

## Exercices : 27 - Révisions de Chimie des solutions

### A. Réactions acido-basiques et de complexation

#### 1. Les formules magiques

On étudie un acide faible AH de constante d'acidité  $K_A$ . On négligera l'influence des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$  et donc du produit ionique de l'eau dans cet exercice. Cela revient à supposer qu'on étudie que les situations où  $pH < 6,5$ .

- Le  $pH$  étant mesuré, montrer qu'on peut en déduire la valeur de la concentration initiale de l'acide  $c$ .
- Tracer en particulier la courbe donnant  $pc = -\log c$  en fonction de  $pH$ . Montrer l'existence de deux domaines dans lesquels la courbe est quasiment rectiligne.

Réponses :  $K_A = \frac{h[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ , avec un tableau d'avancement  $[\text{A}^-] = h$ ,  $[\text{AH}] = c - h$ ,  $K_A = \frac{h^2}{c-h}$  d'où  $c = h + \frac{h^2}{K_A}$ ,  $pc = -\log h = pH$  si  $h \gg \frac{h^2}{K_A}$  donc pour  $pH > pK_A$  et  $pc = 2pH - pK_A$  pour  $pH < pK_A$ .

#### 2. L'acide oxalique

On donne les constantes d'acidité,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $pK_1 = 1,3$  et  $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $pK_2 = 4,2$ .  
On donne aussi pour le précipité d'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $pK_s = 8,6$ .

- Calculer le  $pH$  et les concentrations des espèces dissoutes dans les solutions suivantes :
  - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
  - $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ ,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- On ajoute aux deux solutions précédentes  $0,2 \text{ mol}$  par litre de chlorure de calcium. Déterminer la nouvelle valeur du  $pH$ .

Réponses :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$  supposée prépondérante  $K_1 = \frac{h^2}{0,1-h}$  d'où  $h = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $pH = 1,3$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , comme  $pH < pK_2 - 1$  il était justifié de négliger la formation des ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  est à la fois acide et base (amphotère) il réagit sur lui même selon :  $2\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  de constante  $K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{x^2}{(0,1-2x)^2}$  avec  $x$  l'avancement,  $x = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 9,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $pH = 2,75$ , la précipitation va être totale car  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4$  a pour constante  $K = 10^{8,6}$  mais comme l'espèce prépondérante dans le premier cas est  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  la réaction va être  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K' = \frac{K_2 K_1}{K_s} = 10^{3,1}$  totale, on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $pH = 0,7$  et  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dans le second cas  $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K'' = \frac{K_2}{K_s} = 10^{4,4}$  totale,  $pH = 1$  et  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 3. Mesure de la constante de formation d'un complexe

L'ion  $\text{Ag}^+$  donne avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$  un complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$  de constante de formation, inconnue,  $\beta$ ;  $n$  est également inconnu.

- Calculer la solubilité  $s$  de  $\text{AgCl}_s$  (de produit de solubilité  $K_s = 10^{-10}$ ) dans une solution concentrée d'ammoniac de concentration initiale  $c$ .  
Dans cette question, on supposera qu'on peut négliger la réaction de l'ammoniac sur l'eau.
- Discuter l'approximation faite dans la question précédente sachant que le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  a un  $pK_A$  égal à  $9,2$ .
- On constate que le rapport  $s/c$  ne dépend pratiquement pas de la valeur de  $c$ . Montrer qu'on peut en déduire la valeur de  $n$ .
- Application numérique :  $s/c = 6 \times 10^{-2}$ . Calculer  $\beta$ .

Réponses :  $\text{Ag}^+ + n\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ ,  $\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n}$ ,  $\text{AgCl}_s \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ,  $s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]$ ,  $\text{NH}_3$  étant très concentré on a  $[\text{NH}_3] \simeq c \forall t$ ,  $K_s = \frac{s^2}{1+\beta c^n}$ ,  $s = \sqrt{K_s} \sqrt{1+\beta c^n}$ ,  $\beta \gg 1$ ,  $n > 0$ ,  $c$  élevée, on peut écrire  $s \simeq \sqrt{\beta K_s} c^{\frac{n}{2}}$ ,  $\frac{s}{c} = \sqrt{\beta K_s} c^{\frac{n}{2}-1}$  d'où  $\frac{ds/c}{dc} = \sqrt{\beta K_s} (\frac{n}{2} - 1) c^{\frac{n}{2}-2} \simeq 0$ ,  $n = 2$ ,  $\frac{s}{c} = \sqrt{\beta K_s}$  d'où  $\beta K_s = 3,6 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 3,6 \times 10^7 \gg 1$  comme supposé.

### B. Réactions de précipitation

#### 4. Précipitation en milieu tamponné

$\text{Zn}(\text{OH})_2$  est peu soluble dans l'eau et donne lieu aux deux équilibres  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ,  $K_1 = 10^{-17}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_2 = 10^{-29}$ .

1. Définir la solubilité totale  $s$  de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2s}$  ; exprimer celle-ci en fonction de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .
2. Calculer la solubilité minimale et le  $pH$  correspondant.
3. Tracer la courbe donnant  $ps = -\log s$  en fonction du  $pH$ .

