

# TD 11 — Equilibres de solubilité

## 1 Entraînement — Application du cours

### 1.1 Précipitation sélective des hydroxydes (CCP)

On souhaite préparer les ions cobalt(II)  $\text{Co}^{2+}$  et magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  en réalisant une précipitation sélective des hydroxydes métalliques.

1. Lorsqu'on dissout dans l'eau de l'hydroxyde de magnésium(II)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$  jusqu'à saturation, la solution possède un pH égal à 10,5. Montrer que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium(II) est égal à  $K_{s2} = 10^{-10,8}$ . On dispose d'une solution contenant initialement des ions cobalt(II)  $\text{Co}^{2+}$  à la concentration  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et des ions magnésium(II)  $\text{Mg}^{2+}$  à la même concentration  $c_0$ . On souhaite précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.
2. Calculer la concentration en ions cobalt(II) restants en solution si 99 % du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ . En déduire la concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  et le pH de la solution pour que 99 % du cobalt précipite.
3. Calculer la concentration en ions magnésium(II) restants en solution si 1 % du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ . En déduire la concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  et le pH de la solution pour que 1 % du magnésium précipite.
4. Montrer qu'il existe une zone de pH que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99 % du cobalt sans précipiter plus de 1 % du magnésium.

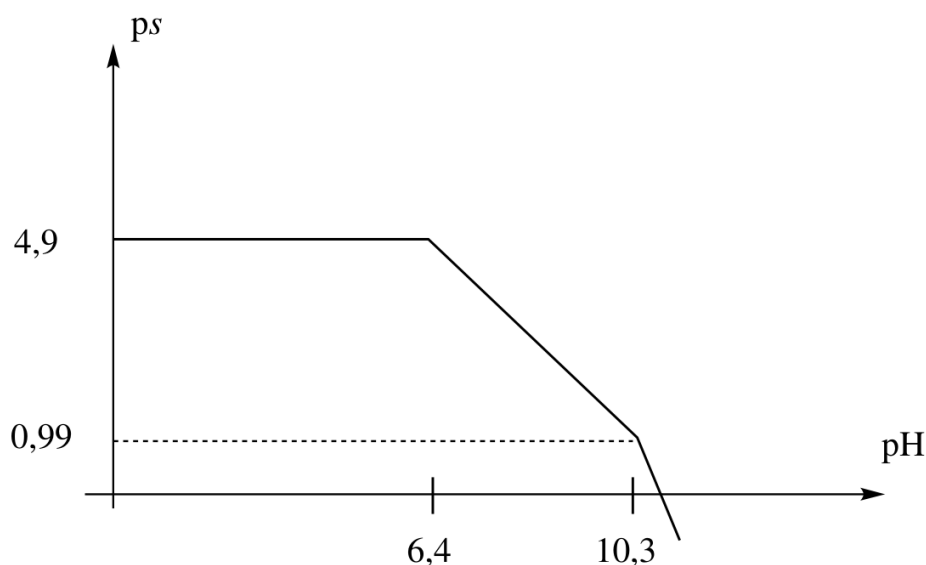
Données à  $T = 298 \text{ K}$  :  $K_{s1}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-14,8}$  (produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt(II)) ;  $K_e = 10^{-14}$  (produit ionique de l'eau).

### 1.2 Solubilité du dioxyde de carbone

On étudie dans cet exercice la solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau, ainsi que l'influence du pH. Pour résumer l'influence du pH sur la solubilité  $s$  de  $\text{CO}_2(\text{g})$  dans l'eau sous une pression donnée, on peut tracer un diagramme *simplifié* de type

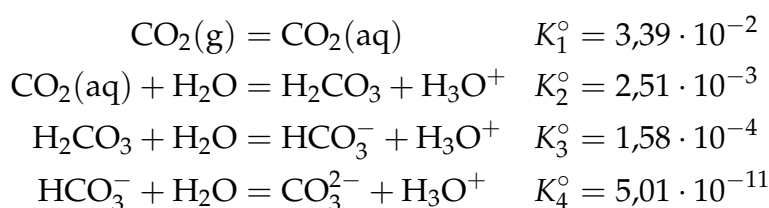
$$p_s = -\log\left(\frac{s}{c^\circ}\right) = f(\text{pH})$$

où  $s$  représente la solubilité du dioxyde de carbone et  $c^\circ$  désigne la concentration de référence ( $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). On donne l'allure d'un tel diagramme ci-dessous pour  $p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$  (pression en dioxyde de carbone dans la phase gaz à l'équilibre, correspondant à la pression en dioxyde de carbone dans l'atmosphère).



