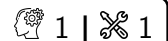


Dissolution et précipitation

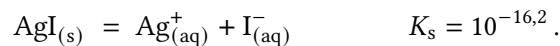
Critère de précipitation

Exercice 1 : Diagramme de distribution en présence de précipitation



▸ Critère de précipitation.

La réaction de dissolution du précipité qui peut potentiellement se former s'écrit



Le précipité ne se forme que si les concentrations apportés sont suffisantes,

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] > K_s \quad \text{soit} \quad [\text{I}^-] > \frac{K_s}{C}$$

car au début de la précipitation l'équilibre est atteint mais la quantité d'ions Ag^+ consommés est négligeable.

- **En l'absence de précipité** : Le précipité ne se forme pas et x reste constamment égal à 1 tant que

$$[\text{I}^-] < \frac{K_s}{C} \quad \text{soit} \quad \log[\text{I}^-] < \log K_s - \log C \quad \text{donc} \quad \text{pI} > \text{p}K_s + \log C = 14,2.$$

- **En présence de précipité** : Supposons maintenant l'existence du précipité. La loi d'action des masses s'écrit

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = K_s \quad \text{soit} \quad xC \times [\text{I}^-] = K_s \quad \text{et} \quad x = \frac{K_s}{C[\text{I}^-]} = 10^{\text{pI} - 14,2}$$

- **Conclusion** : voir figure 1.

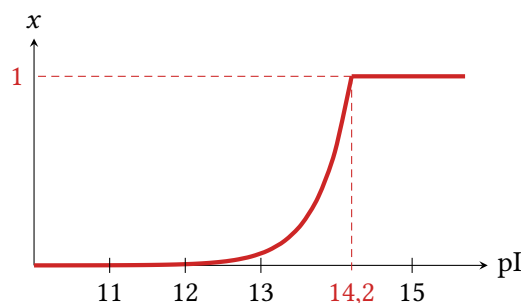


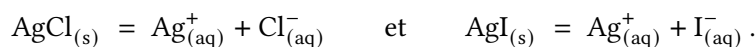
Figure 1 – Diagramme de distribution en présence de précipitation.

Exercice 2 : Précipitations compétitives



▸ Critère de précipitation.

Les réactions de dissolution s'écrivent



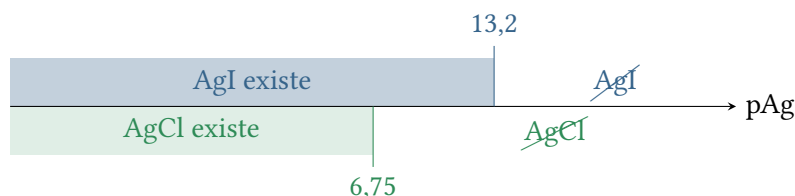
1 Construisons le diagramme d'existence de AgX (X désignant donc Cl ou I) en fonction de pAg. Il y a formation du précipité « si la réaction de dissolution évolue en sens inverse », c'est-à-dire si

$$[\text{Ag}^+][\text{X}^-] > K_s \quad \text{soit} \quad [\text{Ag}^+] > \frac{K_s}{C_0} \quad \text{donc} \quad \log[\text{Ag}^+] > \log K_s - \log C_0$$

ce qui donne

$$\text{pAg} < \text{p}K_s + \log C_0$$

On en déduit les deux diagrammes ci-dessous :



Lorsque l'on verse la solution de nitrate d'argent, la concentration $[\text{Ag}^+]$ augmente progressivement donc pAg diminue : c'est l'**iodure d'argent** qui apparaît le premier dans le bécher.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de AgCl commence ($[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}$) la concentration restante en ions I^- est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à $0,01C_0$. À la limite de précipitation de AgCl, le précipité est présent donc la LAM s'applique mais la quantité formée est négligeable donc $[\text{Cl}^-] \simeq C_0$. Ainsi,

$$[\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}C_0 = K_{s1} \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} = \frac{K_{s1}}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme le solide AgI est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$[\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}[\text{I}^-]_{\text{restant}} = K_{s2} \quad \text{d'où} \quad [\text{I}^-]_{\text{restant}} = \frac{K_{s2}}{[\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $[\text{I}^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$ alors **les deux précipitations sont successives.**

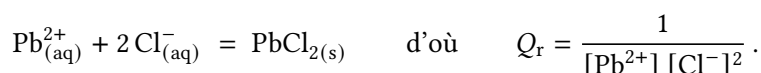
Exercice 3 : Précipité or not précipité ?



