

Chimie et développement durable	<b>EXERCICES</b> <b><u>LA SOLUBILITE</u></b>
<b>SEPARATION ET PURIFICATION</b>	

**Exercice 1 :**

La solubilité du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , dans l'eau à 25 ° est 0,0027 g par 100 mL. Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent. Masses molaires atomiques : Ag=108; Cr=52; O=16  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Exercice2:**

1) A 25°C, la solubilité dans l'eau de l'hydroxyde de cuivre II est de  $2,29\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Quelle est la valeur du pKs de ce composé ionique ?

2) A 25°C, la solubilité dans l'eau du phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est  $2,47\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Quelle est la valeur du pKs de ce composé ionique ?

3) A 25°C, la solubilité dans l'eau de l'arséniat d'argent est de  $1,22\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Quelle est la valeur du pKs de ce composé ionique ?

**Exercice 3 :**

1) A 25°C, le produit de solubilité dans l'eau Ks de l'hydroxyde d'aluminium est tel que pKs = 33,52.  
Calculer la solubilité s' de l'hydroxyde d'aluminium dans une solution de nitrate d'aluminium de concentration  $c = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

2) A 25°C, le produit de solubilité dans l'eau Ks du fluorure de calcium est tel que pKs = 10,41.  
Calculer la solubilité s' du fluorure de calcium dans une solution de fluorure de potassium de concentration  $c = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

3) A 25°C, le produit de solubilité dans l'eau Ks du chlorure d'argent est tel que pKs = 9,74.  
Calculer la solubilité s' du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium de concentration  $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Exercice 4 :**

1) A 25°C, un bécher contient 100 mL d'une solution de nitrate de plomb de concentration 0,0005 mol/L.  
Quel volume minimum V d'une solution de chlorure de sodium à 0,0005 mol/L doit-on verser dans le bécher pour observer l'apparition d'un précipité de chlorure de plomb ?  
Donnée : le pKs du chlorure de plomb vaut 14,77.

2) A 25°C, un bécher contient 100 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration 0,0005 mol/L.  
Quel volume minimum V d'une solution de chromate de sodium à 0,0005 mol/L doit-on verser dans le bécher pour observer l'apparition d'un précipité de chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ?  
Donnée : le pKs du chromate d'argent vaut 11,92.

3) A 25°C, un bécher contient 100 mL d'une solution de nitrate de calcium de concentration 0,0005 mol/L.  
Quel volume minimum V d'une solution de phosphate de sodium à 0,0005 mol/L doit-on verser dans le bécher pour observer l'apparition d'un précipité de phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ?  
Donnée : le pKs du phosphate de calcium vaut 24,00.

**Exercice 5 :**

Soit une solution de sulfate de sodium  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à laquelle on ajoute du sulfate de strontium solide.  
Déterminer la solubilité de  $\text{SrSO}_4$  dans cette solution.  $\text{pKs}(\text{SrSO}_4)=6,55$   
La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

Corrigé

Exercice 1 :

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  solide en équilibre avec  $2\text{Ag}^+$  +  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

masse molaire  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  : 332  $\text{g mol}^{-1}$ . .....0,0027/0,1 = 0,027  $\text{g L}^{-1}$

$s = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,027/332 = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;

$[\text{Ag}^+] = 2s$  ;

$K_s = [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{Ag}^+]^2 = 4s^3 = \underline{2,15 \cdot 10^{-12}}$ .

Exercice 2 :

réactions chimiques:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{SrSO}_4$  solide en équilibre avec  $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$s = [\text{Sr}^{2+}] \dots K_s = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s (s + 0,1) = 2,818 \cdot 10^{-7}$

La résolution de l'équation du second degré donne  $s = \underline{2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}}$ .

Dans l'eau pure la solubilité serait :  $s^2 = 2,818 \cdot 10^{-7}$

$\underline{5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$ .

