

Exercices Classiques — Chapitre 11 — Equilibres de solubilité

Table des matières

1	Précipitation des hydroxydes de manganèse	2
2	Précipitations compétitives	4
3	Solubilité du carbonate de calcium	7
4	L'éthanethiolate d'argent	11
5	Solubilité d'un gaz (CCP)	15
6	Suivi conductimétrique d'un titrage	17

1 Précipitation des hydroxydes de manganèse

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

Point Méthode

1.

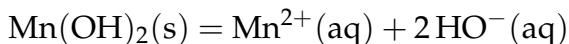
Enoncé

1. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ pour une solution d'ions Mn^{2+} à la concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_3$ pour une solution d'ions Mn^{3+} à la concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. On dispose d'une solution contenant les ions Mn^{3+} et Mn^{2+} à la même concentration $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} sans précipiter les ions Mn^{2+} ?

Données : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$; $pK'_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$.

Corrigé

1. L'équilibre hétérogène entre les ions Mn^{2+} et le précipité se traduit par l'équation :



À la limite d'apparition du précipité,

$$K_s = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} \quad \text{avec} \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_e(c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

et

$$[\text{Mn}^{2+}] = c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où :}$$

$$K_s = c_0 \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 (c^\circ) \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{c_0 \cdot (c^\circ) \cdot K_e^2}{K_s} \right)^{1/2}$$

D'où

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (-\log c_0 + 2\text{p}K_e - \text{p}K_s)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 8,7}$.

2. Avec un raisonnement analogue à celui de la question 1, on détermine pour le début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_3$:

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{3} (-\log c_0 + 3 \text{p}K_e - \text{p}K'_s)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 2,8}$.

3. Lorsque 99,99 % des ions Mn^{3+} ont précipité,

$$[\text{Mn}^{3+}] = \frac{0,01 \cdot c_0}{100} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le précipité $\text{Mn}(\text{OH})_3$ existe, donc

$$K'_s = [\text{Mn}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3.$$

On en déduit :

$$K'_s = [\text{Mn}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3 \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{[\text{Mn}^{3+}] \cdot K_e^3}{K'_s} \right)^{1/3}$$

D'où :

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{3} (-\log([\text{Mn}^{3+}]) + 3 \text{p}K_e - \text{p}K'_s)}.$$

AN $\boxed{\text{pH} = 4,1}$. Il faut donc se placer dans l'intervalle $\boxed{4,1 \leq \text{pH} \leq 8,7}$ pour précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} sans précipiter les ions Mn^{2+} .

2 Précipitations compétitives

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

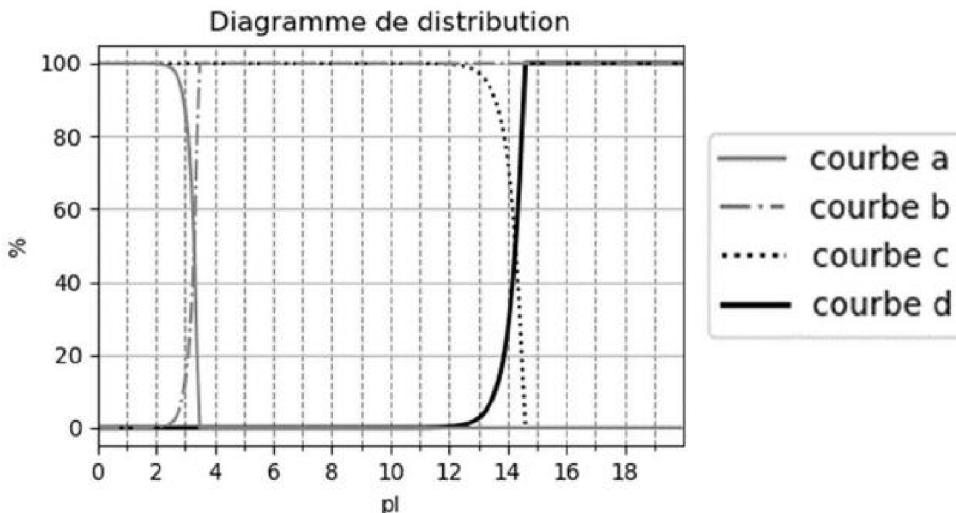
Point Méthode

1.

