



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Révisions R3

Équilibres chimiques en solution

Ce thème de révisions concerne les équilibres chimiques « simples ». Les dosages, l'oxydoréduction et les diagrammes potentiel-pH seront révisés plus tard dans l'année.

Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.



Cartes mémo,
réalisées par C. Cayssiols.



Vidéos, réalisées par JJ. Fleck.
Les vidéos « l'essentiel » et
« démonstrations principales » sont
très adaptées à des révisions.



QCM d'applications.
Choisir d'abord le mode
« j'apprends » puis éventuellement
le mode « je révise ».

... sans oublier le Cahier d'entraînement édité par Colas Bardavid : <https://colasbd.github.io/cde/>

Plusieurs de ces ressources correspondent au programme de PCSI, un peu plus vaste que celui de PTSI : me demander en cas de doute sur ce que vous devez savoir ou pas.

Rappels de cours

A - Loi d'action des masses

- **Activités** : dépend de l'état physique du constituant, numéroté par un indice i .
 - ▷ Liquide ou solide pur, solvant : $a_i = 1$;
 - ▷ Gaz : $a_i = p_i/p^\circ$ (p_i pression partielle, $p^\circ = 1$ bar pression standard) ;
 - ▷ Soluté : $a_i = c_i/c^\circ$ (c_i concentration, $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration standard).
- **Quotient de réaction** (= quotient réactionnel) : pour une réaction chimique impliquant des réactifs avec des nombres stœchiométriques ν_r et formant des produits avec des nombres stœchiométriques ν_p ,

$$Q_r = \frac{\prod_{\text{produits}} a_p^{\nu_p}}{\prod_{\text{réactifs}} a_r^{\nu_r}}$$

Le quotient réactionnel dépend « de presque tout » : des quantités de matière initiales, de l'avancement, de la pression, du temps, etc. Sa valeur évolue au fur et à mesure de la transformation.

Exemple : la réaction $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$ a pour quotient de réaction

$$Q_r = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{\underset{\substack{\uparrow \\ \text{déf}}}{a_{\text{Cu}(\text{OH})_2}} \times a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} = \frac{\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ} \times 1^4}{1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)^3} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$$

On sous-entend parfois la concentration standard, il faut alors exprimer les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est en général automatique. En revanche, attention aux confusions entre bar et Pa avec la pression.

- **Équilibre chimique** : Pour qu'un système soit à l'équilibre chimique, il faut évidemment qu'il n'évolue plus (transformation terminée), mais aussi que toutes les espèces impliquées dans la réaction (produits et réactifs) soient présentes en quantité non nulle à l'état final.
- **Loi d'action des masses** : lorsque l'équilibre chimique est atteint, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur, appelée **constante d'équilibre** de la réaction et notée K° .

$$Q_r \xrightarrow{\text{équilibre}} Q_{r,\text{éq}} = K^\circ.$$

La constante d'équilibre est fixée par la thermodynamique et ne dépend « de presque rien » : uniquement la température ... ce qui veut qu'elle ne dépend ni des quantités initiales, ni de l'avancement, ni de la pression, etc.

Exemple : pour la réaction précédente,

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3} \underset{\text{LAM}}{=} K^\circ.$$

où l'indice « éq » précise explicitement qu'il s'agit des concentrations à l'équilibre.

🔴🔴🔴 **Attention !** Contrairement à ce que l'écriture ci-dessus peut parfois laisser croire, la constante d'équilibre **NE DÉPEND PAS** des concentrations à l'équilibre ! Ce sont au contraire les concentrations d'équilibre qui dépendent de K° : lors de la transformation, l'avancement de la réaction s'auto-ajuste spontanément de sorte à respecter la loi d'action des masses.

Pour limiter les risques de confusion, je suis partisan d'une certaine rigidité sur le sens d'écriture de la LAM :

$$\text{toujours } \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3} = K^\circ \quad \text{mais jamais } K^\circ = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^3}$$

car la deuxième écriture peut vous laisser penser qu'il s'agit d'une définition de K° .

- **Sens d'évolution** : puisque le système cherche toujours à atteindre l'équilibre,
 - ▷ si $Q_r < K^\circ$ alors le système évolue en sens direct (\rightarrow) ;
 - ▷ si $Q_r > K^\circ$ alors le système évolue en sens inverse (\leftarrow).

