

Ex 1 Application directe

1. On considère un litre de solution saturée en chlorure de plomb. Calculer la concentration en ions Pb^{2+} de la solution.

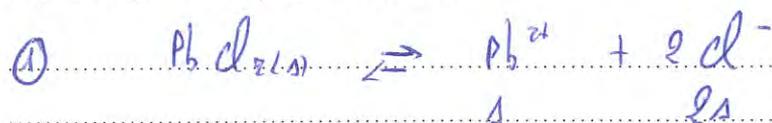
Donnée : $pK_s(PbCl_2(s)) = 4,8$

2. Quel volume d'eau doit-on employer pour dissoudre complètement une masse $m = 2,72$ g de sulfate de calcium ?

$pK_s(CaSO_4(s)) = 4,6$

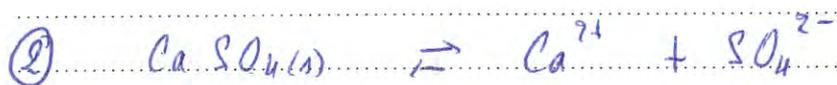
$M_{Ca} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$K_s = \Delta \times (2\Delta)^2 \quad K_s = 4\Delta^3 \quad \Delta = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$$

$$\Delta = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



à l'équilibre $K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

le précipité n'existe pas si $Q = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < K_s$

$$\Pi(CaSO_4) = \Pi_{Ca} + \Pi_S + 4\Pi_O \quad \Pi = 136 \text{ g/mol}$$

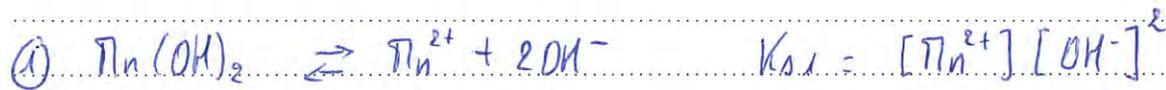
il faut donc $[Ca^{2+}]^2 < K_s$

$$\text{avec } [Ca^{2+}] = \frac{m}{\Pi} \times \frac{1}{V} < \sqrt{K_s}$$

$$V > \frac{1}{\sqrt{K_s}} \frac{m}{\Pi} \quad m \cdot \Pi = 4 \text{ L}$$

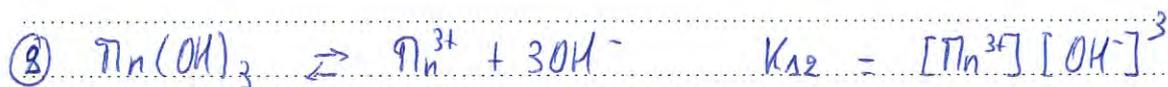
TLB 2 Précipitation et pH

1. Calculer la valeur de pH à partir de laquelle le solide $\text{Mn}(\text{OH})_2$ précipite pour une solution telle que $[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
2. Même question pour $\text{Mn}(\text{OH})_3$ dans une solution telle que $[\text{Mn}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
3. Soit une solution contenant des ions Mn^{2+} et Mn^{3+} à la même concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour que 99,99% des ions Mn^{3+} précipitent sans que les ions Mn^{2+} ne précipitent ?
 $pK_{s1}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$ et $pK_{s2}(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[\text{Mn}^{2+}]}} \quad \text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \left(\text{p}K_{s1} + \log [\text{Mn}^{2+}] \right)$$

$$\text{pH} = 8,7$$



$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \left(\text{p}K_{s2} + \log [\text{Mn}^{3+}] \right) \quad \text{pH} = 2,8$$

- $\textcircled{3}$ 99,99% des ions Mn^{3+} précipitent \Rightarrow il en reste 10^{-4} mol/L en solution.
d'où $\text{pH} \geq 4,1$

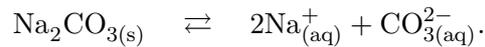
→
pH

Les ions Mn^{2+} ne doivent pas précipiter $\text{pH} \leq 8,7$

$$4,1 \leq \text{pH} \leq 8,7$$

Ex | Eaux de lavage

Les eaux de lavage contiennent du carbonate de sodium de formule brute Na_2CO_3 , dont l'équation de dissolution dans l'eau s'écrit :



1. Si s est la solubilité de ce sel dans l'eau, déterminer s en mole par litre si $K_s = 1,2$.
2. Quelle est la concentration massique (exprimée en gramme par litre) de carbonate de sodium à ne pas dépasser pour éviter le dépôt de sel dans les tubes de l'échangeur ?
 - ◇ $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - ◇ $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 - ◇ $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