Enoncé

On dispose d'une solution S contenant les cations métalliques Ag^+ et Pb^{2+} aux concentrations $[\text{Ag}^+] = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Pb}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans 25 mL de cette solution, on verse progressivement une solution concentrée d'iodure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{I}^-$).

1. Dans quel ordre observe-t-on l'apparition des différents précipités ?
2. Les réactions de précipitation sont-elles successives ?
3. On donne ci-dessous le diagramme de distribution, présentant les proportions des espèces Ag^+ , Pb^{2+} , AgI et PbI_2 en solution en fonction de $pI = -\log\left(\frac{[\text{I}^-]}{c^\circ}\right)$.



Attribuer chacune des courbes (notées a à d, de gauche à droite sur le diagramme) à l'espèce correspondante, en justifiant.

4. Tracer le diagramme d'existence des précipités $\text{AgI}(s)$ et $\text{PbI}_2(s)$ en fonction de pI .

Données : $pK_s(\text{AgI}) = 16,1$; $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,1$.

Corrigé

1. Déterminons l'ordre d'apparition des précipités $\text{AgI}(s)$ et $\text{PbI}_2(s)$. La solution d'iodure de sodium étant concentrée, on néglige la dilution liée à l'ajout de cette solution aux 25 mL de solution S.

À la limite d'apparition du précipité AgI , on a

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

et

$$K_s(\text{AgI}) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]_{\lim,1}}{(c^\circ)^2} \iff [\text{I}^-]_{\lim,1} = \frac{K_s(\text{AgI}) \cdot (c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]}.$$

$$\text{AN } [\text{I}^-]_{\lim,1} = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

À la limite d'apparition du précipité PbI_2 , on a

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et

$$K_s(\text{PbI}_2) = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]_{\lim,2}^2}{(c^\circ)^3} \iff [\text{I}^-]_{\lim,2} = c^\circ \sqrt{\frac{K_s(\text{PbI}_2) \cdot c^\circ}{[\text{Pb}^{2+}]}}.$$

$$\text{AN } [\text{I}^-]_{\lim,2} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On a trouvé :

$$[\text{I}^-]_{\lim,1} < [\text{I}^-]_{\lim,2}.$$

On observe donc la précipitation de l'iodure d'argent puis de l'iodure de plomb, lors de l'ajout de la solution d'ions iodure. \Rightarrow Méthode 12.2

2. Calculons la concentration en ions Ag^+ lorsque PbI_2 commence à précipiter. La concentration en ions plomb vaut

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et la concentration en ions iodure est égale à

$$[\text{I}^-]_{\lim,2} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Comme le précipité AgI existe en solution, on peut écrire

$$K_s(\text{AgI}) = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]_{\lim,2}}{(c^\circ)^2} \iff [\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgI}) \cdot (c^\circ)^2}{[\text{I}^-]_{\lim,2}}.$$

$$\text{AN } [\text{Ag}^+] = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{Ag}^+]_0.$$

Tous les ions Ag^+ ont précipité lorsque PbI_2 apparaît. Les réactions de précipitation sont donc successives.

3. Lors de l'ajout de la solution d'iodure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{I}^-$), $\text{pI} = -\log \frac{[\text{I}^-]}{c^\circ}$ diminue, il faut donc lire le diagramme de droite à gauche. Initialement, la solution n'est pas saturée : elle contient des ions Ag^+ , Pb^{2+} et I^- . Le précipité AgI apparaît le premier. La courbe d correspond donc au pourcentage d'ions Ag^+ dans la solution, la courbe c au pourcentage d'iodure d'argent AgI . En effet, le pourcentage d'ions Ag^+ vaut 100% tant que $\text{pI} > 14,6$ environ, puis décroît lorsque pI diminue, car les ions Ag^+ sont consommés par la réaction de précipitation pour conduire à AgI . Avec un raisonnement similaire, les courbes b et a correspondent respectivement aux pourcentages de Pb^{2+} et PbI_2 . Les ions Pb^{2+} n'ont pas précipité tant que $\text{pI} > 3,4$, puis leur pourcentage diminue au profit de celui de PbI_2 lorsque pI diminue.

La présence de points anguleux sur les courbes de distribution traduit l'apparition des précipités.

