

PRÉCIPITÉS - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Solubilité

1. • La dissolution de CaSO_4 peut s'écrire : $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ et donne donc une solubilité : $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2$; par suite $S = \sqrt{K_s} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• La dissolution de CaF_2 s'écrit : $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$ et donne une solubilité : $S = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{F}^-]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4S^3$; par suite $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• La dissolution de Ag_2CrO_4 s'écrit : $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ et donne donc une solubilité : $S = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4S^3$ d'où : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. • La dissolution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ peut s'écrire comme combinaison de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag} \rightleftharpoons \{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}\}$ et $\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}\} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

• Ceci donne : $S = S_0 + S'$ avec $S_0 = [\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}\}]$ et $S' = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$. De plus, à l'équilibre $K_s = S_0 K_d = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = S'^2$; par suite : $S_0 = \frac{K_s}{K_d} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $S' = \sqrt{K_s} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où finalement : $S = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II. Effet d'ion commun

• La dissolution de CaSO_4 peut s'écrire : $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ et donne donc une solubilité : $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2$; par suite $S = \sqrt{K_s} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Dans une solution de Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire dans une solution qui contient initialement $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S' = [\text{Ca}^{2+}]$ mais ici : $[\text{SO}_4^{2-}] = S' + C$ et donc $K_s = S' \cdot (S' + C)$. Or, d'après le premier calcul, ceci donne $S' < S \ll C$ et donc : $K_s \approx S' \cdot C$ c'est-à-dire : $S' \approx \frac{K_s}{C} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui justifie l'hypothèse utilisée).

• Dans une solution de CaCl_2 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire dans une solution qui contient initialement $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S'' = [\text{SO}_4^{2-}]$ mais ici : $[\text{Ca}^{2+}] = S'' + C$ et donc $K_s = (S'' + C)S''$. Or, d'après le premier calcul, ceci donne $S'' < S \ll C$ et donc : $K_s \approx S'' \cdot C$ c'est-à-dire : $S'' \approx \frac{K_s}{C} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui justifie l'hypothèse utilisée).

• Dans une solution de Na_2SO_4 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, qui contient initialement $C'(\text{SO}_4^{2-}) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S''' = [\text{Ca}^{2+}]$ mais ici : $[\text{SO}_4^{2-}] = S''' + C'$ donc $K_s = S'''.(S''' + C')$. Or, d'après le deuxième calcul avec $C > C'$, ceci donne $S' < S''' < S$, et on ne peut pas forcément négliger S''' devant C' . La résolution de l'équation du second degré donne (seule solution positive) :

$$S''' \approx \frac{1}{2}(\sqrt{C'^2 + 4K_s} - C') = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

III. Effet d'ion commun

• La dissolution de PbI_2 s'écrit : $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$ et donne une solubilité : $S = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{I}^-]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 4S^3$; par suite : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Dans une solution de KI à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire qui contient initialement $C(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$ avec $S' = [\text{Pb}^{2+}]$ mais ici : $[\text{I}^-] = 2S' + C$ et $K_s = S' \cdot (2S' + C)^2$. Or, d'après le premier calcul, ceci donne $S' < S \ll C$ et $K_s \approx S' \cdot C^2$ c'est-à-dire : $S' \approx \frac{K_s}{C^2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui justifie l'hypothèse utilisée).

• Dans une solution de KI à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, qui contient initialement $C(\text{I}^-) = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$ avec $S'' = [\text{Pb}^{2+}]$ mais avec ici : $[\text{I}^-] = 2S'' + C'$ et donc $K_s = S'' \cdot (2S'' + C')^2$. Or, d'après le deuxième calcul avec $C > C'$, ceci ne peut donner que $S' < S'' < S$, et on ne peut pas forcément négliger S'' devant C' . La résolution numérique de l'équation de degré trois donne : $S'' = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Dans une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, qui contient initialement $C(\text{Pb}^{2+}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on obtient encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$ avec $S''' = \frac{1}{2}[\text{I}^-]$ mais ici : $[\text{Pb}^{2+}] = S''' + C$ et $K_s = (S''' + C) \cdot (2S''')^2$. Or, d'après le premier calcul : $S''' < S \ll C$ et $K_s \approx 4C S''''^2$ c'est-à-dire : $S''' \approx \sqrt[3]{\frac{K_s}{4C}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui justifie l'hypothèse utilisée).

