

Corrigé exercice 19

LE ZINC (II) EN SOLUTION AQUEUSE

Les données de l'exercice permettent d'analyser les phénomènes observés :

1) En milieu acide, la solution est limpide ; tout le zinc est donc dans la solution, sous forme d'ions Zn^{2+} puisqu'on nous dit que « en milieu suffisamment acide, la concentration en ions zincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est négligeable ».

On a donc :

$$s \approx [Zn^{2+}] = \frac{n}{V} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Lorsqu'on ajoute des ions OH^- , rien ne se passe au début, tant que la concentration en ions HO^- dans la solution est telle que $Q = \frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{c^{\circ 3}} < K_s$

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

Si on suppose que les ions $[Zn(OH)_4]^{2-}$ sont toujours négligeables à ce moment-là, alors l'ion Zn^{2+} est toujours à la concentration apportée $[Zn^{2+}] \approx 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 :

$$K_s = 0,010 \times \left(\frac{[HO^-]}{c^\circ}\right)^2 = 0,010 \times \left(\frac{K_e \cdot c^\circ}{[H_3O^+]}\right)^2 \Rightarrow [H_3O^+]_{fr} = K_e \sqrt{\frac{0,010}{K_s}}$$

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

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+} .

2) **Lorsque le précipité est présent**, on peut appliquer : $K_s = \frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{c^{\circ 3}}$.

L'énoncé signale qu'au fur et à mesure qu'on ajoute de la soude, la quantité de précipité augmente. Ceci s'interprète par la réaction de précipitation : $Zn^{2+} + 2HO^- = Zn(OH)_2$. Cette précipitation consomme les ions Zn^{2+} , leur concentration baisse donc progressivement, et on peut exprimer la concentration restant à l'équilibre en fonction du pH :

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_s c^{\circ 3}}{[HO^-]^2} = \frac{K_s}{K_e^2 c^\circ} [H_3O^+]^2$$

Ainsi :

Tant que les ions $[Zn(OH)_4]^{2-}$ sont négligeables, la concentration résiduelle de zinc en solution vérifie : $s \approx [Zn^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2 c^\circ} [H_3O^+]^2$, soit : $\log s = 2pK_e - pK_s - 2pH = 11,6 - 2pH$.
La solubilité baisse quand le pH augmente.

Remarque : Le rapport des concentrations de Zn^{2+} et de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est lié au pH par la réaction de constante K_f . En effet : $K_f = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]} \cdot \left(\frac{c^\circ}{[HO^-]}\right)^4 = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]} \cdot \frac{1}{K_e^4} \cdot \left(\frac{[H^+]}{c^\circ}\right)^4$.

On en tire : $\log K_f = \log \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]} + 4pK_e - 4pH$. Donc $pH = pK_e - \frac{1}{4}\log K_f + \frac{1}{4}\log \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]}$.

Ainsi, la relation $\log s = 11,6 - 2pH$ est valable si la concentration de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ est négligeable devant celle de Zn^{2+} , donc si $\frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}]} < 0,1$, soit pour : **pH < 9,9**.

3) Lorsqu'on continue d'apporter des ions HO^- en excès, le milieu devient fortement basique et les ions zincate $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ peuvent alors se former.

Un phénomène de **redissolution du précipité**, intervient alors. Il est dû à la réaction : $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Dans un tel milieu, la concentration en ions Zn^{2+} est négligeable, le zinc qui se trouve alors en solution est quasi exclusivement sous forme d'ion zincate et on peut maintenant écrire :

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

On peut appliquer la loi de Guldberg et Waage sur la réaction de formation de l'ion zincate donnée dans l'énoncé, ainsi que sur la réaction de constante K_s puisque le précipité est toujours présent. On a ainsi :

$$s \approx [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = \frac{K_f [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^4}{c^{\circ 4}} = \frac{K_f K_s [\text{HO}^-]^2}{c^{\circ}} = \frac{K_f K_s K_e^2 c^{\circ 3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

Ainsi :

En milieu suffisamment basique, le précipité se redissout sous forme d'ions zincate. La solubilité augmente donc avec le pH selon : $s \approx [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = \frac{K_f [\text{Zn}^{2+}] [\text{HO}^-]^4}{c^{\circ 4}} = \frac{K_f K_s [\text{HO}^-]^2}{c^{\circ}} = \frac{K_f K_s K_e^2 c^{\circ 3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$,
soit : $\log s = \log K_f - 2pK_e - pK_s + 2pH = -29 + 2pH$

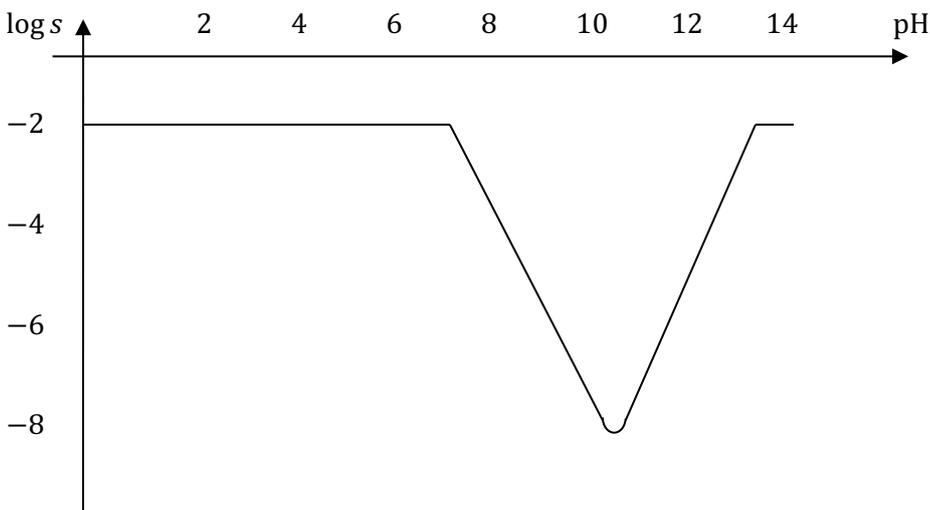
Remarque : Comme on l'a établi précédemment, on a : $pH = pK_e - \frac{1}{4} \log K_f + \frac{1}{4} \log \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}]}$.

Ici, la relation $\log s = -29 + 2pH$ est valable si la concentration de Zn^{2+} est négligeable devant celle de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, donc si $\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}]} > 10$, soit pour : **pH > 10,4**.

4) La redissolution est terminée lorsque le précipité disparaît, c'est-à-dire lorsque la concentration en complexe atteint la concentration totale en zinc apportée au début, soit $\frac{n}{v} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a alors $s \approx [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au moment où le précipité disparaît, on a alors : $\log s = -2 = -29 + 2pH_{max}$. On trouve dans ce cas $pH_{max} = 13,5$.

Au-delà, pour $13,5 < pH < 14,0$, 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.

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



Remarque : Dans l'intervalle $9,9 < pH < 10,4$, $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ sont du même ordre de grandeur. L'expression de $\log s$ est donc plus complexe, mais on peut se contenter d'un «arrondi» pour relier les deux portions affines.

N.B. 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 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) :

