

TD : Équilibres de précipitation

1 Applications directes du cours

App1 : Composition d'un mélange

On mélange 100mL d'une solution de $ZnCl_2$ à $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L et 150mL de soude à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $pK_s(NaCl) = -1,6$; déterminer si il y a formation ou non d'un précipité.

Correction :

$$[Zn^{2+}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}; [Cl^-] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}; [Na^+] = [HO^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$Q_s(Zn(OH)_2) = [Zn^{2+}] [HO^-]^2 = 8 \times 10^{-11} > K_s(Zn(OH)_2) = 10^{-16.3}$$

$$Q_s(NaCl) = [Na^+] [Cl^-] = 8 \times 10^{-8} > K_s(NaCl) = 10^{1.6}$$

alors l'hydroxyde de zinc précipite mais pas le chlorure de sodium.

App2 : Domaine d'existence de précipité

À une solution de nitrate d'argent 0,10 mol/L on ajoute sans variation de volume une solution d'iodure de potassium. Déterminer $pI = -\log[I^-]$ pour laquelle AgI précipite. En déduire le diagramme d'existence du précipité de AgI.

Données : $pK_s(AgI) = 16,2$

Correction : Lorsque le précipité se forme il y a équilibre entre le solide et ses ions : $Q_s = K_s = [Ag^+][I^-]$ Donc $[I^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]}$
Soit :

$$pI = pK_s + \log([Ag^+])$$

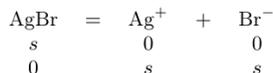
App3 : Effet d'ion commun

On donne $pK_s(AgBr) = 12,3$ à 25°C . Calculer la solubilité du bromure d'argent :

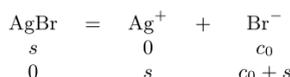
- Dans l'eau pure
- Dans une solution aqueuse de bromure de sodium à 0,1 mol/L. Commenter.

Correction :

1.



A l'équilibre entre le solide et ses ions on a $Q_s = K_s = s^2$ donc $s = \sqrt{K_s} \simeq 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. **1.**



A l'équilibre entre le solide et ses ions on a $Q_s = K_s = s(c_0 + s) \dots$ donc $s = \frac{-c_0 \pm \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} \simeq 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

2 Exercices

EX1 : Précipitation compétitive entre le sulfate de baryum et le sulfate de calcium

Considérons les précipités de sulfate de baryum et de sulfate de calcium d'équations de dissolution : $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}$ avec $pK_s=9,9$
 $CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}$ avec $pK_s = 4,6$

1. Tracer les diagrammes d'existence des deux précipité en $pSO_4 = -\log[SO_4]$, en prenant comme convention de tracé $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L. En déduire les espèces pouvant coexister.
2. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction : $CaSO_4(s) + Ba_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4(s) + Ca_{(aq)}^{2+}$
3. On prépare une solution aqueuse telle que initialement $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L en présence de quantités importantes des deux solides $BaSO_4$ et $CaSO_4$. Déterminer la composition du système à l'état final.

Correction :

1. À l'équilibre entre le solide et ses ions on a

$$Q = K_{s1} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{K_{s1}}{[Ba^{2+}]} \Rightarrow pSO_4 = pK_{s1} + \log[Ba^{2+}] = 7,9$$

Idem pour l'autre solide : $pSO_4 = pK_{s2} + \log[Ca^{2+}] = 2,6$

Les espèces ayant des domaines communs de pSO_4 peuvent coexister : Le sulfate de baryum et le sulfate de calcium ; le sulfate de baryum et les ions calcium ; les ions baryum et les ions calcium.

2. $K = \frac{Ca^{2+}}{Ba^{2+}} = \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = 10^{5,3}$
3. Les quantités de solide sont importantes, ainsi ce sont les solutés qui vont être limitants. On note ξ l'avancement, ce qui donne $K = \frac{C_0 + \xi}{C_0 - \xi}$.

Hypothèse : L'avancement est grand, i.e. $\xi \approx C_0$, la réaction peut être considérée comme totale et $[Ba^{2+}] = 0$, $[Ca^{2+}] = 2 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹

Vérification de l'Hypothèse :

$$K \approx \frac{2C_0}{\epsilon} \Rightarrow \epsilon = \frac{2C_0}{K} = 1.10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

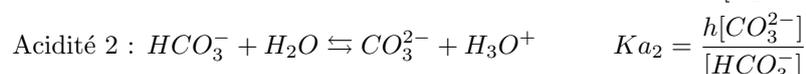
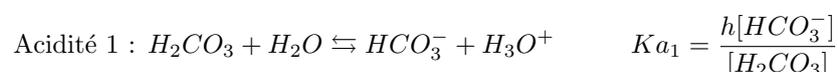
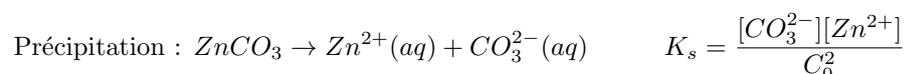
EX2 : Solubilité des carbonates

H_2CO_3 , la forme aqueuse du $CO_2(aq)$ est un diacide ($pK_{a1} = 6,3$ et $pK_{a2} = 10,3$).
 $ZnCO_3$ est un sel peu soluble de $pK_s = 10,8$.