▸ Critère de précipitation ;
▸ Détermination d'un état final.

Deux possibilités pour l'équation de réaction et le bilan de matière : ou bien on garde l'équation de dissolution et on raisonne avec un avancement *négatif*, ce qui est inhabituel donc périlleux, ou bien on raisonne sur l'équation de précipitation avec un avancement *positif* ... mais alors on ne se trompe pas sur la constante d'équilibre. Ici, je décide de raisonner sur la précipitation.

L'équation de la réaction *de précipitation* s'écrit



La réaction de précipitation est l'inverse de celle de dissolution. Elle a donc pour constante d'équilibre $1/K_s \approx 10^5$: on peut la supposer quasi-totale. Comme les volumes prélevés de chaque solution sont identiques, alors les concentrations « initiales » après dilution se calculent facilement,

$$c_1 = [\text{Pb}^{2+}]_i = \frac{C_1 V_0}{V_0 + V_0} = \frac{C_1}{2} \quad \text{et} \quad c_2 = [\text{Cl}^-]_i = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_0} = \frac{C_2}{2}.$$

1 $c_1 = [\text{Pb}^{2+}]_i = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = [\text{Cl}^-]_i = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{t,i} = \frac{1}{c_1 \times c_2^2} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-2} \times (2 \cdot 10^{-1})^2} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-4}} < \frac{1}{K_s}.$$

La transformation évolue donc spontanément dans le sens de formation du précipité : **le précipité est présent dans l'état final**, qui est donc un état d'équilibre.

Bilan de matière :

	Pb^{2+}	+	2Cl^-	=	PbCl_2
état initial	c_1		c_2		absent
état final	$c_1 - x_F$ $= \varepsilon \ll c_1$		$c_2 - 2x_F$ $\approx c_2 - 2c_1$		présent

Ainsi,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on déduit ensuite de la loi d'action des masses la quantité finale de réactif limitant,

$$\frac{1}{\varepsilon(c_2 - 2c_1)} = \frac{1}{K_s} \quad \text{soit} \quad [\text{Pb}^{2+}]_F = \varepsilon = \frac{K_s}{c_2 - 2c_1} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie qu'on a bien $\varepsilon \ll c_1$, ce qui valide l'hypothèse de transformation quasi-totale. Enfin, on en déduit la masse de solide formé,

$$m = \xi_F \times M \quad \text{soit} \quad m = x_F V M = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}.$$

2 $c_1 = [\text{Pb}^{2+}]_i = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = [\text{Cl}^-]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{t,i} = \frac{1}{c_1 \times c_2^2} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-2} \times (1 \cdot 10^{-1})^2} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} < \frac{1}{K_s}.$$

La transformation évolue donc spontanément dans le sens de formation du précipité : **le précipité est présent dans l'état final**, qui est donc un état d'équilibre.

Bilan de matière :

	Pb^{2+}	+	2Cl^-	=	PbCl_2
état initial	c_1		$c_2 = 2c_1$		absent
état final	$c_1 - x_F$ $= \varepsilon \ll c_1$		$2c_1 - 2x_F$ $= 2\varepsilon \ll c_2$		présent

D'après la LAM,

$$\varepsilon \times (2\varepsilon)^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ce qui n'est pas négligeable devant c_1 , l'hypothèse de transformation quasi-totale n'est donc pas valable ... ceci dit, les proportions initiales stœchiométriques font qu'on n'y perd pas grand chose, puisque la LAM s'écrit finalement

$$(c_1 - x_{\text{éq}}) \times 4(c_1 - x_{\text{éq}})^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad c_1 - x_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on peut ainsi conclure

$$[\text{Pb}^{2+}]_F = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-]_F = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

et on en déduit la masse de solide

$$m = x_F V M = 0,19 \text{ g}$$

Remarquons qu'en dépit d'une grande constante d'équilibre ($1/K_s \simeq 10^5$) la transformation est loin d'être totale : à peine 70 % des quantités de matière initiales ont été transformées.

