

6.1 Des mesures de conductivité électrique donnent comme solubilité du sulfate de baryum $BaSO_4$, dans l'eau pure $1.05 * 10^{-5}$ [mole/L], à 25° C. Calculer le produit de solubilité du sulfate de baryum.

Solution La solubilité d'un sel désigne la concentration maximale à laquelle celui-ci se trouve en solution aux conditions standards. C'est la concentration du cation qui se trouve ici en indice 1 dans le sel, dans le cas contraire, puisque par solubilité (molale) du sel on évoque la quantité du sel ou de son cation en soi par unité de volume, alors que celui-ci peut être multiple dans la molécule, il faut tenir compte de cet indice, et la solubilité du sel est alors celle du cation élevée à la puissance de l'indice, qui représente le nombre de l'atome dans la molécule, (V stoéch. etc chap 1 & suiv.), les concentrations solubilisées étant proportionnelles à ce nombre. Ici le sel se dissout de manière égale en barium et sulfate, donc la solubilité du sel est la concentration en solution du baryum ou du sulfate, puisque qu'ils sont dans un rapport 1. Le produit de solubilité (applicable aux sels peu solubles) est une constante empirique produit des deux concentrations, tant qu'il existe du sel "natif" (solide, non dissout) en solution, donc :

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{-2}] = [Ba^{2+}]^2 = S^2 = (1.05 * 10^{-5})^2 [mole/L]^2 = 1.1025 * 10^{-10} [mole/L]^2$$

6.2. Les expériences montrent que dans une solution saturée de fluorure de Baryum, BaF_2 , dans l'eau pure à 25°C, la concentration des ions en baryum est de $7.6 * 10^{-3}$ moles par litre. Quelle est la concentration en ions fluorure dans cette solution ? Quel est le produit de solubilité^{déf. ex 6.1} du fluorure de Baryum ?

Solution Le sel se dissout en 1 équivalent molaire de baryum et 2 équivalents de fluorure dans la limite maximale posée par le produit de solubilité en saturation, dans ce cas on se trouve dans la condition pour appliquer l'équation au sel peu soluble; faute de présence de précipité on ne pourrait pas l'appliquer. Dans le sel, les ions fluorure sont en concentration double relativement au baryum. Connaissant celle du baryum, on peut alors calculer celle-là par substitution et aussi aisément le produit de solubilité dans lequel la concentration du fluorure intervient doublement, en exposant 2.

$$[BaF_2] \rightleftharpoons [Ba^{2+}] + 2[F^-] \quad [F^-] = 2 * [Ba^{2+}] = 2(7.6 * 10^{-3}) [mole/L] = 1.52 * 10^{-2} [mole/L]$$

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][F^-]^2 = [Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 4[Ba^{2+}]^3 = 1.756 * 10^{-6} [mole/L]$$

6.3. Une solution saturée d'iodate de lanthane, $La(IO_3)_3$, dans l'eau pure a 1 concentration en ions iodate de $2.07 * 10^{-3}$ mole/L. Quelle est la concentration de La^{3+} ? Quel est le produit de solubilité^{déf. ex 6.1} de $La(IO_3)_3$?

Solution Le sel en saturation (v. 6.2) se dissout en un équivalent molaire de lanthane et 3 équivalents d'iodate dans la limite maximale posée par le produit de solubilité. Les ions de lanthane ont donc une concentration trois fois moins élevée relativement à celle de l'iodate. Connaissant celle-ci, on peut alors calculer la concentration en cations de lanthane et aussi aisément le produit de solubilité dans lequel la concentration du iodate intervient en exposant 3.

$$[La(IO_3)_3] \rightleftharpoons [La^{3+}] + 3[IO_3^-] \quad [La^{3+}] = \frac{1}{3} * [IO_3^-] = 6.9 * 10^{-4} [mole/L]$$

$$K_{ps} = [La^{3+}][IO_3^-]^3 = [\frac{1}{3} * [IO_3^-]] * [IO_3^-]^3 = \frac{1}{3} [IO_3^-]^4 = 6.12 * 10^{-12} [mole/L]$$

6.4. Le produit de solubilité^{déf. ex 6.1} de l'hydroxide de magnésium, $Mg(OH)_2$, est de $1.8 * 10^{-11}$. Quelle est la solubilité de $Mg(OH)_2$ dans l'eau pure ? Quelle est la concentration de OH^- dans la solution saturée ? Quel est le pH de cette solution ?

Solution La solubilité^{déf. ex 6.1} du sel de magnésium est celle du magnésium qui s'y présente en indice 1. On ne dispose pas de cette concentration, mais l'équation de dissociation de ce sel nous indique que la concentration en hydroxyde est le double de celle du magnésium. Connaissant le produit de solubilité, on peut calculer la concentration en magnésium qui correspond à la solubilité de ce sel. La concentration en hydroxyde s'en découle par le rapport défini et le pH en calculant la concentration d'ion hydronium tirée de l'équation d'hydrolyse de l'eau, puisque l'eau est la seule source de protons.

$$[Mg(OH)_2] \rightleftharpoons [Mg^{2+}] + 2[OH^-] \Rightarrow K_{ps} = [Mg^{2+}] * [OH^-]^2 = [Mg^{2+}] * [2[Mg^{2+}]]^2 = 4[Mg^{2+}]^3 \Rightarrow$$

$$S = [Mg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} \quad S([Mg^{2+}]) = 1.65 * 10^{-4} [\frac{mole}{L}] \quad [OH^-] = 2[Mg^{2+}] = 3.3 * 10^{-4} [\frac{mole}{L}]$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3.3 * 10^{-4}} = 3.028 * 10^{-11} [mole/L] \quad pH = 10.52$$

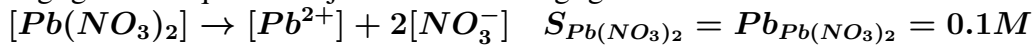
6.5. Le produit de solubilité^{def. ex 6.1} du sulfate de plomb, $PbSO_4$, est de $1.8 * 10^{-8}$. Calculer la solubilité de $PbSO_4$ dans (a) l'eau pure; (b) une solution de $Pb(NO_3)_2$ 0.1M ; (c) une solution de Na_2SO_4 $10^{-3} M$

Solution (a) La solubilité^{def. ex 6.1} de $PbSO_4$ est celle de Pb qui s'y présente en indice 1. L'équation de dissociation de ce sel nous indique que la concentration en sulfate égale celle du plomb. Connaissant le produit de solubilité, on peut calculer la concentration en plomb qui correspond à la solubilité de ce sel.

$$[PbSO_4] \rightleftharpoons [Pb^{2+}] + [SO_4^{-2}] \Rightarrow K_{ps} = [Pb^{2+}] * [SO_4^{-2}] = [Pb^{2+}]^2 \Rightarrow S = [Pb^{2+}] = \sqrt{K_{ps}}$$

$$S([Pb^{2+}]) = \sqrt{1.8 * 10^{-8}} = 1.34 * 10^{-4} \left[\frac{mole}{L} \right]$$

(b) Le $Pb(NO_3)_2$ étant très soluble, on considère que tout le sel se dissout et la concentration en Pb égale celle de ce sel plus celle du plomb provenant du sulfate de plomb. Mais en présence de $Pb(NO_3)_2$, l'équilibre de dissociation du sulfate de plomb subit une contrainte tendant à précipiter le premier sel, donc la concentration en ion libre de Pb provenant du $PbSO_4$ est d'autant plus négligeable devant celle provenant du $Pb(NO_3)_2$. ($[Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} = 0.1 \gg 1.3 * 10^{-4} = [Pb^{2+}]_{PbSO_4}$). On introduit cette valeur dans le produit de solubilité du $PbSO_4$ afin de calculer la concentration en sulfate. Etant donné qu'il n'y a pas d'autre source de sulfate et que ce sel se dissocie de manière équimolaire en sulfate et plomb, cette valeur est aussi la concentration du plomb provenant du $PbSO_4$, donc la solubilité de ce sel en présence du nitrate de plomb. On vérifie que la concentration obtenue est effectivement négligeable et qu'il a été judicieux de la négliger lors des calculs.



$$K_{ps}(PbSO_4) = [Pb^{2+}]_{tot} * [SO_4^{-2}] \simeq [Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} * [SO_4^{-2}] \Rightarrow$$

$$S_{(PbSO_4)} = [Pb^{2+}]_{(PbSO_4)} = [SO_4^{-2}] = \frac{K_{ps}(PbSO_4)}{[Pb^{2+}]_{tot}} \approx \frac{K_{ps}(PbSO_4)}{[Pb^{2+}]_{(PbNO_3)}} = \frac{1.8 * 10^{-8}}{0.1} = 1.8 * 10^{-7} \ll 1.34 * 10^{-4} M \quad S([Pb^{2+}]_{H_2O})$$

Le calcul rigoureux tenant compte de Pb provenant du sulfate nous donnerait:

$$K_{ps}(PbSO_4) = ([Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} + [Pb^{2+}]_{(PbSO_4)}) * [SO_4^{-2}] = ([Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} + [SO_4^{-2}]) * [SO_4^{-2}] \Rightarrow$$

$$[SO_4^{-2}]^2 + [Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} [SO_4^{-2}] - K_{ps}(PbSO_4) = 0 \Rightarrow$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{[SO_4^{-2}]_{>0} - [Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2} \pm \sqrt{([Pb^{2+}]_{Pb(NO_3)_2})^2 + 4K_{ps}(PbSO_4)}}{2} = 1.799 * 10^{-7} \left[\frac{mole}{L} \right]$$

$$S_{(PbSO_4)} = [Pb^{2+}]_{(PbSO_4)} = [SO_4^{-2}] = 1.799 * 10^{-7} \left[\frac{mole}{L} \right] \Rightarrow \text{une ER de l'approxim. précédente} < 0.0002\%$$

(c) On procède de la même manière que pour la question (b) et le sulfate de sodium étant totalement soluble. La solubilité du sulfate de sodium égale la concentration du sulfate qui est d'indice 1 avec une bonne approximation (aussi le double des cations Na, mais ici sans intérêt). Le sulfate provenant principalement de ce sel exerce une pression sur l'équilibre de solubilité du sulfate de plomb. Sa valeur rentrée dans le produit de solubilité nous donne directement la concentration en plomb soluble dans cette solution, donc la solubilité du sulfate de plomb.



$$K_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] * [SO_4^{-2}] \Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{K_{PbSO_4}}{[SO_4^{-2}]} = \frac{1.8 * 10^{-8}}{10^{-3}} = 1.8 * 10^{-5} \left[\frac{mole}{L} \right]$$

$$S_{(PbSO_4)} = [Pb^{2+}] = [SO_4^{-2}]_{(PbSO_4)} = 1.8 * 10^{-5} \left[\frac{mole}{L} \right] \quad \text{En tenant compte de } SO_4 \text{ provenant du } Na_2SO_4:$$

$$K_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] * ([SO_4^{-2}]_{(PbSO_4)} + [SO_4^{-2}]_{(Na_2SO_4)}) \quad [SO_4^{-2}]_{(PbSO_4)} = [Pb^{2+}] \quad [Pb^{2+}] * ([Pb^{2+}] + [SO_4^{-2}]_{(Na_2SO_4)})$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}]^2 + [SO_4^{-2}]_{(Na_2SO_4)} [Pb^{2+}] - K_{PbSO_4} = 0$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{-[SO_4^{-2}]_{(Na_2SO_4)} \pm \sqrt{([SO_4^{-2}]_{(Na_2SO_4)})^2 + 4K_{ps}(PbSO_4)}}{2} = 1.768 * 10^{-5} \left[\frac{mole}{L} \right] \text{ER} < 2\%$$

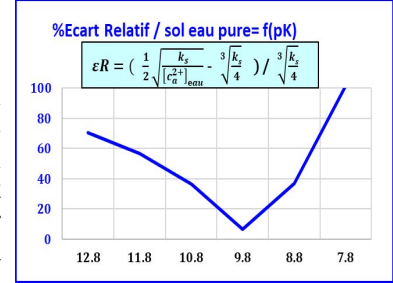
Donc la solubilité du sulfate de plomb diminue, comme attendue, dans l'ordre suivant;
S dans H2O > S dans le sulfate de sodium 0.001M > S dans le nitrate de plomb 0.1M

6.6. Le produit de solubilité^{def. ex 6.1} du fluorure de calcium, CaF_2 , est de $1.7 \cdot 10^{-10}$. Calculer la solubilité^{def. ex 6.1} de CaF_2 dans une solution de $Ca(NO_3)_2$ $4 \cdot 10^{-4} M$ à au moins 5% de précision. La méthode des approximations successives est utile dans ce cas-ci.

Connaissant le rapport quantitatif de F^- et de Ca^{2+} dans CaF_2 , on peut en 1ère instance calculer la solubilité de ce sel dans l'eau pure, puis en présence du 2nd sel et calculer auxiliairement l'écart relatif (εR) caractérisant son degré d'influence.

$$K_{CaF_2} \stackrel{(1)}{=} [Ca^{2+}][F^-]^2 = [Ca^{2+}](2[Ca^{2+}])^2 = 4[Ca^{2+}]^3 \Rightarrow S_0 = [Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 3.489 \cdot 10^{-4} M$$

Remarque: selon l'équation de solubilité, principe de proportionnalité, la concentration des ions libres devrait suivre linéairement la valeur numérique de la constante de solubilité du 1er sel qui est très faible. On peut étudier cette hypothèse en comparant des écarts relatifs de la concentration du Ca dans l'eau pure et dans la solution de nitrate εR en fonction de K_{ps} virtuels plus ou moins grand. Contrairement à ce qu'on s'attend le K_s ne varie pas de manière strictement croissante avec la concentration de Ca libre, en réalité le calcul mathématique montre qu'il existe un produit de solubilité limite à partir duquel l'écart relatif diminue ou augmente dans deux sens différents, c'est la valeur donnée par l'auteur et qui caractérise la concentration de solution de nitrate de calcium et donc de Ca qui a la moindre influence sur la solubilité du fluorure de calcium.