1. Donner l'expression de la solubilité  $s$  du dioxyde de carbone en phase aqueuse en fonction de la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de  $p_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$ .
2. Retrouver, à partir de l'expression obtenue, l'équation du segment de droite situé entre  $\text{pH} = 7,4$  et  $\text{pH} = 9,3$ .
3. L'eau minérale gazéifiée Perrier® contient du dioxyde de carbone à la teneur de  $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , avec un  $\text{pH}$  égal à  $5,5$ . Évaluer la pression à l'intérieur d'une bouteille de cette eau minérale à  $298 \text{ K}$ , en supposant que la phase gazeuse à l'intérieur de la bouteille est constituée du dioxyde de carbone pur.
4. Évaluer la solubilité du dioxyde de carbone dans la boisson étudiée, à l'équilibre thermodynamique, lorsqu'elle est laissée à l'air libre, en admettant que le  $\text{pH}$  ne change pas.

**Données à  $T = 298 \text{ K}$**  Masse molaire du dioxyde de carbone :  $M = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Constantes d'équilibre :



### 1.3 Détermination d'un produit de solubilité par conductimétrie

La conductivité d'une solution saturée de chlorure d'argent est  $\sigma = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  tandis que celle de l'eau pure est égale à  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . En admettant que la différence de conductivité entre l'eau pure et la solution saturée de chlorure d'argent est attribuée aux ions chlorure et argent issus de la dissolution du solide, et que les conductivités molaires des ions  $\lambda_i$  sont assimilables aux conductivités molaires à dilution infinie  $\lambda_i^0$ , déterminer la valeur numérique du produit de solubilité du chlorure d'argent.

**Données**

$$\lambda_{\text{Ag}^+}^0 = 61,92 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,34 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**1.4 Hydroxyde amphotère (Centrale)**

En solution aqueuse, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et un ion complexe soluble  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ . En solution, la solubilité de l'hydroxyde de chrome peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-].$$

On donne la courbe décrivant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH, pour une concentration totale  $c_0$  en chrome(III).

1. Pourquoi peut-on parler pour  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  d'hydroxyde « amphotère » ?
2. À une solution d'ions chrome(III) de concentration  $c_0$ , on ajoute progressivement une solution de soude (suffisamment concentrée pour que la dilution puisse être négligée). À l'aide du diagramme  $\log(s) = f(\text{pH})$ , décrire ce que l'on observe.
3. Montrer que le diagramme de solubilité permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?
4. Quelle est la valeur de  $c_0$  ?
5. Définir le produit de solubilité de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

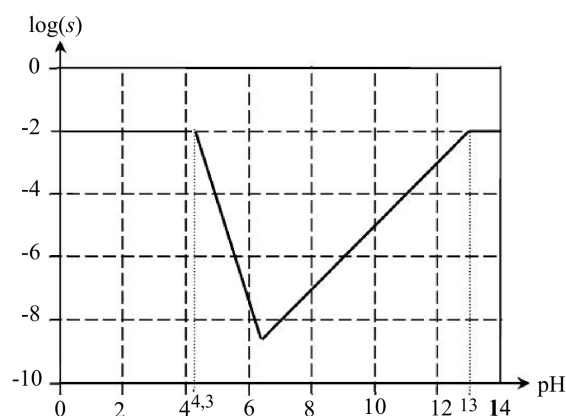


FIGURE 1 – Diagramme  $\log(s) = f(\text{pH})$

**2 Exercices intermédiaires****2.1 Précipitation du chromate de plomb(II) (CCP)**

Le jaune de chrome est obtenu par action de l'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  sur un sel de plomb(II)  $\text{Pb}^{2+}$ . Par précipitation dans l'eau, on obtient le chromate de plomb(II)  $\text{PbCrO}_4(\text{s})$ . L'ion chro-

mate a un caractère basique dans le couple acido-basique  $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$ .