① Tableau d'avancement =



A l'équilibre : $K_s = [\text{Na}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$

$$K_s = (2s)^2 s = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

$$s = 0,67 \text{ mol/L}$$

② il n'y a pas précipitation si le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre
→ le précipité disparaît avec que l'équilibre soit atteint.
La réaction de dissolution s'arrête faute de réactif.

on a alors $s < \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$

$$\eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \eta_{\text{Na}} + \eta_{\text{C}} + 3\eta_{\text{O}}$$

$\eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106 \text{ g/mol}$ et $c = s \times \eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

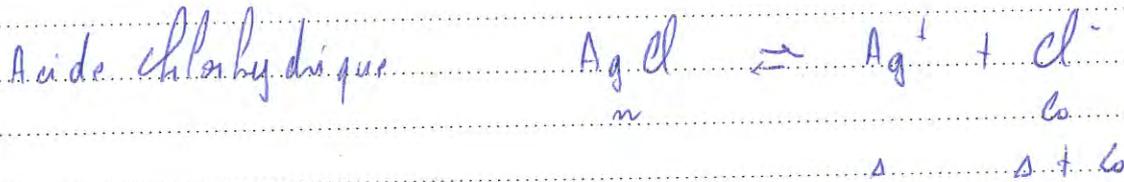
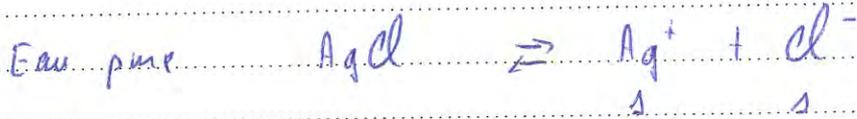
$$c < \eta \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

$$c < 71 \text{ g/L}$$

Ex 3 Calculer la solubilité s dans le chlorure d'argent, à 298 K, dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol/L.

Dans l'eau pure, cette solubilité est $s_1 \cong 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparer les deux solubilités et conclure.

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$$



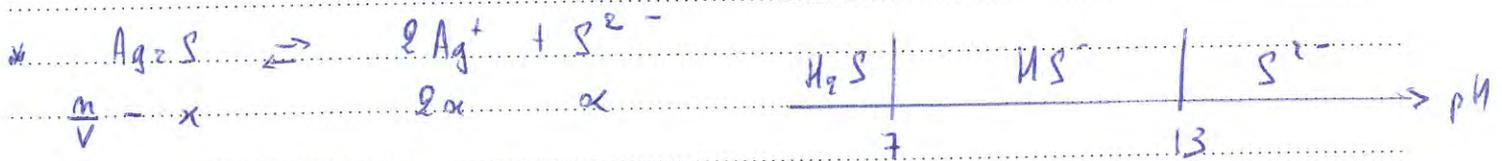
$$K_s = s \times (s + c_0) \quad c_0 \gg s$$

$$s = \frac{K_s}{c_0} \quad s \cong 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Ex 4 Diagramme de solubilité

Tracer le diagramme de solubilité donnant ps (où s est la solubilité) en fonction du pH pour le sulfure d'argent $Ag_2S_{(s)}$ ($pK_s = 50.0$) et le sulfure de Nickel $NiS_{(s)}$ ($pK_s = 20.0$).

On donne pour H_2S : $pK_{a1} = 7.0$ et $pK_{a2} = 13.0$. On donnera les expressions approchées de s pour les différents domaines d'existence.



$$s = \frac{[Ag^+]}{2} = [S^{2-}]_0 = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

\Rightarrow la dissolution suivant le pH on va consommer les S^{2-} et modifier s .

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

à l'équilibre $[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Ag^+]^2} = \frac{K_0}{(2s)^2}$

$$s = \frac{K_0}{(2s)^2} \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

On utilise le diag de prédominance.