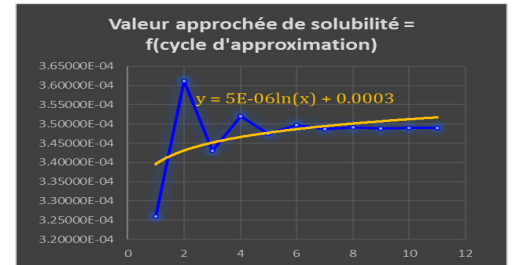
On calcule la solubilité avec une 1ère approxim. à partir de l'éq. (1) ; Ca^{2+} est dans un rapport 1/2 par rapport au F^- , on obtient donc la concentration de celui-ci et à partir de la même éq. en raison de leur rapports, on obtient $[Ca^{2+}]$ du 1er sel.

$$[Ca(NO_3)_2] \longrightarrow [Ca^{2+}] + 2[NO_3^-] \quad [Ca^{2+}]_{Ca(NO_3)_2} = 4 \cdot 10^{-4} M \quad [CaF_2] \rightleftharpoons [Ca^{2+}] + 2[F^-]$$

$$\stackrel{(1)}{\Rightarrow} [F^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}} \quad S_{(CaF_2)} = [Ca^{2+}]_{(CaF_2)} = \frac{1}{2}[F^-] = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}} = 3.26 \cdot 10^{-4} M$$

La 1ère valeur obtenue comporte une erreur à évaluer. On procède par calcul d'approximation successive pour atteindre une valeur plus précise et en partant d'une précision de 5% sur cette solubilité, (K_{ps} étant considérée constante), on vérifie la validité du 1er résultat. Méthode; on introduit dans l'éq. du produit de solubilité le résultat obtenu par la 1ère approxim. Ceci nous permet d'obtenir 1 valeur plus exacte de F^- et donc du Ca, et ainsi de suite jusqu'à ce que la valeur atteigne un plateau, référence à partir de laquelle on fixera la valeur approximée acceptable > 5 % d'erreur près :

$$K_{ps}(CaF_2) = [Ca^{2+}]_{(CaF_2)} * [F^-]^2 \Rightarrow S_{(CaF_2)} = [Ca^{2+}]_{(CaF_2)} = \frac{1}{2}\sqrt{[F^-]^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]_{(CaF_2)}}} = 3.26 \cdot 10^{-4} M > 3.61 \cdot 10^{-4} M > 3.431 \cdot 10^{-4} M > 3.519 \cdot 10^{-4} M > 3.475 \cdot 10^{-4} M > 3.497 \cdot 10^{-4} M > 3.486 \cdot 10^{-4} M > 3.491 \cdot 10^{-4} M > 3.488 \cdot 10^{-4} M > 3.49 \cdot 10^{-4} > 3.4895 \cdot 10^{-4} M > 3.4898 \cdot 10^{-4} M > 3.4897 \cdot 10^{-4} M$$



En prenant la moyenne des 6 dernières valeurs comme valeur théorique réelle et une erreur absolue à 5 %, la solubilité de : $S_{(CaF_2)} = 3.49 \pm 0.18 \cdot 10^{-4} M$. La première valeur obtenue ne se trouve pas dans cette limite à condition de poser une erreur relative de 7 %, donc on l'exclut. Le calcul rigoureux de l'équation (1) de 3ème degré par la méthode polynômiale de produit de facteurs (^{v éq ex 6.12}) nous conduit à :

$$K_{ps}(CaF_2) = ([Ca^{2+}]_{(CaF_2)} + [Ca^{2+}]_{(Ca(NO_3)_2)}) * [F^-]^2 = \left(\frac{1}{2}[F^-] + [Ca^{2+}]_{(Ca(NO_3)_2)}\right) * [F^-]^2 \Rightarrow$$

$$E_F : [F^-]^3 + 2[Ca^{2+}]_{(Ca(NO_3)_2)}[F^-]^2 - 2K_{ps}(CaF_2) = (F + a)(F + b)(F + c) = 0, \text{ ce qui nous donne:}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a + b + c = -2[Ca^{2+}] \\ ab - bc - ac = 0 \\ a * b * c = 2K \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{le système ne peut être résolu, on simplifie l'équation en} \\ \text{considérant qu'avec les valeurs approximatives de } [F^-], \\ [F^-]^3 \text{ devient négligeable devant les deux autres termes.} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\underset{\approx 3 \cdot 10^{-10}}{2[Ca^{2+}][F^-]^2} - \underset{\approx 3 \cdot 10^{-10}}{2K_{ps}} + \underset{\approx 3 \cdot 10^{-28}}{[F^-]^3} \approx 2[Ca^{2+}][F^-]^2 - 2K_{ps} = 0$$

$$\Rightarrow S_{(CaF_2)} = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[F^-] = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K_{ps}}{[Ca^{2+}]}} \quad , \text{ On ne pouvait donc partir d'une meilleure 1ère approximation}$$

6.7. On ajoute lentement du sulfate de sodium dans une solution contenant $Ca^{2+} 0.1M$ et $Ba^{2+} 0.1M$. Les produits de solubilité de $CaSO_4$ et de $BaSO_4$ sont respectivement $2.4 * 10^{-5}$ et $1.1 * 10^{-10}$. Quelle est la concentration des ions sulfates au moment où le premier précipité se forme ? Quel est ce solide ? Négliger la dilution et calculer la concentration des ions baryum en solution lorsque la première précipitation de $CaSO_4$ a lieu. Serait-il possible de séparer Ca^{2+} et Ba^{2+} par la précipitation sélective de sulfate ?

Le produit de solubilité du sulfate de baryum est de 100'000 fois inférieur à celui du sulfate de calcium, par ailleurs les ions sulfates et cationiques étant dans un rapport égal dans les deux composés, il sera donc le premier à précipiter à l'ajout du sulfate de sodium qui se dissocie entièrement. La formule du premier produit nous fournit directement la concentration du sulfate en solution; c'est par définition la limite de concentration en solution du sulfate atteinte et imposée par la solubilité du sulfate de baryum à partir de laquelle le sel se forme. On a donc,

$$K_{ps}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = \frac{K_{ps}(BaSO_4)}{[Ba^{2+}]} = \frac{1.1 * 10^{-10}}{0.1} M = 1.1 * 10^{-9} M$$

Selon le même principe, le sulfate de calcium précipite lorsque la concentration en sulfate atteint la limite de solubilité de celui-là, sa valeur est alors calculée à partir du produit ionique et de la quantité de calcium en solution. Afin de déterminer la quantité restante de baryum en solution, on introduit la nouvelle valeur du sulfate dans l'équation de solubilité du sulfate de baryum.

$$K_{ps}(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \Rightarrow [SO_4^{2-}]_{(CaSO_4)} = \frac{K_{ps}(CaSO_4)}{[Ca^{2+}]} = \frac{2.4 * 10^{-5}}{0.1} M = 2.4 * 10^{-4} M \Rightarrow$$

$$\underline{[Ba^{2+}]_{(BaSO_4)} = \frac{K_{ps}(BaSO_4)}{[SO_4^{2-}]_{(CaSO_4)}} = \frac{1.1 * 10^{-10}}{2.4 * 10^{-4}} M = 4.58 * 10^{-7} M}$$

On peut effectivement très bien séparer ces deux ions, lorsque le sel de calcium se met à précipiter, la concentration en baryum atteint d'un facteur $1/10^5$ sa concentration initiale.

6.8. Le produit de solubilité du bromate d'argent, $AgBrO_3$, est de $5.2 * 10^{-5}$. Lorsqu'on ajoute 40 ml d'une solution contenant $AgNO_3$ 0.1M à 60 ml d'une solution de $NaBrO_3$ 0.2M, il se forme un précipité de $AgBrO_3$. D'après la stoechiométrie de la réaction déduire la concentration finale des ions bromate. Quelle est la concentration des ions Ag^+ qui demeurent en solution?

On peut d'abord calculer les quantités initiales des deux ions provenant de la dissolution de leur sels respectifs supposés entièrement soluble dans leur volume propre de dissolution avant le mélange, ainsi que les concentrations fictives dissociées des deux sels dans la solution du mélange.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ag^+} = [Ag^+]_0 V_{Ag^+} = 0.1M * 0.04L = 0.004[m] \\ n_{BrO_3^-} = [BrO_3^-]_0 V_{BrO_3^-} = 0.2M * 0.06L = 0.006[m] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [Ag^+]_{0sol} = \frac{n_{Ag^+}}{V_{tot}} = \frac{0.004}{0.1} M = 0.04M \\ [BrO_3^-]_{0sol} = \frac{n_{BrO_3^-}}{V_{tot}} = \frac{0.006}{0.1} M = 0.06M \end{array} \right.$$

On constate que l'argent est le facteur limitant et le bromate excédentaire, les deux étant initialement totalement en solution et leur produit plus grand que le produit de solubilité de leur sel, il se forme donc un précipité et seul le produit de solubilité nous permet de déterminer les concentrations respectives des ions libres. Reste à déterminer ces concentrations respectives en solutions. Étant donné que les deux ions sont dans un rapport de quantité 4:6 dans la solution totale, on peut supposer qu'ils le resteront effectivement en respectant la loi du produit de solubilité, donc :

$$[Ag^+]_0 = \frac{4}{6} [BrO_3^-]_{sol} \Rightarrow K_{ps} AgBrO_3 = [Ag^+]_{sol} [BrO_3^-]_{sol} = \frac{4}{6} [BrO_3^-]_{sol} * [BrO_3^-]_{sol} = 5.2 * 10^{-5} \Rightarrow$$

$$[BrO_3^-]_{sol}^2 = \frac{3}{2} * 5.2 * 10^{-5} \Rightarrow [BrO_3^-] = \sqrt{\frac{3}{2} * 5.2 * 10^{-5}} = 8.83 * 10^{-3} M \Rightarrow [Ag^+]_{sol} = \frac{2}{3} * [BrO_3^-]_{sol}$$

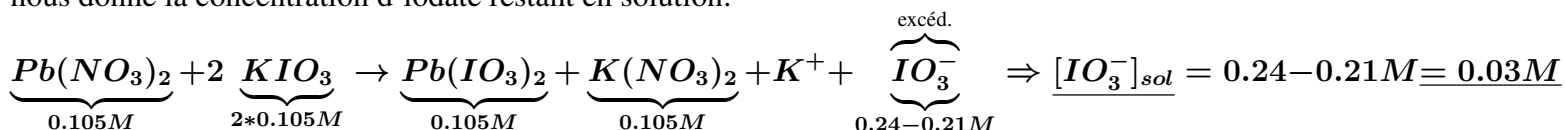
$$\underline{[BrO_3^-]_{sol} = 8.83 * 10^{-3} M} \quad \underline{[Ag^+]_{sol} = 5.88 * 10^{-3} M}$$

6.9. L'iodate de plomb, $Pb(IO_3)_2$, est un sel peu soluble dont le produit de solubilité est $2.6 * 10^{-13}$. A 35 ml d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 0.15M on ajoute 15ml d'une solution de KIO_3 0.8M et il se forme un précipité de $Pb(IO_3)_2$. Quelles sont les concentrations de Pb^{+2} et de IO_3^- qui demeurent en solution?

On doit d'abord calculer les concentrations initiales des deux ions provenant de la dissolution de leur sels respectifs supposés entièrement soluble dans le volume de solution du mélange. Ici ils sont tous les deux dans un rapport stoechiométrique de 1 par rapport à leur sel. $n_{Pb^{+2}} = n_{Pb(NO_3)_2}$ et $n_{IO_3^-} = n_{KIO_3}$

$$\begin{cases} n_{Pb^{+2}} = [Pb^{+2}]_0 V_{Pb^{+2}} = 0.15M * 0.035L = 0.00525[m] \\ n_{IO_3^-} = [IO_3^-]_0 V_{IO_3^-} = 0.8M * 0.015L = 0.012[m] \end{cases} \quad \begin{cases} [Pb^{+2}]_{sol} = \frac{n_{Pb^{+2}}}{V_{tot}} = \frac{0.00525}{0.05}M = 0.105M \\ [IO_3^-]_{sol} = \frac{n_{IO_3^-}}{V_{tot}} = \frac{0.012}{0.05}M = 0.24M \end{cases}$$

Lors de la précipitation du sel de plomb, on s'attend à ce que la concentration d'ions de plomb en solution soit négligeable par rapport à la quantité initiale. Comme le plomb et le iodate sont dans un rapport stoechiométrique de 1/2 dans ce sel, cela signifie que le rapport des concentrations stoechiométriques pour une réaction complète est de 1/2, la différence entre la concentration initiale de iodate et de celle stoechiométrique (double pour former du iodate de plomb) nous donne la concentration d'iodate restant en solution:



On aurait également pu considérer d'abord les quantités, puis les concentrations; en effet, le plomb est le facteur limitant dans la réaction, il sera consommé en premier, donc compte tenu du rapport stoechiométrique, il réagit avec le double de la quantité de iodate dans une réaction complète, la différence entre la concentration initiale en iodate et la quantité ayant réagi par le volume total, nous fournit alors la concentration restante.

$$\underbrace{Pb(NO_3)_2}_{0.00525[m]} + 2 \underbrace{KIO_3}_{0.0105[m]} \rightarrow \underbrace{Pb(IO_3)_2}_{0.00525[m]} + \underbrace{K(NO_3)_2}_{0.00525[m]} + K^+ + \overbrace{IO_3^-}^{excéd.} \Rightarrow [IO_3^-]_{sol} = \frac{0.012}{0.05} - \frac{0.0105}{0.05}M = 0.03M$$

$$n_{IO_3^-}(sol) \approx n_0(IO_3^-) - \underbrace{n_{IO_3^-}}_{précip.} = n_0(IO_3^-) - 2n_{Pb^{+2}} = 0.0015[m] \Rightarrow [IO_3^-]_{sol} = \frac{0.0015}{0.05}M = 0.03M$$

La concentration en ions de plomb est alors déterminée par le produit de solubilité:

$$[Pb^{+2}] = \frac{K_{ps} Pb(IO_3)_2}{[IO_3^-]^2_{sol}} M = \frac{2.6 * 10^{-13}}{0.03} M = 2.9 * 10^{-10} M$$

On peut cependant améliorer la précision de la valeur obtenue en déduisant la quantité de plomb en solution à la quantité totale, afin d'obtenir la quantité effectivement précipité:

$$n_{IO_3^-} = n_0(IO_3^-) - 2(n_{Pb^{+2}} - ([Pb^{+2}]_{sol} * V_{tot})) = 0.0015000000289[m] \Rightarrow \text{des approximations successives sont inutiles, puisque l'on a déjà une très bonne approximation } [Pb^{+2}] = 2.9 * 10^{-10} M$$

6.10 L'acide formique, perd un proton par ionisation et a une constante de dissociation de $1.8 * 10^{-4}$ à 25°C. Calculer les concentration de HCO_2H , H_3O^+ , HCO_2^- et OH^- dans (A) une solution obtenue en ajoutant 1 mole de HCO_2H dans une quantité suffisante de pure pour obtenir 1L de solution ; (B) une solution obtenue en ajoutant 10^{-2} moles de HCO_2H dans assez d'eau pour obtenir 1L de solution. Indiquer les approximations faites et montrer qu'elles sont justifiées. Obtenir des réponses à moins de 5 % des valeurs exactes.

