

Chapitre TRF 06

Equilibres de précipitation

Enoncés

Entraînement 1

On donne les produits de solubilité des sulfures métalliques : $pK_s(\text{PbS}) = 28$; $pK_s(\text{ZnS}) = 22$; $pK_s(\text{FeS}) = 17$; $pK_s(\text{MnS}) = 10$.
Classer ces sulfures par solubilité décroissante.

Entraînement 2

1. Calculer la solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 ($pK_s = 4,6$) dans l'eau pure.
2. Calculer le volume d'eau pure nécessaire pour solubiliser intégralement $m = 2,0$ g de sulfate de calcium anhydre.

On souhaite dissoudre du sulfate de calcium dans un volume $V = 100,0$ mL d'eau contenant une quantité de matière $n = 2,0 \times 10^{-2}$ mol de sulfate de sodium Na_2SO_4 , sel totalement soluble.

3. Calculer la solubilité du sulfate de calcium dans ces nouvelles conditions.

Donnée : $M(\text{CaSO}_4) = 136,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 3

1. Déterminer l'expression de la courbe $ps = f(\text{pH})$ pour le carbonate de calcium CaCO_3 dissous dans l'eau pure ($ps = -\log\left(\frac{s}{\text{g}^\circ}\right)$ avec s la solubilité).
2. Déterminer l'expression de la courbe $ps = f(\text{pH})$ pour le carbonate de calcium CaCO_3 dissous dans l'eau en équilibre avec le dioxyde de carbone gazeux, ce qui impose la concentration en acide carbonique, $C_{\text{ext}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ quel que soit le reste de la composition de la solution.

Données : $pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,32$;

$pK_{a1} = pK_a(\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,35$; $pK_{a2} = pK_a(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,33$

Entraînement 4

L'aluminium au degré d'oxydation +III peut se trouver sous trois formes : l'ion $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, le précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et l'ion complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$.

1. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans une solution contenant $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ en concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction d'équation $\text{Al(OH)}_3(s) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = [\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ a pour constante d'équilibre à 298 K : $K_1^\circ = 10^{-12}$.

- Calculer le pH de début de précipitation de Al(OH)_3 dans une solution contenant $[\text{Al(OH)}_4]^-_{(aq)}$ en concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que l'on acidifierait.
- En déduire le diagramme d'existence de Al(OH)_3 en fonction du pH.

On appelle solubilité de l'aluminium (III) la concentration $s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} + [[\text{Al(OH)}_4]^-]_{\text{éq}}$.

- Exprimer la solubilité en fonction du pH.
- Tracer $ps = f(\text{pH})$ et retrouver par le calcul la valeur du pH correspondant au minimum de solubilité (plus difficile, facultatif).

Données : $\text{p}K_s(\text{Al(OH)}_3) = 32$; $\text{p}K_e = 14$.