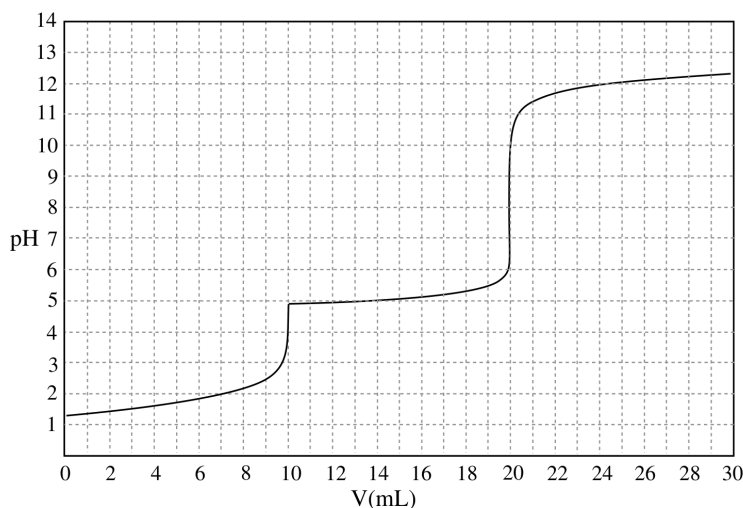
1. À quel pH opérer pour que l'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  soit la forme de chrome prédominante ?
2. Après précipitation et filtration,  $\text{PbCrO}_4(\text{s})$  est lavé. Quelle est la teneur en plomb(II) de cette eau de lavage ( $\text{pH} = 7$ ) ? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en plomb ?
3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une couleur chair (très utile pour peindre les visages). Pourquoi ?

Données à  $T = 298 \text{ K}$  :

- Produits de solubilité :  $\text{PbCrO}_4(\text{s}) : K_{s1} = 10^{-13}$  ;  $\text{MnS}(\text{s}) : K_{s2} = 10^{-9,6}$  ;  $\text{PbS}(\text{s}) : K_{s3} = 10^{-27,8}$ .
- Constante d'acidité :  $K_A(\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-6,4}$ .
- Masse molaire atomique du plomb :  $M = 207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.2 Titrage du mélange acide nitrique–nitrate de cuivre(II) (CCP)

On réalise le titrage pH-métrique d'une solution d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), acide fort de  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ , et de nitrate de cuivre(II) ( $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$ ) par de la soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) à la concentration  $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe de titrage est donnée ci-dessous :



1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier.
3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration  $c_1$  de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration  $c_2$  de la solution initiale en ions cuivre(II).

- Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

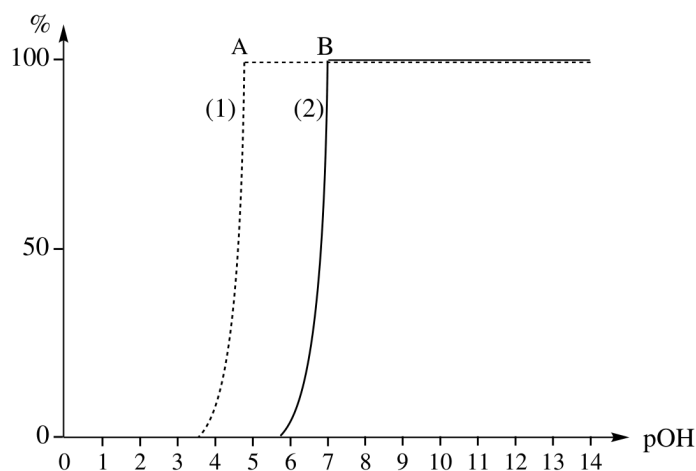
Données à  $T = 298 \text{ K}$  :  $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-20}$  ;  $K_e = 10^{-14}$ .

## 2.3 Solubilités comparées des hydroxydes de magnésium(II) et de fer(II) – Programmation Python

Données : en présence d'ions hydroxyde, les ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  donnent un précipité blanc et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  un précipité vert. Expérience (1) : lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans un tube à essai contenant de l'hydroxyde de magnésium, le précipité prend une teinte verte dès les premières gouttes.

- Donner le bilan de la réaction (1) traduisant cette observation. Que peut-on en conclure ?

On ajoute une solution d'ions hydroxyde à une solution équimolaire en ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  toutes deux à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On représente (voir figure suivante) les pourcentages des cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-]$ .



