

# INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

*L'usage des calculatrices est autorisé*

1) Donner la définition du produit de solubilité  $K_S$  d'un solide ionique :

Le produit de solubilité  $K_S$  d'un solide ionique est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide ionique en ses ions constitutifs, le nombre stœchiométrique du solide étant de  $-1$ .

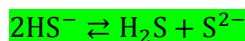
*Application* : donner l'expression du produit de solubilité de  $PbI_2$  en fonction des concentrations des ions, ainsi que la condition pour que cette relation soit applicable.

$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2I_{(aq)}^-$  donc  $K_S = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2$ , applicable uniquement en solution saturée, c'est-à-dire si le précipité est présent, et à l'équilibre (quand  $t \rightarrow +\infty$ ).

2) Soit une solution aqueuse de l'ampholyte  $HS^-$  de concentration  $C_0 = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

*Donnée* :  $H_2S$  est un diacide de  $pK_{a1} = 7,0$  et  $pK_{a2} = 13,0$ .

a) Dans l'approximation usuelle des ampholytes, quelle est la réaction prépondérante se produisant lors de la mise en solution de  $HS^-$  dans l'eau ?



b) En déduire la formule usuelle des ampholytes.

À l'équilibre, on peut écrire :  $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]}\right) = pK_{a2} + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right)$

On en tire :  $2pH = pK_{a1} + pK_{a2} + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[H_2S]}\right)$

De plus, si la réaction précédente est la seule réaction prépondérante, alors son bilan de matière montre qu'on a nécessairement  $[H_2S] = [S^{2-}]$  à l'équilibre ; donc le logarithme s'annule et en on déduit :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

c) L'appliquer à cette solution de  $HS^-$  ; vérifier la validité. Conclure.

On trouve  $pH = 10,0$ . La RP du a) étant peu avancée, on suppose  $[HS^-] = C_0 = 0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et d'après  $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HS^-]}{[H_2S]}\right) = pK_{a2} + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]}\right)$ , on trouve  $[H_2S] = [S^{2-}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , qui est bien négligeable devant  $C_0$  : la RP du a) est bien peu avancée.

Mais **ce qu'il faut vérifier, c'est que la RP du a) est bien seule RP.**

Or à  $pH = 10,0$ , on a  $[HO^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ... qui n'est pas du tout négligeable devant

$[H_2S] = [S^{2-}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ! Il y a donc une réaction qui crée  $HO^-$  dont l'avancement est comparable à celui de la réaction du a).

L'hypothèse de l'unique RP du a) ,n'est donc pas valide. Le résultat  $pH = 10,0$  n'est pas correct.

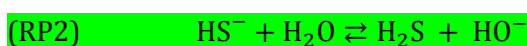
d) Comment doit-on alors procéder pour calculer le pH de cette solution de  $HS^-$  ?

(on demande d'écrire les RP à prendre en compte et d'en déduire le système d'équations à résoudre)



À l'équilibre  $\approx C_0 \quad x + y \quad x$

$$K_1 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{(x+y)x}{C_0^2}$$



À l'équilibre  $\approx C_0 \quad x + y \quad y$

$$K_2 = \frac{K_e}{K_{a1}} = \frac{(x+y)y}{C_0}$$

La suite du calcul n'était pas demandée ; il faudrait continuer ainsi :

En divisant ces deux équations on trouve  $\frac{x}{0,03y} = \frac{K_1}{K_2}$ , donc  $x = 0,3y$  : les deux avancements sont bien du

même ordre de grandeur. On injecte cette relation dans l'une des constantes d'équilibre :  $K_2 = \frac{y(1,3y)}{0,03}$  et on

trouve  $y = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et donc  $x = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\ll 0,03$  : les deux RP sont bien très peu avancées).

**Conclusion :**

Espèce majoritaire :  $[\text{HS}^-] = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$

Espèces minoritaires :  $[\text{H}_2\text{S}] = x + y = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{S}^{2-}] = x = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et

$[\text{HO}^-] = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{pH} = 14 + \log 4,8 \cdot 10^{-5} = 9,7$