité du sel dans l'eau pure.

On considère une solution saturée en $\text{NaCl}_{(s)}$. Il y a équilibre :



On peut alors écrire la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{C^o2}$$

On a alors :

$$K_s = \frac{s^2}{C^o2} = 37,5$$

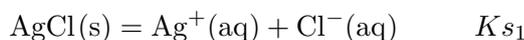
Exercice 7: Ks vs solubilité



Comparer les solubilités des composés suivants dans l'eau : AgCl ($pK_{s1} = 9,7$), Ag_2CrO_4 ($pK_{s2} = 11,8$), Ag_3PO_4 ($pK_{s3} = 19,9$).

On étudie tour à tour chaque solide.

Pour AgCl :



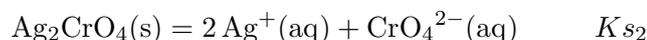
On suppose une solution saturée. On a alors :

$$K_{s1} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{C^o2} = \frac{s_1^2}{C^o2}$$

On a donc finalement :

$$s_1 = C^o \sqrt{K_{s1}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour Ag_2CrO_4 :



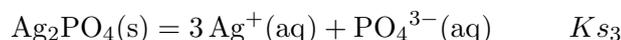
On suppose une solution saturée. On a alors :

$$K_{s2} = \frac{[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]}{C^o3} = \frac{4s_2^3}{C^o3}$$

On a donc finalement :

$$s_2 = C^o \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{4}} = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour Ag_3PO_4 :



On suppose une solution saturée. On a alors :

$$K_{s3} = \frac{[\text{Ag}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{C^o4} = \frac{27s_3^4}{C^o4}$$

On a donc finalement :

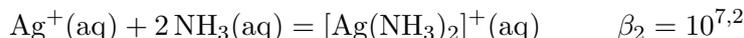
$$s_3 = C^o \sqrt[4]{\frac{K_{s3}}{27}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 8: Etude du chlorure d'argent



Le chlorure d'argent est un solide blanc dont le pKs vaut 9,7 à 25°C. L'argent peut par ailleurs se complexer avec l'ammoniac selon la réaction :



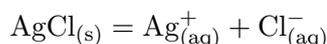
On indique que $M_{\text{Ag}} = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}^-} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) On met 150 mg de chlorure d'argent dans 100 mL d'eau pure. Calculer la concentration finale en ions argent et chlorure en solution.

Commençons par convertir la masse de $\text{AgCl}_{(s)}$ en quantité de matière :

$$n_{\text{AgCl}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}}} = 1,04 \text{ mmol}$$

Il y a dissolution du chlorure d'argent selon la réaction :



On suppose la dissolution non totale, c'est-à-dire l'existence du solide à l'état d'équilibre. Il y a donc équilibre et on écrit la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{C^o^2} = \frac{s^2}{C^o^2}$$

On en déduit :

$$s = C^o \times \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On fait le bilan de matière à l'état final pour vérifier l'hypothèse :

EF	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{AgCl}_{(s)}$
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	x
n (mmol)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,0

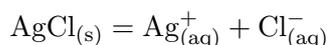
On note que la quantité dissoute est négligeable devant la quantité de solide introduite. On valide donc l'hypothèse d'existence du solide.

- 2) On met 150 mg de chlorure d'argent dans une solution de 100 mL contenant des ions Cl^- à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer la concentration finale en ions argent et chlorure en solution.

Commençons par convertir la masse de $\text{AgCl}_{(s)}$ en quantité de matière :

$$n_{\text{AgCl}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{m_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Ag}} + M_{\text{Cl}}} = 1,04 \text{ mmol}$$

Il y a dissolution du chlorure d'argent selon la réaction :



On suppose la dissolution non totale, c'est-à-dire l'existence du solide à l'état d'équilibre. Il y a donc équilibre et on écrit la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{C^o^2} = \frac{([\text{Cl}^-]_o + s) \times s}{C^o^2}$$

Au vu de l'avancement calculé en question 1 et de la valeur de la concentration initiale, on fait l'hypothèse de faible avancement, qui s'exprime dans ce cas :

$$s \ll [\text{Cl}^-]_o$$

On a donc :

$$K_s \simeq \frac{[\text{Cl}^-]_o \times s}{C^2}$$

On en déduit :

$$s = \frac{K_s C^2}{[\text{Cl}^-]_o} = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

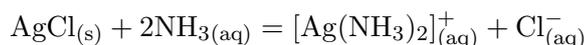
On vérifie bien l'hypothèse de faible avancement. On fait le bilan de matière à l'état final pour vérifier l'hypothèse :

EF	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$
C (mol · L ⁻¹)	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	x
n (mmol)	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	1,0

On note que la quantité dissoute est négligeable devant la quantité de solide introduite. On valide donc l'hypothèse d'existence du solide.

- 3) On ajoute 150 mg de chlorure d'argent dans de l'eau pure. Quelle quantité de matière d'ammoniac faut-il ajouter pour dissoudre entièrement le chlorure d'argent ?

On considère la réaction combinée de dissolution et de complexation :



Sa constante vaut :

$$K = K_s \times \beta_2 = 10^{-2,5}$$

On veut dissoudre entièrement le solide. On imagine donc le cas où il reste 1 grain de solide. Il y a donc équilibre, on peut écrire la loi d'action des masses :

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]^2}$$

On note ξ_f l'avancement volumique à l'état final. On a donc :

$$K = \frac{\xi_f^2}{(n_{o,\text{NH}_3} - 2\xi_f)^2}$$

On veut de plus, pour dissoudre entièrement le solide :

$$\xi_f = n_{o,\text{AgCl}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On obtient donc :

$$n_{o,\text{NH}_3} = \frac{\xi_f}{\sqrt{K}} + 2\xi_f = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Exercice 9: Solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$



La solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $S = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

Données : $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 1) Calculer le produit de solubilité et le pH à saturation.

On ajoute une masse $m_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,50000000001$ mg de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à 1 L d'eau pure. D'après la valeur de la solubilité, l'état final est une solution saturée par une quantité négligeable de solide. On peut donc écrire :

$$\xi \simeq \frac{m_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

La solution est saturée, même par une quantité infime de solide, donc elle est à l'équilibre. On peut donc écrire :

$$K_s = Q_{r,eq} = \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \times a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{C^{o3}} = \frac{4\xi_f^3}{V^3 C^{o3}}$$

On trouve donc :

$$K_s = 2,0 \times 10^{-14}$$

On peut alors calculer le pH à l'état final :

$$pH = pK_e + \log([\text{HO}^-]) = 9,5$$

- 2) Prévoir comment évolue la solubilité dans une solution de soude à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Commenter.