3 $c_1 = [\text{Pb}^{2+}]_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c_2 = [\text{Cl}^-]_i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{r,i} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3} \times (1 \cdot 10^{-3})^2} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-9}} > \frac{1}{K_s}.$$

S'il y avait transformation spontanée, elle se ferait dans le sens de la disparition du précipité ... mais comme il n'y a pas de précipité en solution, on en déduit qu'il n'y a pas de transformation. **Il n'y a pas de précipité dans l'état final**, et les concentrations finales des ions sont égales aux concentrations initiales,

$$[\text{Pb}^{2+}]_F = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-]_F = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Solubilité

Exercice 4 : Calculs de solubilité



- Solubilité;
- Effet d'ion commun.

Un calcul de solubilité suppose la solution saturée. Cela revient à supposer la quantité de solide apportée dans la solution « infinie », ou du moins suffisante pour qu'il ne s'épuise jamais.

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	n		0		0
état d'équilibre	$n - \xi = n - sV$		$\xi = sV$		$\xi = sV$

On peut aussi adopter une écriture « condensée » du tableau d'avancement, directement en termes de concentrations et en supposant la présence du précipité.

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		s

Attention néanmoins, mélanger quantités de matière et concentrations dans un même tableau d'avancement n'a aucun sens, et il est donc impossible de faire apparaître une quelconque quantité de solide dans le tableau comme il est fait ci-dessus.

1 Chlorure d'argent dans l'eau pure :

▸ Bilan de matière :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		s

► Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times s = s^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} = 10^{-pK_s/2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 Chlorure de plomb dans l'eau pure :

► Bilan de matière :

	PbCl_2	=	Pb^{2+}	+	2Cl^-
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		2s

► Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times (2s)^2 = 4s^3 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \frac{10^{-pK_s/3}}{\sqrt[3]{4}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 Chlorure d'argent dans une solution de NaCl : il faut maintenant prendre en compte le fait que la concentration « initiale » (état fictif après mélange et avant réaction) est non nulle.

► Bilan de matière :

	AgCl	=	Ag^+	+	Cl^-
état initial	excès		0		C_0
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + s'$

► Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s'(C_0 + s') = K_s$$

L'équation se résout exactement (polynôme de degré 2), mais on peut aussi noter comme que $s \ll C_0$ et comme $s' < s$ (effet d'ion commun) alors $C_0 + s' \simeq C_0$, ce qui permet de simplifier le résultat en

$$s' \simeq \frac{K_s}{C_0} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 Chlorure de plomb dans une solution de NaCl :

► Bilan de matière :

	PbCl_2	=	Pb^{2+}	+	2Cl^-
état initial	excès		0		C_0
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + 2s'$

► Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s'(C_0 + 2s')^2 = K_s.$$

Cette équation n'est pas possible à résoudre analytiquement, et puisque $s > C_0$ il n'y a pas non plus d'approximation possible. Une résolution numérique, par exemple par dichotomie, donne

$$s' = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie bien que $s' < s$: on retrouve l'effet d'ion commun.

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilitéoral Mines-Ponts MP |  2 |  2 | 

▸ Solubilité;
▸ pH de précipitation.

1 La solubilité molaire s s'obtient à partir de la solubilité massique S par

$$s = \frac{S}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Une première version du tableau d'avancement peut s'écrire :

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	n		0		0
état d'équilibre	$n - \xi = n - sV > 0$		$\xi = sV$		$2\xi = 2sV$

... mais on peut aussi construire le tableau d'avancement en concentrations et en supposant la présence du précipité :

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	présent		0		0
état d'équilibre	présent		s		$2s$

Attention néanmoins, il mélanger quantités de matière et concentrations dans un même tableau d'avancement n'a aucun sens, et il est donc impossible de faire apparaître une quelconque quantité de solide dans le tableau comme il est fait ici.

