

## 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  $\text{Pb}^{2+}$  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 :

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

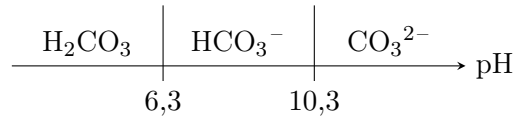
On en déduit  $s = 1,58 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

## II Rupture d'équilibre [● ○ ○]

## III Réchauffement et acidification des océans [● ● ○]

### Pourquoi une acidification des océans

1 - Diagramme de prédominance :



2 - Réaction de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère entraîne la dissolution de davantage de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dans l'eau, c'est-à-dire une augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , et donc l'équilibre de la réaction ci-dessus est déplacé dans le sens direct : ceci produit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  participe à des réactions acide-base. À  $\text{pH} = 7$  on est dans le domaine de prédominance de  $\text{HCO}_3^-$ , donc le  $\text{CO}_3^{2-}$  provenant du solide est majoritairement consommé pour former  $\text{HCO}_3^-$ , 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  $\text{CO}_3^{2-}$  davantage transformé en  $\text{HCO}_3^-$ ), et donc d'augmenter la solubilité.

5 - a - (i) Soit  $\xi_{\text{éq}}$  la quantité de matière de  $\text{CaCO}_3$  dissout. La solubilité est définie comme  $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$ .

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

– (ii)  $\xi_{\text{éq}}$  moles de  $\text{Ca}^{2+}$ , 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  $\text{CO}_3$ , 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  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ , donc à l'équilibre (présence du solide) on a

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

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

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

Reprenons avec  $K_s$  :

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

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  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ou  $\text{HCO}_3^-$ , ou  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Pour  $\text{pH} > 10,3$  la forme prédominante est  $\text{CO}_3^{2-}$ , 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  $\xi_{\text{eq}}$  de  $\text{CaCO}_3$  dissous, on produit en solution une quantité  $\xi_{\text{eq}}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ; et une quantité  $\xi_{\text{eq}}$  de  $\text{CO}_3$  qui se répartit entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . 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

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

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère  $\Rightarrow$  augmentation de la température de l'atmosphère, et donc des océans  $\Rightarrow$  baisse de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les océans  $\Rightarrow$  rejet de  $\text{CO}_2$  par les océans  $\Rightarrow$  encore plus de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère et retour au premier point.

## IV Précipitation compétitive [●○○]

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

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

Au point B apparaît le premier précipité (on atteint la saturation), d'après la couleur il s'agit de  $\text{HgI}_2$ . La courbe 2 est donc  $[\text{Hg}^{2+}]/c_0$ , qui décroît à mesure que plus de précipité se forme et tend vers 0.

Puis au point A apparaît le second précipité, donc  $\text{PbI}_2$ . La courbe 1 est donc  $[\text{Pb}^{2+}]/c_0$ , qui chute à mesure que le solide se forme, et tend vers 0.

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

★ Pour  $\text{HgI}_2$  l'équation de dissolution est  $\text{HgI}_2 = \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$ , donc

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

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

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

★ Même démarche pour  $\text{PbI}_2$  :  $K_s = c_0 \times 10^{-2\text{pI}_A} = 1,0 \times 10^{-8}$ .

## V Influence du pH [●○○]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Faisons le calcul :

	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	$=$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$+$	$2\text{HO}_{(\text{aq})}^-$
E.I.	$n_0$		0		$c_0V$
E.F.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$c_0V + 2\xi_{\text{éq}}$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}^2 = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{c_0V + 2\xi_{\text{éq}}}{V}\right)^2 = s \times (c_0 + 2s)^2.$$

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.