On considère une solution saturée par un grain de solide. On note :

$$s = \frac{\xi}{V}$$

La solution est à l'équilibre donc :

$$K_s = Q_{r,eq} = \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \times a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = \frac{[\text{OH}^-]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{C^{o3}} = \frac{(C_o + 2s)^2 \times s}{C^{o3}}$$

La résolution à la calculatrice donne :

$$s = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc une solubilité de $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La solubilité a diminué, c'est l'effet d'ion commun.

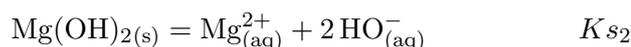
Exercice 10: Précipitation d'hydroxydes métalliques



On considère les hydroxydes de cobalt et de magnésium de formules $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le produit de solubilité du premier vaut, à 25°C , $K_{s1} = 10^{-14,8}$.

- 1) On sature de l'eau avec $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le pH final mesuré vaut 10,5. Calculer le pKs associé à $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Écrivons la réaction de dissolution :



La solution est saturée il y a donc équilibre lors de l'état final. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{s2} = \frac{[\text{HO}^-]^2 \times [\text{Mg}^{2+}]}{C^{o3}}$$

En utilisant l'avancement volumique maximal, on peut noter :

$$2x_f = [\text{HO}^-]_f = 10^{pH - pK_e}$$

On a de plus :

$$[\text{Mg}^{2+}]_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{2}$$

On a donc :

$$K_{s2} = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

- 2) On étudie une solution contenant des ions cobalt II et des ions magnésium II, tous deux à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On souhaite faire précipiter plus de 99% des ions cobalt et moins de 1% des ions magnésium.

- a) Placer les différents couples sur un diagramme d'existence commun en fonction du pH.

On calcule le pH de précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. On considère la réaction où il y a un seul grain de solide. Il y a donc équilibre on peut donc écrire la loi d'action des masses :

$$K_{s2} = \frac{[\text{HO}^-]^2 \times [\text{Mg}^{2+}]}{C_{o3}}$$

On applique $-\log$:

$$pK_{s2} = -2\log([\text{HO}^-]_f) + \log([\text{Mg}^{2+}]_f)$$

Un seul grain de solide a été formé. On a donc :

$$[\text{Mg}^{2+}]_f \simeq [\text{Mg}^{2+}]_o$$

On rappelle par ailleurs que :

$$pH_2 = pK_e + \log([\text{HO}^-]_f)$$

On a donc :

$$pK_{s2} = 2pK_e - 2pH_2 + \log([\text{Mg}^{2+}]_o)$$

On a finalement :

$$pH_2 = pK_e + \frac{\log([\text{Mg}^{2+}]_o - pK_{s2})}{2}$$

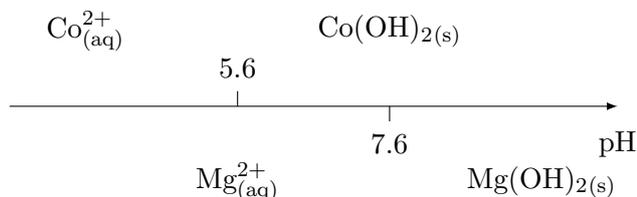
Le calcul donne :

$$pH_2 = 7,6$$

On calcule de même le pH de précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)}$. Rien ne change dans le raisonnement, on obtient également :

$$pH_1 = pK_e + \frac{\log([\text{Co}^{2+}]_o - pK_{s1})}{2} = 5,6$$

On peut donc tracer le diagramme d'existence commun :



- b) Calculer le pH minimal nécessaire à la précipitation de 99% des ions cobalt.

On considère l'état final où 99% des ions cobalt ont précipité. Il reste donc à la fin une concentration en cobalt :

$$[\text{Co}^{2+}]_f = 0,01 \times [\text{Co}^{2+}]_o = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or le système est à l'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{s1} = \frac{[\text{HO}^-]^2 \times [\text{Co}^{2+}]}{C^{\circ 3}}$$

On a donc :

$$[\text{HO}^-] = C^{\circ} \sqrt{\frac{K_{s1} \times C^{\circ}}{[\text{Co}^{2+}]}}$$

On a donc :

$$pH_{min} = pK_e + \log \left(C^{\circ} \sqrt{\frac{K_{s1} \times C^{\circ}}{[\text{Co}^{2+}]}} \right) = 8,6$$

c) Calculer le pH maximal correspondant à la précipitation de 1% des ions magnésium.

On considère l'état final où 1% des ions magnésium ont précipité. Il reste donc à la fin une concentration en magnésium :

$$[\text{Mg}^{2+}]_f = 0,99 \cdot [\text{Mg}^{2+}]_i = 0,99 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or le système est à l'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K_{s2} = \frac{[\text{HO}^-]^2 \times [\text{Mg}^{2+}]}{C^{\circ 3}}$$

On a donc :

$$[\text{HO}^-] = C^{\circ} \sqrt{\frac{K_{s2} \times C^{\circ}}{[\text{Mg}^{2+}]}}$$

On a donc :

$$pH_{min} = pK_e + \log \left(C^{\circ} \sqrt{\frac{K_{s2} \times C^{\circ}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \right) = 9,6$$

d) Conclure.

Pour réussir à atteindre les objectifs du cahier des charges, il faut se placer entre pH = 8,6 et pH = 9,6.

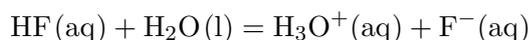
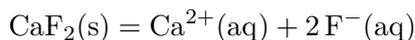
Exercice 11: Etude de la fluorine



On considère la fluorine CaF_2 .

1) Établir la relation reliant la solubilité s du fluorure de calcium, son produit de solubilité K_s , la constante K_a d'acidité de l'acide fluorhydrique HF et le paramètre $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^{\circ}}$ dans la solution.

Comme on étudie la solubilité, on considère une solution saturée. On peut donc considérer les deux équilibres suivants comme établis :



On a donc :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{C^{\circ 3}}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{F}^{-}]}{[\text{HF}]C^{\circ}} = \frac{h[\text{F}^{-}]}{[\text{HF}]}$$

On a de plus d'après la définition de la solubilité :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2} + \frac{[\text{HF}]}{2}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} s &= \frac{[\text{F}^-]}{2} + \frac{h[\text{F}^-]}{2Ka} \\ &= \frac{[\text{F}^-]}{2} \left(1 + \frac{h}{Ka}\right) \\ &= \sqrt{\frac{Ks}{4[\text{Ca}^{2+}]}} \left(1 + \frac{h}{Ka}\right) \\ &= \sqrt{\frac{Ks}{4s}} \left(1 + \frac{h}{Ka}\right) \end{aligned}$$

Et donc finalement on obtient :

$$s = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4} \left(1 + \frac{h}{Ka}\right)^2}$$

- 2) La solubilité du fluorure de calcium vaut respectivement $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 1,0$ et $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 6,0$. En déduire les valeurs de K_s et K_a .

