

Exercices d'application : Tous

Culture en sciences physiques : Solubilité, précipitations compétitives, solubilité en fonction du pH

Corrigés en TD : Dosages de polyacides, solubilité, mélange de cations, solubilité en fonction du pH

Dosages acidobasiques

Exercice 1 : Dosages de polyacides

1. On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide phosphorique (un polyacide) par une solution de soude de concentration $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de soude versé est noté V .

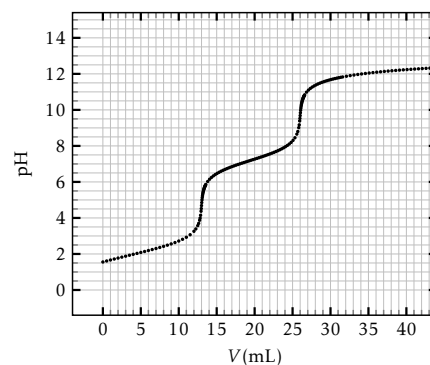
(a) Déterminer les deux volumes équivalents, notés V_{eq1} et V_{eq2} , ainsi que les réactions de dosage pour $V \in [0; V_{eq1}]$ et $V \in [V_{eq1}; V_{eq2}]$. Comparer V_{eq1} et V_{eq2} et commenter.

(b) En déduire la valeur de la concentration de la solution d'acide phosphorique.

(c) Déterminer la valeur du pK_a correspondant à la deuxième acidité, notée pK_{a2} . Que peut-on dire de celui correspondant à la première acidité ?

(d) Décrire les solutions équivalentes pour $V = V_{eq1}$ et $V = V_{eq2}$. Vérifier que la valeur du pH à $V = V_{eq1}$ est compatible avec la valeur de pK_{a2} si $pK_{a1} = 2,12$.

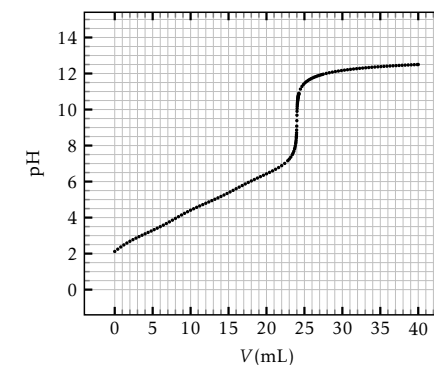
(e) L'acide phosphorique est en fait un triacide dont le troisième pK_a est $pK_{a3} = 12,67$. Justifier qu'on n'observe pas de troisième équivalence et vérifier que la valeur du pH à $V = V_{eq2}$ est compatible avec les valeurs de pK_{a2} et pK_{a3} .



2. On donne ci-contre la courbe de dosage de 10 mL d'acide citrique (un triacide) par la même solution de soude. Ses pK_a successifs sont $pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$.

(a) Justifier l'allure de la courbe de dosage, en particulier le fait qu'on n'observe qu'une seule équivalence, dont on note V_{eq} le volume.

(b) Déterminer la réaction de dosage pour $V \in [0; V_{eq}]$ et en déduire la concentration de la solution d'acide.



Précipitation et solubilité

Exercice 2 : Solubilité

1. Sachant que l'on peut dissoudre 5,43 mg de chromate d'argent dans 250 cm³ d'eau, calculer le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 .

2. Calculer la solubilité dans l'eau pure, en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ du chlorure de plomb PbCl_2 connaissant $pK_s = 4,8$.

3. Calculer la masse d'orthophosphate de calcium de formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ que l'on peut dissoudre dans 50 L d'eau sachant que $pK_s = 26$.

On donne les masses molaires : $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{P}) = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Diagramme d'existence de précipités

En présence d'ions iodure I^- , les ions plomb Pb^{2+} donnent un précipité jaune, et les ions mercure (II) Hg^{2+} un précipité rouge-orangé. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions mercure (II) dans un tube à essai contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

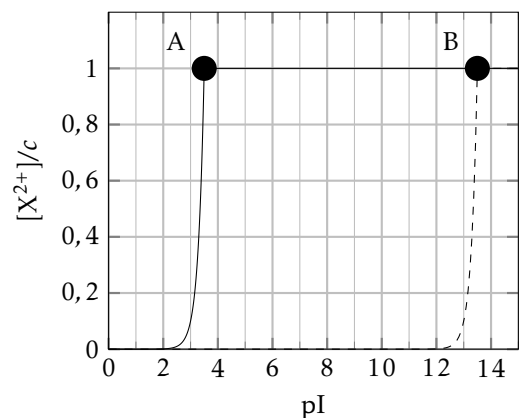
1. Que peut-on conclure de cette observation ?