4. D'après le diagramme, AgI(s) existe pour tout $\text{pI} \leq 14,6$, et $\text{PbI}_2(\text{s})$ existe pour tout $\text{pI} \leq 3,4$. On en déduit le diagramme d'existence des deux précipités :

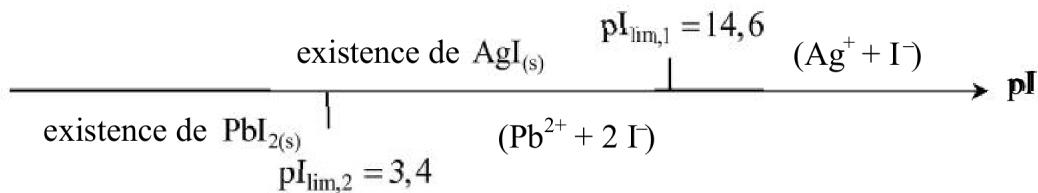


FIGURE 1 – Diagramme d'existence des précipités AgI(s) et $\text{PbI}_2(\text{s})$

3 Solubilité du carbonate de calcium

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

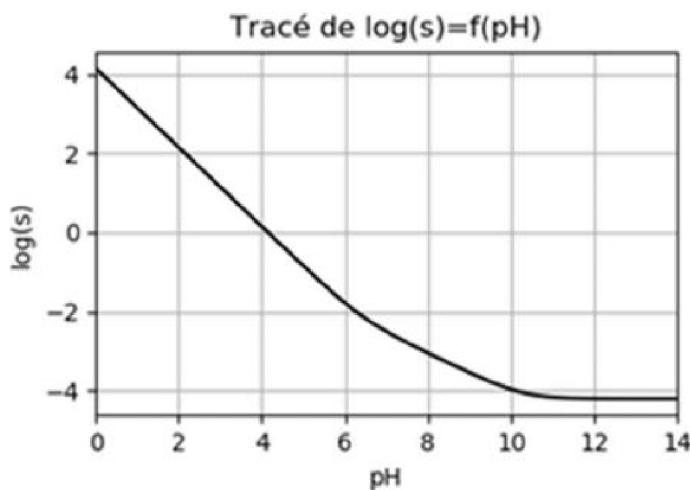
Point Méthode

1.

Enoncé

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le constituant principal des roches calcaires.

- Déterminer la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure, en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.
- La prise en compte des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate en solution aqueuse permet de tracer la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$, où s est la solubilité de CaCO_3 dans l'eau.



- Exprimer s en fonction des concentrations en $\text{CO}_2\text{(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .
 - En déduire l'expression de s en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_{a1} et K_{a2} .
 - Interpréter l'allure de la courbe $\log(s) = f(\text{pH})$.
- Dans une eau chargée en dioxyde de carbone dissous, la solubilité du carbonate de calcium augmente. Ce phénomène est à l'origine des lapiaz, des rigoles de dissolution observées dans les roches calcaires.
 - Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et les ions carbonate.

- b) Montrer que la dissolution du calcaire par une eau chargée en dioxyde de carbone peut s'interpréter par une unique réaction, dont on écrira l'équation. Calculer la constante d'équilibre associée à l'aide des données.

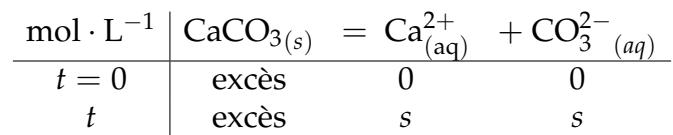
On prépare une solution saturée de carbonate de calcium, en présence d'un large excès de CaCO_3 solide. Un barbotage en continu de dioxyde de carbone sous une pression $P = 1$ bar dans la solution permet de maintenir la concentration $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ constante, égale à $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans l'état final, il reste du solide dans la solution.

- c) Calculer les concentrations des différentes espèces dissoutes à l'équilibre.

Données : $pK_s = 8,4$; $pK_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Corrigé

1. Calculons la solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate. Dans la solution saturée, le solide est en équilibre avec les ions calcium et carbonate selon l'équation de dissolution suivante :



Donc

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{(c^\circ)^2} \iff s = c^\circ \sqrt{K_s}.$$

$$\text{AN } s = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

- 2.a) À présent, on tient compte des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate. Dans la solution saturée, le solide est en équilibre avec les ions calcium d'une part, et toutes les espèces acido-basiques relatives à l'ion carbonate d'autre part. On a à présent $s = [\text{Ca}^{2+}]$ et

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

- 2.b) Exprimons les concentrations $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ en fonction de la concentration des ions carbonate à l'aide des constantes d'acidité.