Notons s_1 et s_2 les solubilités respectives pour pH_1 et pH_2 associés à h_1 et h_2 . On a donc :

$$\frac{s_1^3}{s_2^3} = \frac{\left(1 + \frac{h_1}{Ka}\right)^2}{\left(1 + \frac{h_2}{Ka}\right)^2}$$

On en déduit donc :

$$\left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1 + \frac{h_1}{Ka}}{1 + \frac{h_2}{Ka}} = \frac{Ka + h_1}{Ka + h_2}$$

Et on en déduit donc :

$$Ka \left(1 - \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) = h_2 \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{3}{2}} - h_1$$

Et donc :

$$\begin{aligned} Ka &= \frac{h_2 \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{3}{2}} - h_1}{\left(1 - \left(\frac{s_1}{s_2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)} \\ &= \frac{h_2 s_1^{\frac{3}{2}} - h_1 s_2^{\frac{3}{2}}}{s_2^{\frac{3}{2}} - s_1^{\frac{3}{2}}} \\ &= 5,68 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Il suffit donc de réinjecter dans une des deux équations de départ pour trouver :

$$Ks = 3,19$$

- 3) Tracer la courbe $\log s = f(\text{pH})$ pour les domaines $\text{pH} < 2,25$ et $\text{pH} > 4,25$. On simplifiera à 10% près.

On a montré que :

$$s^3 = \frac{Ks}{4} \left(1 + \frac{h}{Ka}\right)^2 = \frac{Ks}{4} \left(1 + \frac{10^{-pH}}{Ka}\right)^2$$

On a donc :

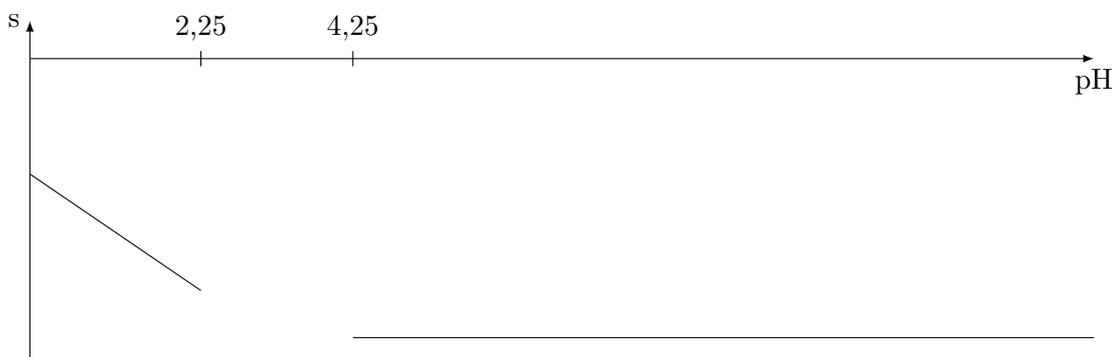
$$3\log(s) = \log(Ks) - \log(4) + 2\log\left(1 + 10^{pKa-pH}\right)$$

Simplifier à 10% près, cela signifie que l'on peut négliger 1 devant 10. On peut donc simplifier pour $pH < pKa - 1 = 2,25$:

$$\log(s) \simeq \frac{1}{3} (\log(Ks) - \log(4) + 2(pKa - pH)) = \frac{1}{3} \log\left(\frac{Ks}{4Ka^2}\right) - \frac{2}{3}pH$$

Et pour $pH > pKa + 1$:

$$\log(s) \simeq \frac{1}{3} (\log(Ks) - \log(4)) = \frac{1}{3} \log\left(\frac{Ks}{4}\right)$$



Exercice 12: Précipitation compétitive



On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, $AgCl$ et AgI . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données : $Ks(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $Ks(AgI) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

- 1) Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.

Appliquons le critère d'apparition pour chaque précipité :

$$Q_r \geq Ks$$

On a donc :

$$[Ag^+] \times C_o \geq Ks$$

Soit :

$$[Ag^+] \geq \frac{Ks}{C_o}$$

On a pour $AgCl$:

$$[Ag^+] \geq 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a pour AgI :

$$[Ag^+] \geq 7,9 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc AgI qui apparait en premier.

- 2) Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

AgCl apparait pour :

$$[\text{Ag}^+] = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

A cette concentration en argent, on peut déterminer la concentration en iodure :

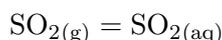
$$[\text{I}^-] = \frac{Ks(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]} = 4,9 \times 10^{-10} \leq 0,01C_o$$

Les précipitations sont donc successives.

Exercice 13: Solubilité du dioxyde de soufre



On étudie la dissolution du dioxyde de soufre gazeux dans l'eau :

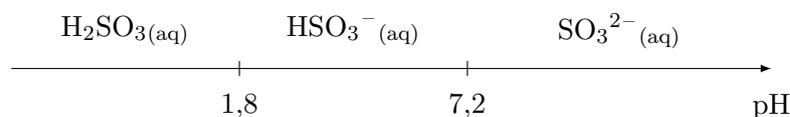


On ne fera pas de distinction entre l'espèce $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ et $\text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})}$. Ce dernier est un diacide dont les pKa sont 1,8 et 7,2. On suppose la pression totale fixée à 1 bar et la température à 298K. On indique que la concentration en $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ est liée à la pression partielle en $\text{SO}_{2(\text{g})}$ par la relation dite *loi de Henry* :

$$[\text{SO}_{2(\text{aq})}] = k \times P_{\text{SO}_{2(\text{g})}} \text{ avec } k = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$$

- 1) Représenter le diagramme de prédominance des espèces soufrées en solution en fonction du pH.

Les pKa sont donnés donc on peut tracer le diagramme directement :



- 2) Exprimer la solubilité du dioxyde de soufre en fonction des concentrations en espèce soufrée dans l'eau.

On a trois espèces possibles donc on peut écrire :

$$s = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

- 3) Exprimer la solubilité du dioxyde de soufre en fonction de la pression partielle en $\text{SO}_{2(\text{g})}$, de la concentration en H_3O^+ et des constantes de l'exercice.