Qualitativement : si Q_r est inférieur à K° , la réaction tend à augmenter les activités des produits et diminuer celles des réactifs, donc à former les produits et consommer les réactifs.

- **Rupture d'équilibre** : si l'un des réactifs est totalement consommé avant que l'équilibre ne soit atteint, la réaction s'arrête : on dit qu'il y a rupture d'équilibre. La réaction est alors totale. En pratique, seules les réactions dont le réactif limitant est un solide peuvent conduire à une rupture d'équilibre.

🔴🔴🔴 **Attention !** La LAM ne s'applique pas en cas de rupture d'équilibre ... puisque justement l'équilibre n'est pas atteint, car il manque un réactif.

- **Déterminer en pratique l'état final d'une transformation** :

- 1 Construire un tableau d'avancement ;
- 2 Appliquer la LAM et en déduire une équation portant sur l'avancement à l'équilibre $\xi_{\text{éq}}$... et la résoudre ;
- 3 Si le réactif limitant est un solide, vérifier que $\xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$
 - si c'est bien le cas alors $\xi_F = \xi_{\text{éq}}$;
 - si ce n'est pas le cas, il y a rupture d'équilibre et $\xi_F = \xi_{\text{max}}$.
- 4 Revenir au tableau d'avancement pour conclure.

Approximations usuelles :

- ▷ si $K^\circ \gg 1$ (typiquement $K^\circ > 10^3 - 10^4$) alors la réaction est **quasi-totale** (synonyme : **quantitative**), on peut approximer $\xi_{\text{éq}} \simeq \xi_{\text{max}}$ sauf pour calculer la quantité restante de réactif limitant ... où l'hypothèse simplifie beaucoup l'équation à résoudre ;
- ▷ si $K^\circ \ll 1$ (typiquement $K^\circ < 10^{-3} - 10^{-4}$) alors la réaction est **peu déplacée**, on peut approximer $\xi_{\text{éq}} \simeq 0$ sauf pour calculer la quantité de produit formée ... où l'hypothèse simplifie beaucoup l'équation à résoudre.

🔴🔴🔴 **Attention !** La constante d'équilibre n'importe aucune information sur la cinétique : ce n'est pas parce que $K^\circ \gg 1$ que la réaction est rapide.

Exemple : une pièce de fer laissée à l'air libre finit par rouiller totalement (donc réaction quasi-totale) mais cela prend plusieurs années (donc réaction très très lente).

B - Acido-basicité

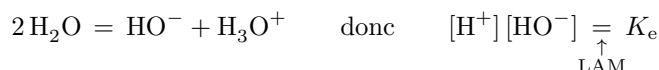
Les réactions acido-basiques sont très rapides et impliquent très rarement des solides : il est implicite qu'on ne travaille qu'à l'équilibre chimique, et l'indice « éq » est sous-entendu pour les concentrations.

- **H⁺ et H₃O⁺** : la notation H_{(aq)⁺} est en quelque sorte une « abréviation » pour H₃O⁺, on utilise donc de manière complètement équivalente et indifférente les notations [H⁺] et [H₃O⁺] ... mais attention à l'écriture des équations de réaction, qui doivent être équilibrées.

- **Le pH** : par définition,

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \iff [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} c^\circ$$

- **H⁺ et HO⁻** : on appelle produit ionique de l'eau la constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau



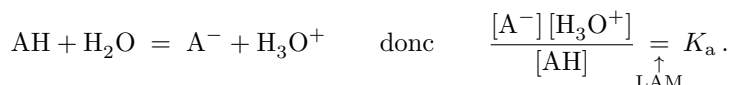
À 25 °C, $K_e = 10^{-14}$, soit $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$.

↪ on a ainsi un lien direct entre les concentrations [H⁺] et [HO⁻] : connaître l'une revient à connaître l'autre.

- **Force des acides et des bases :**

- ▷ Un **acide fort** AH réagit avec l'eau selon une réaction (quasi-)totale formant sa base conjuguée A⁻ et l'ion H⁺ : une solution d'acide fort à la concentration c est en pratique une solution contenant H⁺ à cette concentration ;
- ▷ Une **base forte** A⁻ réagit avec l'eau selon une réaction (quasi-)totale formant l'acide conjugué AH et l'ion HO⁻ : une solution de base forte à la concentration c est en pratique une solution contenant HO⁻ à cette concentration ;
- ▷ À l'inverse, les réactions d'un **acide faible** ou d'une **base faible** avec l'eau sont équilibrées, et déterminer [H⁺] ou [HO⁻] demande (un peu) de calcul.