Exercice 3 :

corrigé

$s = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$

à la dissolution exacte  $s = 0,01/0,1 = \underline{0,1 \text{ mol L}^{-1}}$ .

$$s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{a_2}} + \frac{h^2}{K_{a_1} K_{a_2}} \right)} \text{ avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$0,01 = 10^{-10} (1 + h/10^{-10,3} + h^2/10^{-16,7})$$

$$10^{-2} = 10^{-10} + 1,995 h + 10^{6,7} h^2$$

d'où la concentration finale des ions hydronium  $\underline{4,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$ . pH=4,4

La solution demeure électriquement neutre:

$$2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

à pH 4,4, inférieur à pKa<sub>1</sub> les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  sont minoritaires.

$$2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ d'où } [\text{Cl}^-] = \underline{0,2 \text{ mol L}^{-1}}$$

il faut ajouter 0,02 mol de chlorure d'hydrogène dans 0,1 l de solution pour dissoudre

exactement le précipité.

---


$$\text{à pH}=8, s=\text{rac. carrée}(10^{-10}(1 + 10^{-8}/10^{-10,3} + 10^{-16}/10^{-16,7})) = \underline{1,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Exercice 4 :

Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaît dès que  $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$ . A ce moment  $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{OH}^-] = \text{rac carrée}(4,5 \cdot 10^{-17}/10^{-3}) = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

$$\text{pH} = 14 + \log(2,12 \cdot 10^{-7}) = \underline{7,32}.$$

Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaît dès que tous les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont engagés dans le complexe  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  c'est à dire  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} = \frac{[\text{OH}^-]^2 K_s}{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}$$

$$\text{d'où } [\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ et } \underline{\text{pH}=13}.$$

---

A la dissolution exacte  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[\text{Zn}^{2+}] = K_s/[\text{OH}^-]^2$ ;  $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

La solution est électriquement neutre:

$$2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{milieu basique } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$$

$$[\text{Na}^+] = 2[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]; [\text{OH}^-] \text{ ajouté} = [\text{Na}^+] = \underline{0,104 \text{ mol L}^{-1}}.$$

---


$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$\text{A la dissolution exacte } [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \underline{10^{-3} \text{ mol L}^{-1}};$$

La solution est électriquement neutre:

$$2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{milieu basique } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$[\text{NH}_4^+] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \text{ d'où } [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ :  $K_a = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]$

$$K_a = 10^{-9,26} = [\text{NH}_3]10^{-14}/([\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]) \text{ d'où } [\text{NH}_3]/[\text{OH}^-]^2 = 10^{4,74}.$$

constante de dissociation du complexe :

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{(NH}_3)_4]^{4}}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]^2} = \frac{K_s[\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{OH}^-]^2}$$

d'où  $[\text{OH}^-] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 14 + \log 3,7 \cdot 10^{-3} = 11,6$ ) et  $[\text{NH}_3] = 0,74 \text{ mol L}^{-1}$

$\text{NH}_3_{\text{total}} = 0,747 \text{ mol}$

La réaction de précipitation du composé ionique s'écrit :



Le quotient réactionnel Q associé à cette réaction est :

$$Q = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}$$

où les concentrations sont exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Le précipité ne se forme que si  $Q < K$  c'est à dire lorsque :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_s$$

On exprime alors les concentrations des ions en fonction de C et du volume V versé puis on calcule V correspondant à l'apparition du précipité : V est tel que l'inégalité ci-dessus est vérifiée.

On cherche la valeur de V de sorte que :

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_s$$

On sait que :

$$[\text{Ag}^+] = C \cdot 100 / (100 + V) \quad \text{et que} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = C \cdot V / (100 + V)$$

$K_s$  étant très petit, le volume V à ajouter sera sans doute faible et , en première approximation le volume V sera négligeable par rapport aux 100 mL contenus dans le becher.

L'inégalité ci-dessus devient alors :

$$C^2 \cdot (C \cdot V / 100) \geq K_s$$