IV. Effet d'ion commun

1. • La dissolution de PbCl_2 peut s'écrire : $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ ce qui donne une solubilité : $S = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{Cl}^-]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 4S^3$; par suite : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Lavé dans $V = 1 \text{ L}$ d'eau pure, le précipité se dissout jusqu'à : $n = SV = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Or une masse $m = 5,56 \text{ g}$ de précipité correspond à : $n_0 = \frac{m}{M(\text{PbCl}_2)} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (avec une masse molaire $M(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ g.mol}^{-1}$).

• Le pourcentage de précipité qui est dissous après le lavage est donc : $\frac{n}{n_0} = 0,8 = 80\%$.

2. • Dans une solution de HCl à la concentration C , qui contient initialement $C(\text{Cl}^-) = C$, on obtient encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ avec $S' = [\text{Pb}^{2+}]$ mais avec ici : $[\text{Cl}^-] = 2S' + C$ et donc $K_s = S' \cdot (2S' + C)^2$.

• On veut éviter la dissolution du précipité, et perdre ainsi moins de 1 % du plomb précipité ; ceci correspond à : $n' \leq \frac{n_0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et donc à une solubilité : $S' = \frac{n'}{V} \leq S'_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• De la relation $K_s = S' \cdot (2S' + C)^2$ on tire : $C = \sqrt{\frac{K_s}{S'}} - 2S'$ et donc : $\frac{dC}{dS'} = -\sqrt{\frac{K_s}{4S'^3}} < 0$. Par suite il faut une concentration telle que : $C \geq C_0 = \sqrt{\frac{K_s}{S'_0}} - 2S'_0 = 0,28 \text{ mol.L}^{-1}$.

V. Effet d'ion commun

1. • La dissolution de PbSO_4 peut s'écrire : $\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ et donne donc, en négligeant la basicité de SO_4^{2-} , une solubilité : $S = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2$; par suite : $S = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

• En tenant compte de la basicité de SO_4^{2-} : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S' = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$. Puisque HSO_4^- provient de la réaction prépondérante : $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$ (très partielle), le transfert protonique s'écrit : $[\text{HSO}_4^-] = [\text{OH}^-]$.

• En posant : $\varepsilon = [\text{HSO}_4^-]$ on est amené à résoudre le système de deux équations : $K_s = S' \cdot (S' - \varepsilon)$; $K = \frac{K_e}{K_a} = \frac{\varepsilon^2}{S' - \varepsilon}$.

• En considérant que cette correction de la solubilité est faible ($S' \approx S$ et $\varepsilon \ll S'$) la seconde équation donne : $\varepsilon \approx \sqrt{KS'}$.

◊ remarque : pour calculer une petite correction, il suffit de considérer l'ordre le plus bas ; l'approximation sur ε peut ainsi se justifier : $\varepsilon \approx \sqrt{KS'} \approx \sqrt{KS} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \ll S$.

• La première équation donne alors : $S^2 = S' \cdot (S' - \varepsilon) = S'^2 \cdot (1 - \frac{\varepsilon}{S'})$ d'où on déduit par développement limité : $S' \approx S + \frac{\varepsilon}{2}$. Cette correction est négligeable donc on peut utiliser : $S' \approx S = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. • En négligeant la basicité de SO_4^{2-} , on obtient ici encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S'' = [\text{Pb}^{2+}]$ mais dans de cas: $[\text{SO}_4^{2-}] = S'' + C$ où C est la concentration introduite de Na_2SO_4 . On veut en outre obtenir :

$S'' = \frac{S}{100} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; par suite : $K_s = S'' \cdot (S'' + C)$ donne : $C = \frac{K_s}{S''} - S'' = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

◊ remarque : pour un volume V de solution, ceci correspond à $n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = CV$.

VI. Mélange de solutions

• Les composés BaCl_2 et Na_2SO_4 sont très solubles et on obtient par le mélange une solution dans laquelle les concentrations introduites sont :

$$C(\text{Ba}^{2+}) = \frac{n(\text{BaCl}_2)}{V_1 + V_2} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C'(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V_1 + V_2} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Le produit de ces concentrations est : $C C' = 2,2 \cdot 10^{-7} > K_s$ et il se forme donc un précipité. Qui plus est, puisque $C C' \gg K_s$, on peut supposer que la réaction est quasi-totale ; elle s'arrête par défaut de Ba^{2+} et on obtient : $n(\text{BaSO}_4) \approx C \cdot (V_1 + V_2) = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

• Le précipité correspond à : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$; en notant $x = \frac{n(\text{BaSO}_4)}{V_1 + V_2}$ l'équivalent en concentration de BaSO_4 , on obtient :

$$[\text{Ba}^{2+}] = C - x = \varepsilon \text{ ; } [\text{SO}_4^{2-}] = C' - x = C' - C + \varepsilon \approx C' - C = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Mais $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \approx \varepsilon (C' - C)$ et par conséquent : $\varepsilon = [\text{Ba}^{2+}] \approx \frac{K_s}{C' - C} = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (on obtient effectivement $\varepsilon \ll C$ et $\varepsilon \ll C' - C$ ce qui justifie les hypothèses).