On peut exprimer les constantes d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3] \times C^o} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{kP_{\text{SO}_2} \times C^o}$$

Et :

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-] \times C^o}$$

On peut donc exprimer les deux concentrations à éliminer :

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{kP_{\text{SO}_2} \times C^o \times K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Et :

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [\text{HSO}_3^-] \times C^o}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{kP_{\text{SO}_2} \times C^{o2} \times K_{a1} \times K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

On a donc finalement :

$$s = kP_{\text{SO}_2} + \frac{kP_{\text{SO}_2} \times C^o \times K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{kP_{\text{SO}_2} \times C^{o2} \times K_{a1} \times K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

- 4) Conclure sur l'influence du pH sur la solubilité du soufre.

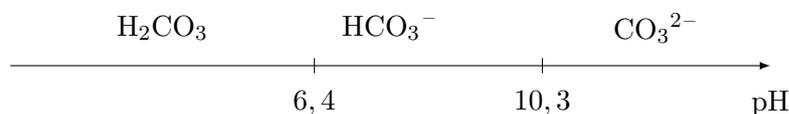
Lorsque le pH augmente, la concentration en ion H_3O^+ diminue donc la solubilité augmente. Cela est dû au fait que de plus en plus d'espèces soufrées sont accessibles à haut pH.

Exercice 14: Influence du pH sur la dissolution du carbonate de calcium ■■■□

On étudie le carbonate de calcium CaCO_3 dont on sait que $K_s = 5,0 \cdot 10^{-9}$. On indique de plus que les $\text{p}K_a$ successifs associés aux couples $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sont 6,4 et 10,3.

- 1) Dresser le diagramme de prédominance associé aux couples acido-basiques considérés.

CO_3^{2-} peut former les espèces HCO_3^- et H_2CO_3 . On peut dresser le diagramme de prédominance :



- 2) Exprimer la solubilité en fonction des concentrations des espèces en solution. Deux relations sont attendues.

D'après le cours on a :

$$s = [\text{Ca}^{2+}]$$

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

- 3) Déterminer chacune des concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction des constantes de réaction nécessaire ainsi que des concentrations en H_3O^+ et Ca^{2+} .

On a donc :

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

Pour un système à l'équilibre, c'est-à-dire une solution saturée, on a :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{C^{o2}}$$

Donc :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s C^{o2}}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Par ailleurs, peut écrire les équilibres acido-basiques et en déduire les relations suivantes :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] C^o}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] C^o}$$

On en déduit :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2} C^o}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1} C^o} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2} C^o}$$

- 4) En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH.

D'après les relations de la question précédente :

$$\begin{aligned} s &= [\text{CO}_3^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{CO}_3^{2-}]} \right) \\ &= \frac{K_s C^{o2}}{[C^{2+}]} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2} C^{o2}} \right) \\ &= \frac{K_s C^{o2}}{s} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2} C^{o2}} \right) \end{aligned}$$

On a donc :

$$s = \sqrt{K_s C^{o2} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2} C^o} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2} C^{o2}} \right)}$$

- 5) Faire l'application numérique pour pH = 8,0 et pH = 10,0.

On peut faire l'application numérique pour pH = 8,0 :

$$s = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

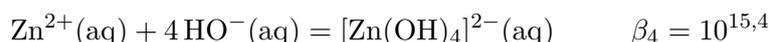
Et pour pH = 10,0 :

$$s' = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 15: Solubilité de l'hydroxyde de zinc



On considère l'hydroxyde de zinc solide $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le pKs associé vaut 16,4 et les ions zinc peuvent se complexer selon :



- 1) Tracer le diagramme d'existence de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pour une concentration initiale en ion zinc II de $C_o = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminons le pH d'apparition du précipité. L'équilibre est établi à la frontière notée F_1 et donc on a :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{F_1} [\text{HO}^-]_{F_1}^2}{C^{o3}}$$

Comme il n'y a qu'un grain de solide, on peut négliger sa quantité de matière et on a :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{F_1} = [\text{Zn}^{2+}]_o$$

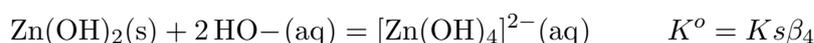
Donc :

$$[\text{HO}^-]_{F_1} = \sqrt{\frac{K_s C^{o3}}{[\text{Zn}^{2+}]_o}}$$

Et finalement :

$$pH_{F_1} = pK_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_s C^o}{[\text{Zn}^{2+}]_o} \right) = 6,8$$

On doit également déterminer le pH de redissolution du précipité. La redissolution a lieu selon l'équilibre :



On a donc :

$$K_s \beta_4 = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]_{F_2} C^o}{[\text{HO}^-]_{F_2}^2}$$

De plus, il ne reste qu'un grain de solide donc on a :

$$[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]_{F_2} = C_o$$

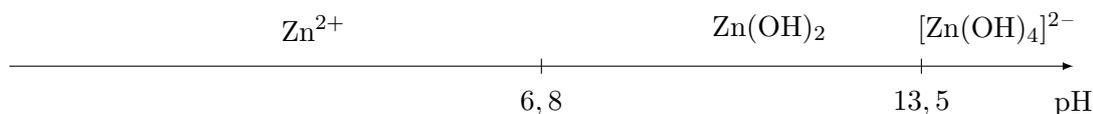
On a donc :

$$[\text{HO}^-]_{F_2} = \sqrt{\frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]_{F_2} C^o}{K_s \beta_4}}$$

Et donc :

$$pH_{F_2} = pK_e + \frac{1}{2} \log \left(\frac{C_o}{K_s \beta_4 C^o} \right) = 13,5$$

On peut donc tracer le diagramme d'existence :



2) Déterminer l'expression de la solubilité s en fonction de $\omega = \frac{[\text{HO}^-]}{C^o}$.

On a par définition :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

On considère une solution saturée. On a donc les relations :

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C^{o3}}$$

$$\beta_4 = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] C^{o4}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4}$$

Et donc :

$$\begin{aligned} s &= [\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) \\ &= \frac{K_s C^{o3}}{[\text{HO}^-]^2} \left(1 + \frac{\beta_4 [\text{HO}^-]^4}{C^{o4}} \right) \\ &= \frac{K_s C^o}{\omega^2} (1 + \beta_4 \omega^4) \end{aligned}$$

3) Déterminer le pH associé au minimum de solubilité.

On dérive la solubilité :

$$s' = K_s C^o \left(\frac{-2}{\omega^3} + 2\beta_4 \omega \right)$$

On résout :

$$s' = 0$$

Donc :

$$\frac{-2}{\omega^3} + 2\beta_4 \omega = 0$$

Et donc :

$$\omega_{min} = \sqrt[4]{\beta_4}$$

On peut alors calculer le pH :

$$pH_{min} = pK_e + \log(\omega) = 10,15$$

4) Justifier que le minimum de solubilité soit caractérisé par :

$$[Zn^{2+}]_{min} = [[Zn(OH)_4]^{2-}]_{min}$$

On a toujours :

$$\beta_4 = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]C^{o4}}{[Zn^{2+}][HO^-]^4}$$

En particulier :

$$\beta_4 = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]_{min}C^{o4}}{[Zn^{2+}]_{min}[HO^-]_{min}^4}$$

Et donc en remplaçant avec le résultat de la question précédente :

$$\beta_4 = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]_{min}\beta_4}{[Zn^{2+}]_{min}}$$

On obtient donc bien le résultat voulu.