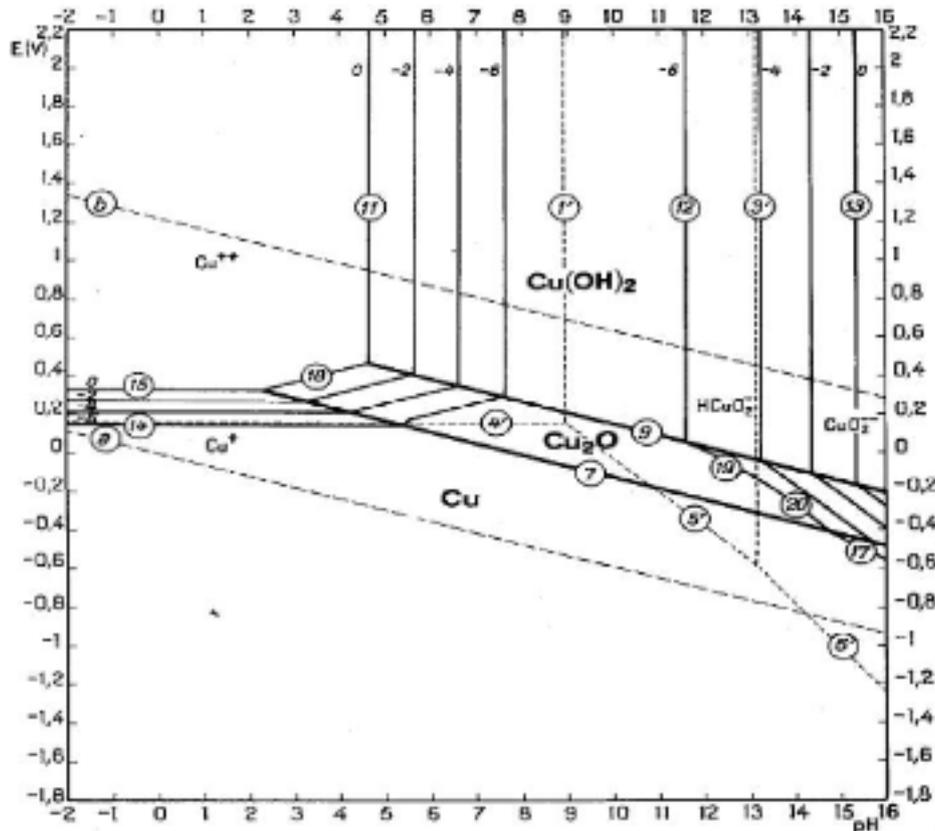
Entraînement 5

On mélange 10,0 mL d'une solution de sulfate de sodium de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le précipité de sulfate d'argent apparaît-il ?

Donnée (à 298 K) : $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \times 10^{-5}$.

Entraînement 6

Un diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH regroupe différentes informations concernant le comportement en solution aqueuse d'espèces métalliques. La figure suivante représente le diagramme pour le cuivre.



Certaines frontières dépendent du choix d'une concentration comme convention de tracé. Elle est alors indiquée par un chiffre en italique. Ainsi une frontière avec "-2" indiqué signifie qu'à la frontière la concentration du cation métallique en solution est égale à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Déterminer $\text{p}K_s(\text{Cu(OH)}_2)$ à l'aide d'une lecture graphique.

Corrections

Entraînement 1

Chacun de ces composés se solubilise selon une équation de la forme $MS_{(s)} = M^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$. Ainsi $K_s = \frac{[M^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times \frac{[S^{2-}]_{\text{éq}}}{C^\circ} = \left(\frac{s}{C^\circ}\right)^2$. La solubilité s est d'autant plus faible que le produit de solubilité K_s est faible, donc que pK_s est grand. Le sulfure métallique le plus soluble est donc MnS, puis FeS, ZnS et enfin PbS.

Entraînement 2

1. Réaction de solubilisation du sulfate de calcium : $\text{CaSO}_{4(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
Tableau d'avancement :

	$\text{CaSO}_{4(s)}$	=	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	n_i		0		0
Etat quelconque	$n_i - \xi$		ξ		ξ

Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{(C^\circ)^2} = \left(\frac{s}{C^\circ}\right)^2$$

Valeur de la solubilité :

$$s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,0 \times \sqrt{10^{-4,6}} = 10^{-2,3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. La limite de solubilisation du sel est atteinte quand la solution sature. Dans ce cas $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s$. On en déduit :

$$V = \frac{n_{\text{CaSO}_4}}{s} = \frac{m}{M_{\text{CaSO}_4} \times s} = \frac{2,0}{136,14 \times 5,0 \times 10^{-3}} = 2,9 \text{ L}$$

3. Tableau d'avancement :

	$\text{CaSO}_{4(s)}$	=	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	n_i		0		n
Etat quelconque	$n_i - \xi$		ξ		$n + \xi$

Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{n + \xi_{\text{éq}}}{V}}{(C^\circ)^2} = \frac{s' \times \left(\frac{n}{V} + s'\right)}{(C^\circ)^2}$$

Valeur de $\frac{n}{V}$:

$$\frac{n}{V} = \frac{2,0 \times 10^{-2}}{100,0 \times 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg s > s'$$

Valeur de la solubilité :

$$s' = K_s \times \frac{(C^\circ)^2}{\frac{n}{V}} = 10^{-4,6} \times \frac{(1,0)^2}{0,20} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilité est bien plus faible, c'est l'effet d'ion commun.