◊ remarque : on peut aussi chercher la solubilité S de BaSO_4 en présence d'un excès de SO_4^{2-} correspondant à une concentration $C' - C$; on obtient : $[\text{Ba}^{2+}] = S = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ puis les autres quantités.

VII. Précipitation préférentielle

• Pour éliminer Ca^{2+} par dissolution, tout en dissolvant le moins possible Pb^{2+} , il faut juste la quantité d'eau correspondant à la solubilité de CaSO_4 (d'après les $\text{p}K_s$, ce dernier est plus soluble que PbSO_4).

• La dissolution de CaSO_4 peut s'écrire : $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ et donne donc une solubilité : $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2$; par suite : $S = \sqrt{K_s} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (la solubilité très faible de PbSO_4 permet de négliger les SO_4^{2-} qui en proviennent).

- Pour dissoudre $m = 2,72$ g de CaSO_4 , c'est-à-dire : $n = \frac{m}{M(\text{CaSO}_4)} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol, il faut donc un

$$\text{volume d'eau : } V = \frac{n}{s} = 4 \text{ L.}$$

• Dans une solution de CaSO_4 à la concentration $S = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, on obtient de façon analogue pour PbSO_4 : $K'_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ avec $S' = [\text{Pb}^{2+}]$ mais avec ici : $[\text{SO}_4^{2-}] = S' + S$ donc $K'_s = S' \cdot (S' + S)$. Or, d'après les produits de solubilité : $S' \ll S$, et $K'_s \approx S' \cdot S$ c'est-à-dire : $S' \approx \frac{K'_s}{S} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ (ce qui justifie l'hypothèse utilisée).

• La quantité de PbSO_4 dissoute est : $n' = S' V = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol donc : $m' = n' M(\text{PbSO}_4) = 3,8$ mg (ceci représente une proportion 0,13 %).

VIII. Précipitation préférentielle

1. • La dissolution de PbCl_2 s'écrit : $\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ et donne une solubilité : $S = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{Cl}^-]$ telle qu'à l'équilibre : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 4S^3$; par suite : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

2. • Puisque AgCl est nettement moins soluble que PbCl_2 , il se produit la réaction (prépondérante) : $\text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{AgCl}$. Cette réaction est "totale" car $K = \frac{K_s}{K_s^2} = 5,0 \cdot 10^{14} \gg 1$ et on peut donc considérer que "tout" l'argent se retrouve sous forme de précipité.

• Ceci a pour effet de "dissoudre" $C(\text{Pb}^{2+}) = \frac{1}{2}C(\text{Ag}^+) = 0,05$ mol.L⁻¹ de Pb^{2+} , à la suite de quoi il peut se produire une éventuelle dissolution supplémentaire de PbCl_2 .

• Dans une solution de Pb^{2+} à 0,05 mol.L⁻¹, on obtient encore : $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ avec $S'' = \frac{1}{2}[\text{Cl}^-]$ mais avec ici : $[\text{Pb}^{2+}] = S'' + C$ et donc $K_s = 4(S'' + C) S''^2$. La résolution numérique de cette équation de degré trois donne : $S'' \approx 8,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

◊ remarque : on peut alors vérifier que : $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{2S''} \approx 1,1 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ (ce qui justifie l'hypothèse).

IX. Influence du pH sur la solubilité

• On peut, en première approximation, raisonner pour chaque domaine de prédominance en ne considérant à chaque fois que l'espèce prédominante (quitte à préciser par la suite au niveau des raccordements). En outre, puisque le précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est nettement moins stable que CaF_2 , on peut raisonner initialement comme s'il ne se formait pas, quitte à rectifier les calculs en cas de résultat contradictoire avec l'hypothèse.