- **Constante d'acidité et pK_a d'un couple acide-base** : on appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple AH/A⁻ la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau,



On donne généralement $\text{p}K_a = -\log K_a$ soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$.

- **Relation d'Henderson** : le log de la relation précédente conduit à

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

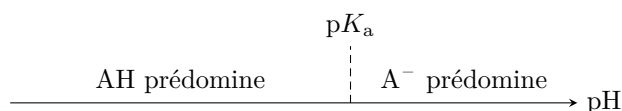
Cette relation est une conséquence directe de la LAM, donc toujours valable dès lors que l'équilibre est atteint.

Remarque : il n'est pas forcément nécessaire de la retenir, car on peut travailler directement sur la LAM en isolant [H⁺] puis en prenant le log ... au pire, le calcul est juste un peu plus long.

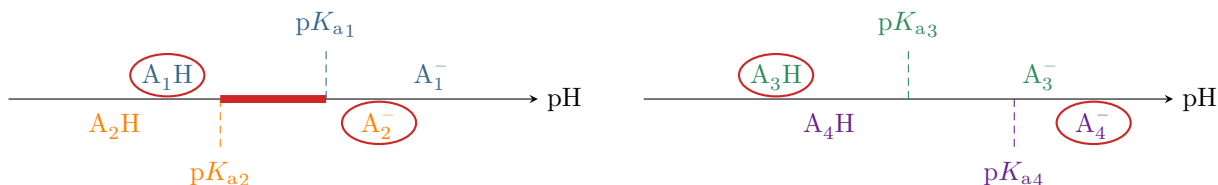
- **Diagramme de prédominance** : comme le montre la relation d'Henderson,

- ▷ [A⁻] > [AH] ⇔ pH > pK_a
- ▷ [A⁻] < [AH] ⇔ pH < pK_a

Graphiquement :



- **Prévision qualitative des réactions** (forcément entre un acide et une base de deux couples différente) : par superposition des diagrammes de prédominance des deux couples.

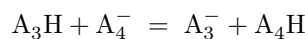


- ▷ *Premier cas* : on mélange A_1H et A_2^- , on constate qu'il existe un domaine de pH pour lequel ces deux espèces sont toutes les deux prédominantes dans leur couple.
 - ↪ elles sont dites **compatibles**, on considère qu'elles ne réagissent pas l'une avec l'autre (ou peu, c'est-à-dire $K^\circ \ll 1$) ... et on sait que le pH de la solution à l'équilibre se trouve dans le domaine commun.
- ▷ *Deuxième cas* : on mélange A_3H et A_4^- , on constate qu'il n'existe aucun domaine de pH pour lequel ces deux espèces seraient toutes les deux prédominantes dans leur couple.
 - ↪ elles sont dites **incompatibles**, elles réagissent l'une avec l'autre de manière notable.

Ces raisonnements sont qualitatifs et donnent une première idée des phénomènes, mais leur validité quantitative dépend beaucoup de l'écart entre les deux pK_a .

- **Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique** : elle ne dépend que des pK_a des couples impliqués. Pour l'identifier, la « ruse » (ou la méthode ...) consiste à raisonner sur la loi d'action des masses multipliée par $[H^+]/[H^+]$.

Exemple : dans le deuxième cas ci-dessus, l'équation de la réaction s'écrit



donc d'après la LAM

$$\frac{[A_3H][A_4^-]}{[A_3^-][A_4H]} \underset{\text{LAM}}{=} K^\circ.$$

En multipliant haut et bas par $[H^+]$, on peut identifier les deux LAM impliquant les constantes d'acidité des couples :

$$\frac{[H^+]}{[H^+]} \times \frac{[A_3H][A_4^-]}{[A_3^-][A_4H]} = K^\circ$$

d'où on identifie

$$K^\circ = \frac{K_{a4}}{K_{a3}}.$$

C - Précipitation

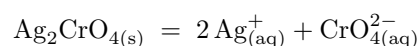
☹☹☹ **Attention !** Un solide peut être consommé en totalité par une réaction. Dans le contexte de la précipitation, l'hypothèse d'équilibre chimique n'est pas toujours vérifiée, et il faut donc être extrêmement prudent lorsqu'on écrit la LAM : celle-ci n'est valable que lorsque le précipité est présent dans la solution.