(A) On a une concentration initiale de 1 M d'acide formique dissocié. Afin de calculer les concentrations des ions formés, on emploie l'éq. de Guldberg et Waage (const. d'équilibre), les éq. d'équilibre des charges et masses; en négligeant la concentration de protons issu de la dissociation de l'eau, le rapport de proton et d'anion formique étant de proche de 1, on peut remplacer la concentration de l'un par l'autre dans l'équation avec 1 première approximation. On procède également par approximation quand à la concentration d'acide non dissocié, que l'on considère égale à la concentration initiale, compte tenu de la faiblesse de l'acide (selon l'éq. employé dans une 1ère approximation, K_a étant faible, donc concentration de proton négligeable devant C0). On obtient alors 1 équation à un inconnu. La concentration

en anion hydroxide s'obtient par la constante d'ionisation de l'eau , puisque la seule source directe de cet anion est l'eau, elle est aussi égale à la concentration du proton provenant de la dissociation de l'eau.

$$(1)[HCO_2^-] + [OH]^- = [H]^+ \quad K_{HCO_2H} = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]_{ac}}{[HCO_2H]} \xrightarrow{[H_3O^+] = [H_3O^+]_{ac}} \frac{[HCO_2^-]^2}{C_0} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] \approx [HCO_2^-] = \sqrt{K_{HCO_2H} C_0} = 0.013416 M \quad pH = 1.87$$

$$(2)[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \quad \left(= [H_3O^+]_{aq} \right) = \frac{10^{-14}}{1.34 * 10^{-2}} = 7.45356 * 10^{-13} M$$

La concentration en proton est d'environ 75 X plus faible que celle initiale de l'acide (1M) et la concentration des protons provenant de l'hydrolyse de l'eau est négligeable devant celle de l'acide d'un ordre de 10^{10} .(on fait le choix de conserver la participation de l'eau dans l'équation, celle-ci étant négligeable, on pourrait tout aussi bien l'omettre). En introduisant toutefois cette valeur obtenue dans une éq. semie-rigoureuse, en posant **les inconnues en rouge** on a:

$$K_{HCO_2H} = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]} \xrightarrow{(1)} \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - [H_3O^+]_e)}{C_0 - ([H_3O^+] - [H_3O^+]_e)} \Rightarrow [H_3O^+] \approx [HCO_2^-] = 0.013236 M$$

$$[HCO_2H] = 1 - [HCO_2^-] \approx 0.9867 M \quad , \delta R = \frac{1 - 0.986}{1} < 1.4\%$$

$$\left([OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{1.3236 * 10^{-2}} = 7.55492 * 10^{-13} M \quad , ER < 1.4\% \right)$$

$$L'erreur relative étant alors de : ER_{H^+} = \frac{0.01341640 - 0.01323650}{0.01323650} < 1.4\% \text{ (des approx. successives sont inutiles)}$$

On peut vérifier si cette approximation est bonne sans passer par des approxim. succes. avec 1 équ. plus rigoureuse *.

$$K_{HCO_2H} = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCO_2H]} = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - [H_3O^+]_{eau})}{C_0 - ([H_3O^+] - [H_3O^+]_{eau})} = \frac{[H_3O^+]^2 - [H_3O^+][H_3O^+]_{eau}}{C_0 - [H_3O^+] + [H_3O^+]_{eau}} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+][H_3O^+]_{eau} + K_a[H_3O^+] - K_a C_0 - K_a[H_3O^+]_{eau} = 0 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+]^2 + (K_a - 7.45 * 10^{-13})[H_3O^+] - K_a(C_0 + 7.45 * 10^{-13}) = 0 \Rightarrow \text{(même résultat \& [H^+]_{aq} = 7.55 * 10^{-12})}$$

$$[H_3O^+] \xrightarrow{[H_3O^+] > 0} \frac{7.45 * 10^{-13} - K_a + \sqrt{(K_a - 7.45 * 10^{-13})^2 + 4K_a(C_0 + 7.45 * 10^{-13})}}{2}$$

$$= 0.0133267097312 M \quad \text{id. Haq= 1.55 ou 1.54 à } 10^{13} \text{ près} \quad [HCO_2^-] = [H^+] - [H^+]_{eau} = 0.0133267097305 M$$

$$\text{Ecart Relatif de la 1ère approx. étant alors de : } \epsilon R_{H^+} = \frac{0.013416407865 - 0.0133267097312}{0.0133267097312} \approx 0.673\%$$

$$\text{Ecart Relatif de la 2ème approx. étant alors de : } \epsilon R_{H^+} = \frac{0.0132364078657 - 0.0133267097312}{0.0133267097312} \approx -0.677\%$$

En toute rigueur l'équation exacte serait la suivante, mais Ke est de 10 puissance 10 X plus petit que Ka ;

$$[H_3O^+]^2 + (K_a - \frac{K_e}{[H_3O^+]})[H_3O^+] - K_a(C_0 + \frac{K_e}{[H_3O^+]}) = 0 \Rightarrow [H_3O^+]^3 + (K_a - K_a C_0)[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

$$\xrightarrow{K_e K_a \ll [H_3O^+]^3} [H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_e + K_a C_0)[H_3O^+] = 0 \Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - (K_e + K_a C_0) = 0 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4(K_e + K_a C_0)}}{2} \Rightarrow [H_3O^+] = 0.0133267097312 M \quad \text{on trouve la même valeur que par l'équ. plus rigoureuse}$$

(B) On procède de la même manière, ici seule la concentration initiale de l'acide est abaissée de 100 X. L'approximation que l'on peut faire par rapport à la part de proton fourni par l'eau semble justifiée, d'après la concentration obtenue en faisant les approximations relatives à la protolyse de l'eau et de la concentration de l'acide non dissocié, le rapport entre la concentration des protons d'hydrolyse et de ceux de l'acide est de l'ordre $1.8 \times 10^8 \times$. Par contre la concentration d'acide représente de l'ordre de 13 % de la concentration initiale, l'approximation y relative n'est donc pas justifiée.

$$(1) K_{HCO_2H} = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCO_2H]} \approx \frac{[HCO_2^-]^2}{C_0} \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+] = 4.24 \times 10^{-4} M$$

$$(2) K_a \approx \frac{[H_3O^+]^2}{C_0 - [H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a C_0 = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_0}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 4.1536 \times 10^{-4} M \quad \text{ER par rapport à la 1ème appr. est : } ER = \frac{4.1536 - 4.2426}{4.2426} = 2.1\%$$

Mettons à l'épreuve la dernière approximation par rapport au calcul rigoureux, ce qui donne 1 écart relatif de < 1%:

$$K_{HCO_2H} = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]} = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - [H_3O^+]_{eau})}{C_0 - ([H_3O^+] - [H_3O^+]_{eau})} \Rightarrow [H_3O^+]^2 + (K_a - \frac{K_e}{[H_3O^+]})[H_3O^+] - K_a(C_0 + \frac{K_e}{[H_3O^+]}) = 0 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+]^3 + (K_a - K_a C_0)[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_e K_a = 0 \quad K_e K_a \ll [H_3O^+]^3 \quad [H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_e + K_a C_0)[H_3O^+] = 0 \Rightarrow$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - (K_e + K_a C_0) = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4(K_e + K_a C_0)}}{2} \Rightarrow [H_3O^+] = 4.1536 \times 10^{-4} M$$

l'écart relatif à la 2ème approx. est de $3 \times 10^{-6} \ll 1\%$ La 2ème appr. étant de 2.1 %, et cette dernière nulle on peut choisir la seconde.

$$[H_3O^+] \stackrel{[HCO_2^-]}{=} 4.1536 \times 10^{-4} M \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 7.5 \times 10^{-13} M \quad [HCO_2H] = 10^{-2} - [H_3O^+] = 8.35 \times 10^{-3} M$$

6.11 L'ammoniac, NH_3 , produit des ions hydroxyles en solution gazeuse d'après la réaction :

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ qui a 1 const. d'équ. de 1.8×10^{-5} . Calculer les concentration de NH_3 , NH_4^+ , H_3O^+ et OH^- dans (A) 1 solution préparée à partir de 0.01 mole de NH_3 et 1L d'eau ; (B) 1 sol. préparée à partir de 10^{-4} mole d' NH_3 et assez d'eau pour obtenir 1L de sol.. Vérifier la validité de toutes les approximations et améliorer les réponses par des approx. successives jusqu'à une précision d'au moins 5 %.

(A) Le problème est exactement similaire au précédent et s'applique ici à une base. On a une concentration initiale de 0.01 M d'ammoniac et pour calculer les concentrations des ions formés, on emploie la constante d'équilibre, le rapport de proton et d'anion hydroxyle étant de 1, en négligeant la concentration de protons issu de la dissociation de l'eau, on peut remplacer la concentration de l'un par l'autre dans l'éq. avec 1 première approximation. On procède également par approximation quand à la concentration d'acide non dissocié, que l'on considère égale à la concentration initiale, compte tenu de la faiblesse de la base (K_b relativement faible). On obtient alors 1 équation à un inconnu. La concentration en hydronium s'obtient par la constante d'ionisation de l'eau, puisque la seule source directe de proton est l'eau. Avec les éq de Guldberg & Waage, éq. de masses et charge:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \approx \frac{[NH_4^+]^2}{C_0} \approx \frac{[OH^-]_{ba}^2}{C_0} \Rightarrow [NH_4^+] \approx [OH^-]_{ba} = \sqrt{K_{NH_3} C_0} = 4.24 \times 10^{-4} M$$

$$[OH^-] = [H^+] + [NH_4^+] \quad [OH^-]_{aq} = [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]_{ba}} = \frac{10^{-14}}{0.424264 \times 10^{-3}} = 2.3570 \times 10^{-11} M$$

On peut déjà constater que la concentration en hydroxyle est plus de 20 X plus faible que la concentration initiale de l'ammoniac, on a donc déjà une erreur de l'ordre de 5 % mais la contribution de la concentration de l'hydroxyle provenant de l'hydrolyse de l'eau est négligeable devant celle de l'ammoniac d'un ordre de $1.8 \times 10^7 \times$. En introduisant toutefois cette valeur obtenue dans une équation semi-rigoureuse (avec $pH_e = 14$), on obtient avec pour **inconnues posées en couleur** :

$$K_{NH_3} = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]([OH^-] - [OH^-]_e)}{C_0 - ([OH^-] - [OH^-]_e)} \Rightarrow [OH^-]^2 + K[OH^-] - KC_0 \overset{0 \approx [OH^-]_e \ll [OH^-]_{NH_3}}{\approx} 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2} \Rightarrow [NH_4^+] \approx [OH^-] = 4.1536 * 10^{-4} M$$

$$ER_{NH_4^+} = \frac{4.1536 - 4.2426}{4.2426} \approx -2.1\% \quad [NH_3] = 0.01 - [OH^-] = 0.958 * 10^{-2} M$$

$$[OH^-]_{aq} = [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]_{ba}} = \frac{10^{-14}}{4.0626 * 10^{-4}} = 2.4614 * 10^{-11} M \quad MER \approx 4.43\%$$

En employant toutefois directement l'équation rigoureuse sans approximation, on obtient:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{([OH^-] - [OH^-]_e)[OH^-]}{C_0 - ([OH^-] - [OH^-]_e)} = \frac{[OH^-]^2 - [OH^-]K_e/[OH^-]}{C_0 - [OH^-] + K_e/[OH^-]} \Rightarrow$$

$$[OH^-]^3 + K[OH^-]^2 - (KC_0 + K_e)[OH^-] - KK_e = 0 \quad \overset{1.8*10^{-19} = KK_e \ll [OH^-]^3 \approx 10^{-10}}{\Rightarrow}$$

$$[OH^-]^2 + K[OH^-] - (KC_0 + K_e) \approx 0 \Rightarrow [OH^-] = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC_0 + 4K_e}}{2} = 4.15359 * 10^{-4}$$

$$ER \text{ par rapport à la 2ème approximation étant alors de : } ER = \frac{4153595292 - 4153595174}{4153595174} \approx 2.8 * 10^{-6}\%$$

et la 1ère à 2.1 %, on peut se contenter de la seconde approximation déjà donnée; $[OH^-] = 4.1536 * 10^{-4} M$

(B) On procède de la même manière qu'en A, ici seule la concentration initiale de l'acide est abaissée de 100 X. L'approximation que l'on peut faire par rapport à la part de proton fourni par l'eau semble justifiée, d'après la concentration obtenue en faisant les approximations relatives à la protolyse de l'eau et de la concentration de l'acide non dissocié, le rapport entre la concentration de proton d'hydrolyse et de l'acide est de plus de 400X. Par contre la concentration d'acide représente de l'ordre de 40 % de C_0 , l'approximation relative n'est donc pas justifiée, comme on peut le constater. (on fait le choix de maintenir la participation de l'eau à la formation d'hydroxyle, celle-ci étant négligeable, on peut tout aussi bien l'omettre). On fait alors une seconde approximation.

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \approx \frac{[NH_4^+]^2}{C_0} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_0} \Rightarrow [NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{NH_3}C_0} = 4.24 * 10^{-5} M$$

$$[OH^-]_{aq} = [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]_{ba}} = \frac{10^{-14}}{4.24 * 10^{-5}} = 2.35 * 10^{-10} M \quad [NH_3] \overset{[NH_3]_0 \approx [OH^-]}{\approx} 5.76 * 10^{-5} M$$

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]([OH^-]_{ba} - [OH^-]_e)}{C_0 - ([OH^-]_{ba} - [OH^-]_e)} \Rightarrow [NH_4^+] = [OH^-]_{ba} = 2.44266 * 10^{-5} M$$

L'écart étant de l'ordre de 40 %. On procède à une 3ème approximation, (ici on ne remplace pas $[OH^-]_{aq}$ par $K_e/[OH^-]$ pour obtenir l'éq. précise, on se contente d'introduire la première approximation de cette dernière).

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]([OH^-]_{ba} - [OH^-]_e)}{C_0 - ([OH^-]_{ba} - [OH^-]_e)} \Rightarrow [NH_4^+] = [OH^-]_{ba} = 5.569 * 10^{-5} M$$

On constate alors que la valeur est oscillante. On a introduit la valeur approximative au numérateur et dénominateur, c'est ce qui produit cette fluctuation. On refait les secondes et troisièmes approximation en considérant que la concentration de l'ammonium égale à l'hydroxyle, ce qui donne :

$$K_{NH_3} \approx \frac{[NH_4^+][OH^-]_{ba}}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]^2}{C_0 - ([OH^-]_{ba} - [OH^-]_e)}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-]_{ba} = 4.2426 * 10^{-5} M > 2.4426 * 10^{-5} M > 5.569 * 10^{-5} M$$

La seconde approximation s'écarte de l'ordre de 15 % de la première, mais comme on considère la première comme grossière, v. l'interprétation plus haut, on prend comme valeur référence, la seconde. L'écart entre celle-ci aux deux suivantes est de l'ordre de 7 %, on prend alors comme valeur référence la 3ème. L'écart entre cette valeur à la suivante est de 2 %. Donc

$$[NH_4^+] = [OH^-]_{ba} = 3.5 * 10^{-5} M \pm 5\%$$

Ce qui donne pour les autres composés:

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]_{ba}} = \frac{10^{-14}}{3.5 * 10^{-5}} = 2.9 * 10^{-10} M \quad [NH_3] = 10^{-4} - 3.5 * 10^{-5} = 6.5 * 10^{-5} M$$

Par sécurité on effectue directement un calcul plus rigoureux, mais on ne remplace pas $[OH^-]_{aq}$ par $K_e/[H_3O^+]$ pour obtenir l'éq. précise, on se contente d'introduire la première approximation de cette dernière = $[H_3O^+]$.

