



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Fiche de révisions R4

Correction

Équilibres chimiques en solution

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



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

Correction des questions d'analyse du corrigé

Question d'analyse 1 - On peut par exemple passer par un tableau d'avancement pour la réaction de dissolution, que l'on suppose implicitement totale.

	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	=	Ca^{2+}	+	2ClO^-
initial	n		0		0
final	$n - \xi_F = 0$		ξ_F		$2\xi_F$

Puisque $\xi_F = n$, la quantité de matière de ClO^- libérée dans la solution est donc bien $2n$.

Question d'analyse 2 - $m = 70 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, $M = 140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V = 0,1 \text{ L}$.

Question d'analyse 3 - Un premier raisonnement empirique consiste à remarquer que, puisque ClO^- devient HClO , c'est que l'eau a cédé un ion H^+ , formant donc HO^- . De façon plus propre, ClO^- est une base, l'eau intervient donc en tant qu'acide dans la réaction, et c'est sa base conjuguée HO^- qui est formée.

Question d'analyse 4 - On identifie

$$\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-] \times [\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] \times [\text{H}^+] = K_e.$$

Question d'analyse 5 - Comme $K_a = 10^{-pK_a}$ alors $K = \frac{10^{-14}}{10^{-7,4}} = 10^{-14+7,4} = 10^{-6,6}$.

Question d'analyse 6 - Comme $K < 10^{-4}$, on suppose la réaction peu déplacée et donc $x \ll x_{\max} = c$. Une fois la valeur numérique de x calculée, il est nécessaire de vérifier qu'elle est cohérente avec l'approximation. Si ce n'est pas le cas, il faut reprendre le calcul complet sans le simplifier.

Question d'analyse 7 - $[\text{H}^+] = \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_e}{K_a}} \sqrt{c}} = \frac{\sqrt{K_e^2}}{\sqrt{K_e}} \times \frac{\sqrt{K_a}}{\sqrt{c}} = \sqrt{\frac{K_a K_e}{c}}$.

Question d'analyse 8 - On a introduit une base dans l'eau, il est normal que le pH de la solution soit basique, c'est-à-dire supérieur à 7, mais il est difficile d'en dire davantage. En revanche, trouver $\text{pH} < 7$ aurait un signe évident d'erreur de calcul.

Exercice 2 : Mise en solution du sulfure d'ammonium



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

1 Voir figure 1.

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que les ions NH_4^+ et S^{2-} sont incompatibles. Lorsque le

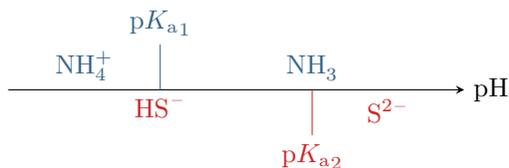
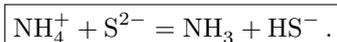


Figure 1 – Diagrammes de prédominance.

sulfure d'ammonium se dissout en ses ions constitutifs, la réaction qui a lieu s'écrit



Sa constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ce qui permet d'identifier

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}} = 10^{3,8} .$$

Bien sûr, on peut aussi raisonner en termes de combinaison linéaire pour retrouver K .

- 3** Compte tenu de la stœchiométrie du solide, la quantité de matière initiale en ammonium est le double de celle en sulfure. On en déduit le tableau d'avancement, écrit en termes de concentration ($c = n/V = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) car toutes les espèces sont en solution.

	NH_4^+	+	S^{2-}	=	NH_3	+	HS^-
état initial	$2c$		c		0		0
état d'équilibre	$2c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer la transformation quasi-totale, soit $x_{\text{éq}} \simeq c$. On en déduit toutes les concentrations finales, sauf celle du réactif limitant :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{HS}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

La concentration en réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}[\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} = K \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}[\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} K} = \frac{c}{K} \quad \text{donc} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

On vérifie bien que le réactif limitant est très minoritaire, et que l'hypothèse de transformation quasi-totale est justifiée.

- 4** Le pH se détermine grâce à la relation d'Henderson, le couple choisi ne joue aucun rôle. Comme $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log 1 \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = 9,2 .$$

Exercice 3 : Autour du chlorure d'argent



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

Correction des questions d'analyse du corrigé

Question d'analyse 1 - Une (toute) petite quantité de précipité a été formée, tous les réactifs et produits de la réaction sont bien présents, ce qui permet d'appliquer la LAM.