$pH > 14$ S^{2-} majoritaire $s = [S^{2-}] = \frac{K_0}{(2s)^2} \quad s = \left(\frac{K_0}{4} \right)^{1/3}$

$ps \quad ps = \frac{pK_s + \log 4}{3} = 17$

pH = 13 équilibre

$$[HS^-] = [S^{2-}]$$

$$\Delta = [S^{2-}] + [HS^-] + \cancel{[H_2S]}$$

$$\Delta = 2[S^{2-}] = \frac{2(K_2)}{4\Delta^2} \quad \Delta^3 = \frac{K_2}{2}$$

$$p\Delta = \frac{pK_2 + \log 2}{3}$$

4 $8 \leq \text{pH} \leq 12$

$[HS^-]$ majoritaire

$$\Delta = [HS^-] = [S^{2-}] \frac{h}{K_{a2}} = \frac{K_2}{4\Delta^2} \vee \frac{h}{K_{a2}}$$

$$\Delta^3 = \frac{K_2 h}{4 K_{a2}}$$

$$p\Delta = 12,5 + 0,33 \text{ pH}$$

5 $\text{pH} = 7$ $[HS^-] = [H_2S]$

$$\frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} = \frac{[H_2O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

$$[H_3O^+] = K_{a1}$$

$$\Delta = \frac{K_2}{4\Delta^2} \times 2 \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

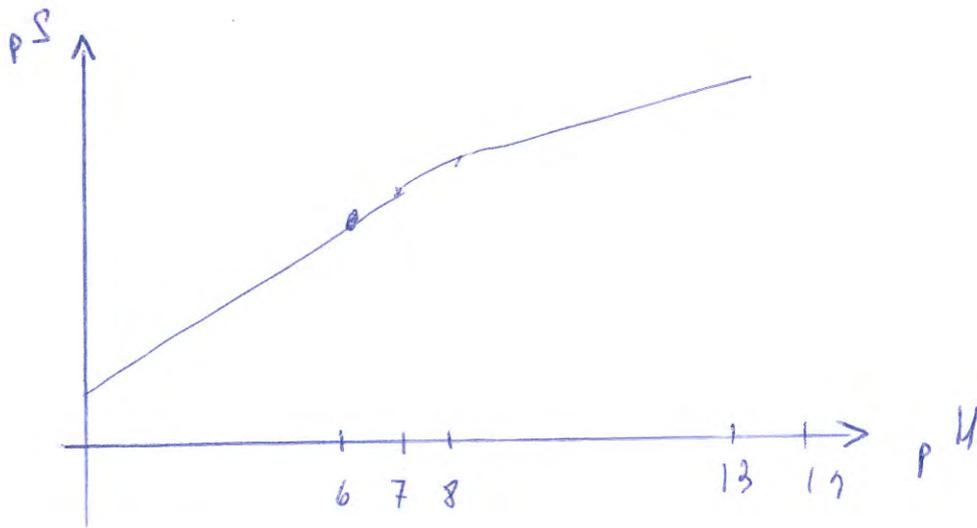
$$p\Delta = \text{pH}, 8$$

$$\left(\text{ou } \Delta = 2[HS^-] = 2 \times \frac{[S^{2-}] h}{K_{a2}} \dots \right)$$

pH < 6 H₂S majort air

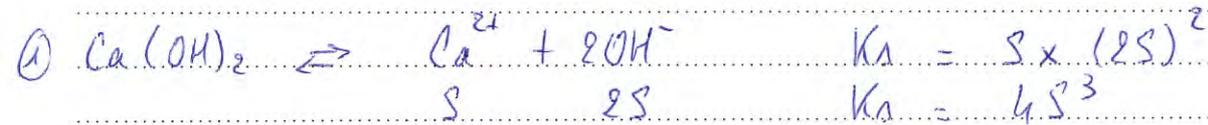
$$\alpha = \frac{K_1}{(E_s)^{1/2}} \times \frac{[H_2O^{+}]^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

$$p\alpha = 10,2 + 0,67 \text{ pH}$$



Ex 5 Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux) $Ca(OH)_2$, à $20^\circ C$, est $K_s = 8 \cdot 10^{-6}$.

- Calculer la solubilité S en mole par litre et s en gramme par litre de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.
- Dans un litre ($V = 1L$) de solution bien agitée de chlorure de calcium $CaCl_2$ de concentration molaire $C = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, on ajoute goutte à goutte de la soude de concentration $C' = 6,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Soit v le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.
 - En supposant que v est beaucoup plus petit que V , calculer le pH de début de précipitation.
 - En déduire le volume v de soude versé. (Estimer le volume d'une goutte!)



$$S = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} \quad S = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \rho_{Ca} &= 74 \text{ g/mol} & s &= 0,93 \text{ g/L} \\ \rho_{Ca} &= 40 \text{ g/mol} \\ \rho_O &= 16 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

