

Chapitre TRF 06

Equilibres de précipitation

Sommaire

- I. Dissolution d'un solide ionique**
 - I.1. Produit de solubilité K_s
 - I.2. Solubilité
 - I.3. Facteurs d'influence
 - II. Formation d'un solide ionique**
 - II.1. Réaction de précipitation
 - II.2. Condition de précipitation
 - II.3. Domaine d'existence
 - III. Complément : précipitation compétitive**
-

I. Dissolution d'un solide ionique

I.1. Produit de solubilité K_s

Imaginons l'expérience suivante : on dispose de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ et d'eau distillée. On ajoute progressivement le chlorure d'argent dans un volume fixé d'eau distillée.

- Dans un premier temps, la totalité du chlorure d'argent introduit se dissout. La quantité de matière d'ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$ est égale à la quantité de matière de chlorure d'argent qui a été introduite.
- Dans un second temps, lorsqu'on continue à ajouter du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ solide, il ne se dissout pas et reste tel quel.

L'allure de la courbe de quantité de matière dissoute en solution est donc :

On explique cette allure par l'existence d'un équilibre entre solide et ions en solutions, qui s'établit à partir d'une certaine concentration en solution, donc seulement dans le deuxième temps de l'expérience.

La constante d'équilibre associée lorsque l'équation de réaction est écrite dans le sens de la formation des ions est appelée produit de solubilité et est notée K_s . Sa valeur dépend de la température. On définit aussi $\text{p}K_s = -\log(K_s)$.

♥ A retenir

Equilibre de solubilisation d'un solide ionique (exemple $\text{AgCl}_{(s)}$) :



Constante d'équilibre = Produit de solubilité K_s :

$$K_s = \frac{a_{\text{Ag}^+_{(aq)},\text{éq}} \times a_{\text{Cl}^-_{(aq)},\text{éq}}}{a_{\text{AgCl}_{(s)},\text{éq}}} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2 \times 1} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2}$$

Lorsque l'équilibre est établi, la solution est dite saturée.

Application 1 Exprimer à l'aide de concentration les produits de solubilité suivants : $K_s(\text{AgBr}_{(s)})$; $K_s(\text{Ag}_2\text{CO}_{3(s)})$; $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)})$; $K_s(\text{PbI}_{2(s)})$; $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)})$.

Attention !

L'activité du solide étant égale à 1, elle n'est généralement pas explicitée dans l'expression du produit de solubilité. Néanmoins il est INDISPENSABLE que le solide soit présent pour pouvoir écrire cette expression, comme pour toute constante d'équilibre (équilibre chimique = pas de changement macroscopique de composition du système ET toutes les espèces présentes).

I.2. Solubilité

Lorsque l'équilibre de solubilité est atteint, on constate que la concentration en solution est la même quelle que soit la quantité de matière de solide en équilibre. Cette valeur est appelée solubilité.

♥ A retenir

La solubilité s d'un solide ionique est la concentration en solution à l'équilibre avec ce solide, obtenue par dissolution de ce solide.

Cette valeur peut se calculer à l'aide du produit de solubilité et d'un tableau d'avancement.

	$\text{AgCl}_{(s)}$	=	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
Etat initial	n		0		0
Etat quelconque	$n - \xi$		ξ		ξ
Etat d'équilibre	$n - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{(C^\circ)^2} = \frac{s^2}{(C^\circ)^2}$$

soit : $s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,0 \times \sqrt{10^{-9,75}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

🔍 Remarque

Un abus de notation de notation est assez régulièrement effectué en omettant d'écrire C° , ce qui conduit à $K_s = s^2$ et $s = \sqrt{K_s}$. Cette pratique est à proscrire car elle conduit à des relations non homogènes.

Les valeurs de solubilité sont souvent faibles, voire très faibles. Cela provient que l'étude des produits de solubilité n'est jamais effectuée pour des sels très solubles (comme $\text{NaCl}_{(s)}$ par exemple).

Attention !

Vigilance sur la stœchiométrie du solide, qui intervient à deux endroits dans l'expression de la solubilité.

Application 2 Déterminer la solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.