2. La figure ci-dessous correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Hg^{2+} et Pb^{2+} , toutes deux à $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de $pI = -\log[\text{I}^-]/c_0$.

(a) Que représentent les deux points anguleux ? À partir de la réponse à la première question, identifier les deux courbes tracées.

(b) Déterminer les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .

(c) Déterminer la constante de la réaction qui se produit lorsqu'on ajoute des ions mercure (II) à un précipité d'iodure de plomb.



Exercice 4 : Précipitations compétitives

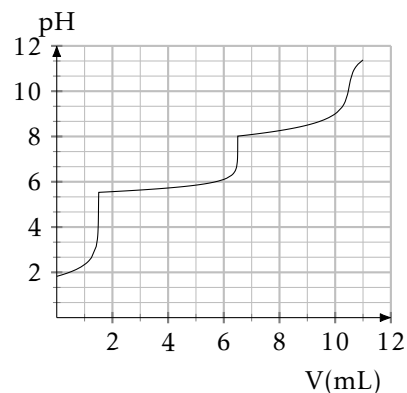
À un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution de sulfate de sodium telle que $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de chlorure de magnésium (MgCl_2) et un volume $V_2 = 20,0$ mL d'une solution de chlorure de baryum (BaCl_2), toutes deux à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Observe-t-on la formation de précipités ? Le(s)quel(s) ? Déterminer la composition du mélange à l'équilibre. On donne $\text{p}K_s(\text{MgSO}_4) = 2,3$ et $\text{p}K_s(\text{BaSO}_4) = 9,9$.

Exercice 5 : Dosage d'un mélange de cations en milieu acide

Le graphe ci-contre représente le dosage de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution, mélange d'acide nitrique (HNO_3) de concentration C_1 , de nitrate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}\text{NO}_3^-$) de concentration C_2 et de nitrate d'argent (Ag^+NO_3^-) de concentration C_3 par de la soude à $C_s = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Un test préliminaire, effectué en tube à essai sur la solution, montre que, lors de l'ajout de la soude, le premier précipité qui se forme a une couleur bleue (caractéristique du précipité d'hydroxyde de cuivre (II)) le second étant brun (couleur du précipité d'hydroxyde d'argent).



1. Identifier les diverses parties du graphe et en déduire les concentrations C_1 , C_2 et C_3 .
2. À l'aide de points bien choisis sur le graphe, déterminer le produit de solubilité des hydroxydes de cuivre et d'argent.

3. Dans 10,0 mL, de solution de nitrate de cuivre à $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit, sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'hydroxyde d'argent et on agite. Déterminer la composition finale du système ainsi que son pH.

Exercice 6 : Solubilité en fonction du pH

On étudie dans cette exercice l'influence du pH sur la solubilité d'un solide ionique peu soluble.

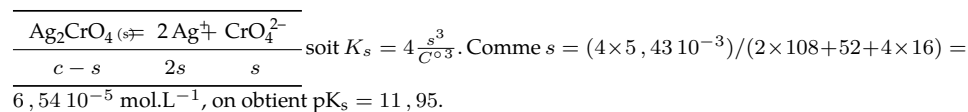
1. On considère une solution de concentration c du diacide AH_2 . Exprimer la proportion de chacune des espèces AH_2 , AH^- et A^{2-} en fonction du pH et des $\text{p}K_a$ (diagramme de distribution).
2. En utilisant le résultat précédent, tracer le diagramme donnant $-\log(s/C^\circ)$ (où s est la solubilité) en fonction du pH pour le sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ ($\text{p}K_s = 50,0$) et le sulfure de Nickel $\text{NiS}_{(s)}$ ($\text{p}K_s = 20,0$). On donne pour H_2S : $\text{p}K_{a1} = 7,0$ et $\text{p}K_{a2} = 13,0$. On simplifiera les expressions obtenues de $-\log(s/C^\circ)$ dans différents domaines de pH.