• Pour $\text{pH} < \text{pK}_a = 3,2$ la forme prédominante du fluor est HF et la forme prédominante du calcium est Ca^{2+} (le milieu acide contient peu de OH^-). L'équilibre de précipitation correspond à : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ avec $[\text{Ca}^{2+}] = S$ et $2S = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \approx [\text{HF}]$; par ailleurs : $[\text{F}^-] = \frac{K_a [\text{HF}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ donc : $K_s = \frac{4S^3 K_a^2}{h^2}$ avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Finalement on en déduit : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s h^2}{4K_a^2}}$ ce qui donne, sous forme semi-numérique : $\log(S) = -1,53 - 0,67 \text{ pH}$.

• Pour $\text{pOH} > \text{pK}_d = 1,5$ donc $3,2 < \text{pH} < \text{pK}_a - \text{pK}_d = 12,5$ la forme prédominante du fluor est F^- et la forme prédominante du calcium est Ca^{2+} . L'équilibre de précipitation correspond à : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ avec $S = [\text{Ca}^{2+}]$ et $2S = [\text{F}^-]$ et donc : $K_s = 4S^3$. Finalement : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$ ou encore : $\log(S) = -3,7$.

• Pour $3,2 < \text{pH} < 12,5$ l'éventuelle apparition du précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ impose : $K'_s \geq [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ avec $[\text{Ca}^{2+}] = S$ et donc : $\frac{K_e}{h} = [\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{K'_s}{S}}$. Finalement ceci donne : $h \geq K_e \sqrt{\frac{S}{K'_s}}$ ou encore : $\text{pH} \leq 13,2$.

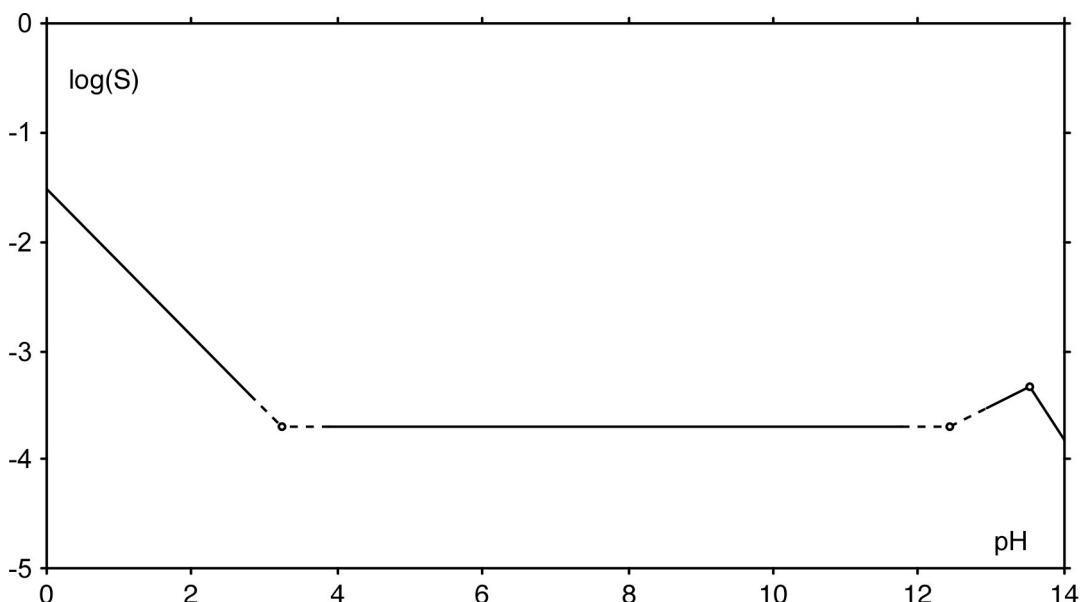
Puisque cette condition est toujours strictement vérifiée dans l'intervalle considéré, ceci justifie l'hypothèse de l'absence de formation du précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

• Pour $\text{pOH} < \text{p}K_d = 1,5$ donc $\text{pH} > \text{p}K_e - \text{p}K_d = 12,5$ la forme prédominante du fluor est F^- et la forme prédominante du calcium est $\{\text{CaOH}\}^+$. L'équilibre de précipitation correspond à : $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ avec $S = [\text{Ca}^{2+}] + [\{\text{CaOH}\}^+] \approx [\{\text{CaOH}\}^+]$ et $2S = [\text{F}^-]$; par ailleurs : $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_d [\{\text{CaOH}\}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e}$ et donc : $K_s = \frac{4S^3 K_d h}{K_e}$. Finalement : $S = \sqrt[3]{\frac{K_s K_e}{4h K_d}}$ ou sous forme semi-numérique : $\log(S) = -7,83 + 0,33 \text{ pH}$.