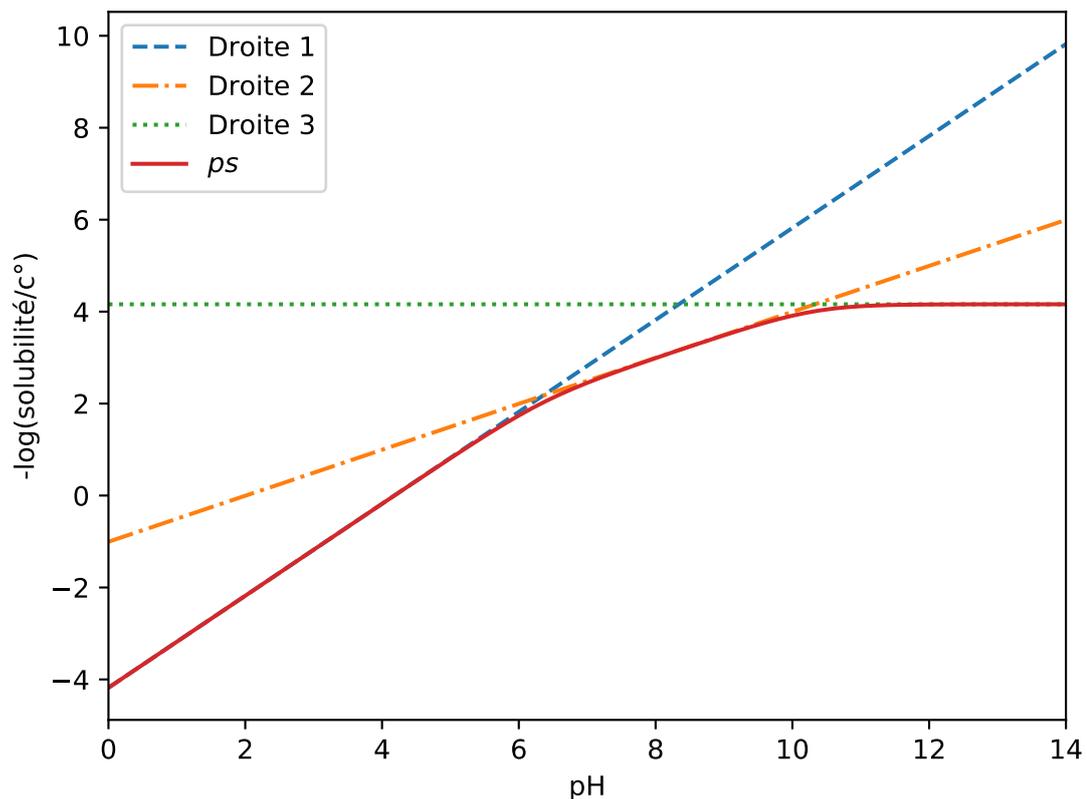
Entraînement 3

- Equation de dissolution : $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$.
 - Expression du produit de solubilité : $K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{C^\circ}$.
 - Expressions des constantes d'acidité : $K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} \times C^\circ}$; $K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times C^\circ}$.
 - Expression de la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned}
 C_{\text{tot}} &= [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \\
 &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}} \right) \\
 &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{1}{K_{a2}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} + \frac{1}{K_{a1}K_{a2}} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^2 \right) \\
 &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} (1 + 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1}-\text{pH}} \times 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}}) \\
 \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} &= \frac{C_{\text{tot}}}{1 + 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1}-\text{pH}} \times 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}}}
 \end{aligned}$$

- Expression de la solubilité :
La totalité de la concentration C_{tot} provient de la dissolution de $\text{CaCO}_{3(s)}$ donc $C_{\text{tot}} = s$. Ainsi :

$$\begin{aligned}
 K_s &= \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \\
 &= \frac{s}{C^\circ} \times \frac{s}{1 + 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1}-\text{pH}} \times 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}}} \frac{1}{C^\circ} \\
 \Rightarrow s &= \sqrt{K_s} \times C^\circ \times \sqrt{1 + 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1}-\text{pH}} \times 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}}} \\
 \Rightarrow ps &= \frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2} \log (1 + 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1}-\text{pH}} \times 10^{\text{p}K_{a2}-\text{pH}})
 \end{aligned}$$