2-1 pH de début de précipitation

chlorure de calcium = très soluble dans l'eau.
d'où $[Ca^{2+}] = 0,25 \text{ mol/L}$

$$K_s = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad [OH^-]^2 = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]}$$

$$pH = pK_e - \frac{1}{2} (pK_s - \log [Ca^{2+}]) \quad pH = 11,1$$

↳ on suppose que $V + v \approx V$.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ca^{2+}]}} \quad [OH^-] = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$m = [OH^-] \times V$$

$$v = \frac{m}{c} \quad v = 0,94 \text{ mL}$$

$$1 \text{ goutte} = 0,050 \text{ mL}$$

$$1 \text{ mm}^3 = 10^{-3} \text{ mL}$$

$$\text{sphère de rayon } 2 \text{ mm} \quad V = 34 \text{ mm}^3$$

Ex 5 Stabilisation du cuivre I par précipitation

On souhaite étudier la stabilisation du cuivre au no +I par précipitation qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

- ◇ $E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.
- ◇ $E_2^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$.

1. Montrer à partir des diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra 1 mol/L comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$ de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

2. Ecrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.

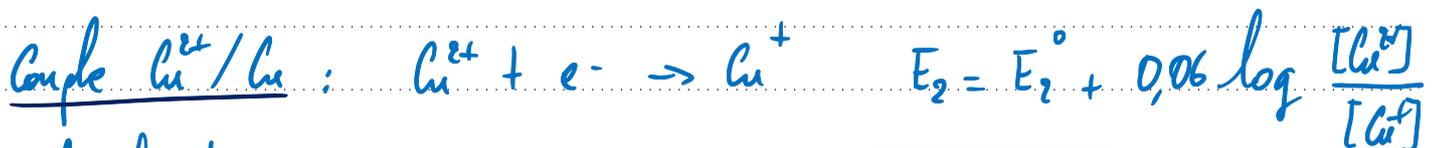
3. En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3^0 et E_4^0 . Exprimer alors E_3^0 en fonction de pK_s et E_1^0 , et de même E_4^0 en fonction de pK_s et E_2^0 . Calculer les valeurs numériques.

4. Expliquer en quoi les cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

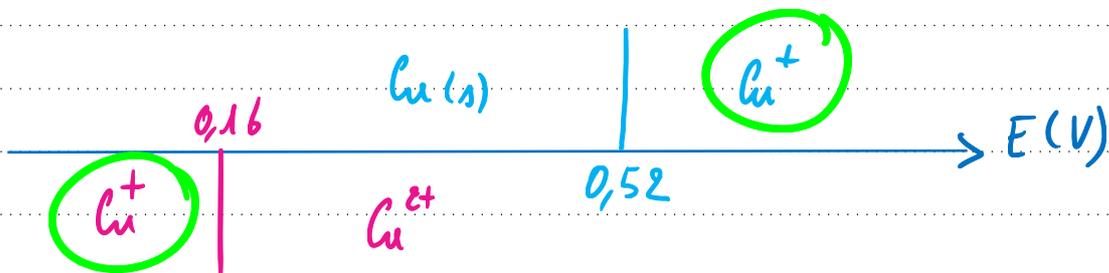


$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

A la frontière $[\text{Cu}^+] = 1 \text{ mol/L}$: $E_{1f} = E_1^0$



A la frontière $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+]$: $E_{2f} = E_2^0$



Cu^+ possède 2 domaines disjoints \rightarrow il est donc instable.

② Equation de dissolution: $\text{CuI}(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(aq)} + \text{I}^-_{(aq)}$

$$K_s = [\text{Cu}^+]_{\text{eq}} [\text{I}^-]_{\text{eq}} \quad \text{+ présence du solide.}$$

Couple CuI/Cu : $\text{CuI}(s) + e^- \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{I}^- \quad E_3$

Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$: $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}(s) \quad E_4$

$$E_3 = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E_4 = E_4^\circ + 0,06 \log [\text{I}^-][\text{Cu}^{2+}]$$

En présence du précipité, on peut exprimer $[\text{I}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}}$

De plus, comme les différents couples coexistent:

• $E_3 = E_1$ (unicité du potentiel). De même $E_2 = E_4$

$$E_3^\circ + 0,06 \log \left(\frac{1}{[\text{I}^-]} \right) = E_1^\circ + 0,06 \log [\text{Cu}^+] \\ = \frac{[\text{Cu}^+]}{K_s}$$

$$E_3^\circ + \cancel{0,06 \log [\text{Cu}^+]} - \underbrace{0,06 \log K_s}_{0,06 \text{ p}K_s} = E_1^\circ + \cancel{0,06 \log [\text{Cu}^+]}$$