Par définition,

$$K_{a,2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \cdot c^\circ}, \quad \text{d'où} \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,2} \cdot c^\circ}.$$

Par ailleurs,

$$K_{a,1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot c^\circ}, \quad \text{soit} \quad K_{a,1} \cdot K_{a,2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot (c^\circ)^2},$$

d'où on tire

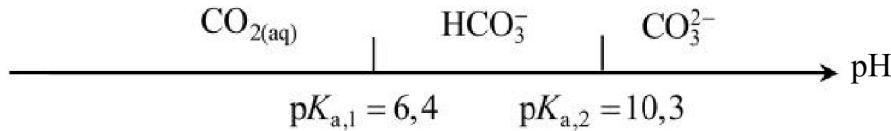
$$[\text{CO}_{2(aq)}] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a,1} K_{a,2} \cdot (c^\circ)^2}.$$

On en déduit :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,2} \cdot c^\circ} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a,1} K_{a,2} \cdot (c^\circ)^2} \right).$$

2.c) D'après le graphe, plus le pH diminue, plus la solubilité du précipité augmente. L'anion constitutif du précipité possède des propriétés basiques. En milieu acide, les ions carbonate sont consommés pour conduire aux espèces HCO_3^- et $\text{CO}_{2(aq)}$, ce qui déplace l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium dans le sens direct.

On peut interpréter de façon plus précise l'allure de la courbe à l'aide du diagramme de prédominance des espèces carbonées et de l'expression de la solubilité établie à la question précédente.



Pour des valeurs de $\text{pH} \geq \text{p}K_{a,2} + 1$, les ions carbonate sont majoritaires et l'expression de la solubilité se simplifie selon : $s = [\text{CO}_3^{2-}]$. On retrouve donc la valeur de la solubilité calculée à la question 1 selon :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{(c^\circ)^2} \iff s = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \iff \log(s) = -4,2.$$

Pour $\text{p}K_{a,1} + 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{a,2} - 1$, les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont majoritaires et

$$s \simeq [\text{CO}_3^{2-}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a,2} \cdot c^\circ}.$$

D'où :

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c^\circ} K_{a,2} \iff s = \sqrt{K_s \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c^\circ}{K_{a,2}}}.$$

On en déduit :

$$\boxed{\log(s) = \frac{1}{2} (-\text{p}K_s - \text{pH} + \text{p}K_{a,2}).}$$

C'est l'équation d'une droite de pente $-\frac{1}{2}$, qui correspond bien à ce que l'on observe sur la courbe fournie.

Pour $\text{pH} \leq \text{p}K_{a,1} - 1$, le dioxyde de carbone dissous est majoritaire et

$$s \simeq [\text{CO}_3^{2-}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a,1} K_{a,2} (c^\circ)^2}.$$

D'où :

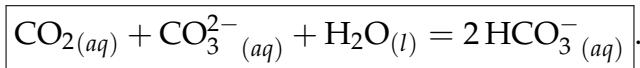
$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} K_{a,1} K_{a,2} \iff s = \sqrt{K_s \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a,1} K_{a,2}}}.$$

On en déduit :

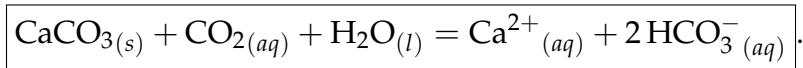
$$\log(s) = -\text{pH} + \frac{1}{2} (-\text{p}K_s + \text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}).$$

C'est l'équation d'une droite de pente égale à -1 , qui correspond bien à ce que l'on observe sur la courbe fournie.

3.a) L'équation de la réaction acido-basique entre $\text{CO}_{2(aq)}$ et les ions carbonate s'écrit :



3.b) En combinant l'équation précédente et l'équation de dissolution du carbonate de calcium, on obtient :



Au contact d'une eau chargée en dioxyde de carbone dissous, le calcaire se dissout sous forme d'hydrogénocarbonate de calcium. Ceci explique l'apparition de failles, ou rigoles, dans les roches calcaires.