On déduit de la LAM

$$K_s = s \times (2s)^2 \quad \text{d'où} \quad K_s = 4s^3 = 1,9 \cdot 10^{-14}$$

D'après le bilan de matière, tant qu'il existe du solide,

$$[\text{HO}^-] = 2s \quad \text{donc} \quad \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2s \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2s}.$$

Finalement,

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log(2s) = 9,5.$$

2 La soude contient des ions HO^- , qui sont aussi présents dans le précipité : par effet d'ion commun, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va donc diminuer. En présence de soude à concentration c , le tableau d'avancement devient

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	=	Fe^{2+}	+	2HO^-
état initial	excès		0		c
état d'équilibre	excès		s'		$c + 2s'$

D'après la LAM et comme $s' < s \ll c$,

$$K_s = s' \times (c + 2s')^2 \simeq s' c^2$$

d'où on déduit

$$s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie que le résultat est bien cohérent avec l'hypothèse $s' \ll c$.

Exercice 6 : Solubilité du phosphate de calcium



- ▷ Solubilité;
- ▷ Influence du pH

1 Le tableau d'avancement de la transformation s'écrit

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	=	3Ca^{2+}	+	2PO_4^{3-}
initial	n		0		0
final	$n - \xi = n - sV > 0$		$3\xi = 3sV$		$2\xi = 2sV$

On peut aussi l'écrire directement en termes de solubilité $s = \xi/V$ en supposant le solide présent :

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	=	3Ca^{2+}	+	2PO_4^{3-}
initial	présent		0		0
final	présent		$3s$		$2s$

Attention néanmoins, mélanger quantités de matière et concentrations dans un même tableau d'avancement n'a aucun sens, et il est donc impossible de faire apparaître une quelconque quantité de solide dans le tableau comme il est fait ci-dessus.

D'après la loi d'action des masses, l'équilibre étant atteint,

$$[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = K_s \quad \text{soit} \quad (3s)^3 \times (2s)^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \left(\frac{K_s}{108} \right)^{1/5} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 • **Première méthode** : Les ions phosphate libérés par la dissolution peuvent ensuite se transformer en toutes les formes acido-basiques, mais ils proviennent tous initialement du précipité. Par conservation de la matière, en tenant compte des nombres stœchiométriques, on a désormais

$$s' = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{3} = \frac{1}{2} ([\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}])$$

Un diagramme de prédominance montre qu'à pH = 4 l'espèce H_2PO_4^- est majoritaire, donc

$$s' \simeq \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{2}.$$

Pour pouvoir exprimer s' en fonction des produits de solubilité et constantes d'acidité, il faut désormais relier $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ à $[\text{PO}_4^{3-}]$:

$$\begin{cases} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_{a2} = 10^{-7,2} \\ \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_{a3} = 10^{-12,7} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_{a2}K_{a3} \quad \text{donc} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{2s' \times K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

D'après la LAM appliquée à la réaction de dissolution,

$$(3s')^3 \times \left(\frac{2s' \times K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)^2 = K_s$$

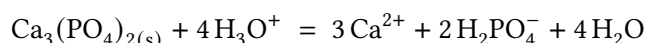
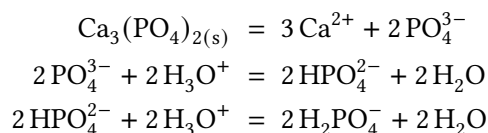
d'où on déduit finalement

$$s' = \left(\frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{108 (K_{a2}K_{a3})^2} \right)^{1/5} = 0,225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

En repartant des constantes d'acidité, on peut calculer toutes les concentrations des espèces dérivées du phosphate et vérifier qu'elles sont bien négligeables :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2s' = 4,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} [\text{H}_3\text{PO}_4] = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HPO}_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{PO}_4^{3-}] = 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

• **Seconde méthode** : on peut aussi raisonner sur une équation de dissolution apparente en milieu acide, conduisant directement à la formation de H_2PO_4^- . Par combinaison linéaire,