Réponses :  $s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = \frac{K_1 h^2}{K_e^2} + \frac{K_2}{h^2}$ ,  $\frac{ds}{dh} = 0$  d'où  $h^4 = \frac{K_2 K_e^2}{K_1}$ ,  $pH = 4$ ,  $s_{\min} = 2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , tracé asymptotique deux domaines,  $pH > 4$  on a  $ps = pK_2 - 2pH = 29 - 2pH$ ,  $pH < 4$  on a  $ps = 2pH - 11$ .

### 5. Étude d'une solution saturée

On donne les constantes d'acidité,  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ ,  $pK_1 = 7,0$  et  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ ,  $pK_2 = 13,0$  ; la solubilité moléculaire de  $\text{H}_2\text{S}$  est  $s = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne aussi pour les précipités de sulfure métalliques  $\text{NiS}_s$ ,  $K_{s1} = 10^{-21}$  et  $\text{CuS}_s$ ,  $K_{s2} = 10^{-40}$ .

On sature en  $\text{H}_2\text{S}$  une solution contenant initialement de l'acide nitrique ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), du nitrate de cuivre II ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et du nitrate de nickel II ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

1. Quelle est la réaction bilan de précipitation du sulfure de nickel lors de la dissolution de  $\text{H}_2\text{S}$  ? Quelle est sa constante d'équilibre ? Même question pour le sulfure de cuivre.  
Montrer que les précipitations des deux sulfures sont quasiment totales.
2. Déterminer toutes les concentrations à l'équilibre, ainsi que le nombre de moles de précipité et le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{S}$  dissoutes par litre de solution.

Réponses :  $\text{H}_2\text{S} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiS}_s + 2\text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K = \frac{K_1 K_2}{K_{s1}} = 10$  réaction développée mais difficile de dire quasi totale,  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuS}_s + 2\text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K = \frac{K_1 K_2}{K_{s2}} = 10^{20}$  réaction totale, il se forme  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NiS}_s$  et autant de  $\text{CuS}_s$ , il y a donc  $2 \times 10^{-4} + 2 \times 4 \times 10^{-4} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $pH = 3$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à ce  $pH$ , on a  $[\text{HS}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\text{S}^{2-} = 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+} \simeq 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  très petit devant  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  réaction quantitative justifiée,  $\text{Cu}^{2+} = 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , il a fallu verser  $0,1 \text{ mol}$  plus  $8 \times 10^{-4} \text{ mol}$  plus  $10^{-5} \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 6. Précipitations et complexations

On donne les constantes  $pK_A(\text{HCN}) = 9,2$  ;  $pK_{s1}(\text{AgI}_s) = 16,0$  ;  $pK_{s2}(\text{AgCl}_s) = 18,0$  et  $\beta(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 10^{23}$ .

1. Dans un litre d'eau, on place un excès de chlorure d'argent. On ajoute  $0,1 \text{ mol}$  de cyanure de potassium. Déterminer les concentrations à l'équilibre.
2. Dans une solution contenant  $0,01 \text{ mol}$  d'iodure d'argent et  $0,1 \text{ mol}$  d'acide cyanhydrique par litre, on verse de la soude jusqu'à disparition du précipité. Calculer le  $pH$  et la quantité de soude versée à la disparition.

Réponses : Les ions cyanures vont réagir sur l'eau et sur le précipité  $\text{AgCl}_s$  selon  $\text{AgCl}_s + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Cl}^-$  de constante  $K = K_{s2}\beta = 10^5$  totale d'avancement noté  $x$  et  $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HO}^-$  de constante  $K_B = 10^{-4,8}$  peu développée et d'avancement noté  $y$ , on a  $K = \frac{x^2}{(0,1-(2x+y))^2}$  et  $K_B = \frac{y^2}{0,1-(2x+y)}$  avec l'approximation raisonnable  $x \gg y$ , on trouve  $y = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $x = 4,99 \times 10^{-2}$  ce qui donne  $[\text{CN}^-] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dans le second cas, il faut commencer par voir si  $\text{HCN}$  a réagi sur le précipité :  $\text{AgI}_s + 2\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$  de constante  $K = \beta K_{s1} K_A^2 = 10^{-11,4}$  faible d'avancement noté  $x$  avec  $K = \frac{x^3}{(0,1-2x)^2}$  qui conduit comme prévu à  $x = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en fait les ions  $\text{HO}^-$  réagissent directement sur  $\text{HCN}$  selon :  $\text{HO}^- + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$  de constante  $K' = \frac{1}{K_B} = 10^{4,8}$  totale,  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions  $\text{CN}^-$  vont être nécessaire pour la réaction totale  $\text{AgI}_s + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{I}^-$  de constante  $K = \beta K_{s1} = 10^7$  d'où à l'équilibre :  $[\text{CN}^-] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en utilisant le  $K_A$ , on trouve :  $K_A = \frac{[\text{CN}^-]_h}{0,08}$  d'où  $pH = 4,8$ , il faut verser environ  $0,02 \text{ mol}$  de soude.