On a pour cette équation :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(aq)}](c^\circ)^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(aq)}][\text{CO}_3^{2-}](c^\circ)^2} = K_s \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}}.$$

$$\text{AN } K = 10^{-4,5} = 3,2 \cdot 10^{-5}.$$

3.c) Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique :

	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$+ \text{CO}_{2(aq)}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$= \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$+ 2 \text{HCO}_{3(aq)}^-$
$t = 0$		excès	$3,5 \cdot 10^{-2}$	excès	0	0
t		excès	$3,5 \cdot 10^{-2}$	excès	x	$2x$

On a :

$$K = \frac{x_{\text{eq}}(2x_{\text{eq}})^2}{[\text{CO}_{2(aq)}](c^\circ)^2} \iff x_{\text{eq}} = \left(\frac{K[\text{CO}_{2(aq)}](c^\circ)^2}{4} \right)^{1/3}.$$

$$\text{AN } x_{\text{eq}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate que cette valeur est supérieure à la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau « pure », en absence de dioxyde de carbone dissous.

4 L'éthanethiolate d'argent

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

Point Méthode

1.

Enoncé

Les ions argent forment avec l'ion éthanethiolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ un composé peu soluble $\text{AgCH}_3\text{CH}_2\text{S}$ dont le produit de solubilité vaut $K_s = 10^{-20}$.

1. Calculer la solubilité de $\text{AgCH}_3\text{CH}_2\text{S}$ dans l'eau pure (on négligera les propriétés acido-basiques de l'éthanethiolate).
2. Calculer la solubilité de $\text{AgCH}_3\text{CH}_2\text{S}$ dans une solution contenant des ions argent à la concentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on négligera les propriétés acido-basiques de l'éthanethiolate). Commenter.
3. Calculer la solubilité de $\text{AgCH}_3\text{CH}_2\text{S}$ dans une solution de pH fixé égal à 9,3 en tenant compte des propriétés acido-basiques de l'éthanethiolate. Commenter.

On introduit dans de l'eau pure de l'éthanethiol à la concentration $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À 1 L de cette solution on ajoute $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions Ag^+ .

4. Montrer que la précipitation du composé $\text{AgCH}_3\text{CH}_2\text{S}$ peut avoir lieu.
5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation observée lorsque les ions Ag^+ sont ajoutés à la solution d'éthanethiol.
6. Calculer la constante d'équilibre associée à cette équation.
7. Calculer les concentrations des diverses espèces à l'équilibre.

Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-) = 10$.

Corrigé

1. Calculons la solubilité de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{Ag(s)}$ dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques de l'ion éthanethiolate. Dans la solution saturée, le solide est en équilibre avec les ions argent et éthanethiolate selon l'équation de dissolution suivante :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{Ag(s)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
$t = 0$	excès	0	0
t	excès	s	s

Donc

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-]}{(c^\circ)^2} = \frac{s^2}{(c^\circ)^2} \iff [s = c^\circ \sqrt{K_s}]$$

AN $[s = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$.

2. Reprenons le calcul précédent en tenant compte de la présence d'ions Ag^+ dans l'état initial :

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{Ag}(\text{s})$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$
$t = 0$	excès	0	c_0
t	excès	s'	$c_0 + s'$

Donc

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-]}{(c^\circ)^2} = \frac{s'(c_0 + s')}{(c^\circ)^2}$$

Au vu de l'ordre de grandeur de la solubilité du précipité dans l'eau pure, et comme $K_s \ll 1$, on peut supposer $s' \ll c_0$. Dans cette hypothèse,

$$K_s \simeq \frac{s'c_0}{(c^\circ)^2} \iff [s' = \frac{K_s}{c_0}(c^\circ)^2]$$

AN $[s' = 1,0 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}]$. On a bien trouvé $s' \ll c_0$. D'autre part, on constate que $s' < s$. D'après la loi de modération de Le Chatelier, la présence d'ions argent initialement dans la solution entraîne un déplacement de l'équilibre de dissolution dans le sens indirect, donc diminue la solubilité du précipité. C'est l'effet d'ion commun.