• Vocabulaire :

- ▷ Un **précipité** est un solide ionique partiellement dissout en solution aqueuse en ses ions constitutifs ;
- ▷ La réaction solide \rightarrow ions est appelée **dissolution**, la réaction ions \rightarrow solide **précipitation** ;
- ▷ Lorsque le solide est présent dans la solution, elle est dite **saturée**, lorsqu'il est absent elle est dite **insaturée** (ou parfois sous-saturée).

- **Produit de solubilité** : on appelle produit de solubilité K_s d'un précipité la constante d'équilibre de la réaction de dissolution, que l'on donne souvent via $pK_s = -\log K_s$ soit $K_s = 10^{-pK_s}$.

Exemple : la réaction de dissolution du chromate d'argent s'écrit



donc lorsqu'il y a du solide dans la solution

$$[Ag^+]_{\text{éq}}^2 [CrO_4^{2-}]_{\text{éq}} \underset{\text{LAM}}{=} K_s.$$

☹☹☹ **Attention !** En revanche, si le précipité n'est pas présent, alors

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \neq K_s.$$

- **Solubilité** : quantité de solide pouvant se dissoudre dans une solution saturée, exprimée soit en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (solubilité molaire), soit en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (solubilité massique). Elle se calcule directement avec la LAM, mais peut être influencée par les autres espèces présentes dans la solution (pH, effet d'ion commun, etc.).

• **Condition de précipitation** : pour déterminer si un précipité se forme ou non lors du mélange de deux solutions contenant chacune l'un des ions, il faut identifier le sens d'évolution de la réaction de dissolution juste après le mélange en calculant le quotient de réaction :

- ▷ si $Q_r > K_s$ alors elle évolue dans le sens de la précipitation donc le précipité se forme ;
- ▷ si $Q_r < K_s$ alors elle devrait évoluer dans le sens de la dissolution donc le précipité ne se forme pas ... et en pratique il ne se passe rien du tout car il n'y a pas non plus de solide à dissoudre.

• **Cas des hydroxydes** : Un hydroxyde est un précipité du type $M(OH)_n$ (p.ex. $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, etc.) formé à partir de l'anion hydroxyde HO^- et d'un cation métallique de type M^{n+} , $n \in \mathbb{N}$. Les hydroxydes se forment en milieu basique, on les retrouve d'ailleurs sur la droite de presque tous les diagrammes E-pH.

Une question archi-classique est celle du pH de début de précipitation d'un hydroxyde dans une solution contenant M^{n+} à la concentration C_0 et dont on augmente progressivement le pH, par exemple par ajout de soude concentrée.

- ▷ puisque l'on s'intéresse au *tout début* de la précipitation, les quantités de solide formée et d'ions consommés sont négligeables donc on considère $[M^{n+}] = C_0$;
- ▷ puisqu'il y a malgré tout un (tout petit) peu de précipité présent dans la solution, la loi d'action des masses s'applique ;
- ▷ les concentrations en HO^- et H^+ (donc le pH) sont reliées par le produit ionique de l'eau.

Au début de la précipitation, on a donc

$$[M^{n+}][HO^-]^n \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_s \quad \text{donc} \quad C_0 \frac{K_e^n}{[H^+]^n} = K_s$$

et il n'y a plus qu'à finir le calcul.

Remarque : le résultat n'est pas à apprendre par cœur, il faut refaire le raisonnement à chaque fois.

Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

R3.1 - Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Éléments de réponse : La réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,8} \ll 1$. Le tableau d'avancement peut s'écrire en termes des concentrations :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
initial	c		excès		0		négl.
équilibre	$c - x$		excès		x		x

Compte tenu de la valeur de K_a , on peut supposer la réaction peu déplacée, soit $x \ll c$. D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{x^2}{c-x} \simeq \frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_a \quad \text{d'où} \quad x = \sqrt{K_a c} = \sqrt{10^{-6,8}} = 10^{-3,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

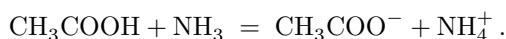
On vérifie que $x \ll c$, ce qui valide l'hypothèse. Le pH de la solution est donc

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x \quad \text{soit} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) = 3,4.$$

(★) **R3.2** - On mélange un même volume d'une solution d'acide éthanoïque et d'ammoniac, de concentrations respectives après mélange $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2c$. On donne $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- (a) Écrire l'équation de la réaction qui a lieu. Exprimer sa constante d'équilibre K° en fonction de K_{a1} et K_{a2} et la calculer numériquement.
- (b) Déterminer les différentes concentrations à l'équilibre, en faisant les approximations qui s'imposent.
- (c) En déduire le pH de la solution.