Exercice 16: Dissolution du chlorure de calcium



On considère 25 mL d'une solution de chlorure de calcium $CaCl_2$ ($M = 110,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute 25 mL d'une solution d'oxalate de sodium $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On précise que les ions oxalates sont une dibase de formule $C_2O_4^{2-}$ dont les couples associés ont pour pK_a 1,25 et 4,3. La solubilité du chlorure de calcium dans l'eau pure est de $74,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C et le pK_s de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 vaut 8,7.

1) Déterminer la fraction du calcium précipité, quelque soit sa forme.

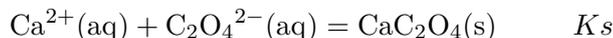
Convertissons la solubilité du chlorure de calcium :

$$s = 0,67 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Au vu de la concentration initiale en chlorure et en calcium, le précipité $CaCl_2$ ne se forme pas. Déterminons les concentrations initiales, après la dilution par le mélange :

$$[C_2O_4^{2-}]_o = [Ca^{2+}]_o = C_o = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Au vu des pK_a , on peut négliger la formation de $HC_2O_4^-$. On a donc l'équilibre de solubilité seul au début :



En supposant cet équilibre établi, on peut appliquer la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]}{C^{o2}} = \frac{(C_o - x_f)^2}{C^{o2}}$$

On a donc la quantité restante d'ions :

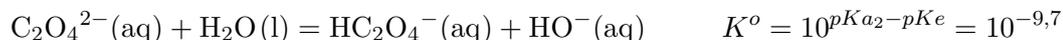
$$[Ca^{2+}]_f = [C_2O_4^{2-}]_f = s = 4,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La fraction sous forme de précipité vaut alors :

$$f = \frac{C_o - s}{C_o} = 99,55\%$$

2) Déterminer le pH du mélange.

Il reste en solution la concentration s en $C_2O_4^{2-}$. On considère alors la réaction :



On résout alors :

$$K^o = \frac{x_f^2}{(s - x_f)C^o}$$

Avec l'approximation du faible avancement, on trouve :

$$x_f \simeq \sqrt{K^o s C^o} = 9,4 \cdot 10^{-8}$$

On peut donc calculer le pH :

$$pH = pKa_2 + \log\left(\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^{-}]}\right) = 6,97$$

Remarque : Pour $6,5 < \text{pH} < 7,5$, on ne peut pas négliger l'autoprotolyse de l'eau. Cela signifie que les HO^{-} sont formés par la réaction acido-basique étudiée mais également par l'autoprotolyse de l'eau de telle sorte que :

$$[HO^{-}] = \underbrace{[H_3O^{+}]}_{\text{Formé par l'autoprotolyse}} + \underbrace{\frac{[H_3O^{+}]s}{Ka_2}}_{\text{Formé par } C_2O_4^{2-}}$$

En notant $h = \frac{[H_3O^{+}]}{C^o}$, on a :

$$[HO^{-}] = \frac{Ke}{h}$$

Et donc :

$$\frac{Ke}{h} = h + \frac{hs}{Ka_2}$$

Finalement :

$$h = \sqrt{\frac{KeKa_2}{Ka_2 + s}}$$

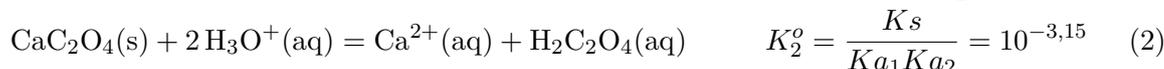
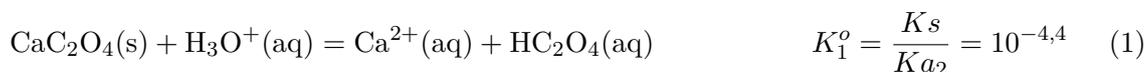
Et donc :

$$pH = -\log(h) = \frac{1}{2} \log\left(\frac{Ka_2 + s}{KeKa_2}\right) = 7,13$$

Cela ne casse pas non plus trois pattes à un canard...

3) Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique concentré qu'il faut ajouter pour redissoudre le précipité. On négligera les effets de dilution.

Les ions H_3O^{+} peuvent réagir selon les réactions :



La réaction 3 ne peut se dérouler que quand la réaction 1 s'est faite mais s'effectue de manière préférentielle. Autrement dit, la réaction (1) ne peut s'effectuer tant qu'il y a des ions HC_2O_4^- dans le milieu. Autrement dit, tout se passe comme si seule la réaction 2 se produit. On a alors avec la loi d'action des masses :

$$K_2^o = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})][\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Notons n_o la quantité initiale de solide et n_1 la quantité initiale d'acide. On veut à l'état final :

Espèce	CaC_2O_4	H_3O^+	Ca^{2+}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
n	$\simeq 0$	$n_1 - 2n_o$	n_o	n_o

On peut donc déduire de la loi d'action des masses :

$$K_2^o = \frac{n_o^2}{(n_1 - 2n_o)^2}$$

Et donc :

$$\sqrt{K_2^o}(n_1 - 2n_o) = n_o$$

Finalement :

$$n_1 = \frac{n_o + 2\sqrt{K_2^o}n_o}{\sqrt{K_2^o}} = 0,396 \text{ mol}$$

Exercice 17: Titrage du fer



Dans 1,00 L d'eau, on introduit une quantité $n = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de chlorure de fer (III) et 0,10 mol de thiocyanate de potassium. Les ions Fe^{3+} peuvent se complexer avec les ions thiocyanate selon la réaction :



La coloration rouge de l'ion complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ est visible si la concentration de cet ion est supérieure à $C_{lim} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne les pKs respectifs de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de AgSCN : $pK_{s1} = 38,0$ et $pK_{s2} = 12,0$.

1) Justifier que la solution soit colorée initialement.