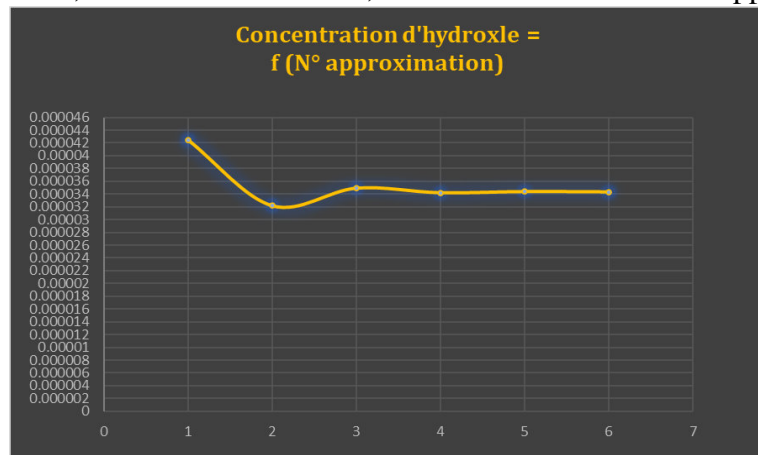
$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]([OH^-]_{ba} + [OH^-]_e)}{C_0 - ([OH^-]_{ba} + [OH^-]_e)} \Rightarrow$$

$$K_b C_0 - K_b [OH^-]_{ba} - K_b [OH^-]_{eau} = [NH_4^+][OH^-]_{ba} + [NH_4^+][OH^-]_{eau} \quad [OH^-]_{ba} = [NH_4^+]$$

$$[NH_4^+] = [OH^-]_{ba} \stackrel{[OH^-] > 0}{=} \frac{-(3 * 10^{-10} + K_b) + \sqrt{(3 * 10^{-10} + K_b)^2 + 4 * K_b(C_0 - 3 * 10^{-10})}}{2} =$$

$$3.43 * 10^{-5} M \quad [NH_3] = 0.0001 - [NH_4^+] = 6.563 * 10^{-5} M$$

La série d'approximation nous conduit à cette valeur plus précise, et avec la 3ème approximation comme valeur produite, on reste à 2 % d'écart, il est donc inutile de développer l'équation précise.



6.12 Calculer les concentration de H_3O^+ , $AcOH$, AcO^- et OH^- dans 1 solution préparée à partir de 0.15 mole de HCl , 0.01 mole de $AcOH$ et assez d'eau pour obtenir 1L de solution.

La constante de dissociation de $AcOH$ est de $1.85 * 10^{-5}$ et HCl est complètement dissocié en solution aqueuse.

On est en présence de deux acides dont l'un est fort, entièrement dissocié et en concentration importante et la concentration de protons libérés a une influence sur l'équilibre de l'acide faible. Etant donné que la valeur de celle-ci est négligeable devant celle de HCl , l'acide acétique est à peine dissociée et la concentration de protons est bien approximée par la celle de l'acide fort. En rentrant sa valeur dans l'équation de la constante d'acidité, on peut calculer la valeur des autres ions.

$$K_{AcOH} = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} \approx \frac{[AcO^-][H_3O^+]_{HCl}}{C_0} \Rightarrow [AcO^-] \approx [H_3O^+]_{AcOH} \frac{K_a C_0}{[H^+]_{HCl}} = 1.23 * 10^{-6} M$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{HCl}} = \frac{10^{-14}}{0.15} M = 6.6 * 10^{-14} M \quad [AcOH] \approx C_0 = 0.01 M \quad [H_3O^+] = 0.15 M$$

En l'absence d'HCl, à la même concentration et en négligeant la protolyse, la concentration d'acide aurait été de :

$$K_{AcOH} = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} \approx \frac{[H_3O^+]_{AcOH}^2}{C_0} \Rightarrow [H_3O^+]_{AcOH} = \sqrt{K_a C_0} = 4.3 * 10^{-4} M$$

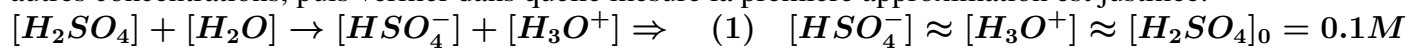
Remarque: la part des protons provenant de l'acide faible et de l'eau est absolument négligeable, des calculs d'approximation successives n'auraient aucun sens et n'apporteraient aucune amélioration, de même que le calcul rigoureux, on peut toutefois formuler celui-ci et montrer que le rapport des valeurs est l'ordre d'au moins 10000 X.

$$K_{AcOH} = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} = \frac{[AcO^-]([H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{AcOH} + [H_3O^+]_{eau})}{C_0 - [H_3O^+]_{AcOH}}$$

$$[AcO^-] \stackrel{[H_3O^+]_{eau}=[OH^-]}{=} K_{AcOH} \frac{10^{-2} - 1.23 * 10^{-6}}{1.5 * 10^{-1} + 1.23 * 10^{-6} + 6.6 * 10^{-14}} = 1.23 * 10^{-6} M \quad \text{à } 0.01\%$$

6.13 En solution aqueuse diluée, on peut considérer l'acide sulfurique comme totalement dissocié en H_3O^+ et HSO_4^- . L'ion bisulfate, HSO_4^- , est lui-même un acide faible dont la constante de dissociation est à $1.2 * 10^{-2}$. Calculer la concentration de H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} et OH^- dans une solution préparée en dissolvant 0.1 mole de H_2SO_4 dans assez d'eau pour obtenir 1L de solution.

On est en présence de biacide et l'on cherche à déterminer 5 valeurs inconnues des composés en équilibre chimique, toutefois comme l'acide est fort en 1ère ionisation, on a déjà une valeur très approchée de la concentration d'acide, (seconde ionisation et protolyse de l'eau considérés comme négligeables). A partir de cette valeur on peut calculer les autres concentrations, puis vérifier dans quelle mesure la première approximation est justifiée.



$$[HSO_4^-] + [H_2O] \rightleftharpoons [SO_4^{2-}] + [H_3O^+] \Rightarrow [SO_4^{2-}] \approx [H_3O^+]_{HSO_4^-} = \frac{K_2 [HSO_4^-]}{[H_3O^+]} \stackrel{(0)}{=} K_2 = 1.2 * 10^{-2} M$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \approx 10^{-13} M \quad \text{considérons de nouvelles corrections d'approximation :}$$

$$(2) [SO_4^{2-}] = \frac{K_2([H_2SO_4]_0 - [H_3O^+]_{HSO_4^-})}{[H_3O^+]_{H_2SO_4} + [H_3O^+]_{HSO_4^-} + [H_3O^+]_e} = \frac{K_2([HSO_4^-]_0 - [SO_4^{2-}])}{[H_3O^+]_{H_2SO_4} + [SO_4^{2-}] + [H_3O^+]_e} \xrightarrow{C_0=[HSO_4^-]_0}$$

$$[SO_4^{2-}]^2 + ([H_3O^+]_{H_2SO_4} + [H_3O^+]_e + K_2)[SO_4^{2-}] - K_2 C_0 = 0 \Rightarrow [SO_4^{2-}] = 0.985 * 10^{-2} M \quad (ER \text{ de } \approx 18\%)$$

$$[H_3O^+] = [H_2SO_4]_{H_2SO_4} + [SO_4^{2-}] + [H_3O^+]_e = 0.1098 M \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 9.1 * 10^{-14} M$$

On procède à des approximations successives avec erreur relative entre la 2ème et 3ème appr., on obtient:

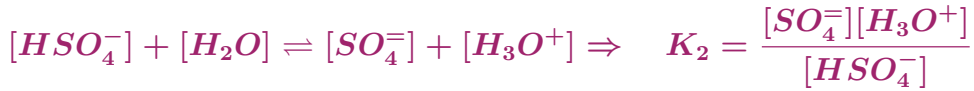
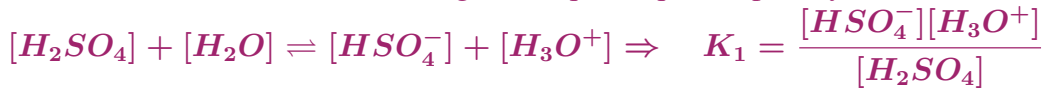
$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_2 [HSO_4^-]}{[H_3O^+]_{HSO_4^-}} \approx \frac{K_2 [HSO_4^-]_0}{[H_3O^+]_{HSO_4^-}} = \frac{K_2 0.1}{0.1098} = 1.09 * 10^{-2} M \quad [HSO_4^-] = 0.089 M \Rightarrow$$

$$(3) [H_3O^+] = 0.1 + 1.09 * 10^{-2} + 9.1 * 10^{-14} = 0.1109 M \quad ER \quad 0.95\% \Rightarrow [OH^-] = 9.017 * 10^{-14} M$$

$$(4) [H_3O^+] = 0.11 + 0.0109 + 9 * 10^{-14} = 0.1218 M \Rightarrow [SO_4^{2-}] = 9.8 * 10^{-3} M [OH^-] = 8.2 * 10^{-14} M$$

CALCULS pour le cas hypothétique d'un biacide faible

Si l'acide avait été considérée comme faible dans ces deux équilibres de dissociation, on aurait eu à établir les diverses équations, comme procédé dans le cours et pour aller plus loin, donner une formulation de l'acide non dissociée à partir de sa concentration initiale et la part dissociée. Posons, les équations des deux constantes d'équilibre, les équations de la conservation de masse et de charge ainsi que l'éq. de la protolyse de l'eau.



$$[H_2SO_4]_0 = C_0 = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad K_e = [H_3O^+][OH^-]$$

Rem.: chaque molécule d'ion bisulfate porte 2 charges, donc dans la sommation des charges négatives, elle a une contribution double. Afin de déterminer en 1er la concentration de protons, à partir de l'équation des charges on obtient:

$$[H_3O^+] = \frac{K_1[H_2SO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{2K_2[HSO_4^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{K_1[H_2SO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{2K_1K_2[H_2SO_4]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_1(C_0 - [H_3O^+])}{[H_3O^+]} + \frac{2K_1K_2(C_0 - [H_3O^+])}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^3 = K_1(C_0 - [H_3O^+])[H_3O^+] + 2K_1K_2(C_0 - [H_3O^+]) + K_e[H_3O^+] \Rightarrow$$

$$[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + (2K_1K_2 - K_e)[H_3O^+] - K_1C_0(1 + 2K_2) = 0$$

On obtient 1 équation de 3ème degré en résolvant (v. ex 6.6) le système d'éq. des racines de son équivalent polynômial:

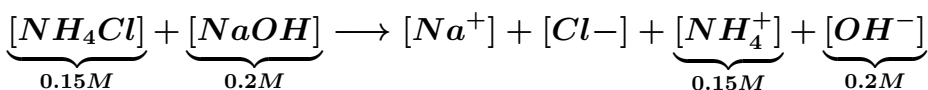
$$(X - a)(X - b)(X - c) = X^3 + -(a + b + c)X^2 + (ab - c(a + b))X - abc = 0$$

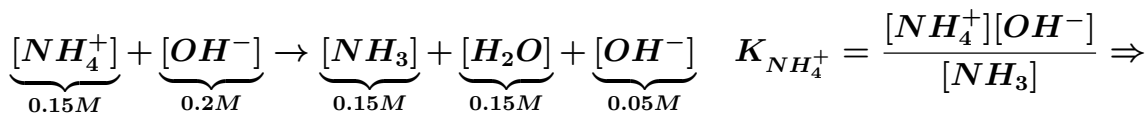
$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \quad a + b + c = -K_1 \\ (2) \quad ab + c(-a - b) = 2K_1K_2 - K_e \\ (3) \quad a * b * c = K_1C_0(1 + 2K_2) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} -a - b = (K_1 + c) \\ \frac{-K_1C_0(1+2K_2)}{-a-b} + c(K_1 + c) = 2K_1K_2 - K_e \\ ab = \frac{c-K_1C_0(1+2K_2)}{c} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$c^3 + K_1c^2 + (2K_1K_2 - K_e)c + K_1C_0(1 + 2K_2) = 0 \text{ On peut effectuer des simplifications selon les valeurs données}$$

6.14 À 1L d'une solution de NH_4Cl 0.150M, on ajoute 0.2 mole de $NaOH$ solide. Quelles espèces ioniques et moléculaires sont en plus grandes concentrations lorsque l'équilibre est atteint? Calculer la concentration de NH_3 , OH^- et NH_4^+ à l'équilibre si la constante de dissociation de l'ammoniaque est de $1.8 * 10^{-5}$

On est en présence d'une réaction primaire acido-basique complète qui conduit dans un premier temps à la formation d'ammonium et d'hydroxyle. L'ammonium en solution aqueuse se dissocie ensuite de manière majoritaire selon sa constante d'équilibre dans une réaction de neutralisation par l'hydroxyle qui est en excès. Les concentration initiales d'ammonium et d'hydroxyle qui rentrent dans la seconde réaction réversible restent donc identiques. On peut alors procéder à un simple calcul au moyen de la constante d'équilibre et tenter d'approcher la valeur exacte par un calcul plus rigoureux.





$$\underline{[NH_4^+]} \approx \frac{K_{ba}[NH_3]_0}{[OH^-]} = \frac{K_{ba}[NH_4Cl]}{[OH^-]} = \frac{1.8 * 10^{-5} * 0.15}{0.05} = 5.55 * 10^{-5} M \text{ comme attendu } \approx 0$$

$$\underline{[OH^-]} = [OH^-]_0 - [NH_4Cl] - [NH_4^+] - [OH^-]_{aq} \approx [OH^-]_0 - [NH_4Cl] = 0.2 - 0.15M = \underline{0.05M}$$

$$\underline{[NH_3]} = [NH_4Cl] - [NH_4^+] \approx [NH_4Cl] = \underline{0.15M}$$

$$[OH^-]_{aq} \stackrel{=[H_3O^+]_{aq}}{=} \frac{K_e}{[OH^-]} = 2 * 10^{-13} M \quad K_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]([OH^-] + [OH^-]_{aq})}{(C_0 - [NH_4^+])} \Rightarrow$$

$$(K_{ba} + \underbrace{[OH^-] + [OH^-]_{aq}}_{[OH^-]_{tot}})[NH_4^+] - C_0 K_{ba} = 0 \Rightarrow \underline{[NH_4^+]} = \frac{C_0 K_{ba}}{(K_{ba} + [OH^-]_{tot})} = 5.398 * 10^{-5} M$$

$$\underline{[OH^-]} = [OH^-]_0 - [NH_4Cl] - [NH_4^+] - [OH^-]_{aq} = 0.2 - 0.15 - 5.4 * 10^{-5} - 2 * 10^{-14} = \underline{0.04994M}$$

$$\underline{[NH_3]} = [NH_4Cl] - [NH_4^+] = 0.15 - 5.4 * 10^{-5} M = \underline{0.1499M}$$

Les 1ères approx. sont bien évidemment très bonnes, le calcul précis a l'avantage d'entraîner à poser des éq. exactes.