Éléments de réponse : (a) L'équation de la réaction s'écrit



Raisonnons sur la loi d'action des masses pour exprimer la constante d'équilibre,

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{NH}_4^+]}{\underset{\text{LAM}}{\uparrow} [\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}} = 10^{4,4}$$

On peut donc supposer la réaction quasi-totale.

(b) Le tableau d'avancement peut s'écrire en termes des concentrations :

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
initial	c		$2c$		0		0
équilibre	$c - x \simeq 0$		$2c - x \simeq c$		$x \simeq c$		$x \simeq c$

La concentration ε du réactif limitant se détermine avec la LAM,

$$\frac{c^2}{\varepsilon c} = K^\circ \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{c^2}{K^\circ} = 10^{-8,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie que ε est bien négligeable devant les autres concentrations, ce qui valide l'hypothèse.

(c) Le pH s'obtient à partir de la constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$,

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{c[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = K_{a2} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = pK_{a2} = 9,2.$$

Il est bien sûr équivalent d'utiliser la relation d'Henderson,

$$\text{pH} = pK_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = pK_{a2}.$$

En revanche, il est maladroit d'utiliser le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ car l'approximation porte sur $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, c'est donc cette concentration qui est la moins précisément connue de toutes.

(★) **R3.3** - Définir et calculer la solubilité (molaire) du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure. On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Éléments de réponse : La solubilité molaire est la quantité de matière maximale de solide qu'il est possible de dissoudre par litre de solution (on peut aussi l'exprimer comme une masse, en multipliant par la masse molaire). Elle est directement reliée aux concentrations des ions en présence de solide. Le bilan de matière de la réaction de dissolution à partir de n mol de solide s'écrit :

	Ag_2CrO_4	=	2Ag^+	+	CrO_4^{2-}
initial	n		0		0
équilibre	$n - \xi > 0$		2ξ		ξ

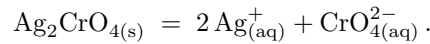
La quantité de matière de solide dissoute est ξ donc la solubilité est par définition $s = \xi/V$. Le solide étant présent, on peut appliquer la LAM pour l'équation de dissolution,

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 \underset{\text{LAM}}{=} K_s \quad \text{d'où} \quad s = (K_s/4)^{1/3} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

R3.4 - On mélange $V = 100$ mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume V d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . Les ions nitrate NO_3^- et potassium K^+ sont spectateurs, et on donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

- Écrire l'équation de dissolution du chromate d'argent. Définir le produit de solubilité.
- Le précipité se forme-t-il si $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
- Même question pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Éléments de réponse : Par définition, K_s est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité en ses ions constitutifs, soit ici



Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution après mélange et avant toute réaction, sans oublier la dilution (qui explique les facteurs 2 ci-dessous ... $V_{\text{tot}} = 2V$!), et on le compare à la constante d'équilibre pour savoir dans quel sens le système cherche à évoluer. Ici,

$$Q_r = [\text{CrO}_4^{2-}]_i \times [\text{Ag}^+]_i^2 = \frac{CV}{2V} \times \left(\frac{CV}{2V}\right)^2 = \frac{C^3}{8}$$

- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_r > K_s$ donc évolution en sens inverse donc précipitation ;
- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_r < K_s$ donc évolution normalement en sens direct donc pas de précipitation ... et en pratique rien ne se passe car il n'y a pas de solide à consommer : on est dans un cas de rupture d'équilibre.

R3.5 - On dispose d'une solution acidifiée de sulfate de zinc contenant des ions Zn^{2+} en concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente le pH par ajout progressif d'une solution de soude (dont je rappelle qu'elle contient des ions HO^-). Déterminer le pH auquel l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ commence à précipiter. On donne $pK_s = 16,4$.