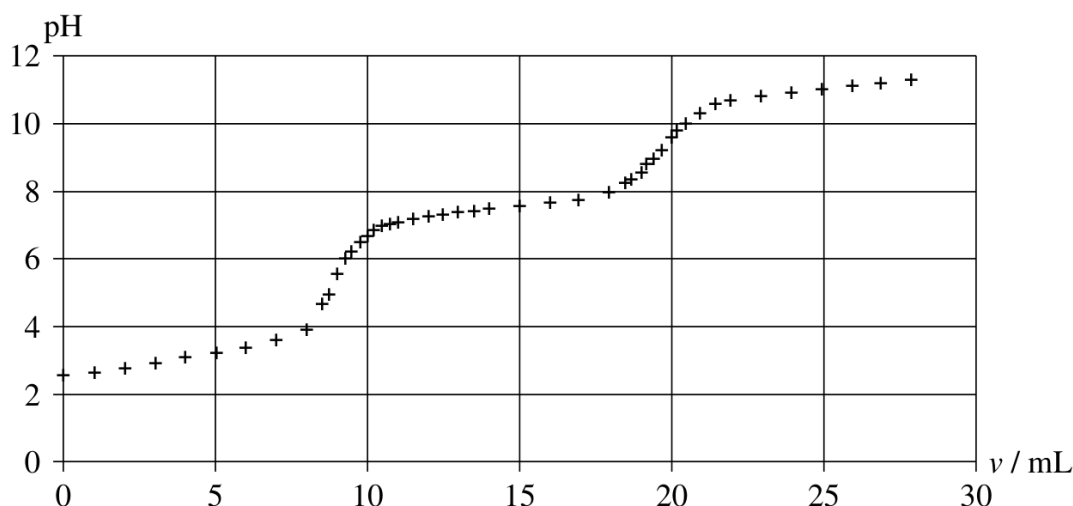
- Identifier les deux courbes tracées. Que représentent les points anguleux A et B ?
- Déduire du tracé les produits de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ .
- Déterminer numériquement la valeur de la constante de l'équilibre écrit à la question 1.
- Écrire un programme en langage Python susceptible de tracer la courbe de pourcentage donnée dans le cas de l'hydroxyde de fer(II).

## 2.4 Titrage de cations métalliques (d'après E3A)

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposée sur une rondelle en acier (alliage fer-carbone). La surface métallique  $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$  de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) concentré

pour dissoudre tout le zinc (et une partie du fer interne) en ions solubles  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Le titrage pH-métrique des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , suivi du titrage redox des ions  $\text{Fe}^{2+}$  permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur  $e$  de zinc déposé sur la surface de la rondelle.

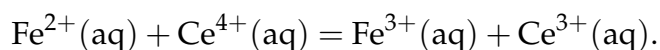
Le traitement de la rondelle par l'acide conduit à l'obtention d'une solution  $S_0$  d'un volume total  $V_0 = 100,0 \text{ mL}$  contenant tous les ions cités ci-dessus. Dans un premier temps, on titre par pH-métrie un volume  $V_1 = 50,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de  $S_0$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire  $c = 0,050 \pm 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe pH-métrique obtenue montre deux sauts :



Le premier saut est rencontré pour un volume versé  $v_{\text{eq},1} = 8,8 \pm 0,1 \text{ mL}$ . Le second saut est rencontré pour un volume versé  $v_{\text{eq},2} = 19,8 \pm 0,1 \text{ mL}$ . Tous les résultats numériques seront présentés avec un nombre de chiffres significatifs pertinents et l'incertitude absolue correspondante.

1. Rappeler le nom et le rôle des électrodes nécessaires à un titrage pH-métrique.
2. Écrire les réactions de titrage. Sachant que chaque équivalence est associée au titrage simultané de deux espèces, indiquer quelles sont les espèces titrées à chaque équivalence rencontrée.
3. Déterminer la quantité de matière totale en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 100 mL de solution  $S_0$ .
4. Une fois le titrage terminé, peut-on verser le contenu du bécher à l'évier ?

Dans un second temps, on titre en présence d'un indicateur coloré (ferroïne) un volume  $V_2 = 10,0 \pm 0,1 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  par une solution de sulfate cérique ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) à la concentration  $c' = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Seuls les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent selon l'équation :



Le volume versé à l'équivalence vaut  $v_{\text{eq},3} = 18,3 \pm 0,1 \text{ mL}$ .

