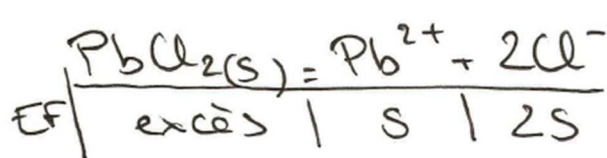


ELEMENTS de CORRECTION du TD T6 : Précipitation et Solubilité

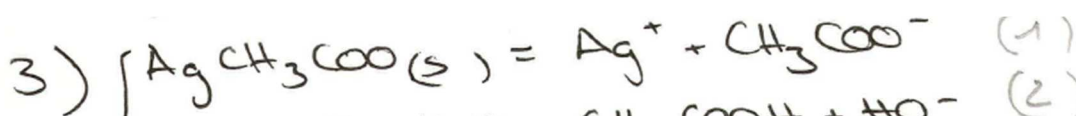
Exercice 1



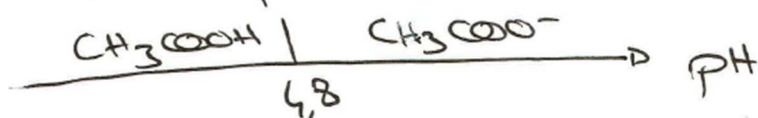
$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$= 4s^3$$

$$s_2 = \sqrt[3]{K_s/4} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$



hypothèse : On sait que le pH final sera > 7
(car on dissout une base dans de l'eau)
or à ce pH $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$



On néglige donc dans un premier temps le 2^e équilibre

$$\text{Donc } K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = s^2$$

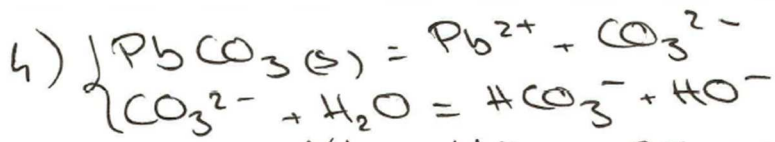
$$s = \sqrt{K_s} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{Vérification } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]h}{K_a}$$

$$\text{or } h = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{par la réaction (2)} \quad K_a$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{K_e}{h} = \frac{K_e}{K_a} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = \sqrt{\frac{s K_e}{K_a}} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \ll s \Rightarrow \text{OK}$$

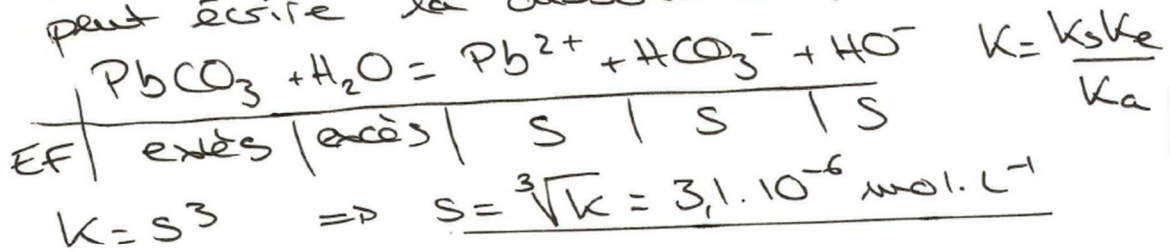


On fait l'hypothèse comme au 3) que $[\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_3^{2-}]$

$$S = \sqrt{K_s} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{\frac{S K_e}{K_a}}$$

$\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
 on n'a pas $[\text{HCO}_3^-] \ll S$ Δ l'hypothèse est fautive (on aurait pu le prévoir car même pour un pH basique on n'est pas sûr d'avoir $\text{pH} > 11,3$)

On va faire l'hypothèse inverse:
 $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$ et supposer que l'on peut écrire la dissolution:



vérification $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{K_s}{S} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$
 $\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$

(Remarque: $\text{pH} = \text{p}K_e + \log S = 8,5$: domaine de prédominance de HCO_3^-)

Exercice 4 Précipitation de sulfures

Soit un cation M^{2+} . On a précipitation si $[\text{M}^{2+}]_0 \cdot [\text{S}^{2-}]_0 \geq K_s$.

Soit $[\text{S}^{2-}]_0 \geq K_s/c'$

Or $K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{S}^{2-}]_0 \cdot h^2 / [\text{H}_2\text{S}]$.