Éléments de réponse : Équation de dissolution : $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$

Au tout début de la précipitation, le solide est présent donc la loi d'action des masses s'applique mais très peu de solide a été formé donc $[\text{Zn}^{2+}] \simeq C_0$. Ainsi,

$$C_0 \times [\text{HO}^-]^2 = K_s$$

↑
LAM

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est atteint également, donc

$$[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e$$

↑
LAM




si bien que

$$\frac{C_0 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{C_0 K_e^2}{K_s}} = (10^{-2-28+16,4})^{1/2} = 10^{-6,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ou encore

$$\text{pH} = pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2}\log C_0 = 6,8$$

Pour s'entraîner


-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer pour
accéder au corrigé



Exercice 1 : pH d'une solution d'hypochlorite de calcium

 1 |  2 | 

-  ▷ Bilan de matière ;
- ▷ Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique ;
- ▷ Calcul de pH.

L'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ est un agent désinfectant et stérilisant très soluble dans l'eau, utilisé par exemple pour la désinfection des piscines. Il se présente sous forme de poudre ou de granulés. On s'intéresse à une solution désinfectante obtenue par dissolution de $m = 70 \text{ mg}$ d'hypochlorite de calcium pur dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau.


Donnée : $M_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = 140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,4$.

1 - Écrire l'équation de dissolution de l'hypochlorite de calcium en ions ClO^- et Ca^{2+} . En déduire la concentration c en ions hypochlorite apportée dans la solution.

Une fois dissous, les ions hypochlorite réagissent avec l'eau selon une réaction acido-basique dans laquelle les ions calcium sont spectateurs.

2 - Écrire l'équation de la réaction et déterminer sa constante d'équilibre.

3 - Déterminer le pH de la solution désinfectante.

 **Correction** — 1 - L'équation de dissolution s'écrit



Ainsi, la quantité de matière en hypochlorite libérée est le double de la quantité de matière d'hypochlorite de sodium introduite.

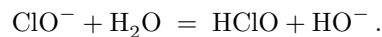
Question d'analyse 1 - Justifier cette affirmation.

Par conséquent,

$$c = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V} = \frac{2 \times \frac{m}{M_{\text{Ca}(\text{ClO})_2}}}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Question d'analyse 2 - Exprimer les trois grandeurs m , M et V dans les unités permettant de faire le calcul numérique.

2 - L'équation de la réaction s'écrit



Question d'analyse 3 - Comment sait-on que la réaction forme l'ion HO^- et pas l'ion H_3O^+ ?

Raisonnons à partir de la loi d'action des masses pour exprimer la constante d'équilibre K :

$$K \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} \frac{[\text{HClO}] \times [\text{HO}^-]}{[\text{ClO}^-]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-6.6}$$

Question d'analyse 4 - Repérer la combinaison de concentrations permettant d'identifier K_a et celle permettant d'identifier K_e .

Question d'analyse 5 - Poser le calcul de la valeur numérique de K .

3 - Construisons le tableau d'avancement écrit en concentrations :

	ClO^-	+	H_2O	=	HClO	+	HO^-
initial	c		excès		0		0
final	$c - x$		excès		x		x

D'après la loi d'action des masses,

$$\frac{x \times x}{(c - x) \times 1} \simeq \frac{x^2}{c} = K$$

Question d'analyse 6 - Identifier et justifier l'approximation faite.

On en déduit

$$[\text{HO}^-] = x = \sqrt{Kc} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c,$$

ce qui valide l'approximation. Puis,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_e}{\sqrt{Kc}}$$

Compte tenu de l'expression de K ,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_e}{c}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = 9,7$$

Question d'analyse 7 - Poser l'étape de calcul remplaçant K par son expression.

Question d'analyse 8 - Pouvaient-on s'attendre à trouver un tel pH ? Quelle gamme de valeur aurait permis d'identifier une erreur de calcul ?

Remplacer K par son expression a pour but de vous faire travailler le calcul mais n'est pas nécessaire, voire même déconseillé ici car on connaît K et que la substitution augmente le risque d'erreur de calcul.

Notez également qu'il est souvent plus prudent en termes de calcul de commencer par calculer numériquement $[H^+]$ puis de prendre le log de cette valeur numérique, plutôt que de chercher à obtenir une expression littérale du pH en fonction des pK_a etc., qui conduit trop souvent à des erreurs de signe.

Exercice 2 : Mise en solution du sulfure d'ammonium



- ▷ Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique ;
- ▷ Calcul de pH.