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit

$$K'_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} \times \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^2}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} \times \frac{[\text{PO}_4^{3-}]^2}{[\text{PO}_4^{3-}]^2} = \frac{K_s}{K_{a2}^2 K_{a3}^2} = 6,3 \cdot 10^{14}$$

La loi d'action des masses appliquée à cette réaction de dissolution effective s'écrit

$$\frac{(3s')^3 \times (2s')^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} = K'_s$$

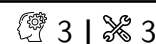
ce qui ramène exactement au même résultat que précédemment :

$$s' = \left(\frac{K_s}{108 (K_{a2} K_{a3})^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4 \right)^{1/5} = 0,225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

3 On constate que la solubilité augmente très fortement lorsque le pH diminue, ce qui est cohérent avec le fait que PO_4^{3-} est une base assez forte : une diminution du pH entraîne une protonation plus marquée de la base, et donc une dissolution plus importante du précipité pour respecter la LAM.

Redissolution

Exercice 7 : Précipitation et redissolution



- Critère de précipitation ;
- Solubilité ;
- Redissolution.

1 $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s) = 2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{SO}_3^{2-}_{(aq)}$, d'où $[\text{Ag}^+]^2_{\text{éq}} [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = K_s$ à l'équilibre.

2 $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s) + 3 \text{SO}_3^{2-}_{(aq)} = 2 \text{Ag}(\text{SO}_3)_{2(aq)}^{3-}$ d'où $\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2_{\text{éq}}}{[\text{SO}_3^{2-}]^3_{\text{éq}}} = K'$ à l'équilibre.

3 Supposons le précipité de sulfite d'argent présent. Il peut se dissoudre en libérant ou bien des ions Ag^+ , ou bien des ions $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, sachant que lorsque 1 mol de précipité se dissout elle libère 2 mol d'ions contenant de l'argent. La quantité de matière totale de précipité dissoute est donc égale à la moitié de la quantité de matière totale d'ions contenant de l'argent en solution, d'où la définition donnée sur les concentrations en se ramenant à 1 L de solution.

La solubilité maximale est égale à $c/2$: en effet, compte tenu des deux ions Ag^+ nécessaires à la formation du précipité, la quantité de matière maximale de précipité pouvant se former dans la solution est $cV/2$, d'où une solubilité $c/2$ lorsqu'elle est entièrement dissoute.

4 Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement (diminution de $p\text{SO}_3$), le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée) d'où une solubilité constante $c/2$, puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.

5 Pour le domaine $5,5 \lesssim p\text{SO}_3 \lesssim 11,5$, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque seulement sous forme Ag^+ et presque pas sous forme $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, et on a alors $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$. Comme le précipité est présent, le système est dans état d'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'applique et donc

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = K_s$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s + \log [\text{SO}_3^{2-}] = \log K_s \quad \text{soit} \quad \log s = \frac{1}{2} p\text{SO}_3 - \frac{1}{2} pK_s - \log 2$$

La courbe de solubilité doit donc avoir l'allure d'une droite de pente $+1/2$, ce que l'on retrouve bien sur la figure.

Lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande ($2 \lesssim p\text{SO}_3 \lesssim 3,5$), le précipité est en grande partie repassé en solution sous forme de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. En supposant cette fois $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \gg [\text{Ag}^+]$, on a $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$. Comme le précipité est toujours présent, le système est dans un état d'équilibre chimique, et d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} = K'$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s - 3 \log [\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \quad \text{soit} \quad \log s = -\frac{3}{2} p\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \log K' - \log 2$$

La courbe de solubilité est donc une droite de pente $-3/2$, ce qui se retrouve sur la figure.

6 Comme la quantité de matière n_0 apportée en ions sulfite est connue, le calcul de concentration initiale est simple,

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme seules quelques gouttes de solution A sont ajoutées, on néglige bien sûr la dilution de la solution B.

Ainsi, le quotient réactionnel de la réaction de dissolution à l'instant initial vaut

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-13,8}.$$

Il y a donc évolution spontanée en sens inverse de la réaction, donc **formation de précipité**.

