

DEUXIEME PARTIE

Exemples-types (à maîtriser)

Exemple 9.5 :

1) On donne $Z(\text{Al}) = 13$. Proposer une formule pour l'ion stable de l'aluminium.

L'ion aluminium forme avec l'ion hydroxyde HO^- un solide ionique dont le produit de solubilité vaut

$$K_s = 10^{-33,6}$$

2) Donner la formule de l'hydroxyde d'aluminium

On possède une solution comportant des ions Al^{n+} à la concentration $[\text{Al}^{n+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume des ions HO^- progressivement dans la solution.

3) Ecrire l'inégalité de condition d'existence du solide hydroxyde d'aluminium. En déduire la concentration minimale $[\text{HO}^-]_{\text{min}}$ pour qu'il y ait précipitation.

4) En déduire la concentration maximale en $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{max}}$ associée à la précipitation.

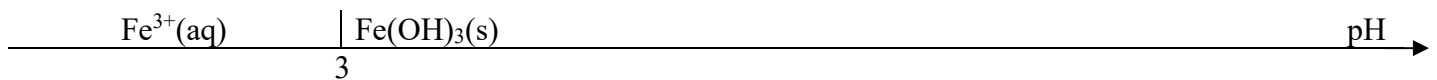
5) En déduire le pH minimal de précipitation.

6) Le solide est-il présent à $\text{pH} = 7$?

Exemple 9.6: Construire le diagramme d'existence en fonction du pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour $[\text{Fe}^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Donnée : $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$.

Exemple 9.7 : Construire le diagramme d'existence en fonction du pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour $[\text{Fe}^{2+}] = C_0' = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

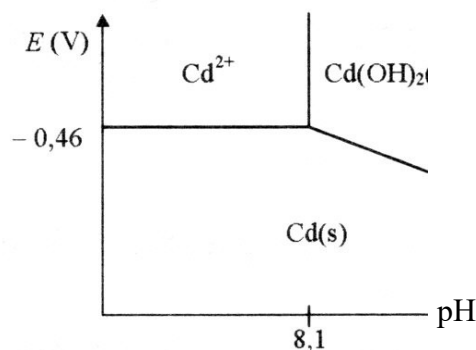
Exemple 9.8 : On fournit le diagramme d'existence du solide hydroxyde de fer (III) avec une concentration de tracé $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Par lecture du pH de début de précipitation, déterminer la valeur du $\text{p}K_s$ de ce solide.

Exemple 9.9 (CPGE3) : Lecture d'un diagramme potentiel-pH

On fournit le « quasi » diagramme d'existence pour le solide $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ avec une concentration de tracé égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le $\text{p}K_s$ de ce solide.



2. Comment construire le diagramme d'existence d'un précipité ?

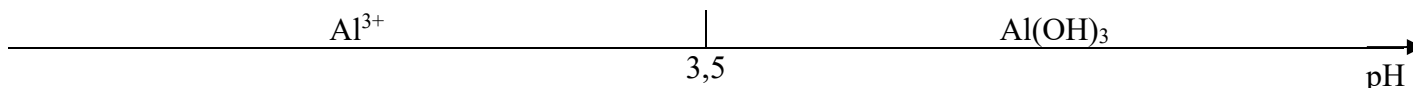
a) Lien entre précipitation et pH

Exemple 9.5 (vu en colle)

b) Diagramme d'existence d'un solide ionique

Pour les solides du type hydroxydes, comportant des ions HO⁻ à caractère basiques, sur le principe des diagrammes de prédominance acido-basiques, on représente graphiquement les conditions pour lesquelles un précipité apparaît dans le milieu.

Par exemple, vus les conclusions de l'exemple 9.5, on notera le diagramme suivant :



Ce diagramme d'existence se lit ainsi :

$$C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Si $\text{pH} > 3,5$, le solide existe
- Si $\text{pH} < 3,5$, le solide n'existe pas

c) Obtention par calcul des diagrammes d'existence d'un solide

Il suffit de se rappeler $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = K_e = 10^{-14}$ (à 25°C) pour toutes les solutions aqueuses.

Résolution-type de recherche de pH de précipitation :

Le solide existe si au minimum on a $[\text{ion}][\text{HO}^-]^p = K_s$

$$\text{avec } [\text{ion}] = C_{\text{tracé}} \text{ donc } [\text{HO}^-] = \sqrt[p]{\frac{K_s}{[\text{ion}]}} \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]} \text{ donc } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = ?$$

Exemples 9.6 et 9.7

d) Lecture d'un pH de précipitation et obtention de K_s

A l'inverse, connaître la valeur du pH de début de précipitation indique la concentration en ions HO⁻ nécessaire donc la valeur de K_s .

Résolution-type de recherche de K_s :

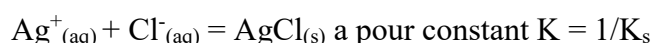
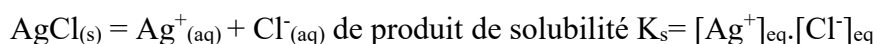
$$\text{Le pH de précipitation vaut } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ donc } [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

donc $K_s = [\text{ion}][\text{HO}^-]^p$ à la limite d'existence du solide.

Exemples 9.8 et 9.9 (CPGE3)

I. Solubilité et produit de solubilité

- La solubilité d'un solide est la quantité maximale de solide qui peut être dissoute dans une solution. Au-delà de cette limite, la solution est dite saturée.
- La constante d'équilibre de la réaction de dissolution est appelée produit de solubilité.

**II. Etat final d'un système siège d'une réaction de précipitation/dissolution**

- La comparaison du produit $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ et K_s permet de déterminer si le solide est présent à l'état final:
 - si $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > K_s$, il y a formation du précipité (car il y a assez d'ions)
 - si $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < K_s$, il y a dissolution du précipité (car il n'y a pas assez d'ions en solution)
- Ce critère de précipitation peut être repris de manière graphique grâce au diagramme d'existence du précipité :

Exemple du diagramme d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ avec la convention $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