On introduit $n = 1,0$ mmol de sulfure d'ammonium solide $(NH_4)_2S_{(s)}$ dans $V = 100$ mL d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

Données : $pK_{a1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ et $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13,0$.

- 1 - Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.
- 2 - En déduire que la solution de sulfure d'ammonium ne peut pas être un électrolyte contenant les ions NH_4^+ et S^{2-} . Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 3 - Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.
- 4 - Déterminer le pH de la solution.

Exercice 3 : Autour du chlorure d'argent



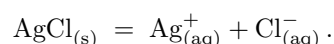
- ▷ Critère de précipitation ;
- ▷ Solubilité ;
- ▷ Effet d'ion commun.

Donnée : $pK_s(AgCl) = 9,8$

On souhaite faire précipiter du chlorure d'argent en ajoutant progressivement des ions Ag^+ à une solution contenant des ions chlorure en concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 - Déterminer la concentration en Ag^+ minimale à partir de laquelle le précipité apparaît.
Une fois le précipité formé, on l'isole par filtration en vue d'étudier sa solubilité dans diverses solution.
- 2 - Déterminer la solubilité molaire s s'il est dissout dans de l'eau pure.
- 3 - Même question s'il est dissout dans une solution identique à celle de départ contenant les ions Cl^- .

Correction — L'équation de dissolution du chlorure d'argent s'écrit



1 - En début de précipitation on a $[Cl^-] = C_0$, donc

$$[Ag^+]_{min} C_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_s \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{min} = \frac{K_s}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Question d'analyse 1 - Justifier que la LAM s'applique.

2 - Raisonnons sur un volume V d'eau pure, dans laquelle on verse une quantité de matière n_0 de précipité suffisante pour que la solution soit saturée. Le tableau d'avancement de la réaction de dissolution s'écrit donc

	$AgCl$	$=$	Ag^+	$+$	Cl^-
initial	n_0		0		0
final	$n_0 - \xi_{eq} > 0$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

Question d'analyse 2 - Aurait-on pu construire le tableau d'avancement en concentrations ?

La quantité de matière dissoute est ξ_{eq} , donc la solubilité $s = \xi_{eq}/V$. D'après la loi d'action des masses,

$$[Ag^+][Cl^-] = s^2 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Question d'analyse 3 - Identifier précisément la case du tableau d'avancement permettant d'identifier l'expression de la solubilité.

3 - La solution contenant déjà des ions Cl^- , le bilan de matière devient

	AgCl	=	Ag^+	+	Cl^-
initial	n_0		0		C_0V
final	$n_0 - \xi'_{\text{éq}} > 0$		$\xi'_{\text{éq}}$		$\xi'_{\text{éq}} + C_0V$

D'après la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s'(s' + C_0) \simeq s'C_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_s \quad \text{d'où} \quad s' = \frac{K_s}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Question d'analyse 4 - Pourquoi peut-on supposer $s' \ll C_0$?

Exercice 4 : Précipitations compétitives

💡 2 | ✂ 1



▷ Critère de précipitation.

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$.

1 - Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.

2 - Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilité

oral Mines-Ponts | 💡 2 | ✂ 2



▷ Solubilité;
▷ pH de précipitation.

La solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $S = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C.

1 - Calculer le produit de solubilité et le pH à saturation.

2 - Prévoir qualitativement comment évolue la solubilité dans une solution de soude à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis la calculer.

Données : masses molaires $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 : Précipitation sélective des sulfures métalliques

💡 2 | ✂ 2



▷ Critère de précipitation.

L'élément soufre existe en solution aqueuse, en particulier dans l'acide sulfhydrique H_2S ou dans l'ion sulfure S^{2-} . Avec les ions sulfures, les cations métalliques forment des composés très peu solubles, ce qui permet de détecter leur présence en solution. Ce test, dit « des sulfures », a été longtemps utilisé en analyse minérale qualitative.

On considère une solution aqueuse contenant du cuivre, du fer et du nickel sous forme respective d'ions Cu^{2+} , Fe^{2+} et Ni^{2+} dans des concentrations $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fait barboter dans la solution aqueuse contenant ces ions un courant de sulfure d'hydrogène H_2S jusqu'à saturation de la solution.

Données :

▷ Constantes d'acidité : $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$ et $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$;

▷ Produits de solubilité : $\text{p}K_s(\text{NiS}) = 24$; $\text{p}K_s(\text{FeS}) = 17$ et $\text{p}K_s(\text{CuS}) = 35$.

