

## 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  $Ks = 2,0 \cdot 10^{-10}$ .

**Exercice 2: Solubilité de PbSO<sub>4</sub>**

■□□□

Déterminer la solubilité du sulfate de plomb PbSO<sub>4</sub> dans l'eau sachant que  $Ks = 10^{-7,8}$  à 25°C.

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

**Exercice 4: Dissolution de PbI<sub>2</sub>**

■ ■ □ □

Étudions la dissolution d'un solide dans de l'eau pure. On considère PbI<sub>2</sub> dont le produit de solubilité vaut  $1,4 \cdot 10^{-9}$ . On indique de plus que la masse molaire de PbI<sub>2</sub> vaut  $461,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1) Ecrire l'équation de la dissolution.
- 2) On ajoute 0,50 g de solide dans 1,00 L d'eau pure. Déterminer l'état final.
- 3) On ajoute 0,10 g de solide dans 1,00 L d'eau pure. Déterminer l'état final.
- 4) Déterminer la solubilité de PbI<sub>2</sub> dans l'eau pure.
- 5) Tracer sur un graphique la concentration de plomb dans l'eau en fonction de la masse ajoutée de PbI<sub>2</sub>. Légènder au maximum le graphique.

**Exercice 5: Produit de solubilité de FeCl<sub>3</sub>**

■ ■ □ □

La solubilité du chlorure de fer III dans l'eau est de  $920 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . En déduire son produit de solubilité. Donnée :  $M_{\text{FeCl}_3} = 162,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Exercice 6: Solubilité du chlorure de sodium**

■ ■ □ □

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

- 1) Définir ce qu'est une solution saturée.
- 2) Calculer la concentration molaire en sodium dans la solution saturée.
- 3) En déduire le produit de solubilité du sel dans l'eau pure.

**Exercice 7: Ks vs solubilité**

■ ■ □ □

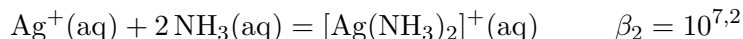
Comparer les solubilités des composés suivants dans l'eau : AgCl ( $pK_{s1} = 9,7$ ), Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ( $pK_{s2} = 11,8$ ), Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $pK_{s3} = 19,9$ ).

## Pour réfléchir un peu plus

### Exercice 8: Etude du chlorure d'argent



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

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

### 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  $pK_s$  associé à  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- 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.
  - b) Calculer le pH minimal nécessaire à la précipitation de 99% des ions cobalt.
  - c) Calculer le pH maximal correspondant à la précipitation de 1% des ions magnésium.
  - d) Conclure.

### Exercice 11: Etude de la fluorine



On considère la fluorine  $\text{CaF}_2$ .

- 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  $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}$  dans la solution.
- 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  $K_a$ .
- 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.

**Exercice 12: Précipitation compétitive** ■■■□

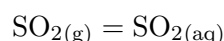
On dispose d'une solution contenant les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$  à la même concentration  $C_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître,  $\text{AgCl}$  et  $\text{AgI}$ . 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 :  $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$  et  $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

- 1) Déterminer la concentration minimale en  $\text{Ag}^+$  à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.
- 2) Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

**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.
- 2) Exprimer la solubilité du dioxyde de soufre en fonction des concentrations en espèce soufrée dans l'eau.
- 3) Exprimer la solubilité du dioxyde de soufre en fonction de la pression partielle en  $\text{SO}_{2(\text{g})}$ , de la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des constantes de l'exercice.
- 4) Conclure sur l'influence du pH sur la solubilité du soufre.

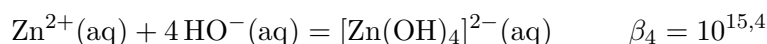
**Exercice 14: Influence du pH sur la dissolution du carbonate de calcium** ■■■□

On étudie le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dont on sait que  $K_s = 5,0 \cdot 10^{-9}$ . On indique de plus que les pKa 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.
- 2) Exprimer la solubilité en fonction des concentrations des espèces en solution. Deux relations sont attendues.
- 3) Déterminer chacune des concentrations en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction des constantes de réaction nécessaire ainsi que des concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .
- 4) En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH.
- 5) Faire l'application numérique pour  $\text{pH} = 8,0$  et  $\text{pH} = 10,0$ .

**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  $C_o = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 2) Déterminer l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $\omega = \frac{[\text{HO}^-]}{C_o}$ .
- 3) Déterminer le pH associé au minimum de solubilité.
- 4) Justifier que le minimum de solubilité soit caractérisé par :

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

**Exercice 16: Dissolution du chlorure de calcium**

On considère 25 mL d'une solution de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  ( $M = 110,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 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  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  dont les couples associés ont pour  $\text{pK}_a$  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  $20^\circ\text{C}$  et le  $\text{pK}_s$  de l'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  vaut 8,7.