2. • Expressions des constantes d'acidité :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} \times C^\circ} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C_{\text{ext}} \times C^\circ}$$

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

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{C_{\text{ext}}} \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^2$$

- Expression de la concentration $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}$:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = C_{\text{ext}} \times K_{a1}K_{a2} \times \left(\frac{1}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ}} \right)^2 = C_{\text{ext}} \times K_{a1}K_{a2} \times 10^{2\text{pH}}$$

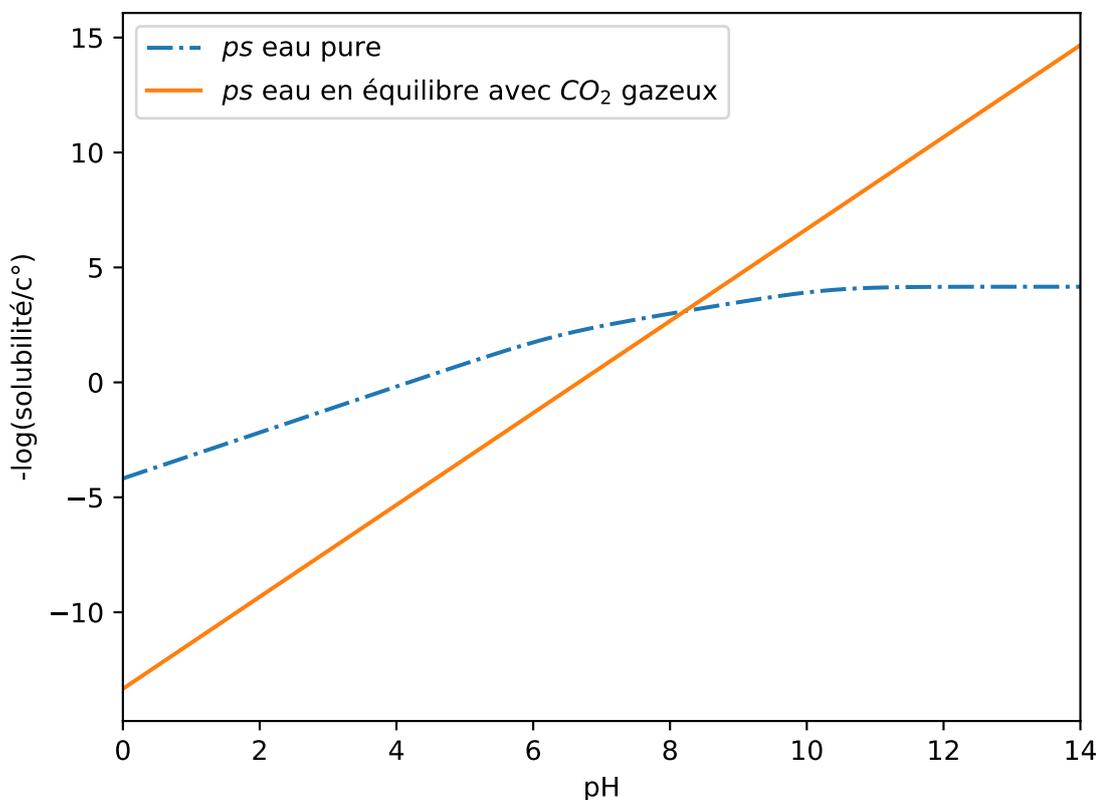
- Expression de la solubilité :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{C^\circ}$$

$$= \frac{s}{C^\circ} \times \frac{C_{\text{ext}} \times K_{a1}K_{a2} \times 10^{2\text{pH}}}{C^\circ}$$

$$\Rightarrow s = \frac{K_s \times (C^\circ)^2}{C_{\text{ext}} \times K_{a1}K_{a2} \times 10^{2\text{pH}}}$$

$$\Rightarrow ps = pK_s + \log \left(\frac{C_{\text{ext}}}{C^\circ} \right) - pK_{a1} - pK_{a2} + 2\text{pH}$$



Le carbonate de calcium est bien plus soluble en milieu acide par rapport au cas de la dissolution dans l'eau pure.