Pour déterminer complètement l'état final, procédons à un bilan de matière.

	2Ag^+	+	SO_3^{2-}	=	Ag_2SO_3
état initial	$n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$		0
état d'équilibre	$n_i(\text{Ag}^+) - 2 \xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		ξ_f

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1/K_s = 10^{13,8}$: on peut donc la considérer comme quasi-totale, avec $\xi_f \simeq \xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

$$n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3) \simeq n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

Enfin, la quantité de matière du réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+]_f^2 [\text{SO}_3^{2-}]_f = K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{K_s}{C_B^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On constate $[\text{SO}_3^{2-}]_f \ll [\text{SO}_3^{2-}]_i$, ce qui légitime l'hypothèse de transformation totale.

7 Comme le précipité est présent en solution, alors les deux équilibres sont atteints simultanément. D'après les deux lois d'action des masses, on a donc

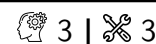
$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 \simeq \frac{K' K_s^3}{C_B^6}$$

ce qui donne

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

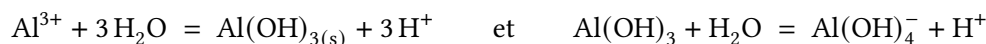
On constate que $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \ll [\text{Ag}^+]_f$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

Exercice 8 : Hydroxyde amphotère



- Critère de précipitation ;
- Influence du pH sur la solubilité ;
- Redissolution.

1 En s'inspirant de la méthode utilisée en oxydoréduction, on peut écrire des demi-équations acido-basiques formelles, qui permettent efficacement d'identifier l'acide et la base :



On exprime alors les constantes d'acidité en raisonnant sur la LAM,

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Al}^{3+}]} \times \frac{[\text{HO}^-]^3}{[\text{HO}^-]^3} = \frac{K_e^3}{K_s} = 10^{-10}$$

et d'autre part

$$\begin{aligned} K_{a2} &= [\text{Al}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+] \times \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^4}{[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^4} \\ &= \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^4} \times [\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 \times [\text{H}^+] [\text{HO}^-] \\ &= K_f K_s K_e \\ K_{a2} &= 10^{-12}. \end{aligned}$$

2 • **Dissolution en Al^{3+}** : dans une solution où $[\text{Al}^{3+}] = c$, le précipité se forme dès lors que

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 > K_s \quad \text{soit} \quad c \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} > K_s \quad \text{donc} \quad \log c + 3 \log K_e - 3 \log [\text{H}^+] > K_s$$

d'où on conclut à l'existence du précipité pour

$$\text{pH} > \frac{1}{3} (3 \text{p}K_e - \text{p}K_s - \log c) = 4,0.$$

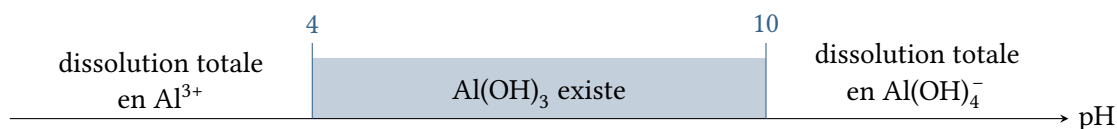
- **Dissolution en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$** : dans une solution où $[\text{Al}^{3+}] = c$, le précipité se forme dès lors que

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-][\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a2} \quad \text{soit} \quad \log c + \log[\text{H}_3\text{O}^+] > \log K_{a2}$$

d'où on conclut à l'existence du précipité pour

$$\boxed{\text{pH} < \text{p}K_{a2} + \log c = 10,0.}$$

- **Conclusion :**



- 3** Raisonnons sur la réaction de formation du complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à partir de Al^{3+} . D'après la loi d'actions des masses,

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^4} = K_f \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{K_e^4} = K_f$$

donc

$$\log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} + 4 \log[\text{H}_3\text{O}^+] - 4 \log K_e = \log K_f.$$

On en déduit

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{4} \left(-\log K_f + \log \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} \right).$$

Ainsi,

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} < \frac{1}{10} \quad \iff \quad \boxed{\text{pH} < \text{p}K_e + \frac{1}{4}(-\log K_f - 1) = 5,75}$$

et

$$\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}]} > 10 \quad \iff \quad \boxed{\text{pH} > \text{p}K_e + \frac{1}{4}(-\log K_f + 1) = 6,25.}$$

Les deux pH limites d'existence du précipité sont bien dans les domaines où un des deux ions est majoritaire, ce qui justifie d'avoir considéré que le précipité ne se dissolvait qu'en cet ion.