6.15 Considérer les solutions aqueuses d'un acide fort (totalement dissocié) tel que HCl. A concentration élevée, l'acide est la seule source importante de H_3O^+ , mais aux concentrations voisines et plus faible que $10^{-7}M$, l'ionisation de l'eau contribue de manière appréciable à la concentration en H_3O^+ . Utiliser l'expression équilibre des charges et la relation $[H_3O^+][OH^-] = K_e$ pour dériver une équation exacte de la concentration de H_3O^+ .

On formule l'éq. des charges et de la constante K_e et tire par substitutions une éq. dépendant de la seule variable H^+ ;

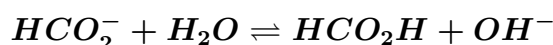
$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+]_{tot} \stackrel{=C_0=[HCl]_0}{=} \overbrace{[H_3O^+]_{Ac}}^{=C_0} + [H_3O^+]_{aq} = [Cl^-] + [OH^-]_{aq} \\ K_e = [H_3O^+]_{tot}[OH^-]_{aq} = [H_3O^+]_{tot}[H_3O^+]_{aq} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (1) K_e = (C_0[H_3O^+]_{aq} + [H_3O^+]_{aq}^2) \\ (2) K_e = [H_3O^+]_{tot}([H_3O^+]_{tot} - C_0) \end{array} \right.$$

$$(1) \quad K_e = C_0 \frac{K_e}{[H_3O^+]} + \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^2 \stackrel{*[H_3O^+]^2}{\Rightarrow} K_e [H_3O^+]^2 = C_0 K_e [H_3O^+] + K_e^2 = (2)$$

$$(2) \quad [H_3O^+]_{tot}^2 - C_0 [H_3O^+]_{tot} - K_e = 0 \quad \Rightarrow \quad [H_3O^+]_{tot} = \frac{C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_e}}{2}$$

Le première formule est une équation quadratique en concentration en hydroxyle ou protons provenant de l'eau, sa transformation conduit à la seconde équation recherchée.

6.16 Calculer la constante d'hydrolyse de la réaction



et trouver les concentrations de H_3O^+ , OH^- , HCO_2^- , HCO_2H dans une solution de HCO_2Na 0.15M. la constante de dissociation de l'acide formique est $1.8 * 10^{-4}$

Le sel d'acide formique se dissocie entièrement en formate dont on a la concentration initiale. On peut établir la constante d'hydrolyse du formate en transformant l'équation de la dissociation de l'acide formique dont on connaît la constante.

$$K_{HCO_2H} = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCO_2H]} \Rightarrow \frac{1}{K_{Ac}} = \frac{[HCO_2H]}{[HCO_2^-] \underbrace{[H_3O^+] * [OH^-]}_{=K_e}} \Rightarrow K_h = \frac{K_e}{K_{Ac}} = \frac{[HCO_2H][OH^-]}{[HCO_2^-]}$$

On peut établir l'équation exacte qui dépend malheureusement de 2 variables, donc il faut nécessairement faire du moins une première approximation, sachant que la contribution de l'hydroxyle provenant de l'hydrolyse de l'eau est négligeable. On obtient alors la concentration de l'hydroxyle provenant de l'hydrolyse du formate. L'équation ne comporte plus qu'une variable. Cette première approximation permet de calculer et démontrer que la concentration du proton provenant de l'eau est absolument négligeable dans l'équation (3 ordres de grandeur) et que la simplification se justifie.

$$K_h = \frac{K_e}{K_{Ac}} = \frac{[HCO_2H][OH^-]}{C_0 - [HCO_2H]} \xrightarrow{[HCO_2H] = [OH^-]_{for}} \frac{[OH^-]_{for}([OH^-]_{for} + \overbrace{[OH^-]_{aq}}^{(1)=[H_3O^+]=K_e/[OH^-]_{tot}})}{C_0 - [OH^-]_{for}} \Rightarrow$$

$$K_h = \frac{([OH^-]_{tot} - [OH^-]_{aq})([OH^-]_{tot} - \cancel{[OH^-]_{aq}} + \frac{(1)}{[OH^-]_{tot}} \frac{K_e}{[OH^-]_{tot}})}{C_0 - ([OH^-]_{tot} - [OH^-]_{aq})} = \frac{K_e}{K_{Ac}} = 5.55 * 10^{-11} \xrightarrow{[H_3O^+] = [OH^-]_{aq}}$$

$$K_h = \frac{([OH^-]_{tot} - [H_3O^+])[OH^-]_{tot}}{C_0 - ([OH^-]_{tot} - [H_3O^+])} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_0 - [OH^-]} \Rightarrow$$

$$[OH^-]^2 + K_h[OH^-] - C_0K_h = 0 \Rightarrow \underbrace{[OH^-]}_{\approx [HCO_2H]} * = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4C_0K_h}}{2} = 2.8867 * 10^{-6} M \Rightarrow$$

$$[HCO_2^-] = C_0 - [HCO_2H] \approx C_0 - [OH^-] = 0.1499 M \quad [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 3.46 * 10^{-9} M \Rightarrow$$

$$K_h = \frac{[OH^-]_{for}[OH^-]_{tot}}{C_0 - [OH^-]_{for}} = \frac{([OH^-]_{tot} - [OH^-]_{aq})[OH^-]_{tot}}{C_0 - [OH^-]_{tot} + [OH^-]_{aq}} = \frac{([OH^-] - [H_3O^+])[OH^-]}{C_0 - [OH^-] + [H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$[OH^-]^2 + (K_h - [H_3O^+])[OH^-] - (K_hC_0 + K_h[H_3O^+]) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{-(K_h - [H_3O^+]) + \sqrt{(K_h - [H_3O^+])^2 + 4(K_hC_0 + K_h[H_3O^+])}}{2}$$

$$[OH^-] = \frac{-(K_h - 3.46 * 10^{-9}) + \sqrt{(K_h - 3.46 * 10^{-9})^2 + 4(K_hC_0 + K_h * 3.46 * 10^{-9})}}{2}$$

$$[OH^-] = 2.8884 * 10^{-6} M \quad ER = 0.06\% \text{ la seconde approximation n'apporte pas de précision conséquente}$$

$$* [HCO_2H] = [OH^-] - [OH^-]_{aq} = [OH^-] - [H_3O^+] = 2.8832 * 10^{-6} M$$

6.17 La constante de dissociation de HCN, acide cyanhydrique, est de $4.8 * 10^{-10}$. Quelle est la concentration de H_3O^+ , OH^- , HCN dans 1 solution préparée en dissolvant 0.160 mole de $NaCN$ dans 450mL d'eau ?

Le sel d'HCN se dissout totalement dans l'eau, y réagit comme base et génère des ions hydroxydes. On dispose de la concentration initiale de l'anion cyanhydrique. Connaissant K de dissociation de l'acide, on peut transformer l'équation correspondante en l'éq. de réaction d'hydrolyse de la base et calculer les concentrations des différents composés:

$$C_0 = [CN^-]_0 = [NaCN] = \frac{0.16}{0.45} M = 3.55555 * 10^{-1} M \quad K_a = 4.8 * 10^{-10}$$

$$\left. \begin{array}{l} HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[CN^-]}{[HCN]*[OH^-]} \frac{[H_3O^+]*[OH^-]}{[H_2O]} \\ CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \quad K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ K_h = \frac{K_e}{K_a} = 2.08 * 10^{-5} \right.$$

Faisons 1 ère approxim. afin de connaître $[OH^-]_{aq}$ provenant de l'hydrolyse de l'eau. K d'hydrolyse de la base étant faible, on pose que sa conc. approxime celle du sel. On trouve alors que la contribution de la protolyse de l'eau à la part d'hydroxyle totale est de moins de 1/27000 . On peut donc la négliger dans l'équation exacte. En effet:

$$[CN^-] \approx [NaCN]_0 \Rightarrow K_h \approx \frac{[HCN]^2}{[NaCN]_0} \Rightarrow \frac{[HCN]}{[OH^-]} = 2.72165 * 10^{-3} M > [OH^-]_{aq} \quad \text{si } [H^+] > [OH^-]_{aq} < 10^{-7} M$$

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]_0 - [HCN]} = \frac{[HCN]([OH^-]_{ba} + [OH^-]_{aq})}{[CN^-]_0 - [HCN]} \approx \frac{[HCN][OH^-]_{ba}}{[CN^-]_0 - [HCN]} = \frac{[HCN]^2}{[CN^-]_0 - [HCN]}$$

$$[HCN]^2 + K_h[HCN] - C_0 K_h = 0 \Rightarrow [HCN] = \frac{K_h + \sqrt{K_h^2 + 4C_0 K_h}}{2} = 2.73209 * 10^{-3} M$$

$$[HCN] \approx [OH^-] = 2.732 * 10^{-3} M \text{ ER } < 0.4\% \text{ On avait déjà une bonne précision à la première approximation}$$

On calcule $[H_3O^+]$ à partir de l'éq. d'équilibre des charges ou la détermine par l'éq. de dissociation de l'acide .

$$\underbrace{[Na^+]}_{C_0} + [H_3O^+] = \underbrace{[OH^-]}_{[HCN] + [OH^-]_{aq}} + \underbrace{[CN^-]}_{C_0 - [HCN]} \quad [OH^-]_{aq} = [H_3O^+]_{aq} = \frac{K_e}{[OH^-]} \quad \Rightarrow \quad (1) [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 3.6602 * 10^{-12} M$$

$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{(C_0 - [HCN])[H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow (2) [H_3O^+] = \frac{K_a [HCN]}{C_0 - [HCN]} = 3.7168 * 10^{-12} M$$

On obtient 2 valeurs différentes légèrement différentes, ER 1.54 %. De manière équivalente on trouve en partant de Kh:

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{C_0 - [HCN]} = \frac{[HCN] \frac{K_e}{[H_3O^+]}}{C_0 - [HCN]} \Rightarrow (3) [H_3O^+] = \frac{K_e [HCN]}{K_h C_0 - K_h [HCN]} = 3.70268 * 10^{-12} M$$

$$\text{On a alors avec une valeur } < 1.12\% \text{ d'ER relativement à la 1ère approxim. (2): } \frac{[HCN]}{[OH^-]} = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 2.69 * 10^{-3} M$$

$$\text{On a également; } K_h = \frac{[HCN]^2 + [HCN][OH^-]_{aq}}{C_0 - [HCN]} \Rightarrow [OH^-]_{aq} = -4.16 * 10^{-5} M = [H^+]_{aq} < [H^+]$$

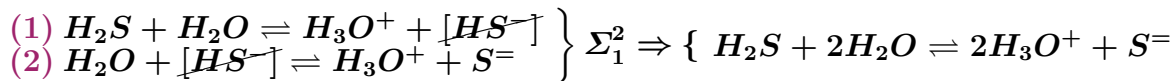
Ce résultat négatif montre que tout l'hydroxide provenant de l'eau est associée en eau par la force de la base qui diminue d'autant dans cette réaction de synthèse hydrique. Par ailleurs les protons proviennent autant de l'auto-protolyse de l'eau que de la dissociation de HCN, ce qui rend difficile le calcul de leurs concentrations. Par l'équation de dissociation de l'acide on obtient également une valeur négative pour l'hydronium provenant de la protolyse de l'eau qui peut s'interpréter simplement du fait qu'il est absorbé avec le sel dans la réaction inverse d'association acide en raison d'une constante très faible.

$$K_a = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{([H_3O^+] - [H_3O^+]_e)[H_3O^+]}{[HCN]} \Rightarrow [H_3O^+]_e =$$

$$\frac{[H_3O^+]^2 - K_a [HCN]}{[H_3O^+]} = -0.35 M$$

6.18 Calculer la solubilité de FeS dans 1 solution saturée de H_2S dont la concentr. en H_3O^+ est $1.0 \cdot 10^{-3} M$. La const. d'équilibre pour la dissociation de H_2S d'après la réact. $H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-}$ est : $1.1 \cdot 10^{-21}$.

On trouve le produit de solubilité de FeS dans la table 6.1 dont la connaissance semble indispensable à la résolution du problème; (0) $K_{FeS} = [Fe^{2+}][S^{2-}] = 10^{-91}$. Le sulfure d'hydrogène en solution aqueuse est un diacide. Pour la clareté théorique, on peut établir l'équation et la constante d'équilibre de la dissociation de H_2S à partir des deux réactions successives et simultanées de dissociation et de leurs constantes d'équilibre et représenter un schéma des réactions (l'hydronium a été pour des raisons pratiques réduit à H^+) et des dispositifs.



$$\left. \begin{array}{l} K_1^{25^\circ C} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \stackrel{\text{Table 6.2}}{=} 1.1 \cdot 10^{-7} \\ K_2^{25^\circ C} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \stackrel{\text{Table 6.2}}{=} 1 \cdot 10^{-14} \end{array} \right\} \Rightarrow \{ \Pi_1^2 = (4)K = \left(\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \right) * \left(\frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \right) = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \}$$



Etant donné que la solution est saturée en sulfure d'hydrogène, il existe au moins une quantité minimale de gaz non dissoute qui maintient constante la concentration de sulfure en solution. A cet effet, on peut diffuser du gaz en sursaturation dans la solution. On garantit ainsi que la modification des concentrations par diverses réactions n'aura pas d'effet sur la concentration virtuelle de $[H_2S]_0$ qui se dissocie aussitôt et se dissout dans une limite constante en H_2S et en ses autres composés.

La solubilité de FeS est la concentration des cations de fer libres en solution, puisque son indice est de 1 dans le sel. La présence de l'acide modifie la solubilité du sulfure de fer, puisque du disulfure se forme par dissociation acide et exerce une pression sur l'équilibre de dissolution de FeS dans le sens de diminution de cette concentration (Loi de Le Chatelier applicable sur celle de Guldberg et Waage). On devrait donc s'attendre à ce que la concentration de S^{2-} en présence de fer soit bien inférieure à sa concentration en solution ne contenant que le sulfure saturé.