Entraînement 4

1. Au début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'équilibre de solubilisation est établi, et $[\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} = C$ (la quantité d'ions Al^{3+} qui a précipité sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ est négligeable à la limite de précipitation).

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^3}{(C^\circ)^4} = \frac{C \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^3}{(C^\circ)^4} = \frac{C \times K_e^3 \times (C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3} = \frac{C}{C^\circ} \times K_e^3 \times 10^{3\text{pH}}$$

soit :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{3} \log \left(\frac{K_s}{\frac{C}{C^\circ} \times K_e^3} \right) = \frac{1}{3} \left(-\log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - \text{p}K_s + 3\text{p}K_e \right) \\ &= \frac{1}{3} \left(-\log \left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} \right) - 32 + 3 \times 14 \right) = 4 \end{aligned}$$

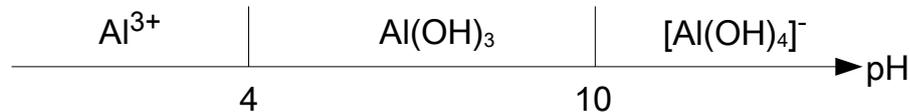
2. A la limite de précipitation l'équilibre de constante K_1° est établi et $[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_{\text{éq}} = C$ (la quantité d'ions qui a précipité sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ est négligeable à la limite de précipitation).

$$K_1^\circ = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{C}{C^\circ} \times 10^{-\text{pH}}$$

soit :

$$\text{pH} = \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right) - \log (K_1^\circ) = \log \left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0} \right) - \log (10^{-12}) = 10$$

3. Diagramme d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$:



4. Expression de la solubilité :

$$\begin{aligned} s &= [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq}} + [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]_{\text{éq}} \\ &= C^\circ \frac{K_s}{K_e^3 \times 10^{3\text{pH}}} + C^\circ \times K_1^\circ \times 10^{\text{pH}} \\ &= C^\circ \frac{10^{-\text{p}K_s}}{10^{-3\text{p}K_e} \times 10^{3\text{pH}}} + C^\circ \times K_1^\circ \times 10^{\text{pH}} \\ &= C^\circ \times 10^{3\text{p}K_e - \text{p}K_s - 3\text{pH}} + C^\circ \times K_1^\circ \times 10^{\text{pH}} \end{aligned}$$

5. Expression de ps :

$$ps = -\log (10^{3\text{p}K_e - \text{p}K_s - 3\text{pH}} + K_1^\circ \times 10^{\text{pH}})$$

Asymptotes :