Donnée : $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = 11,95$

I.3. Facteurs d'influence

Considérons la dissolution du chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ dans une solution contenant du chlorure de sodium dissous, soit des ions sodium $\text{Na}^+(\text{aq})$ et des ions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$, en concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume V sera supposé invariant.

	$\text{AgCl}(\text{s})$	=	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
Etat initial	n		0		cV
Etat quelconque	$n - \xi$		ξ		$cV + \xi$
Etat d'équilibre	$n - \xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$		$cV + \xi_{\text{éq}}$

On note s' la solubilité, qui correspond à la concentration $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}$.

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{cV + \xi_{\text{éq}}}{V}}{(C^\circ)^2} = \frac{s' \times (c + s')}{(C^\circ)^2}$$

La résolution numérique fournit :

$$s' = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < s$$

La solubilité est bien plus faible qu'en absence d'ions chlorure dans le milieu.

Remarque

L'équation pouvait se simplifier en $K_s = \frac{s' \times c}{(C^\circ)^2}$ en considérant $s' \ll c$.

A retenir

La solubilité d'un solide ionique est plus faible dans une solution contenant déjà un de ses ions constitutifs, c'est l'effet d'ion commun.

Les espèces qui interviennent dans l'équilibre de solubilisation peuvent également posséder des propriétés acido-basiques. Dans ce cas la solubilité dépend du pH.

Considérons par exemple la solubilité du sulfure de plomb $\text{PbS}(\text{s})$. L'ion sulfure $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ est une dibase, les couples sont $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-(\text{aq})$ ($\text{p}K_{a1} = 7,04$) et $\text{HS}^-(\text{aq})/\text{S}^{2-}(\text{aq})$ ($\text{p}K_{a2} = 11,96$).

D'après la réaction de dissolution du solide, $\text{PbS}(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, la solubilité s du sulfure de plomb est égale à la concentration en ion $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ dans la solution. Ainsi :

$$K_s = \frac{s \times [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2}$$

La concentration en ions sulfure $[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}$ peut s'exprimer en fonction du pH, de la concentration totale $c_S = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}} + [\text{HS}^-]_{\text{éq}} + [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}$, de $K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}} \times C^\circ}$ et $K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HS}^-]_{\text{éq}} \times C^\circ}$:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{c_S}{1 + 10^{\text{p}K_{a2} - \text{pH}} + 10^{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - 2\text{pH}}}$$

Application 3 Démontrer cette relation.

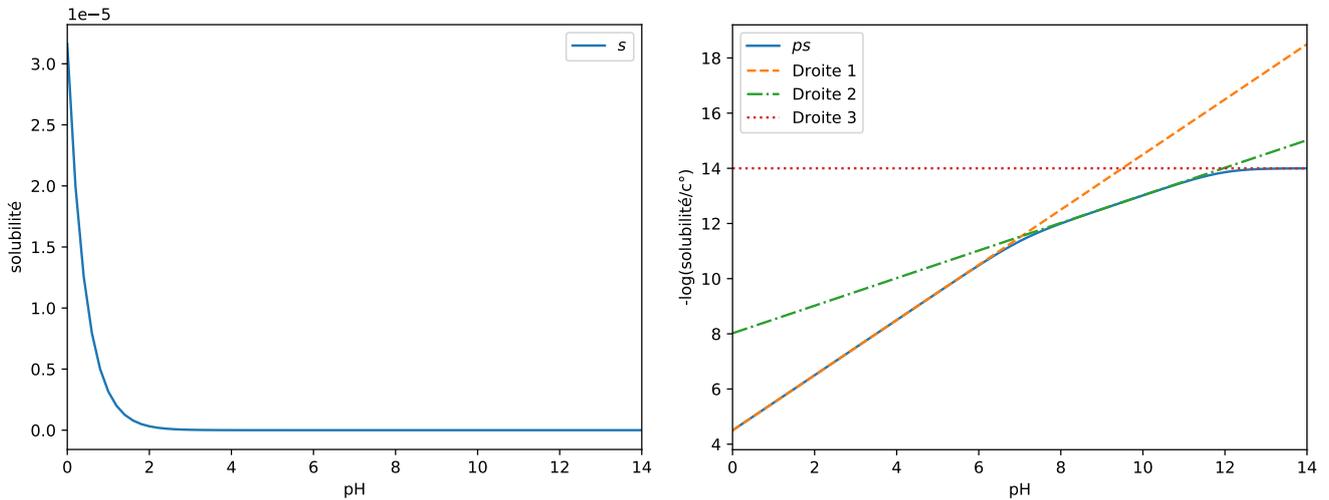
La totalité de la concentration c_S provient de la dissolution du solide ionique PbS, donc $c_S = s$. Ainsi :