Le produit de solubilité de FeS étant constant (solution diluée ($<0.001M$) idéale, pas d'influence du pH et SH_2 sur celui-ci), la solubilité de FeS est alors la concentration de fer limite calculée à partir de l'équation de produit de solubilité, ce qui répond d'ailleurs en toute logique à la condition du problème; calculer la solubilité sous-entend que l'on cherche à connaître la valeur limite du fer ajouté par exemple sous forme de chlorure au seuil de précipitation.

Afin de trouver la concentration de Fe^{2+} , il nous faut déterminer 2 inconnues dans le système des deux équations. Prenons une 1ère approche du problème; calculer la concentration de H_2S en molarité à partir de sa solubilité donnée par une table en g/L à $20^\circ C$, c'est-à-dire à la limite de la saturation, et de sa masse moléculaire. Ceci est autrement encore une approximation puisque la constante K est donnée à 25° (table 6.2). L'autre inconnue est déduite de (4). En effet:

$$C_0 = [H_2S]_0 = \frac{5(g/L)}{34.1(g/m)} = 1.46 \cdot 10^{-1} M \quad \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{K} = [H_2S] = C_0 - [S^{2-}] - [HS^-] = C_0 - [S^{2-}] - \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{K_2}$$

$$[S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K} \right) = C_0 \Rightarrow [S^{2-}] = \frac{C_0 K K_2}{K K_2 + K[H_3O^+] + K_2[H_3O^+]^2} = 1.612 \cdot 10^{-16} M$$

$$[S^{2-}] = 1.612 \cdot 10^{-16} M \xrightarrow{\text{introduit dans (0)}} S_{FeS} = [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{2-}]} = \frac{10^{-91}}{1.608 \cdot 10^{-16}} M = 6.2 \cdot 10^{-76} M$$

$$\text{Par ailleurs en solution pure : } K_s \stackrel{[Fe^{2+}]=[S^{2-}]}{=} [Fe^{2+}]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \sqrt{K_{FeS}} = 3.6 \cdot 10^{-46} \gg 10^{-76} M$$

Ce qui nous autorisait à affirmer que la présence de H_2S diminue la solubilité du FeS, donc de Fe^{2+} dans la solution.

La seconde approche consiste à analyser les concentrations des constituants dans le système de réactions successives de dissociation acide avec deux concentrations différentes de sulfhydryle, considérant la réaction globale en deux "phases". Dans la succession des réactions, en premier lieu la concentration de l'ion sulfhydryle égale à celle totale des protons moins la fraction provenant de l'hydrolyse de l'eau, puisque le pH est mesuré et caractérise la concentration effective en hydronium en solution. La constante K_2 étant beaucoup plus petite que K_1 , la fraction de sulfhydryle dissociée dans la seconde réaction est extrêmement faible, elle est celle imposée dans la première moins celle du disulfure qui est relativement négligeable comme le premier calcul nous permet de le constater. On parvient donc à la concentration

de disulfure dans la 2ème réaction en substituant celle de l'anion sulfhydryle par les autres facteurs tirés des diverses équations. Ce subterfuge mathématique judicieux permettrait de résoudre le problème.

$$\begin{aligned}
 (5) &\Rightarrow [H_3O^+]_e = [OH^-]_e = \frac{K_e}{[H_3O^+]_t} \\
 (6) &\Rightarrow [HS^-]_1 = [H_3O^+]_t - [H_3O^+]_e \\
 (7) &\Rightarrow [HS^-]_2 = [HS^-]_1 - [S^{=}] \\
 (2) &\Rightarrow [HS^-]_2 = \frac{[H_3O^+]_t [S^{=}] }{K_2}
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} (5) \\ (6) \\ (7) \\ (2) \end{aligned}} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} [HS^-]_2 &= [H_3O^+]_t - \frac{K_e}{[H_3O^+]_t} - [S^{=}] \\ [HS^-]_2 &= \frac{[H_3O^+]_t [S^{=}] }{K_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$[S^{=}] \left(\frac{K_2 + [H_3O^+]_t}{K_2} \right) = \frac{[H_3O^+]_t^2 - K_e}{[H_3O^+]_t} \Rightarrow [S^{=}] = \frac{\overbrace{K_2([H_3O^+]_t^2 - K_e)}^{\approx K_2}}{K_2[H_3O^+]_t + [H_3O^+]_t^2} = 0.99 * 10^{-14} M \Rightarrow$$

$$S_{FeS} = [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{=}]} = \frac{10^{-91}}{0.99 * 10^{-14} M} = 10 * 10^{-76} M \quad (4') \quad \frac{[S^{=}][H_3O^+]^2}{K} = [H_2S]_0 - \frac{1}{2}[H_3O^+]$$

On analyse le résultat obtenue par un calcul inverse de la solubilité de FeS en g/L. Au delà de la différence éventuelle de condition de température, le résultat aberrant obtenu montre qu'il y a soit une erreur de mise en équation, soit de conception théorique. En posant que les concentrations par phases sont identiques à celle effective ($HS^- = HS_2^- = HS_1^- = H^- - H+aq$), on arrive tout aussi à un résultat aberrant.

$$(8) [H_2S]_0 = \frac{[S^{=}][H_3O^+]^2}{K} + [S^{=}] \stackrel{[H_3O^+] = 2[S^{=}]}{=} 9.091 M \Rightarrow C_0(g/L) = [H_2S]_0 * M_{H_2S} = 309.84 g/L$$

La troisième approche consisterait à considérer la réaction globale de dissociation du sulfure d'hydrogène comme une dissociation de sel solide à concentration constante défini comme égale à l'unité; la concentration de sulfure d'hydrogène étant constante, par conséquent celui-ci n'interviendrait pas dans la formule à l'instar de l'eau intégré dans la constante. Dans la table 6.2, les constantes données sont celle de dissociation acide dans lesquelles la concentration de l'acide varie et n'est pas intégrée dans la constante. D'après la première approche, les concentrations de disulfure et d'hydronium étant environ de plus de 300X inférieure à celle de H_2S , on peut donc estimer que H_2S est quasiment égale à C_0 , le produit de solubilité de FeS étant par ailleurs très faible, la précipitation du disulfure n'a quasiment aucun impact sur la concentration du sulfure. Cependant si on intègre le disulfure dans la constante K, on fait appel à une constante, qui est le produit de la constante donnée à la concentration de H_2S qui reste autrement inconnue.

A contrario si l'on considère que l'on peut abusivement prendre pour $[H_2S]$ la valeur de l'unité, comme on le fait pour un solide à concentration constante, on aurait:

$$K = [H_3O^+]^2 [S^{=}] \Rightarrow [S^{=}] = \frac{K}{[H_3O^+]^2} = 1.1 * 10^{-15} M \Rightarrow S_{FeS} = [Fe^{2+}] = \frac{10^{-91}}{1.1 * 10^{-15}} = 9.1 * 10^{-77} M$$

$$(8') [H_2S]_0 = \frac{[S^{=}][H_3O^+]^2}{K} + [S^{=}] = 1 M \Rightarrow C_0(g/L) = [H_2S]_0 * M_{H_2S} = 34.1 g/L$$

On obtient encore une valeur éloignée de la solubilité donnée en g/L par les tables usuelles.

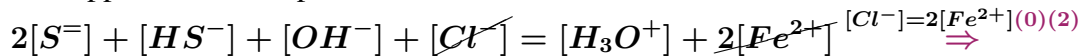
La 4ème approche consiste à déterminer dans (1) la concentration du sulfure d'hydrogène en 1ère phase de réaction à partir de celle du sulfhydryle très bien approximée (v. (6) système d'éq 2ème approche avec $HS_1^- \approx HS_2^-$), valeur à introduire dans l'équation totale d'où l'on tire celle du disulfure et consécutivement la solubilité de FeS.

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \stackrel{(6)}{=} \frac{[H_3O^+]_t([H_3O^+]_t - [H_3O^+]_e)}{[H_2S]} \stackrel{(7)}{\Rightarrow} [H_2S] = \frac{[H_3O^+]_t([H_3O^+]_t - \frac{K_e}{[H_3O^+]_t})}{K_1}$$

$$(7) > (4) [S^{=}] = \frac{K[H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{K[H_3O^+]_t([H_3O^+]_t - \frac{K_e}{[H_3O^+]_t})}{K_1[H_3O^+]_t^2} = 1 * 10^{-14} M$$

C'est une approche équivalente à la seconde qui conduit à la même solution aberrante.

La cinquième approche consisterait à intégrer également l'équation de l'équilibre des charges, uniquement à la limite de la formation du précipité de FeS. En effet, dans cette équation l'inconnu chlorure peut être remplacé par le fer à condition que l'on respecte cette condition par laquelle la concentration du chlorure est exactement le double de celle du fer, au-delà, cette valeur devient inconnue. Toutefois la détermination de la concentration d'anion de sulfure d'hydrogène, nécessite la connaissance du produit de solubilité de FeS et de K₂ qui n'est à nouveau comme pour la 1ère approche ne sont pas fournis dans l'énoncé.

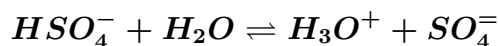


$$2[S^{=}] = [H_3O^{+}] - \frac{[H_3O^{+}][S^{=}]}{K_2} - \frac{K_e}{[H_3O^{+}]} \Rightarrow [S^{=}] \left(\frac{2K_2 + [H_3O^{+}]}{K_2} \right) = \frac{[H_3O^{+}]^2 - K_e}{[H_3O^{+}]} \Rightarrow$$

$$[S^{=}] = \frac{K_2([H_3O^{+}]^2 - K_e)}{2K_2[H_3O^{+}] + [H_3O^{+}]^2} = 0.99 * 10^{-14} M \quad S_{FeS} = [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{[S^{=}]} = 10 * 10^{-76} M$$

On obtient également la valeur obtenue par les autres méthodes valides 2 et 4. **Notons que ces approches permettent de calculer les concentrations recherchées sans avoir connaissance de la solubilité théorique du sulfure et que les équations posées semblent correctes. L'écart de solubilité de FeS est minime, rapport de 10/6.21, par contre, le rapport des concentrations de disulfure est de 62/1. En admettant que ces calculs sont une très bonne approximation des valeurs vraies pour la solubilité et le disulfure, il devrait alors y avoir une explication pour la divergence des valeurs calculées à partir de la valeur de solubilité théorique donnée par la table à 20°C** En effet, en prenant une valeur plus actuelle (3.48g/L), on obtient respectivement: $[S^{=}] = 1.11 * 10^{-16} M$ $[Fe^{2+}] = 8.95 * 10^{-76} M$, ce qui ramène la solubilité du fer à 10 % d'erreur près contre 62 % par rapport au résultat obtenu par la seconde méthode. Mais la concentration du disulfure dévie toujours énormément.

6.19 Calculer la solubilité du sulfate de plomb dans une solution de $H_3O^{+} 0.1 M$ en tenant compte de la réaction



le produit de solubilité de $PbSO_4$ est $1.8 * 10^{-8} M$ [table 6.1] ($1.3 * 10^{-8}$). Justifier toutes les approximations.

Le problème ici est inverse au précédent; il est sous-entendu qu'il n'y a pas au départ de solution d'hydrogénosulfate de sodium, mais ajout de sulfate de plomb dans une solution d'ions hydronium préparée par exemple par dilution d'un acide fort (ex acide nitrique) n'interférant pas avec les réactions de dissociation et de précipitation. L'équilibre du sel est différent par rapport à une solution pure créée par dilution de sulfate de plomb. Posons deux équations, celle donnée par la constante de dissociation acide de l'hydrogénosulfate de la table 6.1 et une équation d'équilibre des charges. Ce système d'équation pourrait permettre de déterminer la concentration de bisulfate et consécutivement du cation de plomb, à l'aide d'autres équilibres simples.

$$\left. \begin{array}{l} (1) [HSO_4^{-}] = \frac{[H_3O^{+}][SO_4^{=}]}{K_{HSO_4^{-}}} \quad K_{HSO_4^{-}} = 0.012 \\ (2) 2[Pb^{2+}] + [H_3O^{+}] = [OH^{-}] + 2[SO_4^{=}] + [HSO_4^{-}] + [NO_3^{-}] \quad (5) > (2) \\ (3) [SO_4^{=}] = \frac{K_{PbSO_4}}{[Pb^{2+}]} \quad (3)(1) > (2) \quad 2[Pb^{2+}] = 2 \frac{K_{PbSO_4}}{[Pb^{2+}]} + \frac{[H_3O^{+}][SO_4^{=}]}{K_{HSO_4^{-}}} \\ (4) [OH^{-}] = \frac{K_e}{[H_3O^{+}]} = [H_3O^{+}]_{aq} \\ (5) [NO_3^{-}] = [H_3O^{+}] - [H_3O^{+}]_{aq} = [H_3O^{+}] - \frac{K_e}{[H_3O^{+}]} = [H_3O^{+}] - [OH^{-}] \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2[Pb^{2+}]^2 \\ - \left(K_{PbSO_4} \left(2 + \frac{[H_3O^{+}]}{K_{HSO_4^{-}}} \right) \right) = 0 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = \sqrt{\frac{K_{PbSO_4}}{2} \left(2 + \frac{[H_3O^{+}]}{K_{HSO_4^{-}}} \right)} \quad K_{PbSO_4} = 1.8 * 10^{-8} \quad 3.05 * 10^{-4} M \quad K_{PbSO_4} = 1.3 * 10^{-8} \quad 2.59 * 10^{-4} M$$

La réponse du manuel est de 25% supérieure. ? $[Pb^{2+}] = 4.1 * 10^{-4} M$??

On peut procéder d'une autre manière, en évaluant l'avancement des quantités de composants dans les réactions. En effet, avant la situation d'équilibre et donc de la mesure du pH, la concentration d'hydronium était plus élevée d'une quantité x, c'est la quantité qui a été transformée en hydrogénosulfate et donc perdue en disulfate.

Réactifs	H_3O^{+}	$SO_4^{=}$	HSO_4^{-}	H_2O
	$C_0 + x$	$\sqrt{K_{PbSO_4}}$	0	Cte
à l'équilibre	C_0	$\sqrt{K_{PbSO_4} - x}$	x	Cte(x)

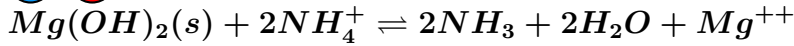
Etant donné que la concentration en eau reste constante, on peut réécrire l'équation de dissociation comme suit;

$$K_{HSO_4^-} = \frac{C_0(\sqrt{K_{PbSO_4}} - x)}{x} \Rightarrow x = \frac{C_0\sqrt{K_{PbSO_4}}}{C_0 + K_{HSO_4^-}} = 1.19 * 10^{-4} M \Rightarrow$$

$$[SO_4^{=}] = \sqrt{K_{PbSO_4}} - x = 1.43 * 10^{-5} M \Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{K_{PbSO_4}}{[SO_4^{=}]} = 1.25 * 10^{-3} M$$

On obtient une valeur de 3 à 4X celle trouvée ou donnée par l'auteur.