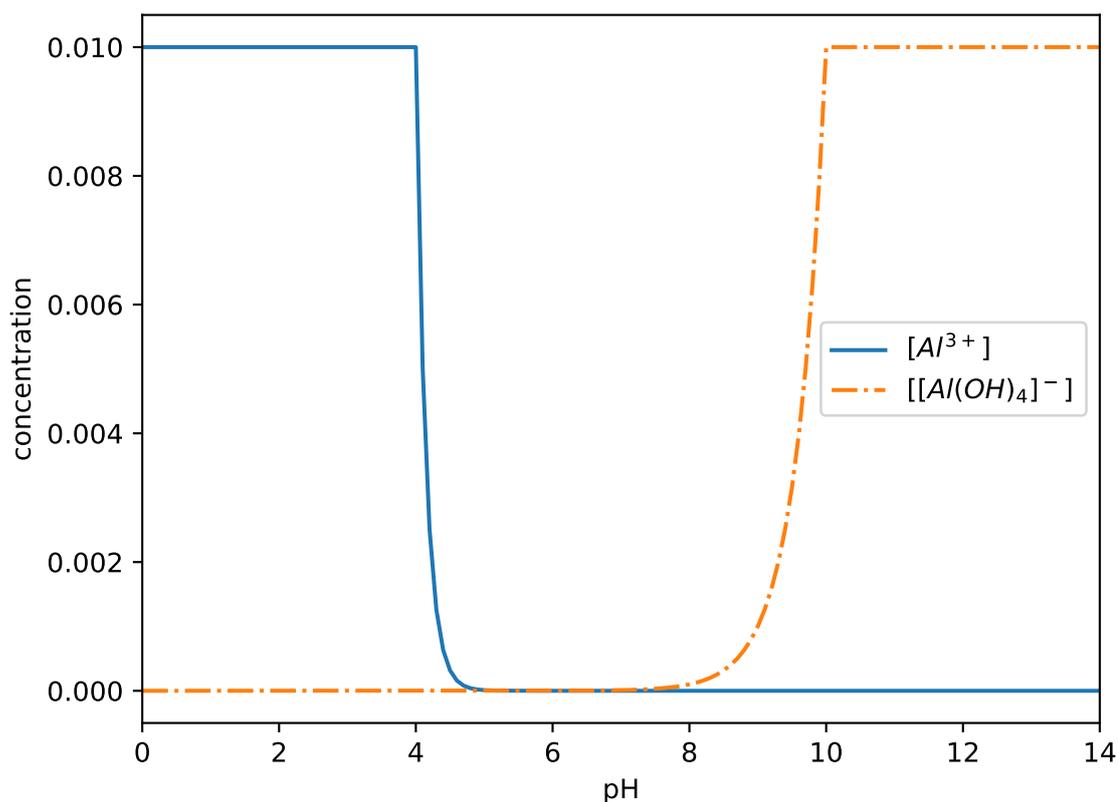
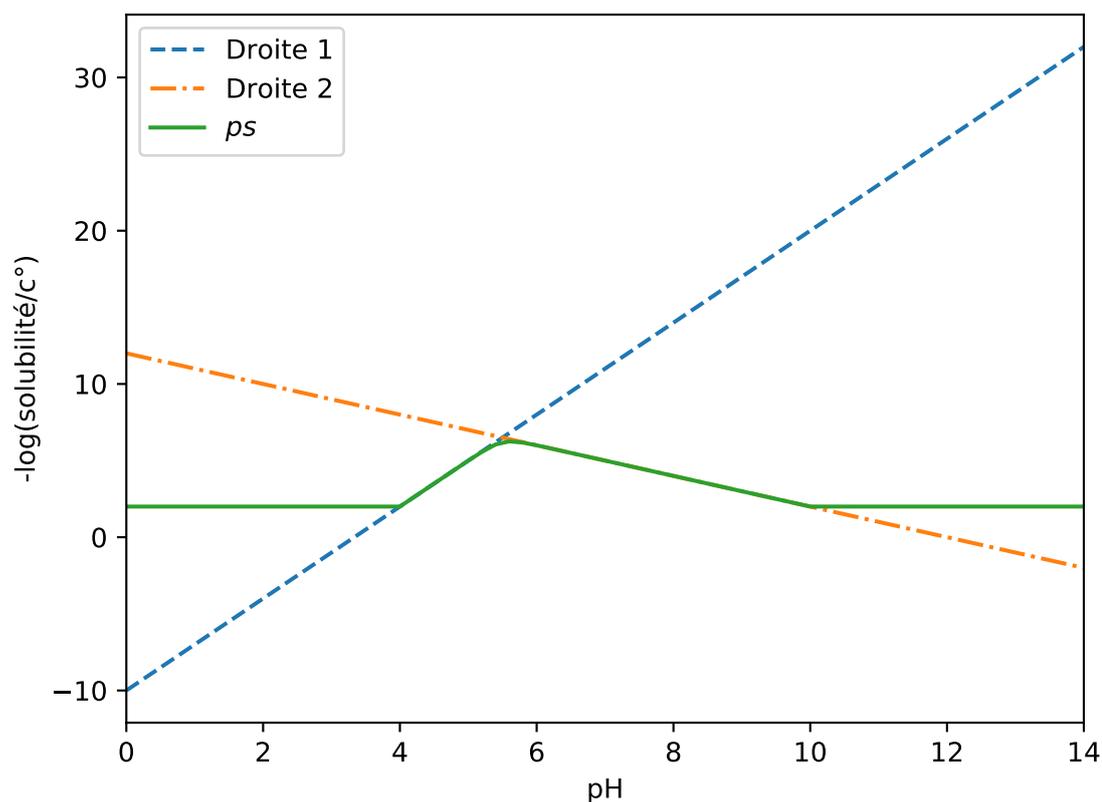
$$ps = -\log (10^{3\text{p}K_e - \text{p}K_s - 3\text{pH}}) = -3\text{p}K_e + \text{p}K_s + 3\text{pH} = 3\text{pH} - 10$$