1 - On note $S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$ la solubilité totale de l'élément soufre dans la solution. En déduire $[S^{2-}]$ en fonction de S et de $[H_3O^+]$.

On admet que la saturation de la solution en H_2S impose une valeur constante à la solubilité totale du soufre $S = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par ailleurs, cela entraîne également que H_2S est l'espèce soufrée majoritaire.

2 - Dans quel intervalle se trouve le pH de la solution ? Simplifier en conséquence l'expression de $[S^{2-}]$.

3 - Écrire l'équilibre de solubilité d'un sulfure métallique quelconque MS , M pouvant désigner Cu, Fe ou Ni. En déduire l'expression du produit de solubilité en fonction des concentrations $[M^+]$ et $[S^{2-}]$, puis celle du pK_s en fonction notamment du pH et de $pS = -\log S$.

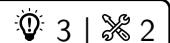
4 - La précipitation est-elle favorisée à haut ou bas pH ?

5 - Calculer le pH de début de précipitation de chacun des sulfures.

6 - Calculer le pH à partir duquel moins de 1% des cations métalliques demeurent en solution.

7 - Conclure : comment procéder pour séparer sélectivement les différents cations métalliques de la solution ?

Exercice 7 : Eutrophisation



- ▷ Diagramme de prédominance ;
- ▷ Bilan de matière.



L'eutrophisation est un phénomène d'accumulation de nutriments dans un milieu aquatique provoquant une croissance excessive de plantes et d'algues. Outre des nuisances visuelles et olfactives, cette prolifération conduit à une absorption importante de dioxygène, donc à l'asphyxie des écosystèmes aquatiques (faune et flore). Les marées d'algues vertes en Bretagne nord en sont un exemple emblématique. Bien qu'il existe des phénomènes d'eutrophisation naturelle, les activités humaines en sont souvent la cause principale. L'eutrophisation est alors provoquée par le ruissellement d'eaux pluviales contenant d'importantes quantités d'azote (souvent des nitrates NO_3^-) ou de phosphore (phosphates PO_4^{3-}) issues de rejets agricoles ou industriels.

Cet exercice s'intéresse au principe d'un procédé de lutte contre l'eutrophisation pouvant être intégré à une station d'épuration. Il consiste à ajouter à un effluent une quantité suffisante de chlorure de magnésium, entièrement soluble dans l'eau. L'azote et le phosphore précipitent alors sous forme de struvite $MgPO_4NH_4(s)$ suivant la réaction



L'opération a lieu sous un pH maintenu constant : pour faciliter les calculs, on le prendra égal à 9,3. Ce procédé semble particulièrement intéressant car la struvite récupérée peut être valorisée dans une optique d'économie circulaire sous forme d'engrais phosphatés, coûteux à produire par les méthodes traditionnelles.

On raisonne sur un effluent contenant $C_P = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de phosphore et $C_N = 16,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'azote.

1 - Le phosphore peut en principe être présent dans l'effluent sous toutes les formes de l'acide phosphorique (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}). En s'appuyant sur un diagramme de prédominance, déterminer la forme prépondérante et sa concentration.

2 - L'azote peut se trouver sous forme d'ammoniac NH_3 ou d'ammonium NH_4^+ , issus de la dégradation de l'urée. Peut-on faire une hypothèse analogue à la question précédente ? Donner la ou les concentrations pertinentes.

3 - Ce procédé peut permettre de précipiter 80% du phosphore de l'effluent. Déterminer la masse de chlorure de magnésium nécessaire pour traiter 1 m^3 d'effluent avec ce rendement.

4 - Cependant, tout le magnésium ajouté n'est pas impliqué dans le précipité : en raison de sa solubilité partielle, une partie demeure en solution. Déterminer dans l'hypothèse de la question précédente la concentration résiduelle en ions Mg^{2+} dans la solution, et la masse additionnelle de chlorure de magnésium correspondante. Commenter.

5 - Proposer une méthode permettant de récupérer la struvite en vue de la valoriser.

Données :

- ▷ Masse molaire du chlorure de magnésium $MgCl_2$: $M = 95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Constantes d'acidité successives de l'acide phosphorique : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,3$;
- ▷ Constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 : $pK_{a4} = 9,3$
- ▷ Produit de solubilité de la struvite $MgPO_4NH_4(s)$: $pK_s = 11$.