 **6.20 La solubilité de $Mg(OH)_2$ est augmentée par l'addition de sels d'ammonium, étant donnée:**



Calculer la constante d'équilibre de cette réaction si le produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ est $5.5 * 10^{-12} M$ et la constante de dissociation basique de l'ammoniaque, $1.8 * 10^{-5} M$. Trouver la solubilité de $Mg(OH)_2$ dans une solution de NH_4Cl 1M. Donner la réponse à moins de 5% de la valeur exacte.

On pose l'équation de la constante de la réaction et on procède par des substitutions des termes à partir des autres équations de dissociation de l'ammonique et du produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium;

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{[NH_3]^2[Mg^{++}]}{[NH_4^+]^2} \\ Kb_{NH_3} &= \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 * 10^{-5} \\ Ks &= [Mg^{++}][OH^-]^2 = 5.5 * 10^{-12} \end{aligned} \right\} \frac{Ks}{(Kb_{NH_3})^2} = \frac{[NH_3]^2[Mg^{++}][OH^-]^2}{[NH_4^+]^2[OH^-]^2} = K = 1.69 * 10^{-2}$$

On pose l'éq. des charges. la concentration initiale d'ammonium égale à celle du chlorure qui n'est pas modifiée (HCl acide très fort) et chaque équivalent ammonium transformé en ammoniaque l'est également de manière équivalente:

$$\begin{aligned} 2[Mg^{++}] + [NH_4^+] + [H_3O^+] &= [OH^-] + [Cl^-] \Rightarrow 2[Mg^{++}] + [NH_4^+]_0 - [NH_3] + \frac{K_e}{[OH^-]} = [OH^-] + [Cl^-] \Rightarrow \\ 2[Mg^{++}][OH^-] - \frac{([NH_4^+]_0 - [NH_3])[OH^-]}{K_b} [OH^-] + K_e - [OH^-]^2 &= 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

On peut résoudre le système d'équation à 3 inconnues, connaissant la concentration initiale de l'ammonium;

$$\left. \begin{aligned} [OH^-] &= 2[Mg^{++}] - \frac{([NH_4^+]_0 - [NH_3])[OH^-]}{Kb_{NH_3}} + \frac{K_e}{[OH^-]} \\ [OH^-] &= \frac{[NH_3]Kb_{NH_3}}{[NH_4^+]_0 - [NH_3]} \\ [OH^-]^2 &= \frac{K_s}{[Mg^{++}]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} [Mg^{++}] = \\ [NH_3] = \\ [OH^-] = \end{cases}$$

D'une autre manière sans l'éq. des charges, la constante obtenue nous permet de calculer la solubilité de l'hydroxyde de magnésium, c'est à dire la concentration de cations magnésium soluble à partir de l'équation de la constante obtenue en introduisant la valeur de l'ammonium, le calcul exacte nous donne;

$$K = \frac{[NH_3]^2[Mg^{++}]}{[NH_4^+]^2} = \frac{[2Mg^{++}]^2[Mg^{++}]}{(C_0 - [NH_3])^2} = \frac{4[Mg^{++}]^3}{(C_0 - 2[Mg^{++}])^2} = K \xrightarrow{[Mg^{++}] = s}$$

$s^3 - Ks^2 + KC_0s - \frac{KC_0^2}{4} = 0$ Cette équation se met sous forme polynômiale équivalente $(s - a)(s - b)(s - c) = 0$, mais la solution n'en est pas évidente sans simplification (v.ex 6.13). On procède donc à une simplification par approximation en considérant dans un premier temps que la concentration de l'ammonium en équilibre égale la concentration initiale du sel C_0 , on a alors;

$$4[Mg^{++}]^3 = KC_0^2 \Rightarrow s = [Mg^{++}] = \sqrt[3]{\frac{KC_0^2}{4}} = 0.1619M, \text{ en introduisant cette valeur dans l'éq. exacte } >$$

$$(C_0 - [NH_3])^2 = \frac{4[Mg^{++}]^3}{K} \Rightarrow [NH_3]^2 - 2C_0[NH_3] + C_0^2 - \frac{4[Mg^{++}]^3}{K} = 0 \Rightarrow \begin{cases} [NH_3] = -3.04 * 10^{-14}M \\ [NH_3] = 2M \end{cases}$$

Ce résultat montre que l'approximation est bien inférieure à 1 %, en effet si l'on calcule la valeur attendue pour le facteur $(C_0 - [NH_3])^2$ en introduisant celle obtenue pour la solubilité dans l'éq. ci-dessous, la concentration en ammoniacque est si faible que sa soustraction à la concentration de sel ne change quasiment pas le résultat.

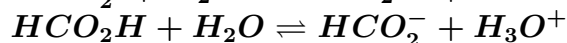
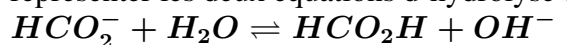
$$(C_0 - [NH_3])^2 = \frac{4[Mg^{++}]^3}{K} = 1 + 10^{-13} M$$

Ce qui signifie qu'à moins de 5 % d'exactitude, on pourrait prendre pour valeur;

$$0.05 * s = 8.095 * 10^{-3} \geq 8 * 10^{-3} \Rightarrow s = 0.1619 - 8 * 10^{-3} = 0.1539 M$$

6.21 On prépare une solution en dissolvant 0.2 moles de formiate de sodium HCO_2Na et 0.25 moles d'acide formique HCO_2H dans à peu près 200 +/- (50) ml d'eau. Calculer les concentrations en H_3O^+ et OH^- . La constante de dissociation de l'acide formique est $1.8 * 10^{-4} M$

Le sel d'acide formique agit comme une base dans la solution aqueuse à l'opposé de l'acide formique. On peut représenter les deux équations d'hydrolyse et d'acide.



Pour les calculs, on peut employer une des formules, puisque ces deux équations représentent deux équilibres et deux réactions simultanées et les concentrations des mêmes composants sont identiques. Prenons l'équation de dissociation acide. Les concentrations d'acide et de sel étant initialement données, on peut calculer la concentration d'hydronium et consécutivement des anions hydroxyle au moyen de la constante d'autohydrolyse de l'eau;

$$K_a = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCO_2H]} = \frac{[HCO_2^-][H_3O^+]}{[HCO_2H]_0 - [H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a[HCO_2H]_0}{[HCO_2^-] + K_a} = 2.249 * 10^{-4} M$$

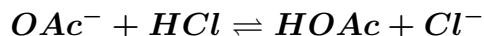
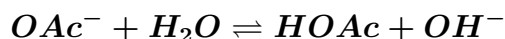
$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 4.44 * 10^{-11} M$$

Rem.: on a une solution tampon. Pour le calcul des concentrations, le rapport des quantités par le volume d'eau donne le même résultat, en passant de 200mL à 250 mL, on aurait pu se contenter de l'approximation, en effet;

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_a \frac{0.25}{0.2}}{\frac{0.2}{0.2} + K_a} &= 2.24959 * 10^{-4} M \\ \frac{K_a \frac{0.25}{0.25}}{\frac{0.2}{0.25} + K_a} &= 2.24949 * 10^{-4} M \end{aligned} \right\} [H_3O^+] = \frac{K_a[HCO_2H]_0}{[HCO_2^-]} = 2.25 * 10^{-4} M$$

6.22 On dissout 6 moles d'acétate de sodium dans 1L d'une solution de HCl 0.25M . Supposer qu'il n'y a pas de changement de volume et calculer les concentrations de OAc^- , $HOAc$, H_3O^+ et OH^- .

L'acide se dissocie entièrement et exerce une pression sur l'équilibre de la réaction d'hydrolyse basique du sel d'acétate. On est en présence d'une réaction partielle de neutralisation d'une base sous forme de sel par un acide. En effet on a 2 réactions dont on peut représenter les formules ;



Pour les calculs, on peut employer une des formules, puisque ces deux équations représentent deux équilibres et deux réactions simultanées et les concentrations des mêmes composants sont identiques. Prenons l'équation de neutralisation. Les concentrations d'acide et de sel étant initialement données, on peut calculer la concentration de l'acide acétique et anions hydroxyle, puis précise de l'acétate et de l'hydronium par la constante d'autoprotolyse de l'eau;

$$K_a = \frac{[HOAc][Cl^-]}{([HCl]_0 - [HOAc])([OAc^-]_0 - [HOAc])} = \frac{[HOAc]^2}{([HCl]_0 - [HOAc])([OAc^-]_0 - [HOAc])} \Rightarrow$$

$$(1 - K_a)[HOAc]^2 + K_a([OAc^-]_0 + [HCl]_0)[HOAc] - K_a[HCl]_0[OAc^-]_0 = 0 \Rightarrow [HOAc] =$$

$$\frac{-K_a([OAc^-]_0 + [HCl]_0) + \sqrt{(K_a([OAc^-]_0 + [HCl]_0))^2 + 4K_a(1 - K_a)[HCl]_0[OAc^-]_0}}{2}$$

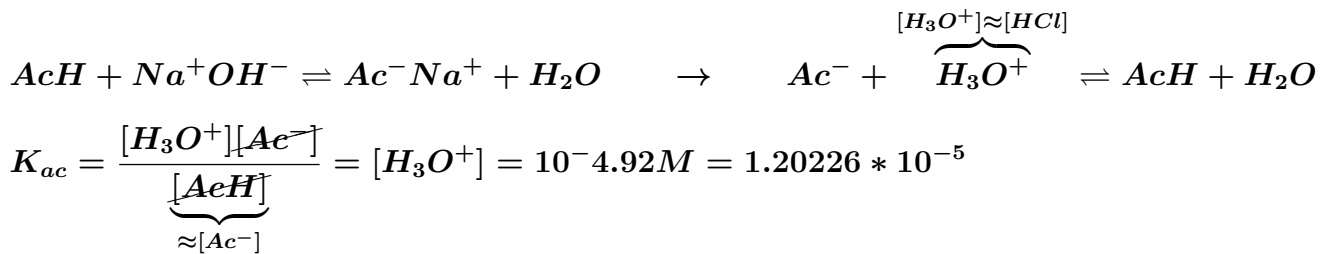
$$[OH^-] = [HOAc] = 1.58 * 10^{-2} M \Rightarrow [OAc^-] = [OAc^-]_0 - [HOAc] = 5.98 M$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 6.3 * 10^{-13} M$$

On pouvait s'attendre à trouver une concentration très faible en hydronium. En effet, la concentration de l'acétate basique étant de 6M, elle est donc au départ 24X plus élevée que la concentration en acide chlorhydrique.

6.23 Le point d'équivalence d'une solution d'un acide inconnu s'obtient par l'addition de 36.12 ml de NaOH 0.1 M . On ajoute ensuite 18.06 ml de HCl 0.1 M à la solution, puis on détermine que le pH est alors de 4.92. Calculer la constante de dissociation de l'acide inconnu.

On a donc dans un premier temps une réaction de neutralisation jusqu'à atteindre le PE pour une concentration de base donnée. Si l'acide est monoprotique, la quantité d'acide neutralisée égale celle de l'hydroxyde de sodium, puisque ce dernier se dissocie entièrement . Le pH à ce point là égale 7. Dans un second temps on ajoute au sel obtenu un acide qui se dissocie entièrement. On est donc en présence du sel et de son acide conjugué. La concentration de proton mesuré est faible, malgré la quantité d'acide ajouté après le PE, l'acide conjugué se dissocie donc peu, donc sa concentration est proche de celle du sel. Les éq. respectives sont;



On peut essayer une meilleure approximation avec l'équation plus exacte;

$$K_{ac} = \frac{[H_3O^+]([Ac^-]_0 - [H_3O^+]_{aq})}{[Ac^-]_0 + [H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+]([Ac^-]_0 - \frac{K_e}{[H_3O^+]})}{[Ac^-]_0 + [H_3O^+]} = 1.2021 * 10^{-5}$$

6.24 Une solution d'acide carbonique est 0.04M . On lui ajoute 1 certaine quantité d'une base pour que son pH soit 5. La 1ère et 2ème constantes d'ionisation d'acide carbonique sont respectivement $4.2 * 10^{-7}$ et $4.8 * 10^{-11}$.

Calculer:

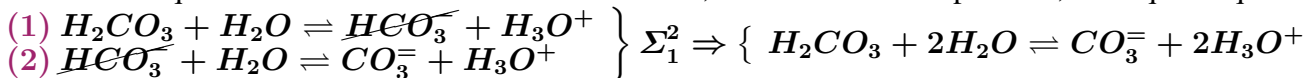
(a) les rapports des concentrations suivantes: $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}, \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}, \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$,

(b) la fraction du carbonate totale qui est sous la forme de H_2CO_3 , à pH 5

(c) la fraction du carbonate totale qui se trouve sous la forme de HCO_3^- , et CO_3^{2-} , à ce pH .

Répéter les mêmes calculs pour les pH 7.9 et 11, puis inscrire sur un graphique pour chaque espèce la fraction en fonction du pH.

