

Correction – TD – Précipitation et dissolution

I Calculs de solubilité

[• ○ ○]

- 1 - On considère la dissolution de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ dans un volume V d'eau pure. On introduit le solide en large excès, et on cherche l'avancement volumique de la réaction.

	$\text{PbCl}_2(\text{s})$	$=$	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+$	$2 \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

Dans l'état final il reste du solide, donc on a équilibre :

$$K_s = Q_{r,\text{éq}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^{-}]_{\text{éq}}^2 = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{V} \right)^2 = \frac{4\xi_{\text{éq}}^3}{V^3}.$$

La solubilité est $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$, d'où $s = (K_s/4)^{1/3} = 1,47 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- 2 - On reprend exactement le même raisonnement, mais cette fois il y a déjà du Pb^{2+} dans l'état initial, donc :

	$\text{PbCl}_2(\text{s})$	$=$	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+$	$2 \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$
E.I.	n_0		c_0V		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$c_0V + \xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

Dans l'état final il reste du solide, donc on a équilibre :

$$K_s = Q_{r,\text{éq}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^{-}]_{\text{éq}}^2 = \frac{c_0V + \xi_{\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{V} \right)^2.$$

La solubilité est $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$, d'où l'équation $K_s = (c_0 + s)(2s)^2$, qu'on ne peut pas résoudre simplement.

On suppose donc que $s \ll c_0$ (ceci est motivé par le fait que s dans l'eau pure est déjà 10 fois inférieur à c_0 , or on sait que la présence d'ions communs réduit encore la solubilité). On a donc plus simplement :

$$K_s = (c_0 + s)(2s)^2 \Leftrightarrow K_s \simeq c_0 (2s)^2,$$

$$\text{d'où } s = \sqrt{\frac{K_s}{4c_0}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

On vérifie qu'on a bien $s \ll c_0$, ce qui valide l'hypothèse.

- 3 - Tableau d'avancement de la dissolution dans un volume V :

	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	$=$	$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+$	$2 \text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

On peut écrire $K_s = Q_{r,\text{éq}}$ mais ce n'est pas très utile.

Il faut voir qu'on a d'après le tableau : $[\text{HO}^{-}]_{\text{éq}} = \frac{2\xi_{\text{éq}}}{V} = 2s$ (rappelons que $s = \xi_{\text{éq}}/V$).

Donc il suffit de connaître $[\text{HO}^{-}]_{\text{éq}}$ pour obtenir s . Or on connaît le pH, donc $[\text{H}^{+}]_{\text{éq}}$. D'où :

$$[\text{HO}^{-}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}^{+}]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}, \quad \text{et donc } s = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{éq}}}{2} = \frac{K_e}{2 \times 10^{-\text{pH}}}.$$

On en déduit $s = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

II Rupture d'équilibre

[• ○ ○]

1 - Tableau d'avancement :

	$2 \text{AgO}_{(s)} =$	$2 \text{Ag}_{(s)}$	$+ \text{O}_{2(g)}$
E.I.	n_0	0	0
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$	$2\xi_f$	ξ_f

Attention, il y a présence d'une phase condensée dans les réactifs, et il peut donc y avoir rupture d'équilibre si elle est entièrement consommée. Il faut donc calculer ξ_{\max} , $\xi_{\text{éq}}$, et comparer les deux.

★ **Calcul de ξ_{\max}** : on suppose la réaction totale.

L'avancement correspond à la consommation totale du réactif solide $\text{AgO}_{(s)}$. On a donc $n_0 - 2\xi_{\max} = 0$,

soit $\xi_{\max} = \frac{n_0}{2} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

★ **Calcul de $\xi_{\text{éq}}$** : on suppose l'équilibre atteint.

Cet avancement correspond à l'avancement tel que $Q_r = K^\circ$.

D'après le tableau d'avancement, on a $\xi_{\text{éq}} = n_{\text{O}_2}$. Il faut donc calculer n_{O_2} si l'équilibre est atteint.

On a : $K^\circ = Q_r = \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{V p^\circ} = \frac{\xi_{\text{éq}} RT}{V p^\circ}$.