3. Si l'on tient compte des propriétés acido-basiques de l'éthanethiolate, on doit considérer la présence d'éthanethiol, issu de la transformation chimique entre les ions éthanethiolate et l'eau. On a alors, par conservation des ions argent et éthanethiolate :

$$s = [\text{Ag}^+] \quad \text{et} \quad s = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}]$$

À $\text{pH} = 9,3$ aucune des deux espèces acido-basiques ne prédomine, il faut donc conserver les deux concentrations dans l'expression de s .

$$s = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \cdot c^\circ}\right)$$

Soit :

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \cdot c^\circ}}$$

Alors :

$$K_s = \frac{s^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \cdot c^\circ}\right)(c^\circ)^2} \iff [s = c^\circ \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \cdot c^\circ}\right)}]$$

$$\text{AN } s = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Cette valeur est légèrement supérieure à la solubilité dans l'eau pure car à pH = 9,3, l'ion éthanethiolate est consommé par sa réaction avec l'eau, ce qui entraîne un déplacement de l'équilibre de dissolution du précipité dans le sens direct d'après la loi de modération de Le Chatelier.

4. Pour montrer que le précipité se forme dans la solution, il faut calculer le quotient réactionnel associé à l'équation de dissolution du précipité :

$$Q_r = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-]}{(c^\circ)^2}.$$

Il faut donc calculer la concentration des ions $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ dans la solution. La solution contient initialement l'acide faible $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ à la concentration

$$c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

L'éthanethiol réagit avec l'eau selon l'équation :



En supposant la transformation peu avancée, on calcule l'avancement de la transformation à l'équilibre :

$$x = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\ll c)$$

d'où

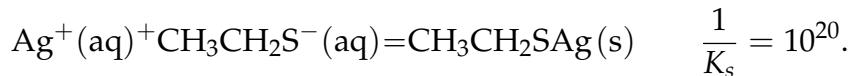
$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le quotient réactionnel vaut alors :

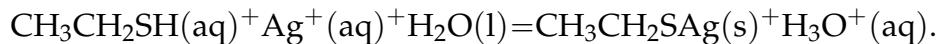
$$Q_r = 6,3 \cdot 10^{-8} > K_s.$$

D'après la condition de précipitation, le précipité se forme.

5. Considérons les valeurs des constantes d'équilibre associées aux équations de réaction suivantes :



On peut envisager lors de l'ajout d'ions Ag^+ à la solution d'éthanethiol la réaction prépondérante d'équation :



6. On calcule

$$K = \frac{K_a}{K_s} = 10^{10}.$$

7. Établissons un tableau d'avancement de la transformation chimique :

$\frac{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{t = 0}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{Ag}(\text{s})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
t	c	c_1	excès	excès	0
t	$c - x$	$c_1 - x$	excès	excès	x

Comme $K = 10^{10} > 10^4$, on peut considérer que la transformation chimique est totale.
Donc

$$x = c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Alors

$$[\text{Ag}^+] = c_1 - c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c^\circ}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}] [\text{Ag}^+]} \iff [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot c^\circ}{K \cdot [\text{Ag}^+]}.$$

AN $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}] = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vérifions que $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-]$ est négligeable devant $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}]$:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}] \cdot c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}].$$

Le choix de la réaction prépondérante était bien justifié.

5 Solubilité d'un gaz (CCP)

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (intermédiaire)

Compétences visées :

Point Méthode

1.

Enoncé

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont : $\text{SO}_2(\text{aq})$, HSO_3^- (aq) et SO_3^{2-} (aq). La température est fixée à 298 K et la pression totale est maintenue à 1 bar.

1. Représenter le diagramme de prédominance des différentes espèces en solution aqueuse en fonction du pH.
2. Exprimer la solubilité s en solution aqueuse du dioxyde de soufre, en fonction des concentrations molaires volumiques des différentes espèces en solution aqueuse.
3. En déduire l'expression de la solubilité s en solution aqueuse du dioxyde de soufre en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre p_{SO_2} , de la concentration en ions H_3O^+ et des constantes thermodynamiques nécessaires, lorsque l'équilibre (1) est établi :



et que par conséquent :

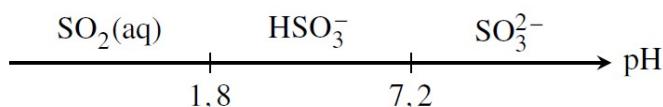
$$k p_{\text{SO}_2} = c_{\text{SO}_2}$$

avec p_{SO_2} pression partielle en dioxyde de soufre (en bar), c_{SO_2} concentration en $\text{SO}_2(\text{aq})$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et $k = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$.

4. Quelle est, qualitativement, l'influence du pH sur la solubilité en solution aqueuse du dioxyde de soufre ? Justifier simplement la réponse.

