

Série N° 4

Exercice 1 :

Le produit de solubilité du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à 25°C est de $1,3 \times 10^{-32}$.

-Quelle est sa solubilité en mol/L et en g/L ? On donne : $M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 310,17 \text{ g/mol}$.

Exercice 2 :

Quelle volume doit-on utiliser pour dissoudre complètement une masse $m = 2,72 \text{ g}$ de sulfate de calcium ?

Données : $\text{pK}_s(\text{CaSO}_4) = 4,6$, $M_{\text{Ca}} = 40\text{g/mol}$, $M_{\text{S}} = 32\text{g/mol}$, $M_{\text{O}} = 16\text{g/mol}$.

Exercice 3 :

Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 est de $1,8 \times 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans :

1- l'eau pure.

2- une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $0,1 \text{ mol/L}$.

3- une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 10^{-3} mol/L .

Que peut-on conclure.

Exercice 4 :

Une quantité $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure d'argent est agitée dans $V = 0,500 \text{ L}$ d'eau pure. On ajoute, sans dilution, de l'ammoniac à cette solution. Quelle quantité minimale n d'ammoniac faut-il ajouter pour que le précipité soit entièrement dissous ?

Données : $\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 9,7$; $\log \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2$.

Exercice 5:

1. On introduit, sans variation de volume, une quantité $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acétate d'argent dans $V = 50,0 \text{ mL}$ d'eau pure. Déterminer :

a. les concentrations des ions argent (I) et acétate dans cette solution ; cette solution est-elle saturée ?

b. le pH de cette solution.

2. On ajoute, sans dilution, une quantité n d'acide nitrique (acide fort) jusqu'à ce que la moitié de l'acétate d'argent introduit soit dissous. Déterminer :

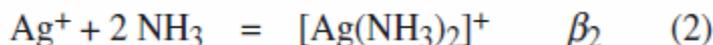
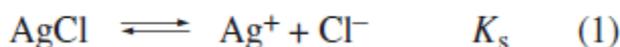
a. le nouveau pH de la solution ;

b. la quantité n d'acide nitrique nécessaire.

Données : $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\text{pK}_s(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2,6$.

Solution de l'exercice 4 :

La solution est le siège de deux équilibres d'équations :



Lorsqu'on ajoute l'ammoniac, il se produit la réaction (2), ce qui déplace l'équilibre (1) dans le sens **1** ; la solubilité du chlorure d'argent augmente. Lorsqu'un ion Cl^- passe en solution, un ion Ag^+ y passe aussi et se retrouve en solution, soit sous forme d'ions Ag^+ , soit sous forme d'ions $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, d'où :

$$s = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = [\text{Cl}^-]$$

- Lorsque la quantité n_0 de chlorure d'argent a été dissoute :

$$[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- À la limite de dissolution : $[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

d'où : $[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] \approx [\text{Cl}^-] \approx 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- La concentration en ammoniac libre se détermine à l'aide de β_2 :

$$[\text{NH}_3] = \left(\frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{\beta_2 \cdot [\text{Ag}^+]} \right)^{1/2} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité minimale n d'ammoniac qu'il a fallu introduire se détermine en écrivant la conservation de NH_3

:

$$n = V \cdot (2 \cdot [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] + [\text{NH}_3])$$

$$\text{soit : } n = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Solution de l'exercice 5 :

1. A. Supposons que la solution soit saturée : deux équilibres s'établissent selon les équations :



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

La dissolution de CH_3COOAg libère la base faible CH_3COO^- . Le milieu devient basique ; son pH supérieur à 7, soit ici $\text{pH} \gg \text{p}K_A$. Donc $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ est négligeable ; d'où :

$$s = [\text{Ag}^+] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx (K_s)^{1/2}$$

$$s \approx 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$n_0 / V = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; s étant inférieur à n_0 / V , la solution est bien saturée.

b) Pour la détermination du pH, il suffit de considérer la réaction (2), d'où :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \omega$$

D'autre part, comme K^0_2 est très faible :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = s - [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx s$$

$$\text{D'où : } K^0_2 = K_B \approx \omega^2/s$$

$$\text{soit } \omega = (K_B \cdot s)^{1/2}$$

$$\omega = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit : **pH = 8,7** La valeur trouvée pour le pH de la solution confirme les hypothèses faites.

2. L'addition de la solution d'acide nitrique HNO_3 totalement dissocié en ions H_3O^+ et NO_3^- provoque la dissolution partielle du précipité selon la réaction d'équation :



$$\text{avec : } K^0_3 = K_s / K_A = 10^{2,2}$$

- a) Lorsque la moitié de l'acétate d'argent introduit est dissous :

$$[\text{Ag}^+] = n_0/2. V = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{alors : } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_s/[\text{Ag}^+] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La conservation de l'acide acétique et des ions acétate en solution donne :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = n_0/2. V$$

$$\text{D'où : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = n_0/2. V - [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{soit : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où : } \text{pH} = \text{p}K_A + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$\text{pH} = 4,3$$

- b) Les ions H_3O^+ introduits participent à la réaction (3) ou se retrouvent libres en solution :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libres}} + n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{apparus}}$$