D'où $\xi_{\text{éq}} = \frac{K^\circ V p^\circ}{RT} = 1,52 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

★ **Comparaison entre ξ_{\max} et $\xi_{\text{éq}}$** : On a $\xi_{\max} > \xi_{\text{éq}}$, donc l'avancement final, qui est le plus petit des deux, est $\xi_{\text{éq}}$. C'est un état d'équilibre (à l'équilibre, il reste du solide).

Ainsi, l'état final est un état d'équilibre, $\xi_f = \xi_{\text{éq}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

On en déduit dans l'état final : $n_{\text{Ag}_2\text{O}} = n_0 - 2\xi_f = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{\text{Ag}} = 2\xi_f = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, et $n_{\text{O}_2} = \xi_f = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

2 - ★ Si $n_0 = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, alors le calcul de ξ_{\max} change et donne $\xi_{\max} = \frac{n_0}{2} = 0,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

★ On a toujours $\xi_{\text{éq}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (aucun changement dans le calcul précédent).

★ Cette fois, on a $\xi_{\max} < \xi_{\text{éq}}$, donc l'avancement final, qui est le plus petit des deux, est ξ_{\max} . Tout le solide est donc consommé dans l'état final.

Il y a rupture d'équilibre. On a donc $\xi_f = \xi_{\max} = 0,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

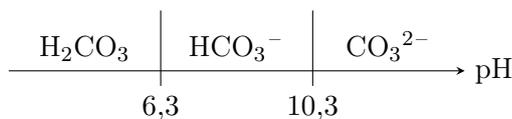
On en déduit dans l'état final : $n_{\text{Ag}_2\text{O}} = 0$, $n_{\text{Ag}} = 2\xi_f = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, et $n_{\text{O}_2} = \xi_f = 0,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

III Réchauffement et acidification des océans

[• ● ○]

Pourquoi une acidification des océans

1 - Diagramme de prédominance :



2 - Réaction de l'acide carbonique H_2CO_3 avec l'eau : $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Ainsi l'augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère entraîne la dissolution de davantage de H_2CO_3 dans l'eau, c'est-à-dire une augmentation de la concentration en H_2CO_3 , et donc l'équilibre de la réaction ci-dessus est déplacé dans le sens direct : ceci produit des ions H_3O^+ et diminue donc le pH de l'eau.

Conséquence de l'acidification sur les espèces calcaires

3 - Dissolution du calcaire dans l'eau et tableau d'avancement pour une dissolution dans un volume V :

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$=$	$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

Par définition $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$.

À l'équilibre, $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} = s^2$, d'où

$$s = \sqrt{K_s} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

4 - La valeur expérimentale, pour de l'eau pure à $\text{pH} = 7$, est $s = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- a - Expérimentalement, on trouve une valeur différente car il faut prendre en compte le fait que CO_3^{2-} participe à des réactions acide-base. À $\text{pH} = 7$ on est dans le domaine de prédominance de HCO_3^- , donc le CO_3^{2-} provenant du solide est majoritairement consommé pour former HCO_3^- , ce qui permet de repousser la limite de saturation et d'augmenter s .
- b - Si le pH diminue, alors l'équilibre de la réaction $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$ est déplacé dans le sens direct, ce qui permet de repousser la limite de saturation (les ions CO_3^{2-} davantage transformé en HCO_3^-), et donc d'augmenter la solubilité.

5 - a - (i) Soit $\xi_{\text{éq}}$ la quantité de matière de CaCO_3 dissout. La solubilité est définie comme $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$.

Ces $\xi_{\text{éq}}$ moles produisent :

- (ii) $\xi_{\text{éq}}$ moles de Ca^{2+} , donc $n_{\text{Ca}^{2+}} = \xi_{\text{éq}}$ et en divisant par V : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} = s$.
- (iii) $\xi_{\text{éq}}$ moles de CO_3 , qui se répartissent entre les trois formes acide/base possibles :

$$\xi_{\text{éq}} = n_{\text{H}_2\text{CO}_3} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{CO}_3^{2-}}, \text{ soit en divisant par } V : s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}.$$

b - La réaction de dissolution est $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, donc à l'équilibre (présence du solide) on a

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}.$$

D'après la question précédente, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} = s$ et $s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{éq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \simeq [\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}$ car prédominance de HCO_3^- dans cette zone de pH .