$$K_s = \frac{s^2}{(1 + 10^{pK_{a2}-pH} + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH}) (C^\circ)^2}$$

et :

$$s = C^\circ \times \sqrt{K_s} \times \sqrt{1 + 10^{pK_{a2}-pH} + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH}}$$

Le tracé de s et de $ps = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right)$ en fonction du pH est alors le suivant ($pK_s(\text{PbS}) = 28,0$) :



Le diagramme de droite présente trois zones pour laquelle la courbe est proche d'une droite, représentée dans chaque cas en tirets. Leurs intersections permettent de retrouver les pK_a , et leurs équations le pK_s :

$ps = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log(1 + 10^{pK_{a2}-pH} + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH})$	Cas général
$ps = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log(10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2pH}) = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH)$	Droite 1
$ps = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log(10^{pK_{a2}-pH}) = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2}(pK_{a2} - pH)$	Droite 2
$ps = \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log(1) = \frac{1}{2}pK_s$	Droite 3

Application 4 Exprimer la solubilité de l'acétate d'argent en fonction du pH.

Données : $pK_s(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}) = 2,7$; $pK_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) = 4,8$

II. Formation d'un solide ionique

II.1. Réaction de précipitation

Supposons maintenant que l'on dispose de deux solutions :

- une solution S_1 de nitrate d'argent (AgNO_3), sel totalement soluble, de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- une solution S_2 de chlorure de sodium (NaCl), sel totalement soluble, de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On mélange les deux solutions. Que peut-il se produire ?

Listons les espèces présentes en solution : ion argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, ion nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, ion chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, ion sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, eau $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ (on néglige la présence d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ issus de l'autoprotolyse de l'eau).

Les réactions pouvant être envisagées sont de trois types : acido-basiques (TRF 04), oxydo-réduction (TRF 05), précipitation. La culture générale du chimiste peut permettre de savoir quelle réactivité associer à chacune des espèces listées (Na^+ , K^+ , NO_3^- sont très souvent spectateurs), ou de manière plus pratique la lecture des données de l'énoncé ! Imaginons ici qu'il soit écrit : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

On peut alors envisager la réaction suivante : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$
La constante d'équilibre associée vaut $K^\circ = \frac{1}{K_s}$ (inverser les membres de l'équation de réaction implique d'inverser la constante d'équilibre, cf l'expression avec les activités).

Si l'équilibre est établi, il est possible d'effectuer un tableau d'avancement et d'utiliser la condition d'équilibre $K^\circ = Q_{\text{r,éq}}$ pour déterminer la composition à l'équilibre (cf TRF 01).

Attention !

L'équilibre est établi seulement si du solide est présent ! Dans le cas contraire la constante d'équilibre n'est pas définie donc il est impossible d'utiliser sa valeur.

Application 5 On effectue le titrage des ions baryum Ba^{2+} à l'aide d'une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 . La formation d'un précipité est observée. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

II.2. Condition de précipitation

Lors du mélange du volume V_1 de solution S_1 avec le volume V_2 de solution S_2 , le précipité $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ se forme-t-il si $V_1 = V_2$?

Qualitativement, si la concentration en ions introduits est extrêmement faible, il n'y aura pas de formation de solide. Quantitativement, si la concentration en ions ne permet pas d'atteindre le produit de solubilité, l'équilibre ne peut être établi et il n'y a pas de solide.

A retenir

Condition de précipitation : Le précipité de produit de solubilité K_s se forme si

$$\prod_i \left(\frac{[\text{A}_i]}{C^\circ} \right)^{|\nu_i|} > K_s$$

avec A_i les ions intervenant dans l'équation associée au produit de solubilité et ν_i leurs coefficients stœchiométriques algébriques dans cette équation.

Exemple : si $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$.

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \times \frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \times \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} \times \frac{1,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3} + 50 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-7} > K_s = 10^{-9,75}$$

Le précipité $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ se forme.