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{ p}K_s$$

$$E_3^\circ = -0,14 \text{ V}$$

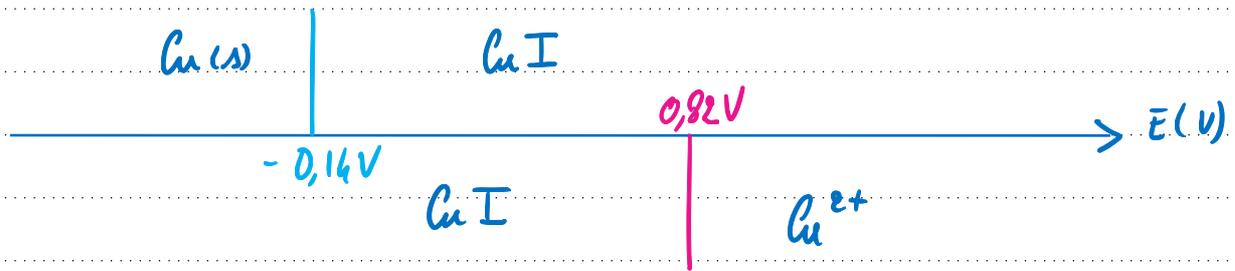
• $E_4 = E_2$: $E_4^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$

$$E_4^\circ + \underbrace{0,06 \log K_s}_{-0,06 \text{ p}K_s} + \cancel{0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}} = E_2^\circ + \cancel{0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}}$$

$$E_4^{\circ} = E_2^{\circ} + 0,06 \text{ pKs}$$

$$E_4^{\circ} = 0,82 \text{ V}$$

④



Les 2 domaines de stabilité du cuivre I sont maintenant superposés.

↳ le précipité est donc stable \Rightarrow le cuivre I a été stabilisé par précipitation.

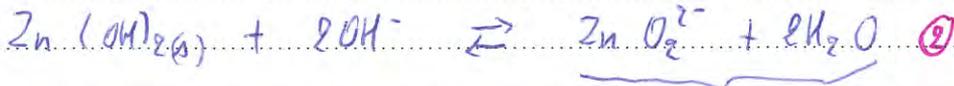
Ex 7 Solubilité de l'hydroxyde de zinc

A une solution de chlorure de zinc de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

- Décrire qualitativement les phénomènes observés.
 - Déterminer les valeurs pH_1 et pH_2 du pH telles que respectivement :
 - Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.
 - Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.
 - Exprimer la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction de $h = [H_3O^+]$ dans le domaine $[pH_1, pH_2]$. En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations $\log(s) = f(pH)$.
 - Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est minimale, et la valeur de s correspondante.
 - Tracer l'allure du graphe $\log s = f(pH)$.
- $pK_s(Zn(OH)_2(s)) = 16.4$ et $\log \beta_2(ZnO_2^{2-}) = 15.4$.

① En solution, $2Cl^-$, Zn^{2+} . On ajoute Na^+ , OH^-
 \Rightarrow au début apparition d'un précipité ① $Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)$

on continue d'ajouter l'hydroxyde de sodium \Rightarrow la dissolution du précipité



Bilan : $Zn(OH)_2(s)$ est un hydroxyde amphotère $Zn(OH)_4^{2-}$ ions zincates
 \rightarrow il se comporte comme une base = donneur de HO^- dans l'équilibre ①
 \rightarrow un acide = accepteur en présence d'un excès de soude ②

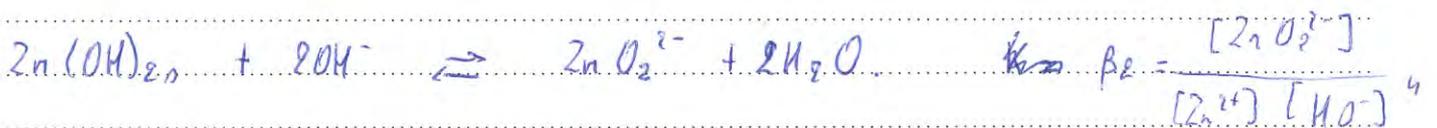
2.1. Apparition du précipité si $Q_p \geq K_s$

$Q_p = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = [Zn^{2+}] \frac{K_e^7}{h^2} \geq K_s$