Déterminons la composition de la solution. Initialement, on peut calculer les concentrations :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3C_o = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{SCN}^-] = [\text{K}^+] = C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors envisager deux équilibres : la complexation ou la précipitation. Appliquons le critère d'apparition du précipité :

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 10^{-3} \times 10^{-7 \times 3} = 10^{-24} > K_s$$

Le solide apparait donc. On peut donc déterminer l'état d'équilibre :

$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_f [\text{HO}^-]_f^3}{C_o^4} = \frac{(C_o - x_f)(10^{pH-pK_e} - 3x_f)^3}{=} (C_o - x_f)(10^{pH-pK_e} - 3x_f)^3$$

On résout et on trouve :

$$x_f = 3,332 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

On a donc :

$$[\text{Fe}^{3+}]_f \simeq C_o$$

On peut alors étudier l'équilibre de complexation et écrire la loi d'action des masses :

$$\beta = \frac{[[\text{FeSCN}]^{2+}]C^o}{[[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{x_f C^o}{(C_o - x_f)(C_1 - x_f)}$$

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'état final est donc constitué de :

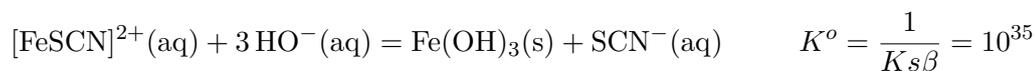
Espèce	Fe^{3+}	SCN^-	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	HO^-
C (mol · L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,10	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{11}$

Soit dit au passage, on peut calculer le pH final :

$$pH = pK_e + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{C^o} \right) = 3,6$$

- 2) À la solution précédente, on ajoute progressivement de la soude concentrée. Déterminer le pH à partir duquel la coloration rouge disparaît.

D'après les constantes de réaction, la première réaction à se produire est la précipitation des ions Fe^{3+} libres. Cette réaction est quantitative. Il se déroule ensuite la réaction de précipitation à partir du fer complexé :



Pour faire disparaître la couleur il faut :

$$[[\text{FeSCN}]^{2+}]_f = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et donc d'après le tableau d'avancement :

$$[\text{SCN}^-] \simeq 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[\text{SCN}^-]_f C^{o3}}{[[\text{FeSCN}]^{2+}]_f [\text{HO}^-]_f^3}$$

On a donc :

$$[\text{HO}^-]_f = \sqrt[3]{\frac{[\text{SCN}^-]_f C^{o3}}{[[\text{FeSCN}]^{2+}]_f K^o}} = 6,79 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et donc :

$$pH = 3,83$$

- 3) On titre 10 mL d'une solution à $C = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Ag^+ en présence d'ions Fe^{3+} à $C' = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution à $C_T = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de thiocyanate de potassium.

a) Justifier que les ions Fer III ne perturbent pas le titrage.

La réaction de titrage est :



La complexation du fer, qui pourrait perturber le titrage a une constante $\beta = 10^3$. Au vu du rapport des constantes, la présence du fer ne modifie pas le titrage.

b) Déterminer si la solution est colorée à l'équivalence.

Déterminons l'avancement de la réaction de titrage à l'équivalence, sans approximation. On a alors :

$$K_{s2} = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{SCN}^-]_{eq}}{C^o2} = \frac{(C - x_f)^2}{C^o2}$$

On obtient donc :

$$x_f = C - C^o\sqrt{K_{s2}}$$

Et donc, avant l'éventuelle complexation par le fer :

$$[\text{SCN}^-]_{eq} = [\text{Ag}^+]_{eq} = C^o\sqrt{K_{s2}}$$

On peut alors considérer l'équilibre de complexation. On a :

$$\beta = \frac{[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_{eq}C^o}{[\text{SCN}^-]_f[\text{Fe}^{3+}]_f} = \frac{x_{f,2}}{([\text{SCN}^-]_{eq} - x_{f,2})(C' - x_{f,2})}$$

On résout à la calculatrice et on obtient :

$$x_{f,2} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit donc :

$$[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_{eq} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < C_{lim}$$

La solution est incolore.

c) Déterminer le volume supplémentaire à introduire pour que la solution devienne colorée. En déduire l'erreur relative commise sur le titrage. Commenter.

On considère comme état initial l'état d'après la précipitation mais avant la complexation par le fer et avec l'ajout du volume V_+ nécessaire à l'apparition de la couleur. On a donc :

Espèce	Fe^{3+}	SCN^-	$[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]$
Concentration	C'	$C^o\sqrt{K_{s2}} + \frac{V_+C_T}{V}$	0

On veut à l'état final :

$$[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]_+ = C_{lim}$$

On a donc comme état final :

Espèce	Fe^{3+}	SCN^-	$[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}]$
Concentration	C'	$C^o\sqrt{K_{s2}} + \frac{V_+C_T}{V} - C_{lim}$	C_{lim}

$$\beta = \frac{C_{lim}}{C'(C^o\sqrt{K_{s2}} + \frac{C_TV_+}{V_{tot}} - C_{lim})}$$

Et donc :

$$C^o\sqrt{K_{s2}} + \frac{C_TV_+}{V_{tot}} - C_{lim} = \frac{C_{lim}}{\beta C'}$$

Or :

$$s = [\text{Pb}^{2+}]$$

Donc :

$$[\text{CrO}_3^-] = \frac{Ks}{s}$$

Et :

$$[\text{HCrO}_3] = \frac{Ks \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \times s \times C^o}$$

Finalement on a avec l'expression de la solubilité :

$$s = \frac{Ks \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \times s \times C^o} + \frac{Ks}{s}$$

On en déduit :

$$s = \sqrt{\frac{Ks \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \times C^o} + Ks}$$

A pH = 7, on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc faire l'application numérique et trouver :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = 3.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

$$C_{m,\text{Pb}^{2+}} = [\text{Pb}^{2+}] \times M_{\text{Pb}^{2+}} = 73 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

La législation n'est pas respectée. Il faut traiter ces eaux de rinçages.

- 3) Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose pour faire une couleur chair. Montrer que l'on obtient en effet du sulfure de plomb, un pigment noir, via une réaction dont on précisera l'équation et la constante.

On peut envisager la réaction suivante :



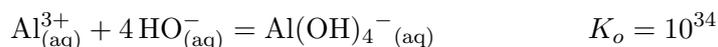
La constante de cette réaction vaut :

$$K = \frac{Ks(\text{PbCrO}_4) \times Ks(\text{MnS})}{Ks(\text{PbS})} = 10^{5,2}$$

La réaction est donc favorisée et les couleurs voulues vont être dégradées car PbS est noir.

Exercice 19: Etude des hydroxydes d'aluminium ■■■■■

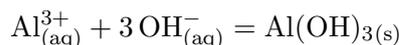
On étudie les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_n$ avec $n=0, 3$ ou 4 . L'objectif de cette partie est de trouver leur solubilité en fonction du pH. On étudiera en particulier le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ et le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, qui est une espèce dissoute. Le pKs associé au précipité vaut 32.0. Le complexe est formé selon la réaction :



On considère des ions aluminium Al^{3+} en solution à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute de la soude concentrée et on néglige les effets de dilution. On notera h la concentration en H_3O^+ .