• Pour $\text{pH} > 12,5$ l'éventuelle apparition du précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ impose : $K'_s \geq [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ avec : $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_d S h}{K_e}$; $S = \sqrt[3]{\frac{K_s K_e}{4h K_d}}$; $[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{h}$. Finalement ceci donne : $h \geq K_e \sqrt[4]{\frac{K_d^2 K_s}{4K'_s^3}}$ ou encore : $\text{pH} \leq 13,5$; ceci montre que l'hypothèse de l'absence du précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devient fausse en milieu très basique : la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devient alors prépondérante sur celle de CaF_2 .

• Pour $\text{pH} > 13,5$ la formation du précipité $\text{Ca}(\text{OH})_2$ impose la solubilité : $K'_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ avec $S' = [\{\text{CaOH}\}^+]$ et $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_d S' h}{K_e}$ donc : $S' = \frac{K'_s h}{K_d K_e}$ ou sous forme semi-numérique : $\log(S') = 10,2 - \text{pH}$.

• En simplifiant les zones de "raccordement" (pour $\text{pH} \approx 3,2$ et $\text{pH} \approx 12,5$) où il y a deux réactions prépondérantes, la courbe représentant la solubilité du fluorure de calcium en fonction du pH a donc l'allure suivante :



◊ remarque : il y a effectivement un point anguleux pour $\text{pH} = 13,5$ car l'apparition du précipité correspond à une limite "abrupte".

X. Influence du pH sur la solubilité

• Dans une solution de HCN à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, la dissociation est très minoritaire car $K_a \ll 1$. Ainsi : $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-]$; $K_a = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C}$; ceci donne : $[\text{CN}^-] = x = \sqrt{K_a C} = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCN}] \approx C$.

• Dans l'eau pure, la dissolution de AgI est très minoritaire car $K_s \ll 1$. Ainsi : $x = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] ; K_s = x^2$; ceci donne : $[\text{Ag}^+] = x = \sqrt{K_s} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Lorsque les deux sont en présence, on peut raisonner en cherchant les réactions à partir des espèces prépondérantes HCN et AgI. On peut envisager une réaction pour former le précipité AgCN ou pour former le complexe double $\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^-$ (le complexe simple est négligeable).

• La formation du précipité : $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{AgI} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{AgCN} + \text{I}^-$ est négligeable car c'est la combinaison de la dissociation acide "simple" et de l'échange de ligand : $\text{CN}^- + \text{AgI} \rightleftharpoons \text{AgCN} + \text{I}^-$. Or cette réaction ne se fait pas car $K_s(\text{AgI}) \ll K_s(\text{AgCN})$.

• La formation du complexe : $2 \text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{AgI} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^- + \text{I}^-$ a pour constante :

$$K = \frac{K_a^2 K_s}{K_{2d}} = 2 \cdot 10^{-14}. \text{ Ainsi : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2x ; [\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^-] = [\text{I}^-] = x ; K = \frac{4x^4}{(C-x)^2} \approx \frac{4x^4}{C^2}. \text{ En supposant}$$

que tout le précipité ne se dissout pas, ceci donne : $x = \sqrt{\frac{C\sqrt{K}}{2}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; l'hypothèse est vérifiée (la dissolution est plus importante que dans l'eau pure, mais elle reste quasi-négligeable).

• Lorsqu'on ajoute la soude (ce qui revient à ajouter OH^- , avec Na^+ spectateur), on favorise par contre la dissociation de l'acide (en l'absence de AgI, cela correspondrait à : $\text{HCN} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-$; réaction totale avec la base forte).

• Ainsi la réaction : $2 \text{HCN} + 2 \text{OH}^- + \text{AgI} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^- + \text{I}^-$ est quasi-totale car sa constante est : $K = \frac{K_a^2 K_s}{K_e K_{2d}} = 2 \cdot 10^{14}$.

• Le réactif limitant est AgI ; la réaction nécessite : $n(\text{OH}^-) = 2 n(\text{AgI}) = 0,02 \text{ mol}$.

• Dans la solution ainsi obtenue, l'énoncé suggère qu'il ne se reforme pas de précipité AgI, donc on raisonne sur le ligand CN^- . Il y a donc deux donneurs de ligand et aucun accepteur ; la seconde réaction prépondérante est donc la dissociation de HCN ou celle du complexe.