Correction de l'exercice 1

- On lit $V_{eq1} = 13$ mL et $V_{eq2} = 26$ mL doubles l'un de l'autre. En notant A_1, A_2, A_3 , etc les différentes formes acidobasiques de l'acide, on assiste à
 - $A_1 + OH^- \rightarrow A_2 + H_2O$ pour $V \in [0; V_{eq1}]$,
 - $A_2 + OH^- \rightarrow A_3 + H_2O$ pour $V \in [V_{eq1}; V_{eq2}]$.
 - On en déduit $c_B V_{eq1} = c_A V_A$, soit $c_A = 1,30 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - À $V = 19,5$ mL, on a versé depuis la première équivalence la moitié de la quantité nécessaire pour transformer tous les A_2 en A_3 . Ces deux espèces sont en quantité égales et on a donc $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$, soit $\text{p}K_{a2} = 7,2$. On est à la deuxième demi-équivalence. On n'observe pas de point d'inflexion à la première demi-équivalence ($V = 6,5$ mL), ce qui indique que la première acidité est pratiquement forte. On n'a donc pas $\text{pH} = \text{p}K_{a1}$ pour $V = V_{eq1}/2$.
 - Pour $V = V_{eq1}$ on a, à l'issue de la réaction de dosage totale, une solution de l'amphotère A_2 . Le résultat classique (cf TD sur les équilibres acidobasiques) assure qu'on aura $\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$, en accord avec la valeur $\text{pH} = 4,7$ mesurée.
Pour $V = V_{eq2}$ on a de même une solution de A_3 qui sera une base faible ou un amphotère selon que l'acide est un diacide ou un triacide.
 - Les formes de l'acide phosphorique sont $A_1 = H_3PO_4$, $A_2 = H_2PO_4^-$, $A_3 = HPO_4^{2-}$ et $A_4 = PO_4^{3-}$. On pourrait envisager la réaction $HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$ mais sa constante $K_{a3}/K_e = 10^{1.33}$ est trop faible pour que la réaction soit totale. À $V = V_{eq2}$, on a un amphotère et la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3})$ donne $\text{pH} = 9,9$, en accord avec les données.
- Les $\text{p}K_a$ étant proches, les domaines de prédominances des formes H_3A, H_2A^- et HA^{2-} ne sont pas suffisamment disjoints pour qu'on puisse observer des sauts de pH tranchés. On n'observe que celui correspondant à la formation de A^{3-} .
 - Pour $V \in [0; 24 \text{ mL}]$, on dose donc les trois acidités de l'acide citrique. On peut donc écrire l'équation globale du dosage $H_3A + 3OH^- \rightarrow A^{3-} + 3H_2O$ de volume équivalent $V_{eq} = 24$ mL. On a donc $c_A V_A = (c_B V_B)/3$, soit $c_A = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Correction de l'exercice 2

- On a, par définition de la solubilité, le tableau d'avancement suivant :



- On a à nouveau : $\begin{array}{c} \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \\ \hline c - s \qquad s \qquad 2s \end{array}$ et donc $K_s = 4 \left(\frac{s}{c^0}\right)^3$, soit $s = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, correspondant à une masse de $4,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

- $\begin{array}{c} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \\ \hline c - s \qquad 3s \qquad 2s \end{array}$ et donc $K_s = 108 \left(\frac{s}{c^0}\right)^5$, soit $s = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut donc dissoudre $50 \times (3 \times 40 + 2 \times 31 + 8 \times 16) \times 2,5 \cdot 10^{-6} = 38 \text{ mg}$ d'orthophosphate de calcium.