- 1) En considérant un système judicieux que vous préciserez, calculer le pH, noté pH_1 , de précipitation de l'aluminium sous forme $\text{Al}(\text{OH})_3$.

On considère la situation où il y a apparition du premier grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il y a donc équilibre :



On peut donc écrire :

$$\frac{1}{K_s} = \frac{C^{o2}}{[\text{Al}^{3+}]_f \times [\text{OH}^-]_f^3}$$

Or il n'y a qu'un seul grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$. On a donc :

$$\frac{1}{K_s} = \frac{C^{o2}}{[\text{Al}^{3+}]_o \times [\text{OH}^-]_o^3}$$

Donc :

$$-pK_s = \log([\text{Al}^{3+}]_o) + 3\log([\text{OH}^-]_o)$$

Or :

$$\log([\text{OH}^-]) = pH - pK_e$$

On a donc :

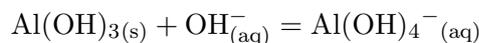
$$-pK_s = \log([\text{Al}^{3+}]_o) + 3(pH_1 - pK_e)$$

Finalement :

$$pH_1 = \frac{-pK_s - \log([\text{Al}^{3+}]_o)}{3} + pK_e = 4.0$$

- 2) En considérant un système judicieux que vous préciserez, calculer le pH, noté pH_2 , de redissolution de l'aluminium sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

On considère la situation où il y a disparition du dernier grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il y a donc équilibre :



On peut donc écrire :

$$K_s \times \beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_f}{[\text{OH}^-]_f}$$

Or il n'y a qu'un seul grain de $\text{Al}(\text{OH})_3$. On a donc :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_f = [\text{Al}^{3+}]_o$$

D'où :

$$K_s \times \beta_4 = \frac{[\text{Al}^{3+}]_o}{[\text{OH}^-]_o}$$

Donc :

$$pK_s - \log(\beta_4) = -\log([\text{Al}^{3+}]_o) + \log([\text{OH}^-]_o)$$

Or :

$$\log([\text{OH}^-]) = pH - pK_e$$

On a donc :

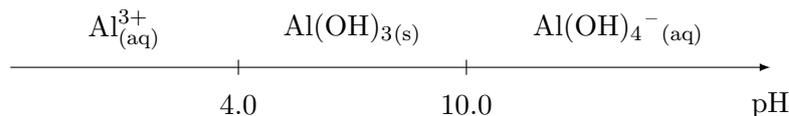
$$pK_s - \log(\beta_4) = -\log([\text{Al}^{3+}]_o) + pH_2 - pK_e$$

Finalement :

$$pH_2 = \frac{-pK_s - \log([\text{Al}^{3+}]_o)}{3} + pK_e = 10.0$$

- 3) Tracer alors le diagramme d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction du pH.

On a déterminé les pH des frontières. Il ne reste alors plus qu'à tracer le diagramme :



4) Déterminer la gamme de pH sur laquelle Al^{3+} prédomine, c'est-à-dire la gamme de pH telle que :

$$[\text{Al}^{3+}] > [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

On veut :

$$[\text{Al}^{3+}] > [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

On note $h = 10^{-pH} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ Or on a d'une part :

$$Ks = [\text{Al}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3$$

Donc :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{Ks}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{Ks \times h^3}{Ke^3}$$

Et d'autre part :

$$Ks \times \beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]}$$

D'où :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = Ks \times \beta_4 \times [\text{OH}^-] = \frac{Ks \times \beta_4 \times Ke}{h}$$

On peut donc réécrire la condition de prédominance :

$$\frac{Ks \times \beta_4 \times Ke}{h} < \frac{Ks \times h^3}{Ke^3}$$

On a alors :

$$\beta_4 \times Ke^4 < h^4$$

On en déduit :

$$pH < pKe - \frac{\beta_4}{4} = 5.5$$

5) On cherche maintenant à exprimer la solubilité en fonction du pH. Pour cela on va procéder étape par étape.

a) Exprimer la solubilité s en fonction des concentrations en espèces dissoutes puis en fonction des constantes de réactions et de h .

On peut écrire :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{Ks \times h^3}{Ke^3} + \frac{Ks \times \beta_4 \times Ke}{h}$$

b) Comment peut-on simplifier cette expression pour $pH < pH_1$? Montrer alors que $\log(s)$ est une constante que l'on déterminera.

Pour $pH < 4.0$, la seule espèce contenant de l'aluminium est Al^{3+} . On a donc :

$$s = [\text{Al}^{3+}]_o$$

On a donc :

$$\log(s) = -2$$

- c) Comment peut-on simplifier cette expression pour $\text{pH} > \text{pH}_2$? Montrer alors que $\log(s)$ est une constante que l'on déterminera.

Pour $\text{pH} > 10.0$, la seule espèce contenant de l'aluminium est Al(OH)_4^- . On a donc :

$$s = [\text{Al(OH)}_4^-]_o$$

On a donc :

$$\log(s) = -2$$

- d) Exprimer la solubilité dans le domaine de prédominance de Al^{3+} par une approximation. Montrer alors que $\log(s)$ est une fonction affine du pH.

Dans le domaine de prédominance de Al^{3+} , c'est-à-dire pour $\text{pH} \in [4,0; 5,5]$, on peut écrire :

$$s \simeq [\text{Al}^{3+}] = \frac{Ks \times h^3}{Ke^3}$$

On peut donc calculer $\log(s)$:

$$\log(s) = -pKs - 3pH + 3pKe = 10 - 3pH$$

- e) Exprimer la solubilité dans le domaine de prédominance de Al(OH)_4^- par une approximation. Montrer alors que $\log(s)$ est une fonction affine du pH. domaine de validité.