$h^2 \leq [Zn^{2+}] \frac{K_e^7}{K_s}$

$pH \geq pK_e - \frac{1}{2} (\log [Zn^{2+}] + pK_s)$
 $pH \geq 6,8$

2.2. Disparition du précipité cette disparition est due à l'équation :



$K = \beta_2 K_s$ $K = 10^{-1}$ $K = \frac{[ZnO_2^{2-}]}{[OH^-]^2}$ et K_s

Quand le précipité disparaît, le zinc est en trois quarts de majorité présent sous forme de ZnO_2^{2-} ②

dernier grain de précipité $\Rightarrow [ZnO_2^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L

$$K = \frac{c}{[OH^-]^2} = \frac{c}{K_e^2} \quad h = pK_e + \frac{1}{2}(\log c - pK)$$

Existence tant que $[ZnO_2^{2-}] < c$ $\frac{K_e^2 K}{h^2} < c$

$$pH < pK_e + \frac{1}{2}(\log c - pK) \quad pH = 13,5$$

2-3. Solubilité en fonction de h

* $pH_1 \leq pH \leq pH_2$ = le précipité existe.

La solubilité correspond à la concentration de toutes les espèces présentes en solution c'est à dire Zn^{2+} et $Zn(OH)_2$

$$\Delta = [Zn^{2+}] + [ZnO_2^{2-}]$$

ou $\Delta =$ concentration des $Zn(OH)_2$ dissous.

$$\Delta = \frac{K_s}{[OH^-]^2} + K_0 \beta_2 [OH^-]^2$$

$$\Delta = K_s \left(\frac{h^2}{K_e^2} + \beta_2 \frac{K_e^2}{h^2} \right)$$

* Hypothèses = ① $[Zn^{2+}] \geq 10 [ZnO_2^{2-}]$

$$\frac{h^2}{K_e^2} \geq 10 \beta_2 \frac{K_e^2}{h^2}$$

$$h^4 \geq 10 \beta_2 K_e^4$$

$$pH \leq \frac{1}{4} (-1 + 4pK_e - \log \beta_2)$$

3

$$pH \leq 9,9$$

⇒ on peut négliger ~~Zn²⁺~~ ZnO₂²⁻ devant Zn²⁺.

$$s \approx \frac{K_s h^2}{K_e^2} \quad \left\| \begin{array}{l} \log s = 2pK_e - pK_s - 2pH \\ \log s = 11,6 - 2pH \end{array} \right.$$

* ② [ZnO₂²⁻] > 10 [Zn²⁺]

$$\beta_2 \frac{K_e^2}{h^2} > 10 \frac{h^2}{K_e^2} \quad \beta_2 K_e^4 > 10 h^4$$

$$pH \geq \frac{1}{4} (1 + 4pK_e - \log \beta_2) \quad pH \geq 10,4$$

On peut négliger (Zn²⁺) devant [ZnO₂²⁻]

$$s = \beta_2 \frac{K_e^2 K_0}{h^2} \quad \log s = \log \beta_2 - 2pK_e - pK_0 + 2pH$$

$$= -2,9 + 2pH.$$

③ Solubilité minimale:

$$\frac{ds}{dh} = 0 \quad s = K_0 \left(\frac{h^2}{K_e^2} + \beta_2 \frac{K_e^2}{h^2} \right)$$

$$\frac{ds}{dh} = K_e \left(\frac{2h}{K_e^2} - 2\beta_2 \frac{K_e^2}{h^3} \right) = 0 \quad h = (\beta_2 K_e^4)^{1/4}$$

$$pH = \frac{1}{4} (-\log \beta_2 + 4pK_e)$$

$$pH = 10,2$$

d'où s_{min} et $\log s_{min} = -8,4$.

Allure du graphique

- $pH \leq 6,8$: il n'y a pas de précipité $s = [Zn^{2+}] \log s = -2$
- $pH \geq 13,3$: $s = [ZnO_2^{2-}] \log s = -2$

- $6,8 \leq pH \leq 9,9$ précipité et Zn^{2+} majoritaires devant ZnO_2^{2-}
 $\log s = 11,6 - 2pH$

- $9,9 \leq pH \leq 10,4$ $s = K_2 \left(\frac{h^2}{K_e} + \beta_2 \frac{K_e}{h^2} \right)$

s_{min} pour $pH =$:

- $10,4 \leq pH \leq 13,3$ ZnO_2^{2-} majoritaire $\log s = -2 + 2pH$

