

Corrigé exercice 16

LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

1) La solubilité s est ici la concentration totale en zinc (II) **dissous**. Celui-ci existe sous forme d'ion libre Zn^{2+} ou bien de complexe zincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Donc :

$$s = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Attention, rappel ! Ne pas confondre les **complexes**, que l'on note *en général* entre crochets, qui sont *souvent* chargés mais **pas toujours**, et dont l'activité est égale à la concentration (en solution assez diluée), avec les **précipités**, qui sont **toujours** neutres, que l'on **ne** note **jamais** entre crochets, qui **ne** sont présents **qu'en solution saturée**, et dont l'activité, dans ce cas, est égale à 1.

On peut commencer par tracer le diagramme de prédominance du couple de complexation $[Zn(OH)_4]^{2-}/Zn^{2+}$.

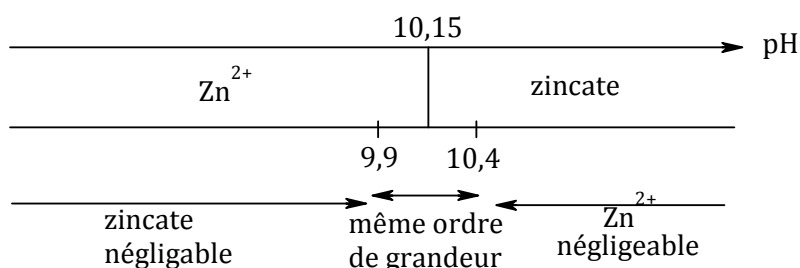
$$\beta = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}][HO^-]^4}, \text{ donc à la frontière de prédominance, } [Zn(OH)_4]^{2-} = [Zn^{2+}] \Rightarrow \beta = \frac{1}{[HO^-]_{fr}^4} = \frac{[H_3O^+]_{fr}^4}{K_e^4} :$$

$$\Rightarrow pH_{fr} = 14 - \frac{1}{4} \log \beta = 10,15$$

Notons que le complexe prédomine pour $pH > pH_{fr}$ (fortes concentrations de HO^-) et qu'en prenant $[Zn(OH)_4]^{2-} = 10 \times [Zn^{2+}]$, on trouve $\beta = \frac{10}{[HO^-]_{fr}^4} = 10 \frac{[H_3O^+]_{fr}^4}{K_e^4}$, soit $pH = pH_{fr} + \frac{1}{4} \log 10 = pH_{fr} + 0,25 = 10,4$.

De même, on trouve pour $[Zn^{2+}] = 10 \times [Zn(OH)_4]^{2-}$: $pH = pH_{fr} - \frac{1}{4} \log 10 = pH_{fr} - 0,25 = 9,9$.

En résumé :



Comme on vient de le voir, le complexe est absolument négligeable en milieu acide.

De plus, on peut également prévoir que le précipité sera absent si le milieu est assez acide (concentration très faible de HO^- donc non saturation en $Zn(OH)_2$).

On commence donc toujours un exercice de ce type à $pH = 0,0$: domaine de l'ion libre.

Puis on calcule le **pH d'apparition du précipité**.

Hypothèse : ce pH sera largement inférieur à 10,15, on suppose donc le complexe négligeable.

L'ion Zn^{2+} est donc à la concentration apportée $[Zn^{2+}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La saturation est atteinte lorsque la concentration en HO^- est suffisamment grande pour que le K_s soit juste atteint avec $[Zn^{2+}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit :

$$K_s = 0,010 \times [HO^-]^2 = 0,010 \times \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2} \Rightarrow [H_3O^+]_{fr} = K_e \sqrt{\frac{0,010}{K_s}}$$

$$pH_{lim} = pK_e - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log 0,010 = 6,8$$

On valide bien l'hypothèse qu'on est largement dans le domaine où le complexe est en concentration négligeable.

Conclusion : Pour $0,0 < pH < 6,8$, la solution est limpide, donc $s = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\log s = -2$, et quasiment tout le zinc (II) est sous forme d'ion libre Zn^{2+} .

Lorsque le précipité est présent, on peut appliquer $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2$, ce qui permet d'exprimer la solubilité en fonction uniquement du pH :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$$

$$s = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^2} + \beta[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^4 = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^2} + \beta K_s [\text{HO}^-]^2$$

$$s = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \frac{\beta K_s K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Mais à l'exception de l'étroite zone entre 9,9 et 10,4, l'ion libre ou le complexe sont négligeables, l'expression de s se simplifie :

Pour $6,8 < \text{pH} < 9,9$, le complexe est négligeable, donc $s \approx [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$:

$$\log s = 2\text{p}K_e - \text{p}K_s - 2\text{pH} = 11,6 - 2\text{pH}$$

Ceci montre que tant que le complexe n'intervient pas, la précipitation des ions Zn^{2+} avec HO^- fait chuter la solubilité : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Pour $10,4 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{max}}$, Zn^{2+} est négligeable, donc $s \approx [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = \frac{\beta K_s K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$:

$$\log s = \log \beta - 2\text{p}K_e - \text{p}K_s + 2\text{pH} = -29 + 2\text{pH}$$

On constate que la solubilité augmente alors avec le pH. Ce phénomène, appelé **redissolution d'un précipité**, est dû à la réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HO}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

La redissolution est terminée lorsque le précipité disparaît, c'est-à-dire lorsque la concentration en complexe atteint la concentration totale en zinc apportée, soit lorsque $\log s = -2 = -29 + 2\text{pH}_{\text{max}}$. On trouve dans ce cas $\text{pH}_{\text{max}} = 13,5$.