• La concentration de HCN restant est : $C' = C - x = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$; ceci donne : $[\text{CN}^-] = \sqrt{K_a C'} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

• La concentration de complexe formé est : $C'' = x = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; la dissociation peut s'écrire : $\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$; $K_{2d} = \frac{4x'^3}{C'' - x'} \approx \frac{4x'^3}{C''}$. Si cette réaction était prépondérante, elle donnerait : $[\text{CN}^-] = 2x' = \sqrt[3]{2K_{2d}C''} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$; donc elle est négligeable.

• L'équilibre correspond donc à : $[\text{HCN}] \approx 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{CN}^-] \approx 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; on en déduit : $\text{pH} = 5,1$.

XI. Influence du pH sur la solubilité

• Pour $\text{pH} > \text{p}K_a$, l'espèce prépondérante du couple acido-basique est CH_3COO^- . La réaction de dissolution s'écrit donc : $\text{AgCH}_3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$. On en déduit : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = S^2$; la solubilité $S = \sqrt{K_s}$ est constante.

• Pour $\text{pH} < \text{p}K_a$, l'espèce prépondérante du couple acido-basique est CH_3COOH . La réaction de dissolution s'écrit donc : $\text{AgCH}_3\text{CO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$. La constante d'équilibre correspond à :

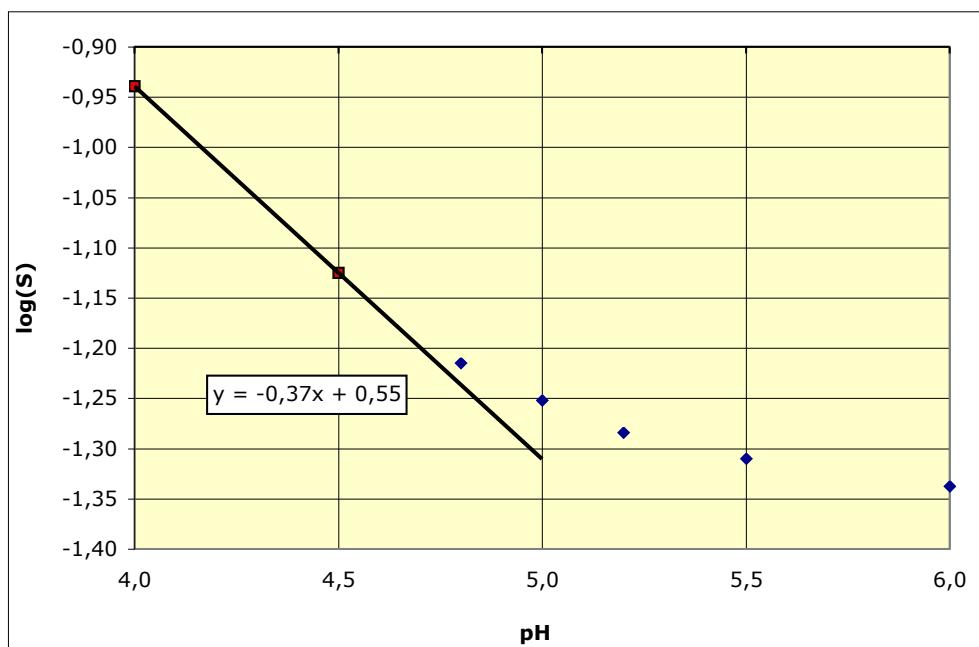
$$K = \frac{K_s}{K_a} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} = \frac{S^2}{[\text{H}^+]} ; \text{ la solubilité } S = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} \cdot 10^{-\text{pH}}} \text{ dépend du pH.}$$

• Comme on peut le voir sur le diagramme logarithmique ci-après, les mesures indiquées semblent hélas toutes correspondre à la zone de raccordement entre les deux cas (comment répondre en utilisant seulement la méthode de la réaction prépondérante ?).

• L'asymptote horizontale du premier cas n'est pas forcément tout à fait atteinte ; en faisant l'hypothèse qu'elle est presque atteinte, on obtient avec le dernier point : $K_s \approx S^2 \approx 0,002$; $\text{p}K_s \approx 2,7$.

- L'asymptote oblique du second cas: $\log(S) = \frac{1}{2}(pK_a - pK_s - pH)$ n'est pas atteinte puisque la tangente en début de courbe n'a pas une pente $-\frac{1}{2}$. En faisant l'hypothèse qu'elle est presque atteinte, on obtient avec le premier point : $K_a \approx \frac{K_s}{S^2} \cdot 10^{-pH} \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$; $pK_a \approx 4,8$.