Dans le domaine de prédominance de Al(OH)_4^- , c'est-à-dire pour $\text{pH} \in [5,5; 10,0]$, on peut écrire :

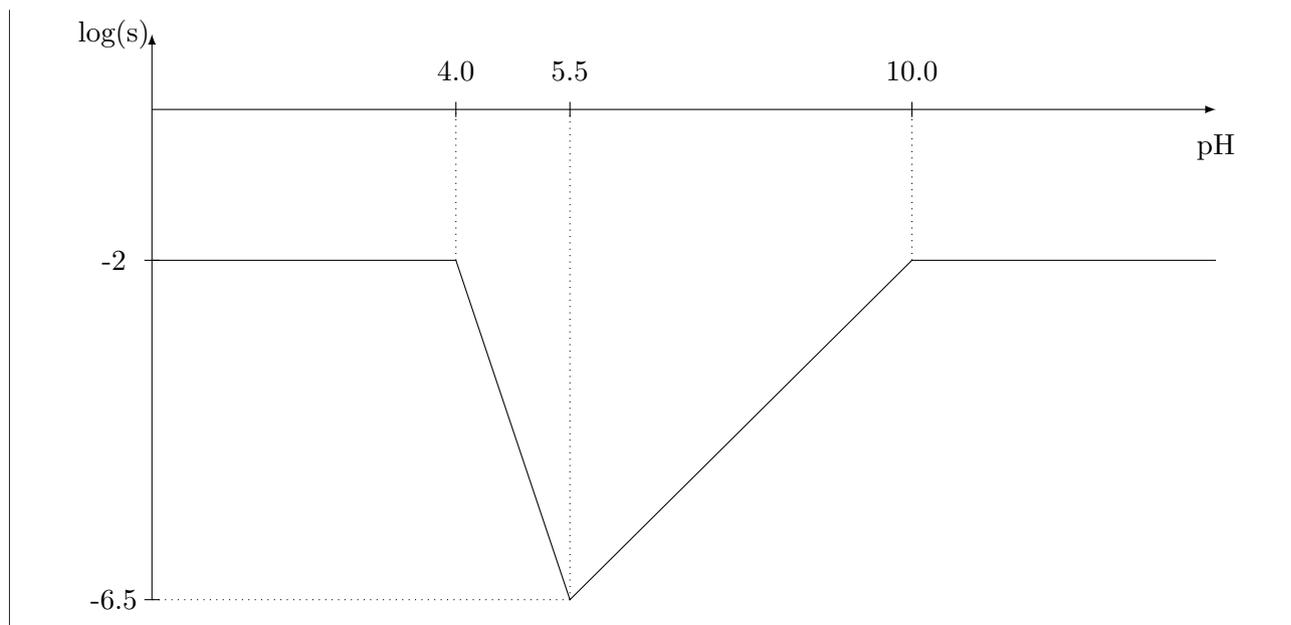
$$s \simeq [\text{Al(OH)}_4^-] = \frac{Ks \times \beta_4 \times Ke}{h}$$

On peut donc calculer $\log(s)$:

$$\log(s) = -pKs + \log(\beta_4) + pH - pKe = pH - 12$$

- 6) Finalement, tracer la courbe $\log(s)=f(\text{pH})$ à l'aide des expressions approchées précédemment obtenues.

On peut donc tracer :



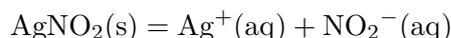
Exercice 20: Solubilité du nitrite d'argent



Le produit de solubilité du nitrite d'argent AgNO_2 est de $7,2 \cdot 10^{-4}$.

- 1) Exprimer la solubilité de ce sel en négligeant le caractère basique des ions NO_2^- . Faire l'application numérique.

On considère une solution saturée en nitrite d'argent. Alors l'équilibre de dissolution est établi :



On peut donc écrire :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]}{C^o2} = \frac{s^2}{C^o2}$$

On a donc :

$$s = C^o \sqrt{K_s} = 2,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2) On veut maintenant tenir compte du caractère basique des ions nitrites, sachant que HNO_2 est un acide faible de $\text{p}K_a = 3,3$.

- a) Exprimer $s' = \frac{s}{C^o}$ en fonction du pH.

On peut écrire par définition de la solubilité :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$$

On a de plus :

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]C^o} = \frac{[\text{NO}_2^-]h}{[\text{HNO}_2]}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} s &= [\text{NO}_2^-] \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) \\ &= \frac{K_s C^o2}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) \\ &= \frac{K_s C^o2}{s} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) \end{aligned}$$

Finalement, on a :

$$s' = \sqrt{Ks \left(1 + \frac{h}{Ka}\right)}$$

b) On pose $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}$. Montrer que h vérifie l'équation du 2nd degré suivante :

$$s'h^2 - Keh - KaKe = 0$$

On a par définition :

$$Ke = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{C^{o2}}$$

$$Ka = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{C^o[\text{HNO}_2]}$$

De plus, HNO_2 et HO^- sont produits par la même réaction. On a donc :

$$[\text{HNO}_2] = [\text{HO}^-]$$

Ainsi, on a :

$$KaKe = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{HO}^-][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]C^{o3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{NO}_2^-]}{C^{o3}}$$

On sait ensuite que :

$$s = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HO}^-] = [\text{NO}_2^-] + \frac{KeC^o}{h}$$

On a donc :

$$[\text{NO}_2^-] = s - \frac{C^oKe}{h}$$

Et donc :

$$KaKe = h^2 \left(s' - \frac{Ke}{h} \right)$$

On en déduit donc l'équation demandée :

$$s'h^2 - Keh - KaKe = 0$$

c) En déduire le système d'équation à résoudre pour déterminer sans approximation le pH et la solubilité. Commenter.

On a montré :

$$\begin{cases} s'h^2 - Keh - KaKe = 0 \\ s' = \sqrt{Ks \left(1 + \frac{h}{Ka}\right)} \end{cases}$$

Ces deux équations sont couplées et ne semblent pas être aisément simplifiables. En vrai, les approximations c'est bien !

d) Résoudre le système précédent avec les approximations nécessaires pour une dissolution dans l'eau, tout en prenant quand même en compte une variation de pH.

On pourrait dire qu'on ignore complètement les propriétés acido-basiques de NO_2^- mais ça serait un peu violent. On va plutôt dire que :

$$h \lll Ka$$

On a alors avec la 1ere équation :

$$s'h^2 - Keh - KaKe \simeq s'h^2 - KaKe = 0$$

On en déduit :

$$h = \sqrt{\frac{KaKe}{s'}}$$

Et donc :

$$pH = \frac{1}{2} (pKa + pKe + \log(s')) = 7,9$$

Et avec la 2e équation, sans même besoin d'approximer :

$$s' = \sqrt{Ks \left(1 + \frac{h}{Ka}\right)} = 2,68 \cdot 10^{-2}$$

Très étonnamment (!) on ne voit pas de différence sur la solubilité pour $pH > pKa + 1...$

3) Déterminer la solubilité de $AgNO_2$ dans une solution de nitrate d'argent à $c = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Au vu des questions précédentes, on néglige les propriétés acido-basiques. C'est donc un simple effet d'ion commun. On a alors :

$$Ks = \frac{[Ag^+]_f [NO_2^-]_f}{C_o^2} = \frac{(C_o + s)s}{C_o^2}$$

On résout avec la calculatrice et on obtient :

$$s = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$