Ecrivons les équations successives de dissociation acide, leur constantes respectives, ainsi que l'équation globale:



$$\left. \begin{array}{l} K_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4.2 * 10^{-7} \\ K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4.8 * 10^{-11} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \Pi_1^2 = (4)K = \left(\frac{[\overline{HCO_3}][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \right) * \left(\frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[\overline{HCO_3}]} \right) = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{[H_2CO_3]} \right.$$

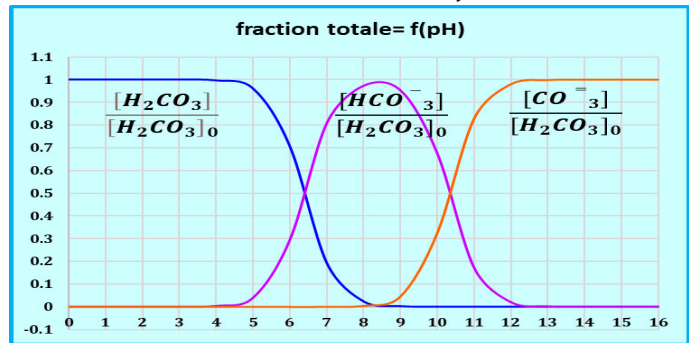
(a) Connaissant la concentration de H_3O^+ dans la solution et les constantes, on obtient directement les rapports ;

$$\left. \begin{aligned} \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} &= \frac{K_1}{[H_3O^+]} = \frac{4.2 \cdot 10^{-7}}{10^{-5}} = 4.2 \cdot 10^{-2} \\ \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} &= \frac{K_2}{[H_3O^+]} = \frac{4.8 \cdot 10^{-11}}{10^{-5}} = 4.8 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \Pi_1^2 = \frac{K_1 K_2}{[H_3O^+]^2} = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = 2.16 \cdot 10^{-7} \right.$$

(b)-(d) On peut établir ces rapports en employant par exemple l'équation de la conservation quantitative et les rapports obtenus;

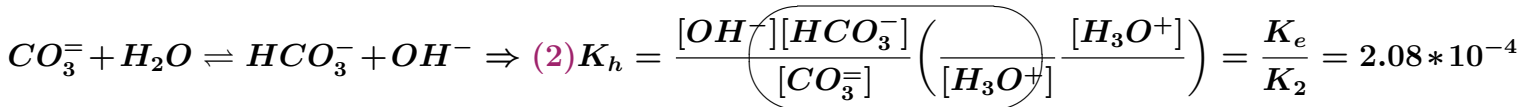
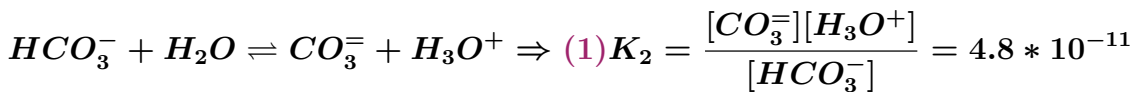
$$\left. \begin{aligned} f1 &= \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]_0} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} + \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}} = 0.9596 \\ f2 &= \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]_0} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]_0} * \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 0.9596 * 4.2 * 10^{-2} = 0.0403 \\ f3 &= \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]_0} = \frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]_0} * \frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} = 0.9596 * 2.16 * 10^{-7} = 2.0729 * 10^{-7} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \Sigma_1^3 &\approx 1 \\ ER &< 0.01\% \end{aligned} \right.$$

pH	$\frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]_0}$	$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]_0}$	$\frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]_0}$
7.9	0.028994	0.967317	0.003688
11	$4 * 10^{-6}$	0.172413	0.827583



6.25 A partir de la seconde constante d'ionisation de l'acide carbonique, calculer la constante d'équilibre pour l'hydrolyse de l'ion carbonate en ion bicarbonate, HCO_3^- . Calculer à partir de cette valeur, les concentrations des ions carbonates et hydroxyde dans une solution de Na_2CO_3 0.05 M. L'hydrolyse de HCO_3^- en H_2CO_3 est-elle considérable dans ce cas? Pourquoi?

Ecrivons les équations de la seconde dissociation et de l'hydrolyse de l'ion carbonique;



$$K_h = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{([HCO_3^-] + [OH^-]_{aq})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-]} \quad [OH^-]_{aq} = [H_3O^+]_{aq} \quad \frac{([HCO_3^-] + \frac{K_e}{[OH^-]})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-]}$$

On fait une 1ère approximation, on ne connaît pas la concentration en hydroxyde provenant de la protolyse de l'eau:

$$K_h \approx \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-]} \Rightarrow [HCO_3^-]^2 + K_h[HCO_3^-] - K_h[CO_3^{2-}]_0 = 0$$

$$[HCO_3^-] \geq 0 \Rightarrow \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4K_h[CO_3^{2-}]_0}}{2} = 3.125 * 10^{-3} M \Rightarrow [CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-] = 0.0469 M$$

$$[OH^-] = \frac{K_h([CO_3^{2-}] - [HCO_3^-])}{[HCO_3^-]} = 3.125 * 10^{-3} M \text{ et } [H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 3.2 * 10^{-12} \Rightarrow$$

$$K_h = \frac{([HCO_3^-] + \frac{K_e}{[OH^-]})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-]} = 2.08 * 10^{-4}. \text{ Les approximations s'avèrent inutiles.}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \Rightarrow (3)K = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_e}{K_1} = 2.4 \cdot 10^{-8}. \text{ L'hydrolyse}$$

$$\text{du bicarbonate est très faible; } K \approx \frac{[H_2CO_3]^2}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [H_2CO_3] = \sqrt{K[HCO_3^-]} = 2.2 \cdot 10^{-6}.$$

Le bicarbonate est un acide très faible, v. (1), sa concentration reste quasiment invariable comme acide, de même comme base, (v. relation d'hydrolyse du bicarbonate (3)), elle ne se transforme que très peu en acide carbonique.

Réponses du manuel: $[CO_3^{2-}] = 0.05M$, $[HCO_3^-] = 1 \cdot 10^{-3}M$. ?

6.26 Trouver les concentrations de H_3O^+ et OH^- dans une solution préparée par l'addition de 0.25 mole de Na_2CO_3 et 0.3 mole $NaHCO_3$ à 250 mL d'eau

Ecrivons l'éq. qui relie le carbonate et le bicarbonate de la solution tampon, dont on connaît la constante v. ex. 6.25;

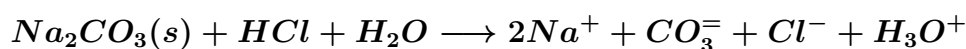
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \Rightarrow K_h = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_e}{K_2} = 2.083 \cdot 10^{-4}$$

Les concentrations des constituants de l'acide carbonique sont facilement calculées, on peut donc calculer avec approximation la concentration en hydroxyle et consécutivement celle de l'hydronium. La constante d'hydrolyse nous indique que le rapport de concentration équimolaire est d'environ 1/100 entre l'hydrogénocarbonate et le carbonate. Analysons la dynamique de l'équilibre en partant de solution aqueuse pure. Dans celle-ci, l'hydrogénocarbonate se dissocie très peu en carbonate (v K2 ex préc.). L'ajout de carbonate selon la loi de Le Chatelier a donc pour effet de diminuer d'avantage cette association et augmenter la concentration initiale. Par ailleurs l'hydrolyse du carbonate en hydrogénocarbonate est relativement supérieure mais également faible, sa contribution à la formation d'hydrogénocarbonate faible. On peut donc présumer que la concentration en hydrogénocarbonate reste très voisine de celle initiale. D'autre part, la perte en carbonate est faible dans une solution aqueuse, comme on l'a constaté en premier et ceci d'autant moins dans une solution où l'on impose un excès d'hydrogénocarbonate. Comme on a conclu que la dissociation d'hydrogénocarbonate est assez faible, le gain en carbonate est par ce biais également faible. Donc la concentration de carbonate est également bien approximée par sa concentration initiale. Ce qui nous permet d'écrire:

$$\left. \begin{aligned} [HCO_3^-]_0 &= \frac{n_{HCO_3^-}}{V_t} = 1.2M \\ [CO_3^{2-}]_0 &= \frac{n_{CO_3^{2-}}}{V_t} = 1M \end{aligned} \right\} \Rightarrow [OH^-] \approx \frac{K_h[CO_3^{2-}]_0}{[HCO_3^-]_0} = 1.73 \cdot 10^{-4}M \Rightarrow \overbrace{[H_3O^+]}^{\frac{K_e}{[OH^-]}} = 5.76 \cdot 10^{-11}M$$

6.27 On prépare une solution tampon d'un carbonate en dissolvant 30g de Na_2CO_3 dans 350 mL d'eau et en ajoutant 150mL de HCl 1M, calculer le pH de la solution.

Ecrivons l'équation de la réaction initiale de dissolution aqueuse du carbonate de sodium et de l'acide chlorhydrique.



Le carbonate réagit comme une base en présence de l'hydronium et l'équation de cette réaction est l'inverse de la dissociation du bicarbonate, dont on connaît les concentrations initiales en carbonate.

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \Rightarrow \frac{1}{K_2} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H_3O^+]} \Rightarrow K_2 = \frac{([CO_3^{2-}]_0 - [HCO_3^-])[H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

Cette équation comporte deux inconnues. Afin de déterminer leur concentration à l'état d'équilibre, considérons alors l'état d'avancement de la réaction jusqu'à cet état;

Réactifs	$[CO_3^{2-}]$	$[H_3O^+]$	$[HCO_3^-]$	$[H_2O]$
Concentrations	C_b	C_a	0	cte
	$C_b - x$	$C_a - x$	x	cte

On calcule les concentrations initiales des bases et acide dans la solution totale, reformule l'équation et calcule la concentration de bicarbonate;

$$\left. \begin{aligned} n_{(H_3O^+)_0} &= n_{HCl} = c_{H_3O^+} V_{H_3O^+} = 0.15 \text{ moles} \\ n_{(CO_3^{2-})_0} &= n_{(Na_2CO_3)_0} = \frac{m_{(Na_2CO_3)_0}}{MM_{Na_2CO_3}} = \frac{30}{106} = 0.283 \text{ moles} \\ V_t &= 0.35 + 0.15 = 0.5L \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} C_a &= \frac{n_a}{V_t} = \frac{0.15}{0.5} = 0.3M \\ C_b &= \frac{n_b}{V_t} = \frac{0.283}{0.5} = .56M \end{aligned} \right.$$

$$K_2 (= 4.8 * 10^{-11}) = \frac{(C_b - x)(C_a - x)}{x} \Rightarrow [HCO_3^-] = x = \frac{C_a C_b}{C_a + C_b + K_2} = 0.185 M \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = K_2 * \frac{x}{C_b - x} = K_2 * \frac{[HCO_3^-]}{C_b - [HCO_3^-]} = 2.4 * 10^{-11} M \Rightarrow pH = -\log([H_3O^+]) = 10.61$$

Remarque, dans l'équation exacte, il faut introduire la concentration d'hydronium provenant de la protolyse de l'eau, celle-ci égale : $C_a - x + \frac{K_e}{C_a - x}$, l'éq exacte est alors de 3ème degré, que l'on simplifie, K_e et K_2 étant très petits:

$$x^3 - (C_b + 2C_a + K_2)x^2 + (C_a^2 + K_e + K_2C_a + 2C_aC_b)x - (K_eC_b + C_bC_a^2) = 0$$

$$x^3 - (C_b + 2C_a)x^2 + (C_a^2 + 2C_aC_b)x - C_bC_a^2 = 0$$

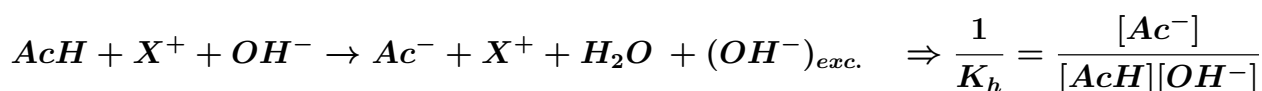
On procède à une approximation par rayon de 0.02 à partir de la première valeur approximative obtenue jusqu'à atteindre une valeur de zéro à $-4 * 10^{-5}$ près $\Rightarrow x \approx 0.26 M \Rightarrow pH = 10.39$

Avec l'équation exacte, on obtient quasiment le même résultat pour une même précision ($x \approx 0.263 M$)

Réponses du manuel: $pH = 10.3$?

6.28 Un étudiant inconnu dissout une masse inconnue d'un acide inconnu dans une quantité inconnue d'eau et titre cette solution avec une base forte de concentration inconnue. Après avoir ajouté 10 ml de base, il constate que la concentration de H_3O^+ est $10^{-5} M$. il continue le titrage jusqu'au point d'équivalence correspondant à l'extraction d'un proton. La lecture de La burette est alors de 22,22 mL. Quelle est la constante de dissociation de l'acide ? - ?

Ecrivons l'équation de la réaction en considérant le cas d'un acide faible monoprotique et les constantes associées.



$$\frac{1}{K_h} = \frac{[Ac^-]}{[AcH][OH^-]} \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]K_e} \Rightarrow \frac{K_e}{K_h} = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = K_a$$

Pour déterminer la constante on peut suivre la marche du titrage en considérant la fraction de l'acide neutralisé, comme il a été procédé dans le cours. Celle-ci est donnée par le rapport de la quantité de base ajouté par la quantité initiale d'acide. Si les concentrations initiales sont les mêmes, elle peut également être définie en rapport de volumes. On connaît par ailleurs le volume de base ajoutée et la concentration d'hydronium à une étape donnée ainsi que le volume de base ajouté au point d'équivalence. On a 3 inconnues dans cette équation, la fraction, la quantité et le volume initial d'acide. On peut employer d'autres équations avec les mêmes variables inconnues, celle de la dissociation de l'acide, et celle fournie par la constante de protolyse de l'eau. On pose v_i , le volume initial d'acide, v_{b0} et c_b , pour le volume initial et la concentration initiale de la base ajoutée, $v_{b\text{eq}}$ le volume de base ajouté au PE, V_{fT} pour le volume total de la fraction au temps donné et V_T le volume total au point d'équivalence. On met en évidence les variables inconnues.

$$f = \frac{n_b \text{ base aj.}}{n_0 \text{ init. d'ac.}} = \frac{Ac^-}{n_0} \Rightarrow [Ac^-] = \frac{n_0 f}{V_{fT}} \quad n_{AcH} = n_0 - f n_0 \Rightarrow (1) [AcH] = n_0 \frac{1-f}{V_{fT}}$$

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[AcH]} = \frac{\frac{n_0 f}{V_{fT}} [H_3O^+]}{n_0 \frac{1-f}{V_{fT}}} = \frac{f}{1-f} [H_3O^+] = K_a \quad (2) \quad [OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

Au PE, tout l'acide est converti en sa base conjuguée qui s'hydrolyse selon le sens inverse de la 1ère réaction:

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} \approx [AcH] = \frac{n_0 - n_b}{v_i + v_{b\text{eq}}} \stackrel{f=1, V_{fT}=V_T}{=} \frac{n_0(1 - \frac{1}{V_T})}{v_i + v_{b\text{eq}}} = \frac{n_0(V_T - 1)}{V_T^2} = [OH^-] \quad (3)$$

On peut également quantifier la base conjuguée au PE et mettre en relation avec l'hydroxyle;

$$[Ac^-] = \frac{\overbrace{vb_{\acute{e}q}c_b}^{n_0}}{vb_{\acute{e}q} + v_i} = \frac{[OH^-]^2}{K_h} = \frac{\textcolor{violet}{K}_a[OH^-]^2}{K_e} = \frac{\textcolor{violet}{n}_0}{vb_{\acute{e}q} + \textcolor{violet}{v}_i}(4) \Rightarrow K_a = \frac{vb_{\acute{e}q} + \textcolor{violet}{v}_i}{\textcolor{violet}{n}_0}$$

$$v_b c_b = n_0 - n_{Ac^-} = n_0(1 - f) = n_0(1 - \frac{v_b}{v_i}) =$$