Corrigé

1. Le diagramme est représenté à la figure suivante.



2. Nous étudions l'équilibre de solubilité d'un gaz par analogie avec l'équilibre de solubilité d'un solide. La solubilité du gaz s'exprime sous la forme de la somme de toutes les concentrations des espèces pouvant correspondre au passage du gaz en solution. Ainsi :

$$s = [\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}].$$

3. En utilisant les constantes d'équilibre des équilibres réalisés (équilibres acido-basiques, et équilibre de solubilisation du gaz) :

$$s = kp_{\text{SO}_2} + \frac{K_{A1}}{h} kp_{\text{SO}_2} + \frac{K_{A2}K_{A1}}{h^2} kp_{\text{SO}_2} = kp_{\text{SO}_2} \left(1 + \frac{K_{A1}}{h} + \frac{K_{A2}K_{A1}}{h^2} \right).$$

4. Lorsque le pH augmente, l'équilibre de solubilisation du gaz est déplacé dans le sens de formation des espèces dissoutes. En effet, l'espèce $\text{SO}_2(\text{aq})$ est consommée par formation des espèces évoluant en milieu basique (HSO_3^- et SO_3^{2-}). Ainsi, la solubilité augmente lors d'une augmentation de pH. Ce résultat est confirmé par l'expression de s établie à la question 3.

6 Suivi conductimétrique d'un titrage

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (application du cours)

Compétences visées :

Point Méthode

1.

Enoncé

On souhaite déterminer la concentration S d'une solution S de chlorure de baryum ($\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$). À 50 mL de la solution S , on ajoute environ 300 mL d'eau. On titre cette solution à l'aide d'une solution de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie, en relevant les valeurs de la conductance au fur et à mesure de l'ajout de solution titrante. On obtient les résultats suivants (V est le volume de solution titrante ajouté, G la conductance) :

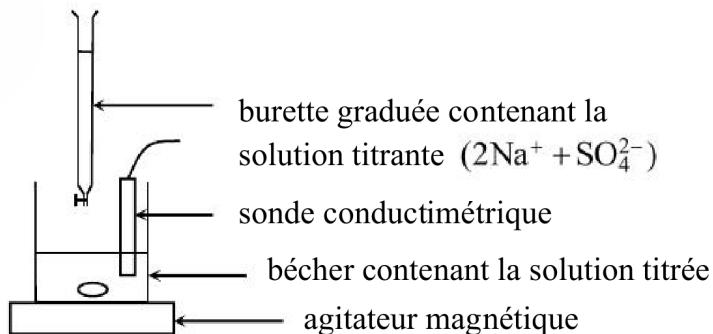
V (mL)	0	2	5	8	10	12	14	16	18
G (mS)	3,08	3,05	3,00	2,95	2,93	2,97	3,10	3,27	3,40

1. Faire un schéma du dispositif de titrage.
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Tracer la courbe $G = f(V)$. Justifier son allure.
4. Quel est l'intérêt d'ajouter de l'eau aux 50 mL de la solution S ?
5. Calculer la concentration de la solution S en ions baryum.

Données Conductivités molaires ioniques, en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: Na^+ : 5,0; Ba^{2+} : 13,0; Cl^- : 7,5; SO_4^{2-} : 16,0; H_3O^+ : 35; HO^- : 20.

Données : $pK_e = 14$; constante globale de formation $\beta_4(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 10^{15,5}$.

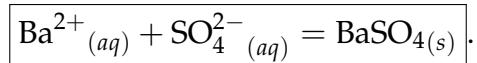
Corrigé



On a représenté ci-contre le dispositif de titrage. La sonde conductimétrique est reliée à un conductimètre. Le conductimètre mesure la conductance (inverse de la résistance) de la portion de solution contenue dans la cellule conductimétrique.

FIGURE 2 – Dispositif de titrage : burette graduée contenant la solution titrante ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), sonde conductimétrique, bécher contenant la solution titrée, agitateur magnétique.