- Déterminer la quantité de matière en ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 100,0 mL de solution  $S_0$ .
- En déduire la quantité de matière en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans les 100,0 mL de solution  $S_0$ .
- En déduire l'épaisseur  $e$  de zinc déposé sur la rondelle en  $\mu\text{m}$ .

**Données :** Constantes d'équilibre :

$$K_e = 10^{-14}, \quad K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-15,1}, \quad K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-38,0}, \quad K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-17,2}.$$

Calculs d'incertitudes : l'incertitude absolue  $u(A)$  (encore notée  $\Delta A$ ) sur une grandeur  $A$  peut se calculer à l'aide des formules :

$$u(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2} \quad \text{si } A = \frac{X \times Y}{Z}$$

$$u(A) = \sqrt{u(X)^2 + u(Y)^2} \quad \text{si } A = X + Y$$

## 2.5 Sulfate de baryum (Mines-Ponts)

La barytine ou sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  est peu soluble, caractérisée par un produit de solubilité  $K_s = 10^{-10}$  à  $T = 298 \text{ K}$ .

- Écrire l'équation-bilan de la réaction permettant la définition du produit de solubilité; donner l'expression de ce produit de solubilité.
- Calculer la solubilité, en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , du sulfate de baryum dans l'eau pure.

Masses molaires atomiques :  $137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Ba),  $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (S),  $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (O).

Pour titrer une solution d'ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  obtenue par dissolution totale du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , on verse une solution de chlorure de baryum  $\text{BaCl}_2$  de concentration  $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un volume  $v_0 = 100,0 \text{ mL}$  de la solution à titrer contenue dans un bécher. On relève à l'aide d'un conductimètre la conductivité  $\sigma$  de la solution du bécher. Le tracé de la conductivité en fonction du volume versé permet de repérer le volume équivalent pour un volume  $v_{\text{eq}} = 12,0 \text{ mL}$  de solution de  $\text{BaCl}_2$  versée.

- Proposer un schéma du montage expérimental utilisé.
- Définir le point équivalent pour ce titrage.
- Calculer la concentration de l'ion sulfate dans le bécher initial.
- Montrer que  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  précipite dès la première goutte de la solution de  $\text{BaCl}_2$  versée (1 goutte = 0,05 mL).
- La conductivité d'une solution aqueuse peut, en première approximation, être calculée par combinaison linéaire des conductivités molaires limites  $\lambda_i^0$  et des concentrations  $c_i$  des différentes espèces en solution :

$$\sigma = \sum_i c_i \lambda_i^0.$$

Donner qualitativement l'allure de la courbe  $\sigma = f(v(\text{BaCl}_2))$  en la justifiant à l'aide des valeurs de conductivité molaire limite  $\lambda_i^0$  (en  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) suivantes :

Ion	$\text{Na}^+$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}^+$	$\text{HO}^-$
$\lambda_i^0 / \text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	5,0	13,0	7,5	16,0	35	20

### 3 Approfondissement — Résolution de problèmes

#### 3.1 Solubilité de la sidérite – Programmation Python (Agro-Véto)

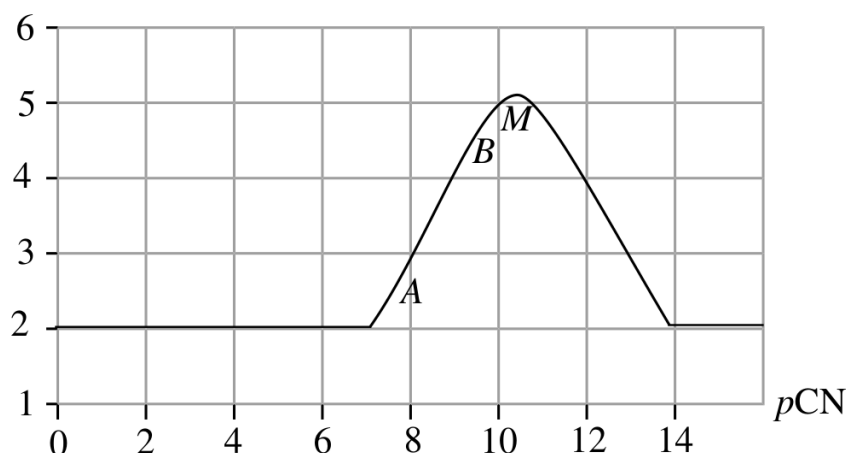
L'étude de la solubilité de la sidérite  $\text{FeCO}_3(\text{s})$  dans l'eau joue un rôle important dans la composition des lacs ou des eaux souterraines. Les eaux naturelles riches en fer doivent être traitées pour la distribution d'eau potable.