- 4** Par définition, les ions aluminium dissous sont sous forme de Al^{3+} ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, donc

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-].$$

Lorsque le précipité n'existe pas, on a $s = c$. Lorsqu'il est présent,

$$\begin{aligned} s &= [\text{Al}^{3+}] (1 + K_f[\text{HO}^-]^4) \\ &= \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3} (1 + K_f[\text{HO}^-]^4) \\ &= \frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \left(1 + \frac{K_f K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4} \right) \\ &= \boxed{\frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{K_s K_f K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} \end{aligned}$$

- 5** Pour $\text{pH} < 5,75$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est négligeable donc

$$s \simeq \frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \quad \text{d'où} \quad \log s \simeq 3\text{p}K_e - \text{p}K_s - 3\text{pH} = 10 - 3\text{pH}.$$

Pour $\text{pH} > 6,25$, Al^{3+} est négligeable donc

$$s \simeq \frac{K_s K_f K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{d'où} \quad \log s \simeq -\text{p}K_s + \log K_f - \text{p}K_e + \text{pH} = \text{pH} - 12.$$

On en déduit le tracé de la figure 2.

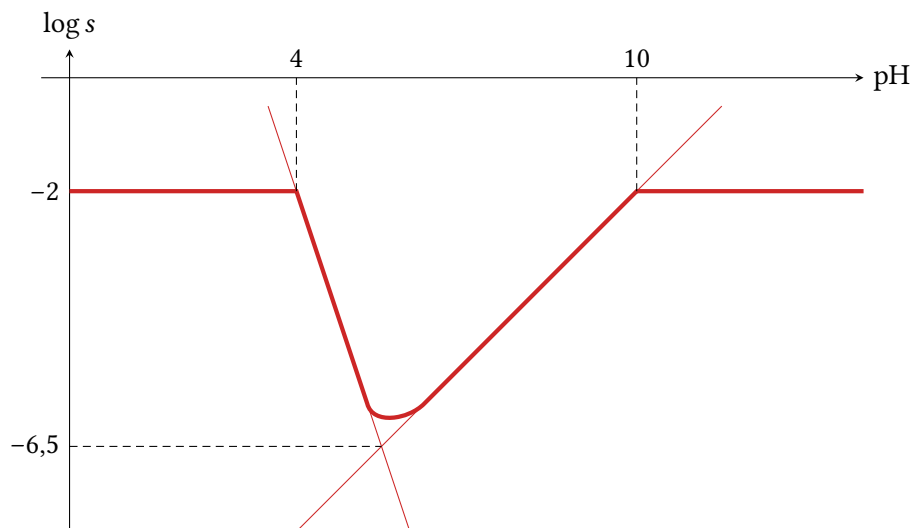


Figure 2 – Solubilité de l'aluminium en fonction du pH.

Remarquons que la solubilité est en principe définie à tout pH ... tant que le précipité existe. Ainsi, le diagramme d'existence du précipité peut être reconstruit à partir des calculs de solubilité : le précipité n'existe que lorsque la solubilité (théorique) est inférieure à la concentration totale en aluminium de la solution lorsque le précipité est totalement dissous, c'est-à-dire ici tant que $s < c$, donc pour le domaine de pH compris entre 4 et 10.

6 Calculons la dérivée,

$$\frac{ds}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{3K_s}{K_e^3} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \frac{K_s K_f K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

qui s'annule pour

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left(\frac{K_f K_e^4}{3} \right)^{1/4} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 5,6.$$

La solubilité minimale vaut

$$s_{\min} = 5,55 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$