1. Sachant qu'en se dissolvant dans l'eau le précipité libère des ions CO_3^{2-} qui peuvent réagir ensuite avec l'eau, établir toutes les équations de réactions mises en jeu et exprimer la solubilité du précipité en fonction des concentrations des différentes espèces. Préciser l'expression des constantes de chaque réaction.
2. Exprimer la solubilité en fonction de $h = \frac{[H_3O^+]}{C_0}$ et des constantes d'équilibre uniquement.
3. Établir le diagramme de prédominance de chaque espèce et en déduire le graphe ps en fonction du pH .

Correction :

- 1.



La solubilité est égale à la concentration en CO_3^{2-} initiale, après les différentes réactions A/B
 $s = [Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$.

2.

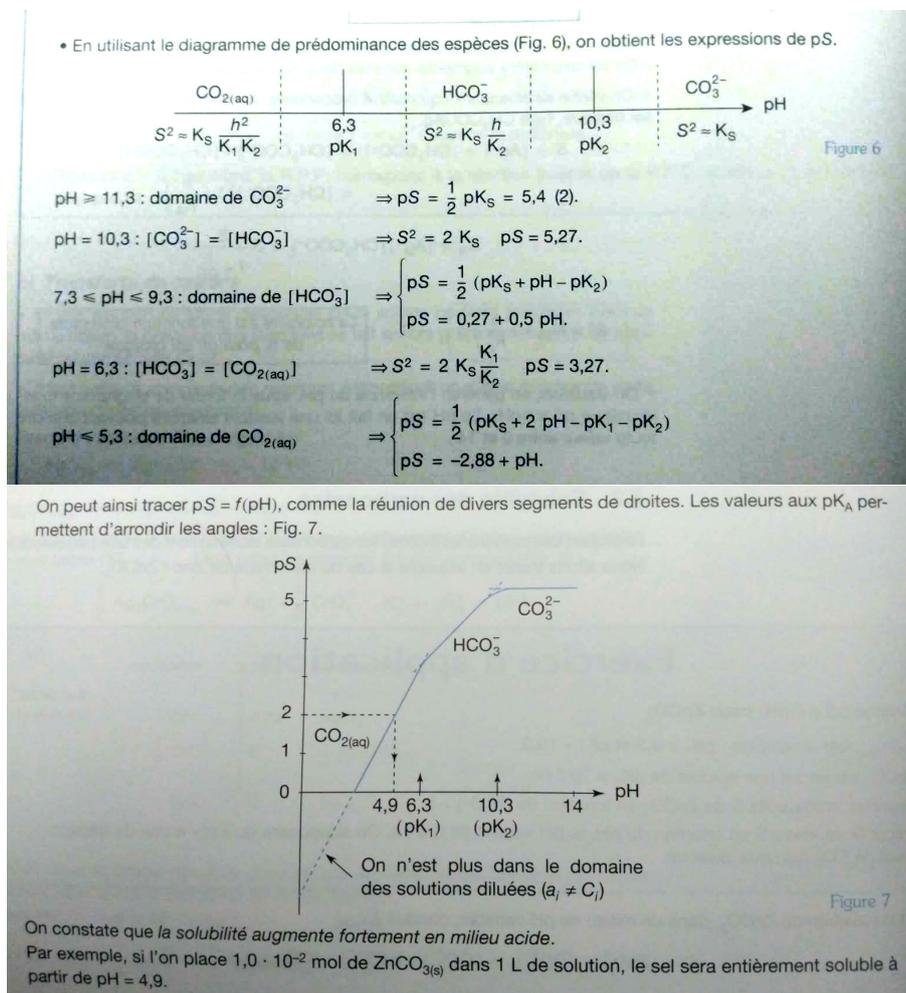
$$[CO_3^{2-}] = \frac{Ks}{[Zn^{2+}]} C_0^2 = \frac{Ks}{s} C_0^2$$

$$[HCO_3^-] = \frac{h[CO_3^{2-}]}{Ka_2} = \frac{hKs}{sKa_2} C_0^2$$

$$[H_2CO_3] = \frac{h[HCO_3^-]}{Ka_1} = \frac{h^2Ks}{sKa_2Ka_1} C_0^2$$

$$\text{Bilan : } \frac{s^2}{C_0^2} = Ks \left(1 + \frac{h}{Ka_2} + \frac{h^2}{Ka_2Ka_1} \right)$$

3.