1. Le produit de solubilité de la sidérite  $\text{FeCO}_3(\text{s})$  est  $K_s = 10^{-11}$  à 298 K. Que serait la solubilité de la sidérite dans l'eau en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate? (Le résultat sera mis sous la forme d'une puissance de dix.) En fait, la réaction de l'eau sur les ions carbonate ne peut pas être négligée.
2. On cherche maintenant la solubilité de la sidérite en prenant en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate. Écrire l'équation de la nouvelle réaction prépondérante de dissolution de la sidérite et en déduire la solubilité. Vérifier la pertinence du choix de la nouvelle réaction prépondérante en donnant la valeur du pH de la solution saturée.
3. On s'intéresse maintenant à la dissolution du carbonate de fer dans une solution de pH fixé par une solution tampon ce qui est plus représentatif d'une eau naturelle.
  - (a) Établir la relation entre la solubilité  $s$  de la sidérite, la concentration en ions oxonium notée  $h$ , les constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  et le produit de solubilité de la sidérite.
  - (b) En supposant que  $[\text{A}]$  est négligeable devant  $[\text{B}]$  si  $[\text{A}] < [\text{B}]$ , montrer que la courbe  $\log(s) = f(\text{pH})$  peut être assimilée à trois portions de droite. Donner l'équation numérique de chaque segment.
  - (c) Proposer un programme en langage Python permettant de tracer l'évolution  $\text{ps} = -\log s = f(\text{pH})$ .

**Données à  $T = 298 \text{ K}$**  Produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14,0$ .  $pK_A$  du couple  $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$  :  $pK_{A1} = 6,4$ .  $pK_A$  du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  :  $pK_{A2} = 10,3$ .



### 3.2 Complexes des ions cyanure (Centrale-Supélec)



On a tracé sur la figure suivante la courbe  $ps = f(pCN)$  pour le cyanure d'argent.  $ps = -\log s$  où  $s$  représente la solubilité du cyanure d'argent  $AgCN(s)$  et  $pCN$  est égal au cologarithme décimal de la concentration en ion cyanure :

$$pCN = -\log[CN^-].$$

1. À partir de l'analyse du tracé de la figure, représenter sur un axe  $pCN$  les domaines de prédominance ou d'existence des ions  $Ag^+$ , du précipité  $AgCN(s)$  et du complexe  $[Ag(CN)_2]^-$  formé entre les ions cyanure et les ions argent.
2. Déterminer à l'aide de la courbe la valeur du produit de solubilité du cyanure d'argent  $AgCN(s)$ .
3. Retrouver par un calcul approprié l'équation de la droite  $AB$  et les coordonnées du point  $M$  qui correspond au maximum de la courbe. On note  $\beta$  la constante globale de formation du complexe  $[Ag(CN)_2]^-$  :  $\log \beta = 21,0$ .

### 3.3 Hydroxydes de fer, pH d'apparition des solides (Centrale-Supélec)

On réalise une solution de nitrate de fer(III),  $Fe(NO_3)_3$ , en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans un litre de solution tampon. Les ions nitrate sont considérés comme spectateurs.

1. Dans quel domaine de pH observera-t-on la précipitation de l'hydroxyde ferrique (hydroxyde de fer(III)  $Fe(OH)_3(s)$ ) ?
2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9 % des ions ferriques se trouvent à l'état de précipité ?
3. On réalise une solution de chlorure de fer(II) en dissolvant 0,01 mol de ce composé dans un litre de solution tampon. Les ions chlorure sont considérés comme spectateurs. Dans quel domaine de pH observera-t-on la précipitation de l'hydroxyde ferreux (hydroxyde de fer(II)  $Fe(OH)_2(s)$ ) ?

- Il existe une relation d'ordre entre les pH de précipitations respectives des hydroxydes. Cette relation était-elle prévisible sans calcul ? On place désormais un excès d'hydroxyde de fer(II) dans l'eau pure.
- Déterminer les concentrations des ions présents en solution.

**Données à  $T = 298\text{ K}$**   $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})) = 10^{-16}$ ;  $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})) = 10^{-38}$ ;  $K_e = 10^{-14}$ .

concentration  $c_B = 0,100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et on relève le pH après chaque ajout. Le graphe que l'on peut tracer présente deux sauts de pH, l'un pour  $V_{e1} = 11,6\text{ mL}$  et l'autre pour  $V_{e2} = 18,8\text{ mL}$ .