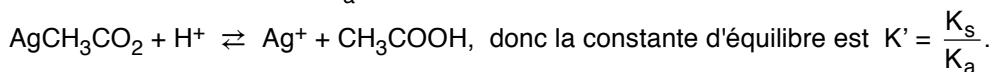
◊ remarque : un raisonnement plus complet dans la zone intermédiaire (hors sujet ici) pourrait un peu améliorer la précision, mais ces valeurs sont très proches de celles généralement acceptées par la communauté scientifique.



XII. Influence de la solubilité sur le pH

• L'acide nitrique est un acide fort et l'ion nitrate est un piètre ligand (sa seule action, en milieu acide, pourrait être un effet oxydant, mais les données de l'énoncé ne donnent pas d'information pour traiter cela ; c'est donc supposé ne pas intervenir). Il s'agit donc initialement d'une solution de H^+ à $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($pH = 1$).

• En cas de dissolution de l'éthanoate d'argent : $\text{AgCH}_3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{CO}_2^-$, alors la base faible éthanoate ne peut que réagir totalement avec l'acide fort : $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$, puisque la constante d'équilibre est $K = \frac{1}{K_a} = 10^{4,75} \gg 1$. La réaction prépondérante est donc la dissolution combinée :



• On ne peut pas utiliser cette constante pour déduire si la réaction est totale ou équilibrée, puisqu'elle dépend de K_s qui est ce qu'on cherche. L'énoncé indique par contre qu'à l'équilibre $pH = 4$, c'est-à-dire $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll C$; ceci signifie que la réaction est quasi-totale.

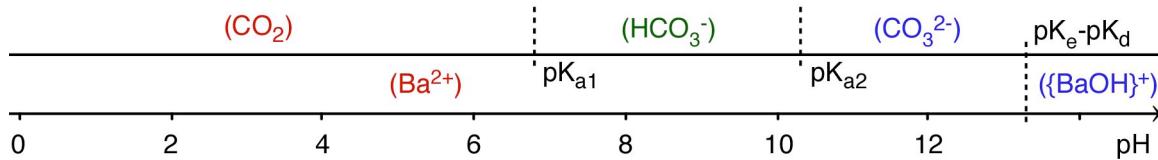
• Il s'est ainsi formé : $[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C$ donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} \approx 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

• On en déduit finalement : $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \approx 1,8 \cdot 10^{-3}$.

◊ remarque : inversement : $K' = \frac{K_s}{K_a} \approx 10^2 \gg 1$ correspond bien à une réaction totale.

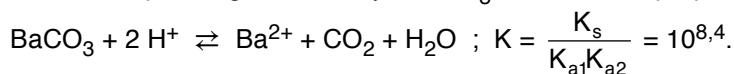
XIII. Influence du pH sur la solubilité

1. • On peut commencer par rechercher les domaines de prédominance des différentes espèces en solution pour chacun des éléments baryum et carbone, en supposant l'absence de précipité $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



◊ remarque : la faible tendance de Ba^{2+} à réagir avec OH^- , caractérisée par les faibles valeurs de pH_d et pK'_s , suggère nettement cette hypothèse initiale.

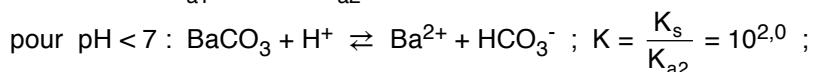
- En considérant que le ligand est toujours CO_3^{2-} , la réaction prépondérante pour $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ est :



- La solubilité est : $S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_2]$ telle que : $K = \frac{S^2}{[\text{H}^+]^2}$ c'est-à-dire :

$$\log(S) = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + K_{a2} - \text{pK}_s) - \text{pH}.$$

- Dans l'intervalle $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ la réaction prépondérante peut s'écrire :



◊ remarque : cette dissolution pourrait modifier le pH mais on suppose ici que le pH est imposé (par un procédé quelconque).

- La solubilité est : $S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$ telle que : $K' = \frac{S^2}{[\text{H}^+]}$ c'est-à-dire (avec raccordement pour $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$) :

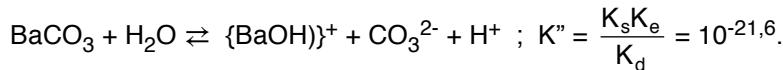
$$\log(S) = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_s - \text{pH}).$$

- Dans l'intervalle $\text{pK}_{a2} < \text{pH} < \text{pK}_e - \text{pK}_d$ la réaction prépondérante est : $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$.