Il faut donc, dans l'expression de K_s , faire apparaître plutôt $[\text{HCO}_3^-]$ que $[\text{CO}_3^{2-}]$. Rappelons d'abord que

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}.$$

Reprenons avec K_s :

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} \\ &= s \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}^+]_{\text{éq}}} \\ &= s \times K_{A2} \times \frac{s}{10^{-\text{pH}}} \end{aligned}$$

On isole enfin s :

$$s = \sqrt{\frac{10^{-\text{pH}} K_s}{K_{A2}}} \quad \text{et} \quad \text{pS} = -\log s = \frac{1}{2}(\text{pH} + \text{pK}_s - \text{pK}_{A2}).$$

c - Il y a trois segments dans ce graphe : chacun correspond à la prédominance de H_2CO_3 , ou HCO_3^- , ou CO_3^{2-} .

Pour $\text{pH} > 10,3$ la forme prédominante est CO_3^{2-} , et on retrouve la valeur de K_s calculée question 3.

Pour $6,3 < \text{pH} < 10,3$ on est dans le cadre de la question 5.b où on a démontré l'expression de s .

d - On constate que $\text{pS}=3$ et donc $s = 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour $\text{pH} = 8$.

Ensuite, on perd 0,5 unité de pS pour une unité de pH, donc on perd $0,3 \times 0,5$ unités de pS pour 0,3 unités de pH.

On a donc, pour $\text{pH} = 7,7$: $\text{pS}' = 3 - 0,3 \times 0,5 = 2,85$ et $s' = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$s' - s = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, ce qui donne la quantité supplémentaire de calcaire dissous dans l'eau, par litre d'eau, suite à la variation de pH.

Ceci implique que les coraux sont en partie dissous par l'acidification.

Remarque : Comment est tracée la figure qui donne pS en fonction du pH ?

Il faut obtenir une expression de la solubilité s en fonction du pH, donc en fonction de $h = [\text{H}^+]$.

Pour une quantité ξ_{eq} de CaCO_3 dissous, on produit en solution une quantité ξ_{eq} de Ca^{2+} ; et une quantité ξ_{eq} de CO_3 qui se répartit entre H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . En divisant par V on a comme à la question 5a :

$$s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad s = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$$

On sait aussi que $K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$. On remplace $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$ par s , mais pour $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}$ il faut travailler encore un peu pour faire disparaître les concentrations $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$ et $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}$ en introduisant K_{A1} (couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$) et K_{A2} (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) :

$$\begin{aligned} s &= [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \\ &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} + \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} + 1 \right) \\ &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} h^2}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} h [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} h} + \frac{h [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{h [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} + 1 \right) \\ &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} h^2}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} h [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} h} + \frac{h [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{h [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}} + 1 \right) \\ &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h}{K_{A2}} + 1 \right) \end{aligned}$$

On a donc

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = s \times \frac{s}{\left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h}{K_{A2}} + 1 \right)},$$

et donc la solubilité

$$s = \left(K_s \times \left(\frac{h^2}{K_{A1} K_{A2}} + \frac{h}{K_{A2}} + 1 \right) \right)^{1/2}$$

On trace ensuite $\text{pS} = -\log(s)$.

Autre remarque qui n'a rien à voir : la solubilité du CO_2 dans l'eau dépend de la température. Pour les gaz en général, elle décroît quand la température augmente.

Ceci entraîne une boucle de rétroaction positive amplifiant le réchauffement.

En effet, on a : augmentation de la teneur en CO_2 dans l'atmosphère \Rightarrow augmentation de la température de l'atmosphère, et donc des océans \Rightarrow baisse de la solubilité du CO_2 dans les océans \Rightarrow rejet de CO_2 par les océans \Rightarrow encore plus de CO_2 dans l'atmosphère et retour au premier point.