Question d'analyse 2 - C'est à éviter : le précipité est un solide, donc parler de sa concentration n'a pas de sens. En présence d'une réaction impliquant des espèces dans des phases différentes, le tableau d'avancement doit toujours se faire en quantités de matière. Toutefois, si on est sûr et certain que le précipité est forcément présent, alors on peut éventuellement faire le tableau d'avancement en concentrations en écrivant « excès » ou « présent » dans la case du solide. Attention néanmoins, procéder ainsi suppose l'existence du solide en excès, et c'est inadapté pour étudier l'apparition ou la disparition du précipité.

Question d'analyse 3 - Par définition de la solubilité (« quantité dissoute »), il s'agit de la case AgCl à l'état final.

Question d'analyse 4 - En identifiant les deux LAM, on doit avoir $s^2 = s'(s' + C_0) = s'^2 + s'C_0$ donc on a forcément $s' < s$: c'est l'effet d'ion commun (la solubilité diminue quand un des ions est déjà présent dans la solution). D'après la question précédente, $s \ll C_0$, c'est donc encore plus vrai pour s' .

Exercice 4 : Précipitations compétitives

💡 2 | ✂ 1



▷ Critère de précipitation.

La concentration $[Ag^+]$ dans le bécher part de 0 et augmente progressivement, mais en particulier elle est « à la première goutte versée » inférieure au seuil de précipitation des deux précipités.

1 Calculons la concentration en Ag^+ au tout début de la précipitation, c'est-à-dire lorsque l'équilibre vient d'être atteint mais que la concentration en I^- et Cl^- est encore quasiment égale à C_0 .

Au tout début de la précipitation de AgCl,

$$K_s(AgCl) = [Ag^+]_{\min, AgCl} C_0 \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{\min, AgCl} = \frac{K_s(AgCl)}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même, au tout début de la précipitation de AgI,

$$K_s(AgI) = [Ag^+]_{\min, AgI} C_0 \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{\min, AgI} = \frac{K_s(AgI)}{C_0} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc le **précipité d'iodure d'argent** qui apparaît en premier.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de AgCl commence ($[Ag^+] = [Ag^+]_{\min, AgCl}$) la concentration restante en ions I^- est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à $0,01C_0$. Comme le solide AgI est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$K_s(AgI) = [Ag^+]_{\min, AgCl} [I^-]_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad [I^-]_{\text{restant}} = \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+]_{\min, AgCl}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $[I^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$ alors **les deux précipitations sont successives**.

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilité

oral Mines-Ponts MP | 💡 2 | ✂ 2



▷ Solubilité;
▷ pH de précipitation.

1 La solubilité molaire s s'obtient à partir de la solubilité massique S par

$$s = \frac{S}{M_{Fe(OH)_2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Tableau d'avancement de la réaction de dissolution, exprimé en concentrations et supposant la présence du précipité :

	$Fe(OH)_2$	=	Fe^{2+}	+	$2 HO^-$
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		$2s$

Faire le tableau d'avancement en concentration est possible car le précipité est supposé présent. Attention néanmoins, il mélanger quantités de matière et concentrations dans un même tableau d'avancement n'a aucun sens, et il est donc impossible de faire apparaître une quelconque quantité de solide dans le tableau comme il est fait ici.

On déduit de la LAM

$$K_s = s \times (2s)^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{K_s = 4s^3 = 1,9 \cdot 10^{-14}}$$

D'après le bilan de matière, tant qu'il existe du solide,

$$[\text{HO}^-] = 2s \quad \text{donc} \quad \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2s \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2s}.$$

Finalement,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(2s) = 9,5.}$$

2 La soude contient des ions HO^- : par effet d'ion commun, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va donc diminuer. En présence de soude à concentration c , le tableau d'avancement devient

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	excès		0		c
état d'équilibre	excès		s'		$c + 2s'$

D'après la LAM et comme $s' < s \ll c$,

$$K_s = s' \times (c + 2s')^2 \simeq s' c^2$$

d'où on déduit

$$\boxed{s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On vérifie que le résultat est bien cohérent avec l'hypothèse $s' \ll c$.

Exercice 6 : Précipitation sélective des sulfures métalliques

💡 2 | ✂ 2



▷ Critère de précipitation.