⚠ Attention !

Ne pas oublier le phénomène de dilution lors du mélange !

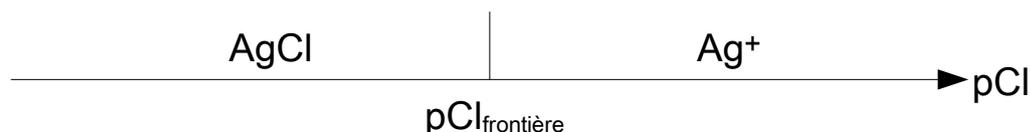
Application 6 A partir de quel pH observe-t-on la formation du solide $\text{Mn}(\text{OH})_2$ si $[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Donnée : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$

II.3. Domaine d'existence

Supposons qu'on dispose d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume du chlorure de sodium solide, totalement soluble. Les ions chlorure peuvent réagir avec les ions argent pour former le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ ($pK_s = 9,75$).

Application 7 Calculer la valeur de $[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$, puis de $p\text{Cl} = -\log\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{C^\circ}\right)$ à partir de laquelle le précipité est observé.

On peut alors tracer un diagramme d'existence avec un axe en $p\text{Cl}$. Si $p\text{Cl} > p\text{Cl}_{\text{frontière}}$, $[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} < [\text{Cl}^-]_{\text{éq,frontière}}$, la concentration n'est pas suffisante pour atteindre le produit de solubilité et le précipité est absent.

**🔍 Remarque**

Il s'agit bien d'un diagramme d'existence ou non du solide AgCl , pas un diagramme de prédominance.

Application 8 Tracer le diagramme d'existence pour $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ étudié dans l'application précédente.

🔍 Remarque

La valeur de la frontière dépend du choix de la concentration pour le cation.

Il est aussi possible par le raisonnement inverse de déterminer une valeur de produit de solubilité d'après une équation de frontière.

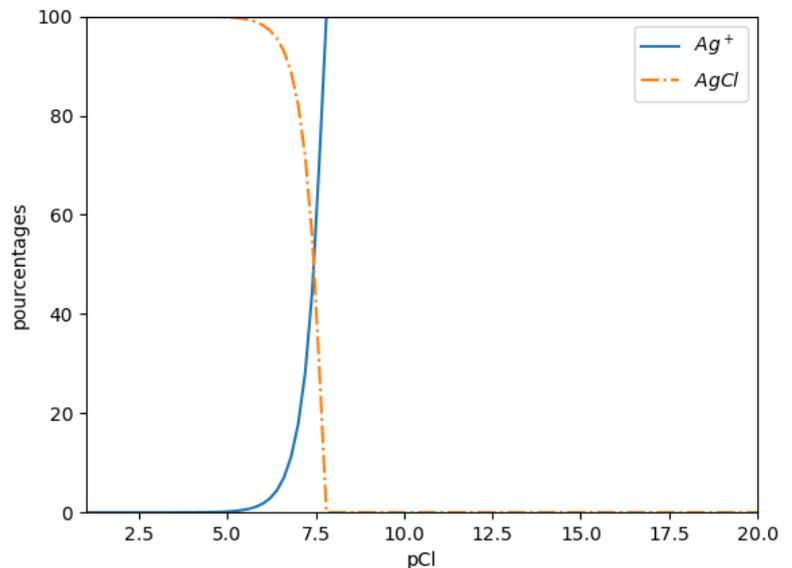
Application 9 Déterminer le produit de solubilité pour $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ à l'aide du diagramme suivant, tracé pour une concentration $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.




Attention !

Deux erreurs classiques : oublier des puissances au cours des calculs, écrire $pK_s = pH_{\text{frontière}}$.

Il est également possible de tracer des diagrammes de distribution, voir l'activité numérique en ligne. Contrairement aux diagrammes acido-basiques on voit apparaître un point anguleux, qui correspond à la limite de formation / disparition du solide.



III. Complément : précipitation compétitive

On dispose d'un volume $V = 20\text{ mL}$ de solution contenant des ions plomb (II) $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ en concentration $C = 1,0 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions mercure (II) $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ en concentration C également. On ajoute sans variation de volume une quantité de matière n d'iodure de potassium $\text{KI}_{(\text{s})}$, totalement soluble. Qu'observe-t-on ?