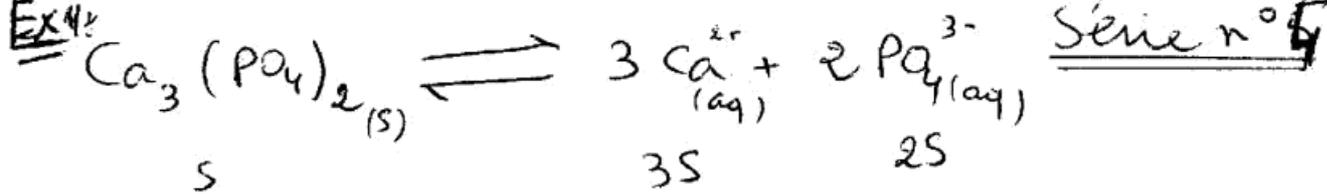
$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} = V \cdot ([\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

$$\text{or : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où : } n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} \approx n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{apparus}}$$

$$n = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$K_s = (3S)^3 \cdot (2S)^2 \Rightarrow K_s = 27S^3 \times 4S^2 \Rightarrow K_s = 108 S^5$$

$$1,3 \times 10^{-32} = 108 S^5 \Rightarrow 1,2 \times 10^{-34} = S^5$$

$$\Rightarrow S = \sqrt[5]{1,2 \times 10^{-34}} = (1,2 \times 10^{-34})^{1/5}$$

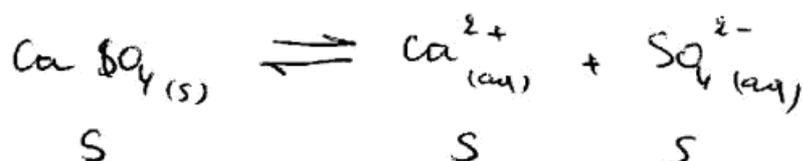
$$S = (1,2 \times 10^{-34})^{0,2}$$

$$S = 1,64 \times 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

$$S = 5,08 \times 10^{-5} \text{ g/mol}$$

Exercice 2:

On a la réaction de dissolution de sulfate de cuivre suivante:



Pour que toute la quantité de sulfate de calcium soit dissoute

il faut que : $[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s$

d'après la réaction : $K_s = S^2$

$$pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-4,6} \Rightarrow K_s = 2,5 \times 10^{-5}$$

alors : $S = \sqrt{K_s} \Rightarrow S = \sqrt{2,5 \times 10^{-5}} \Rightarrow S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

D'après la réaction de dissolution de CuSO_4 on constate que :

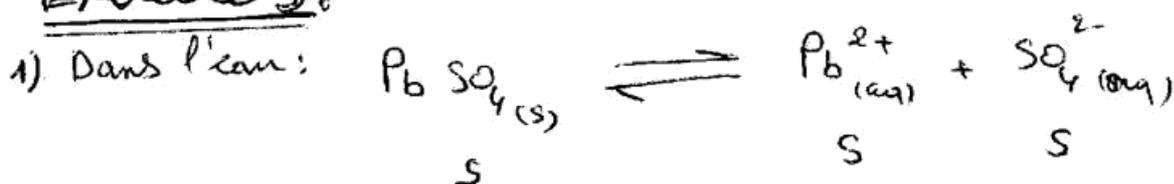
$$[\text{CuSO}_4] = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$c = n/V \Rightarrow V = n/c$$

$$n = m/M = \frac{2,72}{136} \Rightarrow n = 0,02 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V = \frac{0,02}{5 \times 10^{-3}} \Rightarrow V = 4 \text{ L}$$

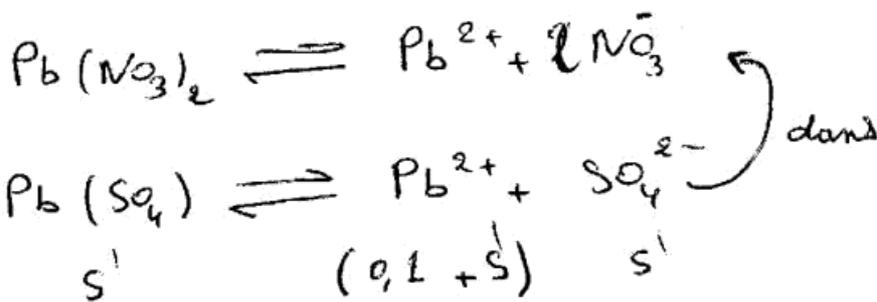
Exercice 3:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$
$$\Rightarrow S = \sqrt{1,8 \times 10^{-8}}$$

$$S = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

2) On calcule la solubilité de PbSO_4 dans une solution de nitrate de plomb:



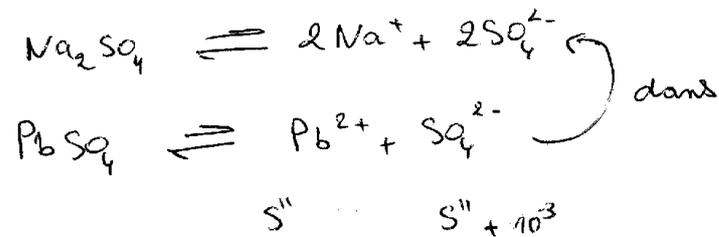
$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow K_s = (0,1 + S)S' = 0,1S' + S'^2 \quad \text{négligeable}$$

$$S'^2 + 0,1S' - K_s = 0$$

$$S' = 1,8 \times 10^{-8} / 0,1$$

$$S' = 1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

3) On calcule la solubilité de $PbSO_4$ dans une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 :



$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S''(S'' + 10^{-3}) \Rightarrow K_s = S''^2 + 10^{-3}S''$$
$$\Rightarrow S'' = K_s / 10^{-3}$$

$$\Rightarrow S'' = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

* Conclusion:

La solubilité de $PbSO_4$ diminue dans les solutions de $Pb(NO_3)_2$ et Na_2SO_4 et l'équilibre se déplace vers la formation de $PbSO_4$, ce déplacement est à cause de l'effet de l'ion commun. (Pb^{2+} dans $Pb(NO_3)_2$ et SO_4^{2-} dans Na_2SO_4).