1 Utilisation des constantes d'acidité.

$$S = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{S}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

2 pH faible, inférieur à 7. $S \simeq [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$ et ainsi $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$.

3 $MS = M^{2+} + \text{S}^{2-}$ donc quand le solide est présent $K_s = [\text{S}^{2-}][M^{2+}]$. Ainsi,

$$K_s = \frac{K_{a1}K_{a2}S}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [M^{2+}]$$

et en prenant l'opposé du log

$$\text{p}K_s = \text{p}S + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \log[M^{2+}] - 2\text{pH}.$$

4 $\log[M^{2+}] = \text{cte} - 2\text{pH}$ donc si pH augmente, $[M^{2+}]$ diminue, donc précipitation favorisée à pH élevé.

5 On inverse l'expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}S + \text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \log[M^{2+}] - \text{p}K_s)$$

En début de précipitation $[M^{2+}]$ est quasiment égal à sa valeur initiale dans la solution. Numériquement, $pS + pK_{a1} + pK_{a2} = 21$ et on trouve

$$pH_{\text{deb}}(\text{NiS}) = 0,5 \quad pH_{\text{deb}}(\text{FeS}) = 3,5 \quad pH_{\text{deb}}(\text{CuS}) < 0.$$

6 En fin de précipitation, $\log[M^{2+}] = \log \frac{[M^{2+}]_i}{100} = \log[M^{2+}]_i - 2$, d'où $pH_{99} = pH_{\text{deb}} + 1$.

7 On impose à la solution un pH très faible, seul CuS précipite, on filtre, on augmente le pH du filtrat, seul NiS précipite, idem, et on finit par faire précipiter NiS.

Exercice 7 : Prévenir l'eutrophisation

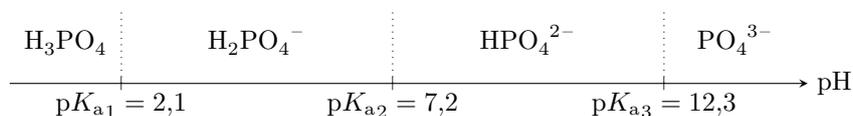
💡 3 | ✂ 2



▷ Diagramme de prédominance ;

▷ Bilan de matière.

1 Les frontières du diagramme de prédominance correspondent aux pK_a successifs :



Le phosphore est donc majoritairement présent sous forme HPO_4^{2-} . Cet ion ne comptant qu'un atome de phosphore,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \simeq C_P = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est justement égal au pH de l'effluent. Par conséquent, d'après la relation de Henderson, les deux espèces sont présentes à la même concentration, et l'azote est équiréparti sous les deux formes, soit

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C_N \quad \text{donc} \quad [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = \frac{C_N}{2} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 Un volume de 1 m^3 d'effluent contient 5 mol de phosphore. D'après l'équation de précipitation, faire réagir $n = 4$ mol de composé phosphoré demande aussi $n = 4$ mol de magnésium, soit une masse de chlorure de magnésium

$$m = n M = 380 \text{ g}.$$

4 Raisonnons après précipitation de 80 % du phosphore. Le solide étant présent, d'après la loi d'action des masses appliquée à la réaction de dissolution du solide (inverse de la réaction de précipitation),

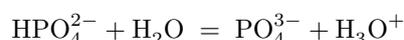
$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+] = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+]}$$

Reste à relier les différentes concentrations aux données.

▷ La réaction a fait précipiter 4 mol d'azote, il ne reste donc plus que 12 mol d'azote équiréparti sous forme d'ammoniac et d'ammonium, soit

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = \frac{C_{N,F}}{2} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

▷ L'ion PO_4^{3-} étant minoritaire, sa concentration se calcule à partir de la LAM appliquée à la réaction entre HPO_4^{2-} et l'eau et formant PO_4^{3-} ,



ce qui donne

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_{a3} \quad \text{donc} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} [\text{HPO}_4^{2-}] \simeq 10^{-pK_{a3} + \text{pH}} C_{P,F} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ainsi,

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette quantité correspond à une masse supplémentaire à ajouter à 1 m^3 d'effluent de 160 mg, qui s'avère **négligeable** devant les 380 g ajoutés.

5 On peut procéder ou bien par **décantation**, c'est-à-dire laisser la solution reposer jusqu'à ce que le solide tombe au fond par gravité, ou bien par **filtration**. Dans la pratique, les deux procédés sont souvent combinés.