

ELEMENTS de CORRECTION du TD T6 : Précipitation et Solubilité**Exercice 3** *Hydroxyde amphotère*

1) $K_s = [Al^{3+}].[HO^-]^3 = [Al^{3+}].(K_e/h)^3$. A l'apparition du premier grain de solide : $[Al^{3+}] = C_{Al} = 10 \text{ mmol/L}$
soit $h^3 = K_e^3 \cdot C_{Al} / K_s$.

$$pH = pK_e - (\log(C_{Al}) + pK_s)/3 = 3,7$$

2) $Al(OH)_{3(s)} + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ $K = [Al(OH)_4^-]/[HO^-]$ Soit $[HO^-] = [Al(OH)_4^-]/K^\circ$

A la disparition du dernier grain de précipité, $[Al(OH)_4^-] = 10 \text{ mmol/L}$ car on peut négliger la formation de Al^{3+} .

$$\text{Soit } [HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{Soit } pH = 11.$$

Grâce à $K_s = [Al^{3+}].(K_e/h)^3$, on peut calculer $[Al^{3+}] = 10^{-24} \text{ mol/L}$ qui est bien négligeable (*et qui n'a d'ailleurs plus vraiment de sens physique...*)



3) $s = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-] = K_s \cdot h^3 / K_e^3 + K^\circ \cdot K_e / h$

Pour trouver le solubilité minimale, on cherche le pH pour lequel $ds/dh = 0$

$$\text{Soit } 3 \cdot K_s h^2 / K_e^3 - K^\circ \cdot K_e / h^2 = 0$$

$$\text{Soit } h^4 = K^\circ \cdot K_e^4 / (3K_s)$$

$$\text{Soit } pH = 5,6$$

Exercice 4 *Précipitation de sulfures*

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

Or $K_{a1} \cdot K_{a2} = [S^{2-}]_0 \cdot h^2 / [H_2S]$. Ce qui donne $K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2S] / h^2 \geq K_s / c'$ Soit $h^2 \leq K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c \cdot c' / K_s$

soit $pH \geq (pK_{a1} + pK_{a2} - \log(c \cdot c') - pK_s) / 2$

Pour MnS $pH \geq 8,2$

FeS $pH \geq 4,4$

CoS $pH \geq 2,8$

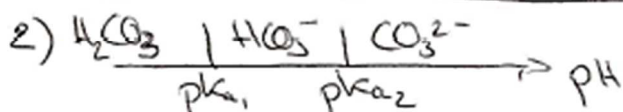
Exercice 5

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 :

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

$$\Rightarrow \underline{\text{p}S = 11,3 - \text{pH}}$$

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

$$S = \frac{C_{\text{m}}}{\gamma_{\text{CO}_2}} = \frac{7}{44} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

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

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

Exercice 6 Titrage 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 $C_1 = 0,020$ mol/L
 Grâce à la deuxième équivalence on détermine que $C_2 = 0,030$ mol/L
- 3) Au point B, on a l'apparition du premier grain de solide : $K_s = [Al^{3+}].[HO^-]^3$
 $[HO^-]$ est déterminé grâce au pH au point B (environ 3,7), $[Al^{3+}] = C_2.V_0/(V_0+V) = 0,025$ mol/L
 $K_s = 3.10^{-33}$
- 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), $[Al(OH)_4^-] = C_2.V_0/(V_0+V) = 0,0123$ 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 acide et les bases). Les deux équations de dissolution possible sont :
- $$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3 HO^- \quad K_s = 3.10^{-33}$$
- $$Al(OH)_3 + 2 H_2O = Al(OH)_4^- + H_3O^+ \quad K_2 = K^\circ . K_e = 1.10^{-13}$$
- 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 $s = \sqrt{K_2} = 10^{-6,5}$ mol/L = $[H_3O^+] = [Al(OH)_4^-]$ Soit un pH = 6,5
 On vérifie alors que $[HO^-] = K_e/[H_3O^+] = 10^{-7,5}$ mol/L
 Et $[Al^{3+}] = K_s/[HO^-]^3 = 10^{-10,5}$ mol/L $\ll [Al(OH)_4^-]$. La première réaction était bien négligeable.