- 1) Déterminer la fraction du calcium précipité, quelque soit sa forme.
- 2) Déterminer le pH du mélange.
- 3) Déterminer la quantité d'acide chlorhydrique concentré qu'il faut ajouter pour redissoudre le précipité. On négligera les effets de dilution.

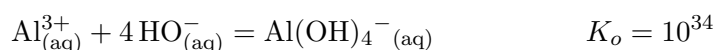
**Exercice 17: Etude du chromate de plomb**

On considère le chromate de plomb  $\text{PbCrO}_4$ . On donne le produits de solubilité associé à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_s(\text{PbCrO}_4) = 10^{-13}$ . Le chromate de plomb est utilisé en peinture pour faire du jaune. On précise que les ions chromates sont associées aux formes acide-base  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , ce qui forme deux couples de  $\text{pK}_a$  égaux à 6,4 et 0,8. On donne de plus les informations suivantes :  $K_s(\text{PbS}) = 10^{-27,8}$  et  $K_s(\text{MnS}) = 10^{-9,6}$ ,  $M_{\text{Pb}} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On cherche à déterminer la teneur en plomb des eaux permettant de laver les peintures comprenant du plomb dans les pigments. L'eau de lavage possède un pH fixé à 7.

- 1) Justifier que seules deux formes acido-basiques issus de  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont pertinentes à considérer dans l'eau de lavage et préciser lesquelles.
- 2) Déterminer la concentration en plomb de l'eau de lavage de la peinture. Préciser si cette eau dépasse la teneur maximale légale de  $50 \mu\text{g/L}$  en plomb.
- 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.

**Exercice 18: 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  $\text{pK}_s$  associé au précipité vaut 32,0. Le complexe est formé selon la réaction :



On considère des ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

- 1) En considérant un système judicieux que vous préciserez, calculer le pH, noté  $\text{pH}_1$ , de précipitation de l'aluminium sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- 2) En considérant un système judicieux que vous préciserez, calculer le pH, noté  $\text{pH}_2$ , de redissolution de l'aluminium sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .
- 3) Tracer alors le diagramme d'existence de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en fonction du pH.
- 4) Déterminer la gamme de pH sur laquelle  $\text{Al}^{3+}$  prédomine, c'est-à-dire la gamme de pH telle que :

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

- 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  $h$ .

- b) Comment peut-on simplifier cette expression pour  $\text{pH} < \text{p}H_1$ ? Montrer alors que  $\log(s)$  est une constante que l'on déterminera.
  - c) Comment peut-on simplifier cette expression pour  $\text{pH} > \text{p}H_2$ ? Montrer alors que  $\log(s)$  est une constante que l'on déterminera.
  - d) Exprimer la solubilité dans le domaine de prédominance de  $\text{Al}^{3+}$  par une approximation. Montrer alors que  $\log(s)$  est une fonction affine du pH.
  - e) Exprimer la solubilité dans le domaine de prédominance de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  par une approximation. Montrer alors que  $\log(s)$  est une fonction affine du pH. domaine de validité.
- 6) Finalement, tracer la courbe  $\log(s)=f(\text{pH})$  à l'aide des expressions approchées précédemment obtenues.

### Exercice 19: Solubilité du nitrite d'argent



Le produit de solubilité du nitrite d'argent  $\text{AgNO}_2$  est de  $7,2 \cdot 10^{-4}$ .

- 1) Exprimer la solubilité de ce sel en négligeant le caractère basique des ions  $\text{NO}_2^-$ . Faire l'application numérique.
- 2) On veut maintenant tenir compte du caractère basique des ions nitrites, sachant que  $\text{HNO}_2$  est un acide faible de  $\text{p}K_A = 3,3$ .
  - a) Exprimer  $s' = \frac{s}{C^o}$  en fonction du pH.
  - b) On pose  $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}$ . Montrer que h vérifie l'équation du 2nd degré suivante :

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

- c) En déduire le système d'équation à résoudre pour déterminer sans approximation le pH et la solubilité. Commenter.
  - 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.
- 3) Déterminer la solubilité de  $\text{AgNO}_2$  dans une solution de nitrate d'argent à  $c = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Exercice 20: 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{AgSCN}$  :  $\text{p}K_{s1} = 38,0$  et  $\text{p}K_{s2} = 12,0$ .

- 1) Justifier que la solution soit colorée initialement.
- 2) À la solution précédente, on ajoute progressivement de la soude concentrée. Déterminer le pH à partir duquel la coloration rouge disparaît.
- 3) On titre 10 mL d'une solution à  $C = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions  $\text{Ag}^+$  en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  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.
  - b) Déterminer si la solution est colorée à l'équivalence.
  - c) Déterminer le volume supplémentaire à introduire pour que la solution devienne colorée. En déduire l'erreur relative commise sur le titrage. Commenter.