Correction de l'exercice 3

- On conclut que $\text{HgI}_2(s)$ est beaucoup moins soluble que $\text{PbI}_2(s)$ car il est capable de le redissoudre. La constante de la réaction : $\text{PbI}_2(s) + \text{Hg}^{2+} = \text{Pb}^{2+} + \text{HgI}_2(s)$, qui vaut $K_s(\text{PbI}_2)/K_s(\text{HgI}_2)$, est donc très élevée.
- Les points anguleux correspondent à l'apparition d'un précipité. La courbe en traits pleins correspond au pourcentage du cation dont le précipité est le plus soluble car il apparaît pour une valeur plus élevée de $[I^-]$ alors que les concentrations en chacun des cations et la stoechiométrie sont égales. C'est donc celui dont le produit de solubilité est le plus élevé : il s'agit de Pb^{2+} . La courbe en pointillés correspond à Hg^{2+} .
 - Les points anguleux correspondent à l'apparition du précipité. La solution est alors saturée et on peut écrire le produit de solubilité. De plus, la concentration en cation y vaut encore $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a alors $K_s = 10^{-2pI} \times c/C^0$, soit $\text{p}K_s(\text{HgI}_2) \simeq 28$ et $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) \simeq 8$.
 - Comme rappelé à la première question, la constante de la redissolution de $\text{PbI}_2(s)$ pour former $\text{HgI}_2(s)$ vaut $K_s(\text{PbI}_2)/K_s(\text{HgI}_2) = 10^{20}$.

Correction de l'exercice 4

Le volume initial vaut $V = V_0 + V_1 + V_2 = 50$ mL. On en déduit les concentrations initiales : $[\text{SO}_4^{2-}] = c = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = c_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Initialement, $[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]/C^0 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]/C^0 = 1,6 \cdot 10^{-7} = K$. Cette valeur est inférieure à $K_s(\text{MgSO}_4)$ donc ce précipité ne se forme pas. Elle est en revanche supérieure à $K_s(\text{BaSO}_4)$: ce précipité se forme. On peut

écrire le bilan de matière suivant : $\begin{array}{ccc} \text{Ba}^{2+} + & \text{SO}_4^{2-} = & \text{BaSO}_4(s) \\ \hline c_0 & c & 0 \\ c_0 - c\tau & c(1 - \tau) & c\tau \end{array}$. À l'équilibre, la solution étant saturée, on aura $c^2(1 - \tau)^2/(c_0 - c\tau) = K_s(\text{BaSO}_4(s))$, on obtient $[\text{SO}_4^{2-}] = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ba}^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on a formé $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de $\text{BaSO}_4(s)$.

Correction de l'exercice 5

- Les points anguleux de la courbe correspondent à l'apparition des précipités d'hydroxyde : $\text{AgOH}(s)$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. Ceux-ci n'apparaîtront que quand la concentration en ions OH^- sera suffisante pour vérifier le produit de solubilité. Comme la solution est initialement acide, il faudra d'abord doser les ions H_3O^+ . La première partie du dosage, jusqu'à $V_{eq1} = 1,5$ mL correspond donc à la réaction de dosage de ces ions $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. À $V = V_{eq1}$, la concentration en ions H_3O^+ est négligeable devant ce qu'elle était initialement ($\text{pH} = 5,5$), les ions H_3O^+ ont donc tous été dosés. On en conclut que $C_1 V_0 = C_s V_{eq1}$, soit $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On assiste ensuite à la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ pour $V_{eq1} \leq V \leq V_{eq2} = 6,5$ mL. La réaction $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ est également quantitative car on observe que le pH varie très peu : tous les ions OH^- introduits sont consommés. On en déduit :

$$C_s(V_{eq2} - V_{eq1}) = 2C_2 V_0, \text{ soit } C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La troisième partie, jusqu'à $V = V_{eq3} = 10,5$ mL correspond de même au dosage des ions Ag^+ selon $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{AgOH}(s)$, on obtient donc :

$$C_3 V_0 = C_s(V_{eq3} - V_{eq2}), \text{ soit } C_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. Le point $V = V_{\text{eq1}}$ permet de déterminer le produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. À ce point, on a en effet $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{s1}$. Comme aucun Cu_2O n'a encore été consommé, on a $[\text{Cu}^{2+}] = C_2 V_0 / (V_0 + V_{\text{eq1}}) = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = 10^{-14 + \text{pH}} = 10^{-8,5} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $\text{p}K_{s1} = 18,7$.

On détermine de la même manière le produit de solubilité de $\text{AgOH}(s)$ en $V = V_{\text{eq2}}$ où $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+] = C_3 V_0 / (V_0 + V_{\text{eq2}}) = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient : $\text{p}K_{s2} = 7,6$.