EX3 : Précipitation d'un hydroxyde métallique amphotère

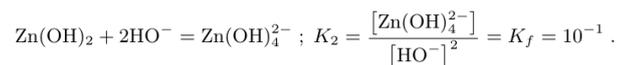
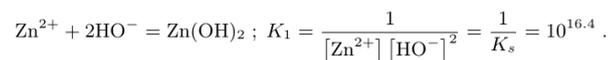
À une solution de chlorure de zinc de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ce qui permet de négliger la dilution.

Données : $pKs(Zn(OH)_2) = 16,4$ Constante de formation du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$ à partir du précipité $Zn(OH)_2$: $K_f = 10^{-1}$

1. Écrire les équations des réactions de formation du précipité d'hydroxyde de zinc à partir des ions Zn^{2+} et HO^- et de dissolution du précipité d'hydroxyde de zinc pour donner le complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Donner l'expression de la constante d'équilibre pour chaque réaction et donner leur valeur numérique.
2. Déterminer les valeurs pH1 et pH2 du pH telles que respectivement :
 - a) le précipité d'hydroxyde de zinc apparaisse.
 - b) le précipité d'hydroxyde de zinc disparaisse.
3. En déduire le tracé du diagramme de prédominance des ions Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$ et d'existence du précipité $Zn(OH)_2(s)$ en fonction du pH.
4. Exprimer la solubilité de $Zn(OH)_2$ en fonction des concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[Zn(OH)_4^{2-}]$ puis en fonction de la concentration $h = [H_3O^+]$ dans le domaine [pH 1 ; pH 2]. En déduire, en justifiant les approximations faites, les relations $-\log s = f(pH)$.
5. Déterminer la valeur du pH lorsque la solubilité est maximale, et la valeur de s correspondante.
6. Tracer l'allure du graphe $\log s = f(pH)$.

Correction : manuelle

1.



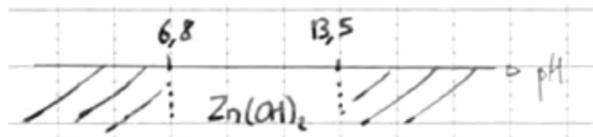
2.a Le solide apparaît quand $Q_s = K_s = [Zn^{2+}][HO^-]^2 = c \frac{K_e^2}{h^2}$ avec $h = [H_3O^+]$ alors le solide apparaît dès que

$$pH \geq -\log h = pK_e - \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} pK_s = 6.8 .$$

2.b Le précipité a totalement disparu si $[Zn(OH)_4^{2-}] = c$, donc $K_f = \frac{h^2 c}{K_e^2}$. Donc le solide a totalement disparu pour

$$pH \geq pK_e + \frac{1}{2} pK_f + \frac{1}{2} \log c = 13.5 .$$

3.



Le diagramme de prédominance des ions zinc et du complexe d'hydroxyde de zinc s'obtient en étudiant la réaction $Zn^{2+} + 4HO^- = Zn(OH)_4^{2-}$ de constante d'équilibre $K = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][HO^-]^4} = \dots = \frac{K_f}{K_s} = 10^{15.4}$. Le complexe hydroxyde prédomine si $[Zn(OH)_4^{2-}] > [Zn^{2+}]$, ce qui conduit à la condition $pH > 10.15$. À l'inverse l'ion zinc prédomine si $pH < 10.15$.

$$4. s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 + \frac{K_f K_e^2}{h^2} .$$

- Pour $pH < 6.8$, seul l'ion zinc est présent donc $-\log s = -\log c = 2$.

- Pour $6.8 < pH < 10.15 - 1$, l'ion zinc est majoritaire par rapport à l'hydroxyde. Donc $s \simeq \frac{K_s}{K_e^2} h^2$ donc $-\log s = pK_s - 2pK_e + 2pH$.

- Pour $10.15 + 1 < pH < 13.5$, l'hydroxyde de zinc est majoritaire par rapport à l'ion zinc. Donc $s \simeq \frac{K_f K_e^2}{h^2}$ donc $-\log s = pK_f + 2pK_e - 2pH$.

5. La solubilité est maximal en h_0 tel que $\frac{ds}{dh_{h_0}} = 0 \Rightarrow h_0 = K_e \left(\frac{K_f}{K_s} \right)^{1/4} \simeq 10^{-10.15}$, i.e.

$$pH = 10.15 .$$

$$\text{Alors } s = \frac{K_s}{K_e^2} h^2 + \frac{K_f K_e^2}{h^2} = \frac{10^{-16.4}}{10^{-28}} 10^{-20.3} + \frac{10^{-1} 10^{-28}}{10^{-20.3}} \simeq 4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} .$$

6.