1. On a représenté ci-contre le dispositif de titrage. La sonde conductimétrique est reliée à un conductimètre. Le conductimètre mesure la conductance (inverse de la résistance) de la portion de solution contenue dans la cellule conductimétrique.
2. Les ions sulfate réagissent avec les ions baryum pour former un précipité de sulfate de baryum selon l'équation :



3. La courbe $G = f(V)$ est tracée ci-dessous :

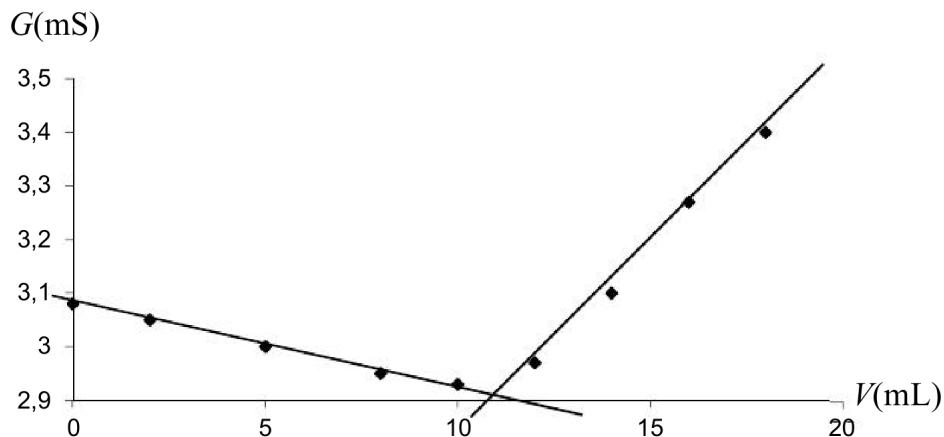


FIGURE 3 – Courbe $G = f(V)$.

On distingue une portion de courbe décroissante, puis une portion de courbe croissante. La conductance est proportionnelle à la conductivité selon : $G = k \times \sigma$, où k est la constante de cellule du conductimètre (que l'on peut déterminer par un étalonnage préalable à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration fixée, dont on connaît la conductivité à la température du laboratoire).

La conductivité de la solution s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ba}^{2+}}[\text{Ba}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-] + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+].$$

La concentration des ions H_3O^+ et HO^- , issus de l'autoprotolyse de l'eau, peut être négligée. Initialement, les ions Ba^{2+} et Cl^- sont présents dans le bêcher de titrage. On ajoute progressivement la solution de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$). Avant l'équivalence, les ions SO_4^{2-} constituent le réactif limitant de la réaction de titrage, et sont totalement consommés à chaque ajout. Les ions Ba^{2+} sont consommés par la réaction de précipitation et leur concentration diminue dans la solution titrée. La concentration des ions Cl^- reste pratiquement constante (en réalité, elle diminue très légèrement par dilution) et la concentration des ions Na^+ augmente. Or, la conductivité molaire ionique des ions Ba^{2+} est plus élevée que celle des ions Na^+ . La conductivité, donc la conductance, diminuent.

Après l'équivalence, les ions Ba^{2+} ont été totalement consommés par la réaction de précipitation. On continue à verser la solution titrante, donc la concentration des ions Na^+ et SO_4^{2-} augmente dans le bêcher de titrage. La concentration des ions Cl^- peut toujours être considérée comme constante. La conductivité, donc la conductance, augmentent. On retrouve l'allure de la courbe.

4. À un instant donné, les concentrations des espèces ioniques dans le bêcher de titrage sont égales à

$$\frac{n_{\text{ion } i}}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{ion } i}}{V_S + V_{\text{eau}} + V}.$$

Un large ajout d'eau à la solution titrée permet de faire l'approximation :

$$V \ll V_S + V_{\text{eau}}, \quad \text{donc} \quad \frac{n_{\text{ion } i}}{V_{\text{tot}}} \simeq \frac{n_{\text{ion } i}}{V_S + V_{\text{eau}}}.$$

On peut ainsi négliger la dilution due à l'ajout de solution titrante. Dans ces conditions, les portions de courbe peuvent être assimilées à des segments de droite.

5. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{Ba}^{2+}, \text{titré}} = n_{\text{SO}_4^{2-}, \text{versé}} \iff c_{\text{Ba}^{2+}, S} V_S = c_{\text{SO}_4^{2-}} V_{\text{éq}} \iff c_{\text{Ba}^{2+}, S} = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}} V_{\text{éq}}}{V_S}.$$

Le volume à l'équivalence correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droite que l'on peut tracer sur la courbe $G = f(V)$, soit : $V_{\text{éq}} = 11 \text{ mL}$.

Alors $c_{\text{Ba}^{2+}, S} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.