Données : $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,2$ (jaune) ; $pK_s(\text{HgI}_2) = 28,0$ (orange)

Supposons que les deux solides se forment. Un bilan de matière conduit à :

$$\begin{aligned} n_{\text{Pb}^{2+},\text{éq}} &= CV - n_{\text{PbI}_2,\text{éq}} \\ n_{\text{Hg}^{2+},\text{éq}} &= CV - n_{\text{HgI}_2,\text{éq}} \\ n_{\text{I}^-,\text{éq}} &= n - 2n_{\text{PbI}_2,\text{éq}} - 2n_{\text{HgI}_2,\text{éq}} \end{aligned}$$

donc :

$$\begin{aligned} K_s(\text{PbI}_2) &= \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}{(C^\circ)^3} = \frac{\frac{CV - n_{\text{PbI}_2,\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{n - 2n_{\text{PbI}_2,\text{éq}} - 2n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}}{V} \right)^2}{(C^\circ)^3} \\ K_s(\text{HgI}_2) &= \frac{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2}{(C^\circ)^3} = \frac{\frac{CV - n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}}{V} \times \left(\frac{n - 2n_{\text{PbI}_2,\text{éq}} - 2n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}}{V} \right)^2}{(C^\circ)^3} \end{aligned}$$

On remarque que :

$$\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)} = \frac{CV - n_{\text{PbI}_2,\text{éq}}}{CV - n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}}$$

Or :

$$\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)} = 10^{pK_s(\text{HgI}_2) - pK_s(\text{PbI}_2)} = 10^{28,0 - 8,2} = 10^{19,8}$$

$CV - n_{\text{PbI}_2,\text{éq}}$ est donc bien plus grand que $CV - n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}$, ce qui signifie que $n_{\text{HgI}_2,\text{éq}}$ est bien plus grand que $n_{\text{PbI}_2,\text{éq}}$. Dans l'hypothèse où les deux solides seraient formés, la quantité d'iodure

de plomb $\text{PbI}_{2(s)}$ serait très faible. On observe seulement la formation d'un précipité orange d'iodure de mercure $\text{HgI}_{2(s)}$.

Une autre manière d'aborder le problème consiste à calculer la quantité de matière d'ion iodure à ajouter pour observer la formation du précipité d'iodure de plomb d'une part, d'iodure de mercure d'autre part.

- Condition limite de précipitation de l'iodure de plomb :

$$K_s(\text{PbI}_2) = \frac{C \times \left(\frac{n_{\text{lim Pb}}}{V}\right)^2}{(C^\circ)^3}$$

- Condition limite de précipitation de l'iodure de mercure :

$$K_s(\text{HgI}_2) = \frac{C \times \left(\frac{n_{\text{lim Hg}}}{V}\right)^2}{(C^\circ)^3}$$

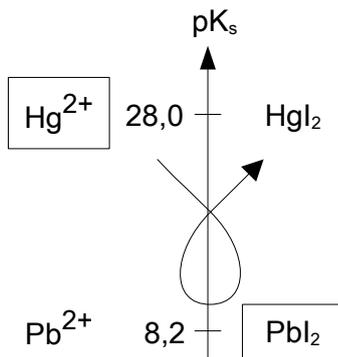
- Comparaison :

$$\frac{n_{\text{lim Pb}}}{n_{\text{lim Hg}}} = \sqrt{\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)}} = \sqrt{10^{19,8}} = 10^{9,9}$$

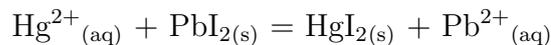
Il faut donc introduire une quantité d'iodure de potassium bien plus élevée pour faire précipiter l'iodure de plomb que pour l'iodure de mercure. En pratique seul l'iodure de mercure se forme.

Cette différence de stabilité entre précipités peut aussi s'observer dans une situation légèrement différente. On imagine ajouter à une solution d'ions $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ du solide $\text{PbI}_{2(s)}$. On peut alors raisonner par analogie avec la "règle du gamma" étudiée en TRF 04 et TRF 05, en considérant que la particule échangée est l'ion iodure, afin de définir des couples $\text{PbI}_{2(s)}/\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{HgI}_{2(s)}/\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ caractérisés par leurs pK_s . Les accepteurs sont à gauche de l'axe vertical, les donneurs à droite (acides donneurs de protons H^+ pour TRF 04, réducteurs donneurs d'électrons e^- pour TRF 05).

