



approximations :

On néglige l'autoprotolyse de l'eau

$$1) [\text{AH}_2^+] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$2) [\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$$

$$\text{alors : } [\text{AH}_2^+] \approx [\text{A}^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AH}^{+-}]}{[\text{AH}_2^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}^{+-}]}$$

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^-]}{[\text{AH}_2^+]} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 5,97$$

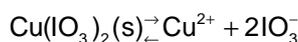
$$[\text{AH}_2^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AH}^{+-}]}{K_{a1}} = \frac{10^{-5,97} \cdot 10^{-1}}{10^{-2,34}} = 10^{-4,63} \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_{a2}[\text{AH}^{+-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-9,6} \cdot 10^{-1}}{10^{-5,97}} = 10^{-4,63} \gg [\text{OH}^-]$$

## II – (/10) Equilibres de précipitation

1) La solubilité de l'iodate de cuivre II,  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ , dans l'eau, à 25°C, est égale à  $3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Calculer le produit de solubilité de ce sel.

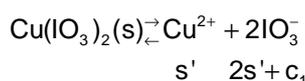


$$[\text{Cu}^{2+}] = s, [\text{IO}_3^-] = 2s$$

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 4s^3$$

$$K_s = 2,01 \cdot 10^{-7}$$

b) Calculer la solubilité de l'iodate de cuivre II dans une solution d'iodate de sodium ( $\text{NaIO}_3$ ) de concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



$$s' \quad 2s' + c_1$$

$$c_1 \gg 2s'$$

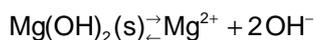
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = s'c_1^2$$

$$s' = \frac{K_s}{c_1^2} = 2,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Hypothèse vérifiée. Effet d'ion commun, la solubilité diminue.

2) Le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a pour valeur  $\text{p}K_s = 10,74$  à 25°C.

a) Calculer la solubilité de cet hydroxyde dans l'eau, à 25°C.



$$[\text{Mg}^{2+}] = s, [\text{OH}^-] \approx 2s$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4s^3$$

$$s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Remarque** : la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  a été négligée devant celle des ions  $\text{OH}^-$ . En effet, l'électroneutralité de la solution impose :  $[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Cette approximation est vérifiée puisque

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 3,02 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ La dissolution de l'hydroxyde rend donc le milieu suffisamment basique.}$$

**b)** Soit une solution aqueuse de chlorure de magnésium,  $\text{MgCl}_2$ , de concentration  $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On verse de l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) dans cette solution. La variation de volume provoquée par l'ajout d'hydroxyde de sodium est négligée. Pour quelle valeur de la concentration en ions hydroxyde,  $\text{OH}^-$ , voit-on apparaître un précipité ? Quelle est alors la valeur du pH ?

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= c_2 \\ K_s &= [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 10,13 \end{aligned}$$

**c)** Quand la quantité d'hydroxyde de sodium versée est telle que  $\text{pH} = 13$ , quelle est la concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  ? Quelle masse d'hydroxyde de magnésium a-t-on précipité par litre de solution ?

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 13 \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

La quasi-totalité des ions  $\text{Mg}^{2+}$  est précipitée, soit  $10^{-3} \text{ mol}$  par litre de solution soit une masse :

$$m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,0583 \text{ g par litre de solution puisque } M(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 58,3188 \text{ g.mol}^{-1}.$$

**Données :**

- o *Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>) : Mg : 24,305 ; O : 15,999 ; H : 1,0079.*