IV Précipitation compétitive

[● ○ ○]

1 - À mesure qu'on verse la solution de I^- , la concentration $[I^-]$ augmente, donc $pI = -\log[I^-]$ diminue. On part donc de la droite du graphique, et on se déplace vers la gauche.

Avant le point B, on a $[Pb^{2+}]/c_0 = 100\%$ et $[Hg^{2+}]/c_0 = 100\%$: pas de précipité.

Au point B apparaît le premier précipité (on atteint la saturation), d'après la couleur il s'agit de HgI_2 . La courbe 2 est donc $[Hg^{2+}]/c_0$, qui décroît à mesure que plus de précipité se forme et tend vers 0.

Puis au point A apparaît le second précipité, donc PbI_2 . La courbe 1 est donc $[Pb^{2+}]/c_0$, qui chute à mesure que le solide se forme, et tend vers 0.

2 - Le graphique permet de connaître la valeur de pI et donc de $[I^-]$ au moment de la saturation.

★ Pour HgI_2 l'équation de dissolution est $HgI_2 = Hg^{2+} + 2I^-$, donc

$$K_s = [Hg^{2+}]_{\text{éq}} [I^-]_{\text{éq}}^2$$

Ceci est valable aussi au point B car le solide apparaît. Or au point B on a également $[Hg^{2+}]_{\text{éq}} = c_0$ car il n'a pas encore été consommé significativement (c'est après le point B qu'on consomme Hg^{2+} en formant le solide), et $[I^-]_{\text{éq}} = 10^{-pI_B}$ avec $pI_B = 13,5$.

Conclusion : $K_s = c_0 \times 10^{-2pI_B} = 1,0 \times 10^{-28}$.

★ Même démarche pour PbI_2 : $K_s = c_0 \times 10^{-2pI_A} = 1,0 \times 10^{-8}$.

V Influence du pH

[● ○ ○]

1 - On peut d'abord calculer la solubilité en mol/L : $s = \frac{S}{M_{Fe(OH)_2}} = 1,67 \times 10^{-5}$ mol/L.

Il faut ensuite raisonner comme d'habitude : tableau d'avancement pour la dissolution du solide en excès dans un volume V d'eau pure :

	$Fe(OH)_2(s)$	=	$Fe_{(aq)}^{2+}$	+	$2 HO_{(aq)}^-$
E.I.	n_0		0		0
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$

Dans l'état final il reste du solide, donc on a équilibre :

$$K_s = Q_{r,\text{éq}} = [Fe^{2+}]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}^2 = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{V}\right)^2 = \frac{4\xi_{\text{éq}}^3}{V^3}$$

La solubilité est $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$, d'où $K_s = 4s^3 = 1,85 \times 10^{-14}$.

2 - Il faut connaître $[H^+]_{\text{éq}}$ pour en déduire le pH. Or $[H^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[HO^-]_{\text{éq}}}$ et la concentration en HO^- est donnée par le tableau d'avancement précédent et vaut $2\xi_{\text{éq}}/V = 2s$.

D'où $[H^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{2s}$ et $pH = -\log[H^+]_{\text{éq}} = pK_e + \log(2s) = 9,5$.

3 - Une solution de soude à $c_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L contient déjà des ions HO^- (en concentration c_0 , ce qui fait que la solution sera plus facilement saturée. La solubilité va donc décroître.

Faisons le calcul :

	$Fe(OH)_2(s)$	=	$Fe_{(aq)}^{2+}$	+	$2 HO_{(aq)}^-$
E.I.	n_0		0		$c_0 V$
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$c_0 V + 2\xi_{\text{éq}}$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{c_0 V + 2\xi_{\text{éq}}}{V} \right)^2 = s \times (c_0 + 2s)^2.$$

Il faut donc résoudre $K_s = s(c_0 + 2s)^2$.

Ce n'est pas possible simplement. Supposons que $c_0 \gg s$ (car dans l'eau pure c'était déjà le cas, et ce sera ici encore amplifié). Alors :

$$K_s \simeq s(c_0)^2, \quad \text{d'où} \quad s = \frac{K_s}{c_0^2} = 1,85 \times 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

On vérifie qu'on a bien $s \ll c_0$, ce qui valide l'hypothèse.