$$ps = -\log (K_1^\circ \times 10^{\text{pH}}) = -\log (K_1^\circ) - \text{pH} = 12 - \text{pH}$$

Recherche du minimum :

$$\frac{dps}{d\text{pH}} = 0 \Rightarrow -3 \times 10^{3\text{p}K_e - \text{p}K_s - 3\text{pH}} + K_1^\circ \times 10^{\text{pH}} = 0 \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{4} \log \left(\frac{3 \times 10^{3\text{p}K_e - \text{p}K_s}}{K_1^\circ} \right)$$

$$\text{Application numérique : } \text{pH} = \frac{1}{4} \log \left(\frac{3 \times 10^{3 \times 14 - 32}}{10^{-12}} \right) = 5,6$$



Entraînement 5 K_s est la constante d'équilibre associée à $Ag_2SO_4(s) = 2 Ag^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$.
On calcule les concentrations après mélange et avant réaction :

$$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{10,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1}}{10,0 \times 10^{-3} + 10,0 \times 10^{-3}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[Ag^+]_0 = \frac{10,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1}}{10,0 \times 10^{-3} + 10,0 \times 10^{-3}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit :

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]_0 \times [\text{Ag}^+]_0^2}{(C^\circ)^3} = \frac{(5 \times 10^{-2}) \times (5 \times 10^{-2})^2}{(1,0)^3} = 1,3 \times 10^{-4} > K_s$$

Le solide Ag_2SO_4 se forme.

Remarque

Attention, le produit $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]_0 \times [\text{Ag}^+]_0^2}{(C^\circ)^3}$ n'est pas un quotient réactionnel initial car il n'y a pas de solide, donc on ne peut pas écrire $a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)} = 1$. Pour introduire un quotient réactionnel, voici comment il faudrait procéder : On suppose qu'un grain de solide est présent et on s'intéresse au sens d'évolution du système. L'équation de réaction étudiée naturellement est $2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$ de constante d'équilibre $\frac{1}{K_s} = \frac{1}{1,5 \times 10^{-5}} = 6,7 \times 10^4$.
Calcul du quotient réactionnel initial :

$$Q_{r,i} = \frac{1 \times (C^\circ)^3}{[\text{SO}_4^{2-}]_0 \times [\text{Ag}^+]_0^2} = \frac{1 \times (1,0)^3}{(5 \times 10^{-2}) \times (5 \times 10^{-2})^2} = 8 \times 10^3 < \frac{1}{K_s} = 6,7 \times 10^4$$

Le système évolue dans le sens direct ce qui conduit bien à la persistance du précipité.

Entraînement 6 On s'intéresse à la réaction d'équation $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)}$. Les deux du cuivre mises en jeu sont $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, on s'intéresse donc à la frontière entre les domaines de celles-ci, c'est-à-dire au faisceau de frontières verticales proches de celle numérotée 11.

Déterminons la relation entre $\text{p}K_s$ et $\text{pH}_{\text{frontière}}$. A la frontière le produit de solubilité est vérifié, donc :

$$K_s = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2}{(C^\circ)^3} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \times K_e^2 \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}$$

soit :

$$\text{p}K_s = -\log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right) + 2 \text{p}K_e - 2 \text{pH}_{\text{frontière}}$$

Valeurs obtenues selon la frontière choisie :

$C_{\text{frontière}} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$\text{pH}_{\text{frontière}}$	$\text{p}K_s$
$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	4,7	18,6
$10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5,7	18,6
$10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	6,7	18,6
$10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7,7	18,6

Les valeurs sont cohérentes.