- Sachant que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ont été introduits en excès, écrire l'équation de la réaction qui se produit, dans le bécher, lors du mélange des solutions de  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  et de  $\text{Ni}^{2+}$ .
- Calculer la constante de cet équilibre à  $T = 298\text{ K}$ .
- En supposant la réaction quantitative, indiquer la nature des deux espèces alors présentes dans le mélange et susceptibles de réagir avec l'ion hydroxyde.
- Exprimer leurs quantités (en mol) en fonction de  $V_{0,Y}$ ,  $c_Y$ ,  $V_{0,\text{Ni}}$  et  $c_{\text{Ni}}$ .
- Écrire les équations des deux réactions qui se produisent successivement lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium. Justifier l'ordre dans lequel s'effectuent les réactions.
- À partir des deux volumes équivalents fournis ( $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ ) déterminer les concentrations  $c_{\text{Ni}}$  et  $c_Y$ .

**Données à  $T = 298\text{ K}$  :**

- Produit de solubilité :  $pK_s(\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})) = 14,7$ .
- Constante de formation de complexes :  $\log \beta([\text{NiY}]^{2-}) = 18,6$ .
- Acide éthylènediaminététraacétique  $\text{H}_4\text{Y}$  :  $pK_{A1} = 2,0$ ;  $pK_{A2} = 2,7$ ;  $pK_{A3} = 6,2$ ;  $pK_{A4} = 10,3$ .

### 3.4 Résolution de problème : projet waterPOD

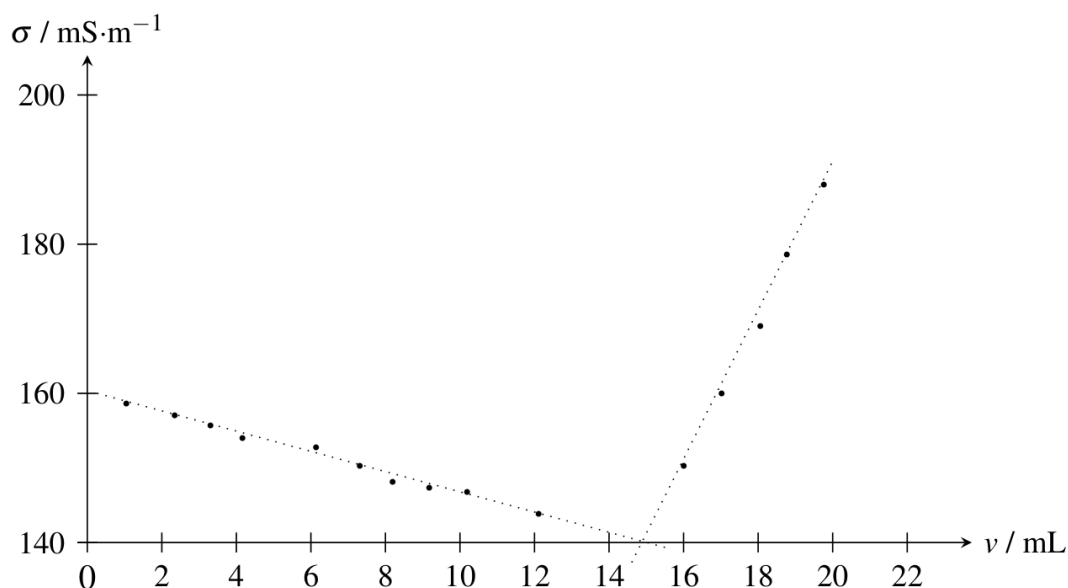
On souhaite obtenir 1,0 L d'eau potable. Après avoir lu en quoi consiste le projet waterPOD, indiquer le volume d'eau salée à ne pas dépasser lors du mélange avec de l'eau issue du waterPOD.