3. Le solide $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ étant beaucoup moins soluble, il est probable que $\text{AgOH}(s)$ va se redissoudre pour former $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. Calculons la constante de cette réaction de redissolution :

$$\frac{2\text{AgOH}(s) + \text{Cu}^{2+}}{n_0/V - 2x_V \quad c - x_V \quad 2x_V} = \frac{2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2(s)}{x_V} \quad (\text{avec } c = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, n_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol})$$

et $V = 10 \text{ mL}$). Elle vaut $K = K_s(\text{AgOH}(s))^2 / K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2(s)) = 10^{3,5}$.

Si on peut atteindre l'équilibre chimique, on aura à l'équilibre $K = 4x_V^2 / (c_0(c - x_V))$. Mais il ne faut pas oublier qu'on n'atteint pas nécessairement l'équilibre quand des précipités sont présents. Ici, l'équilibre donnerait $x_V \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui nécessiterait de consommer $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{AgOH}(s)$, supérieur à n_0 . On en conclut donc que l'équilibre chimique n'est pas atteint : l'avancement volumique final vaut $x_V = n_0 / (2V) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On a alors : $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$. Comme du $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ est présent, la solution est saturée et on a $[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-18,7}$, soit $\text{pH} = 5,6$. Soulignons qu'on ne pourrait pas déterminer $[\text{OH}^-]$ au moyen de la concentration en Ag^+ car comme tout l'hydroxyde d'argent a été consommé, son produit de solubilité n'est plus vérifié.

Correction de l'exercice 6

1. On a, par exemple : $\%(\text{AH}_2) = (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{a1} - \text{p}K_{a2}})^{-1}$.

2. On a le tableau d'avancement suivant : $\frac{\text{Ag}_2\text{S}(s) = 2\text{Ag}^+ \quad \text{S}^{2-}}{n_0/V - s \quad 2s \quad [\text{S}^{2-}]}$, car lors de la mise en solution de Ag_2S , les ions sulfures sont susceptibles de réagir avec l'eau pour former HS^- et H_2S . En revanche, la concentration totale en ions sulfures en solution vaut s : $s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] (1 + h/K_{a2} + h^2/(K_{a1}K_{a2}))$. Le produit de solubilité s'écrit toujours $K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]/C^{\circ 3}$ soit :

$$K_s = 4(s/C^{\circ})^3 / (1 + h/K_{a2} + h^2/(K_{a1}K_{a2}))$$

- Pour $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2}$, on a $s \approx [\text{S}^{2-}]$ ($h \ll K_{a1}$ et $h \ll K_{a2}$) et donc $K_s = 4s^3/C^{\circ 3}$, soit $ps = 16,9$.
- Pour $\text{p}K_{a1} \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{a2}$, $s \approx [\text{HS}^-]$ ($h \ll K_{a1}$ et $h \gg K_{a2}$) et on a donc $K_s = 4 \left(\frac{s}{C^{\circ}}\right)^3 K_{a2}/h$: $ps = 12,5 + \frac{1}{3}\text{pH}$.
- Enfin, pour $\text{pH} \leq \text{p}K_{a1}$, on a $s \approx [\text{H}_2\text{S}]$ ($h \gg K_{a1}$ et $h \gg K_{a2}$) $ps = 10,2 + \frac{2}{3}\text{pH}$.

Le cas du Nickel se traite de la même manière avec seulement une stoechiométrie différente. On a maintenant :

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}]/C^{\circ 3} = (s/C^{\circ})^2 / (1 + h/K_{a2} + h^2/)$$

On obtient :

- Pour $\text{pH} \leq \text{p}K_{a1}$, $K_s = \left(\frac{s}{C^{\circ}}\right)^2 K_{a1}K_{a2}/h^2$, soit $ps = \text{pH}$.
- Pour $\text{p}K_{a1} \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{a2}$, on a $K_s = s^2 K_{a2}/h^2$: $ps = 3,5 + \text{pH}/2$.
- Enfin, pour $\text{pH} \geq \text{p}K_{a2}$, on a $ps = -\log(s/C^{\circ})/2 = 10$.