On obtient ainsi par analogie :



Equation de réaction :



Constante d'équilibre :

$$K^\circ = 10^{pK_s(\text{HgI}_2) - pK_s(\text{PbI}_2)} = 10^{28,0 - 8,2} = 10^{19,8}$$

La réaction est très favorable, si toutes les espèces sont présentes la quantité de solide HgI_2 sera nettement supérieure à celle de PbI_2 .

Application 10 Retrouver le caractère favorisé de cette réaction par une lecture de diagrammes d'existence.

Corrections

Application 1

$$K_s(\text{AgBr}_{(s)}) = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Br}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2}$$

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CO}_3_{(s)}) = \frac{([\text{Ag}^+]_{\text{éq}})^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^3}$$

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}) = \frac{([\text{Ag}^+]_{\text{éq}})^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^3}$$

$$K_s(\text{PbI}_2_{(s)}) = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times ([\text{I}^-]_{\text{éq}})^2}{(C^\circ)^3}$$

$$K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2_{(s)}) = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}} \times ([\text{HO}^-]_{\text{éq}})^2}{(C^\circ)^3}$$

Application 2 Solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$

	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$	$=$	$2 \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	n		0		0
Etat quelconque	$n - \xi$		2ξ		ξ
Etat d'équilibre	$n - \xi_{\text{éq}}$		$2\xi_{\text{éq}}$		$\xi_{\text{éq}}$

$$K_s = \frac{([\text{Ag}^+]_{\text{éq}})^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^3} = \frac{\left(\frac{2\xi_{\text{éq}}}{V}\right)^2 \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{(C^\circ)^3} = \frac{4s^3}{(C^\circ)^3}$$

soit :

$$s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,0 \times \sqrt[3]{\frac{10^{-11,95}}{4}} = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Application 3

$$c_S = [\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}} + [\text{HS}^-]_{\text{éq}} + [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}$$

$$= [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} \left(\frac{[\text{H}_2\text{S}]_{\text{éq}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} + \frac{[\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} + 1 \right)$$

$$= [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} \left(\frac{1}{K_{a1}K_{a2}} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^2 + \frac{1}{K_{a2}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} + 1 \right)$$

$$= [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} \left(\frac{1}{10^{-pK_{a1}} \times 10^{-pK_{a2}}} (10^{-\text{pH}})^2 + \frac{1}{10^{-pK_{a2}}} 10^{-\text{pH}} + 1 \right)$$

$$= [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} (10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2\text{pH}} + 10^{pK_{a2}-\text{pH}} + 1)$$

soit :

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{c_S}{1 + 10^{pK_{a2}-\text{pH}} + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}-2\text{pH}}}$$

Application 4

- Equation de réaction de dissolution : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)}$.
- Expression du produit de solubilité : $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2}$.

- Expression de la concentration $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}$:

$$\begin{aligned} s &= [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}} \right) \\ &= [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{1}{K_a} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right) = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} (1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}) \end{aligned}$$

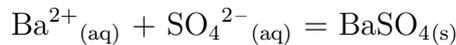
- Expression du produit de solubilité en fonction du pH :

$$K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \times \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

- Expression de la solubilité en fonction du pH :

$$s = C^\circ \times \sqrt{K_s} \times \sqrt{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

Application 5 La formation d'un précipité met en jeu un cation et un anion. Ici il s'agit nécessairement de $\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$. L'équation de la réaction de titrage est donc :



Application 6 Equilibre de solubilité : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
Condition de précipitation :