Au-delà, pour $13,5 < \text{pH} < 14,0$, la solution est limpide, donc $s = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\log s = -2$, et quasiment tout le zinc (II) est sous forme de complexe zincate.

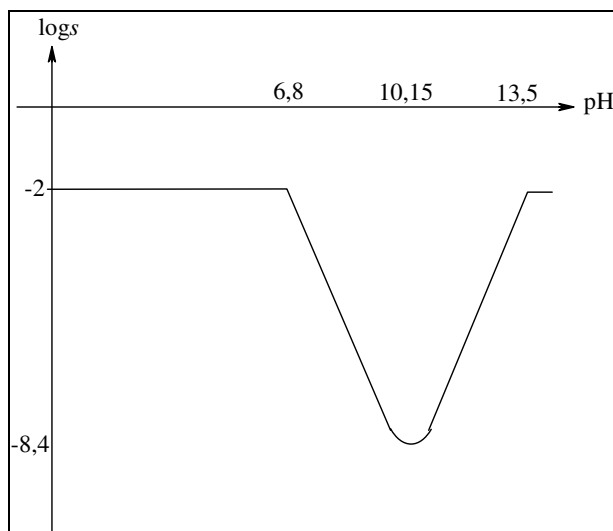
Il reste à examiner la zone étroite entre 9,9 et 10,4. Dans ce cas, l'expression $s = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \frac{\beta K_s K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ ne se simplifie pas.

La dérivée $\frac{ds}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{2\beta K_s K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}$ s'annule pour $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e^4 \beta$, qui est la frontière de prédominance entre l'ion libre et le complexe, soit pour $\text{pH} = 10,15$.

La solubilité est donc minimale pour $\text{pH} = 10,15$ et on trouve :

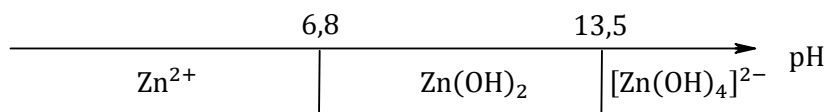
$$s_{\text{min}} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ou } \log s_{\text{min}} = -8,4$$

On dispose maintenant de tous les renseignements pour tracer la courbe demandée $\log s = f(\text{pH})$:

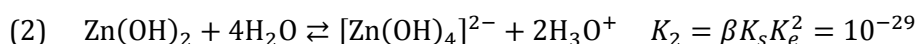
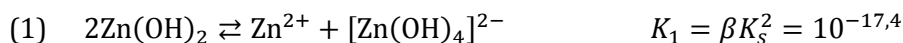


2) Le précipité Zn(OH)_2 est un hydroxyde **amphotère**.

En effet, son acide conjugué est l'ion Zn^{2+} et sa base conjuguée l'ion zincate $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, ce que l'on visualise sur le diagramme d'existence, que l'on extrait du graphe précédent (correspondant à une concentration de tracé de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) :



Si on dissout Zn(OH)_2 dans de l'eau pure, il y a donc quatre réactions susceptibles d'être réactions prépondérantes (comme pour les ampholytes « classiques » étudiés au chapitre 2) : l'autoprotolyse de l'ampholyte, ses réactions (sur l'eau) en tant qu'acide ou de base, et l'autoprotolyse de l'eau.



Les constantes d'équilibre ont des expressions très différentes, il faut donc se méfier de leur comparaison directe. Cependant, il y a une telle différence d'ordre de grandeur, qu'on peut avoir l'intuition que (2) ne sera pas RP...

On essaie plutôt de raisonner sur les diagrammes de prédominance et d'existence.

Le diagramme d'existence laisse entrevoir que le précipité semble être stable dans une zone basique (pH entre 6,8 et 13,5...). S'il se comporte comme un ampholyte habituel, le pH sera centré dans cette zone, donc on s'attend à un milieu basique à l'équilibre.

On va donc supposer que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sera négligeable, autrement dit que (2) et (4) ne sont pas RP.

Reste une hésitation entre (1) et (3). Si (1) est RP, on aura autant d'ion Zn^{2+} que de complexe zincate à l'équilibre, on sera donc à $\text{pH}=10,15...$ ce qui signifie un milieu fortement basique... ce qui entraînerait donc plutôt que (3) est RP ! Cela semble contradictoire.

Si on suppose que (3) est RP, alors on trouve les deux espèces majoritaires à l'équilibre (s est la solubilité) : $[\text{Zn}^{2+}] = s$ et $[\text{HO}^-] = 2s$, donc $K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$.

On trouve alors :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il faut alors vérifier l'hypothèse que (3) est RP en calculant les concentrations des autres espèces, créées par les réactions (1), (2) ou (4) :

$$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = \beta \times [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^4 = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll s$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll s$$

Ces deux concentrations sont bien négligeables, **l'hypothèse est valide** : (3) est la RP.

Conclusion : la solubilité de Zn(OH)_2 dans l'eau pure est de $s = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
La solution saturée a un pH de 8,6.