**Document 1 Projet waterPOD (d'après article [www.aqui.fr](http://www.aqui.fr))** La nature a toujours su faire, à partir d'une source d'eau non potable, saumâtre ou salée, et ce de manière ancestrale, de l'eau buvable grâce à la chaleur du soleil. On appelle cela le cycle de l'eau, l'évaporation, la condensation et la minéralisation. Thibaut MAIRE, gérant de *The source Site* qui a créé les WaterPOD, est un marin qui s'est aperçu que dans certaines îles du pacifique, bien qu'entourées d'eau, la population manque cruellement d'eau douce. L'idée de distiller l'eau de mer grâce au soleil est née à ce moment-là. Le Water-POD (*Pure Océan Distillation*) reprend ce cycle pour s'adapter uniquement et modérément aux besoins des populations isolées, notamment pour un projet au sud du Maroc. Les installations se font à proximité immédiate des populations et avec leur participation pour la construction.

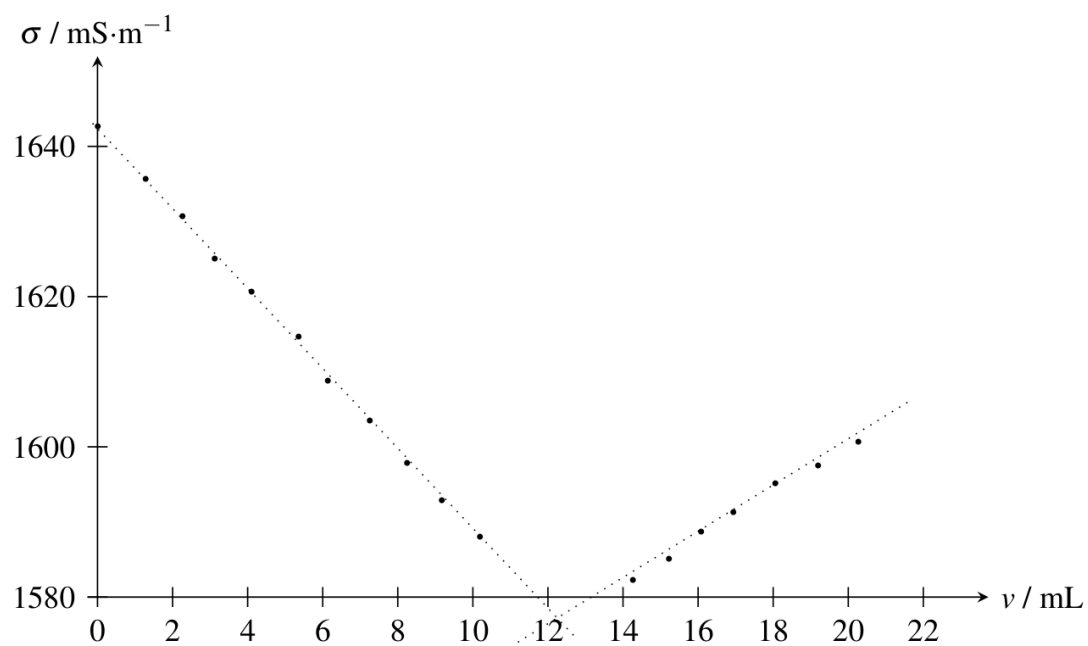
Le waterPOD est un appareil de dessalement solaire qui utilise l'eau de mer ou saumâtre, grâce à la chaleur du soleil, avec un procédé amélioré d'évaporation, condensation et minéralisation. L'eau déposée dans le POD est chauffée, puis s'évapore à l'intérieur de l'appareil. La vapeur d'eau se condense au contact d'une vitre puis ruisselle dans une gouttière disposée sous la vitre. L'eau récoltée est déminéralisée (pas ou peu d'ions). Elle n'est pas directement consommable car trop pauvre en ions. Elle devient consommable après une étape de minéralisation qui consiste à ajouter une petite quantité d'eau de mer.

**Document 2 : limites de potabilité d'une eau** Teneurs en ions dans une eau potable : ions chlorure : inférieur à  $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ions sulfate : inférieur à  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Document 3 : titrages d'une eau de mer** Titration de  $v_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'eau de mer déjà diluée 10 fois (dans laquelle on ajoute 100 mL d'eau distillée) par une solution d'ions  $\text{Ag}^+$  (solution de nitrate d'argent de concentration  $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), suivi conductimétrique.



Titration de  $2v_0 = 20,0 \text{ mL}$  d'eau de mer (+200 mL d'eau distillée) par une solution d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  (chlorure de baryum de concentration  $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), suivi conductimétrique.



Les valeurs d'éventuelles constantes thermodynamiques sont à rechercher dans une base de données (livre, internet...).