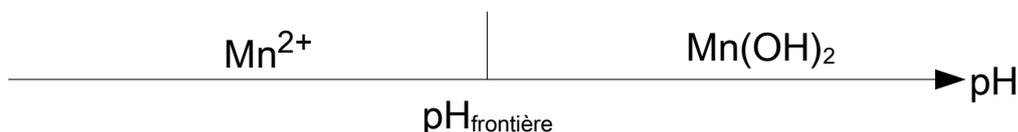
$$\begin{aligned} [\text{Mn}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 > K_s &\Leftrightarrow [\text{Mn}^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \right)^2 > K_s \\ &\Leftrightarrow [\text{Mn}^{2+}] \times K_e^2 > K_s \times 10^{-2\text{pH}} \\ &\Leftrightarrow \frac{[\text{Mn}^{2+}] \times K_e^2}{K_s} > 10^{-2\text{pH}} \\ &\Leftrightarrow \text{pH} > -\frac{\log\left(\frac{[\text{Mn}^{2+}] \times K_e^2}{K_s}\right)}{2} \end{aligned}$$

Application numérique : $\text{pH} > -\frac{\log\left(\frac{1,0 \times 10^{-2} \times (10^{-14})^2}{10^{-12,7}}\right)}{2} = 8,7$

Application 7 Lorsque le précipité est présent, $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{(C^\circ)^2}$. A la limite de formation du précipité $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (la variation de volume étant négligeable la concentration n'a pas varié par l'ajout de NaCl, et la quantité de matière d'argent dans le solide est négligeable par rapport à la quantité de matière en solution au premier grain de solide). On en déduit :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = K_s \times \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_{\text{éq}}} = 10^{-9,75} \times \frac{1,0^2}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,78 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \text{pCl} = 7,75$$

Application 8 Le solide est présent si pOH est petit, c'est-à-dire si $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH}$ est grand.



Application 9 Equilibre de solubilité : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3\text{HO}^{-}_{(aq)}$

$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^{-}]_{\text{éq}}^3}{(C^\circ)^4} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \times K_e^3 \times (C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{éq}}^3} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \times K_e^3 \times (C^\circ)^2 \times 10^{3\text{pH}_{\text{frontière}}}$$

Application numérique :

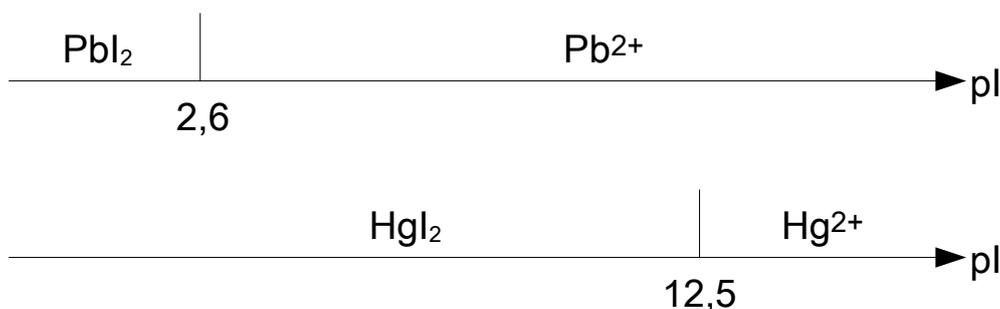
$$K_s = 1,0 \times 10^{-2} \times (10^{-14})^3 \times (1,0)^2 \times 10^{3 \times 2,0} = 10^{-38} \text{ et } \text{p}K_s = 38$$

Application 10 Calculons la valeur de $[\text{I}^{-}]$, donc de pI , d'apparition du premier grain de solide, pour chacun des précipités. A cette frontière $[\text{Pb}^{2+}] = C$ et $[\text{Hg}^{2+}] = C$.

$$[\text{I}^{-}]_{\text{lim,PbI}_2} = C^\circ \sqrt{\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{[\text{Pb}^{2+}]}} = 1,0 \times \sqrt{\frac{10^{-8,2}}{1,0 \times 10^{-3}}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{I}^{-}]_{\text{lim,HgI}_2} = C^\circ \sqrt{\frac{K_s(\text{HgI}_2)}{[\text{Hg}^{2+}]}} = 1,0 \times \sqrt{\frac{10^{-28,0}}{1,0 \times 10^{-3}}} = 3,2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit $\text{pI}_{\text{lim,PbI}_2} = 2,6$ et $\text{pI}_{\text{lim,HgI}_2} = 12,5$.



$\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{PbI}_{2(s)}$ possèdent des domaines disjoints, ce qui confirme le fait qu'il réagissent pour former $\text{HgI}_{2(s)}$ et $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$.