Ce qui donne $K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{S}] / h^2 \geq K_s/c'$

Soit $h^2 \leq K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c' / K_s$

soit $\text{pH} \geq (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \log(c \cdot c') - \text{p}K_s)/2$

Pour MnS $\text{pH} \geq 8,2$

FeS $\text{pH} \geq 4,4$

CoS $\text{pH} \geq 2,8$

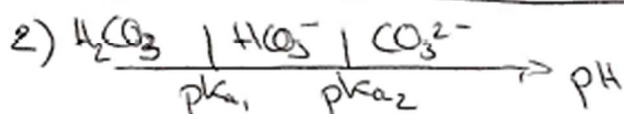
Exercice 5

1) Il faut tenir compte du fait que $\text{CO}_2(\text{aq})$ est susceptible de se transformer par réactions acido-basiques :

$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\Rightarrow S = K_1 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} + K_1 K_2 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} + K_1 K_2 K_3 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_1 K_2 K_3 K_4 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$S = K_1 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \left(1 + K_2 + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$



à $\text{pH} \in [7,4; 9,3]$ HCO_3^- majoritaire, on néglige les autres espèces :

$$S = K_1 K_2 K_3 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \text{ps} = -\log(K_1 K_2 K_3 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0}) - \text{pH}$$

$$\Rightarrow \text{ps} = 11,3 - \text{pH}$$

3) concentration en $\text{CO}_2 = S$ à l'équilibre

$$S = \frac{C_m}{V_{\text{CO}_2}} = \frac{7}{44} = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{or } S = K_1 \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0} \left(1 + K_2 + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

soit, avec $S = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5,5$: $P_{\text{CO}_2} = 4,2 \text{ bar}$

4) pour $P_{\text{CO}_2} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$ (pression de CO_2 à l'équilibre)
d'après 1) $S = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

($S' \ll S \Rightarrow$ effervescence lorsque l'on ouvre la bouteille)

Exercice 6 *Titration d'une solution acidifiée d'aluminium (III)*

- 1) La courbe 1 est le pH, la courbe 2 est $[Al^{3+}]$ (prédomine au début du titrage, aux faibles pH), la courbe 3 est $[Al(OH)_4^-]$
 De A à B, Al^{3+} reste à 100%, on titre donc d'abord les H_3O^+ : $H_3O^+ + HO^- = 2 H_2O$
 De B à C, on dose les Al^{3+} , le point anguleux indique l'apparition du solide : $Al^{3+} + 3 HO^- = Al(OH)_3$
 De C à D, redissolution du précipité : $Al(OH)_3 + HO^- = Al(OH)_4^-$
- 2) Grâce à la première équivalence on détermine que $C_1 = 0,020 \text{ mol/L}$
 Grâce à la deuxième équivalence on détermine que $C_2 = 0,030 \text{ mol/L}$
- 3) Au point B, on a l'apparition du premier grain de solide : $K_s = [Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3$
 $[HO^-]$ est déterminé grâce au pH au point B (environ 3,7), $[Al^{3+}] = C_2 \cdot V_0 / (V_0 + V) = 0,025 \text{ mol/L}$
 $K_s = 3 \cdot 10^{-33}$
- 4) On détermine K° au point D (100% de $Al(OH)_4^-$). *On ne peut pas déterminer précisément le pH de l'intersection des courbes de Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ car on est dans le saut de pH.*
 En D, on peut écrire $K^\circ = [Al(OH)_4^-] / [HO^-]$
 $[HO^-]$ est déterminé grâce au pH au point D (11,1), $[Al(OH)_4^-] = C_2 \cdot V_0 / (V_0 + V) = 0,0123 \text{ mol/L}$
 Soit $K^\circ = 9,8$
 Remarque : la constante du dernier titrage vaut $K^\circ = 10$, la réaction n'est pas totale ce qui explique que l'on n'a pas de saut de pH marqué.
- 5) $Al(OH)_3$ est un hydroxyde amphotère (il peut à la fois réagir avec les acides et les bases). Les deux équations de dissolution possible sont :

$$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3 HO^- \quad K_s = 3 \cdot 10^{-33}$$

$$Al(OH)_3 + 2 H_2O = Al(OH)_4^- + H_3O^+ \quad K_2 = K^\circ \cdot K_e = 1 \cdot 10^{-13}$$
 Il faut a priori se méfier de la comparaison des valeurs de constantes car elles n'ont pas la même expression mais vu, la différence d'ordre de grandeur on peut faire l'hypothèse que la deuxième est prépondérante.
 Alors $s = \sqrt{K_2} = 10^{-6,5} \text{ mol/L} = [H_3O^+] = [Al(OH)_4^-]$ Soit un pH = 6,5
 On vérifie alors que $[HO^-] = K_e / [H_3O^+] = 10^{-7,5} \text{ mol/L}$
 Et $[Al^{3+}] = K_s / [HO^-]^3 = 10^{-10,5} \text{ mol/L} \ll [Al(OH)_4^-]$. La première réaction était bien négligeable.