- La solubilité est (avec raccordement pour $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$) :

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ; \log(S) = -\frac{1}{2}\text{pK}_s.$$

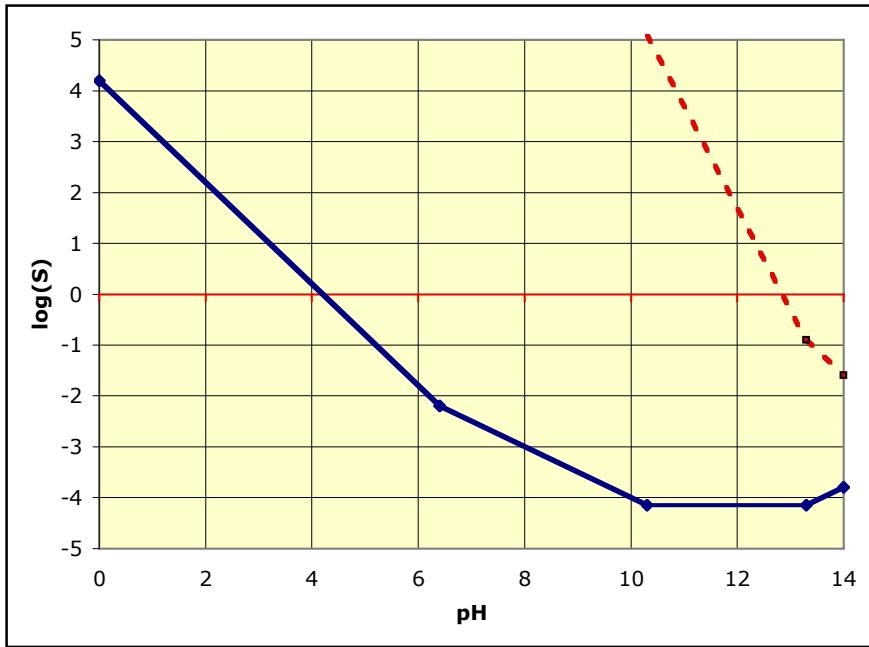
- Pour $\text{pH} > \text{pK}_e - \text{pK}_d$ la réaction prépondérante peut s'écrire :



• La solubilité est : $S = [\{\text{BaOH}\}^+] = [\text{CO}_3^{2-}]$ telle que : $K'' = S^2 \cdot [\text{H}^+]$ c'est-à-dire (avec raccordement pour $\text{pH} = \text{pK}_e - \text{pK}_d$) : $\log(S) = \frac{1}{2}(\text{pK}_d - \text{pK}_s - \text{pK}_e + \text{pH})$.

- Il faut ensuite tester la validité de l'hypothèse (absence de précipité $\text{Ba}(\text{OH})_2$). La limite d'apparition

correspond à : $S = [\text{Ba}^{2+}] \leq \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_s [\text{H}^+]^2}{K_e^2} ; \log(S) \leq 2 \text{pK}_e - \text{pK}'_s - 2 \text{pH} ;$ cette limite n'est clairement jamais dépassée.



◊ remarque : il n'est pas indispensable de tester la comparaison analogue pour $\{\text{BaOH}\}^+$ dans la zone $\text{pH} > \text{pK}_e - \text{pK}_d$, mais on sait qu'alors : $S = [\{\text{BaOH}\}^+] = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]}{K_d} \leq \frac{K'_s[\text{H}^+]}{K_d K_e}$ ce qui correspond à la condition : $\log(S) \leq \text{pK}_e + \text{pK}_d - \text{pK}'_s - \text{pH}$ (peu différente de la précédente, dans cette zone limitée).

2. • À suivre...

◊ indice : si le CO_2 sort de la solution, ça favorise la dissolution du carbonate...

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

XIV. Précipitation préférentielle et influence du pH

1. • .

2. • .

XV. Influence du pH sur la solubilité

• Pour chercher la solubilité, on utilise un excès de précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et on calcule les concentrations des autres espèces en fonction du pH :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad \log([\text{Zn}^{2+}]) = 11,0 - 2 \text{ pH} ;$$

$$[\{\text{ZnOH}\}^+] = \frac{K_s}{K_1 K_e} [\text{H}_3\text{O}^+] \log([\{\text{ZnOH}\}^+]) = 1,15 - \text{pH} ;$$

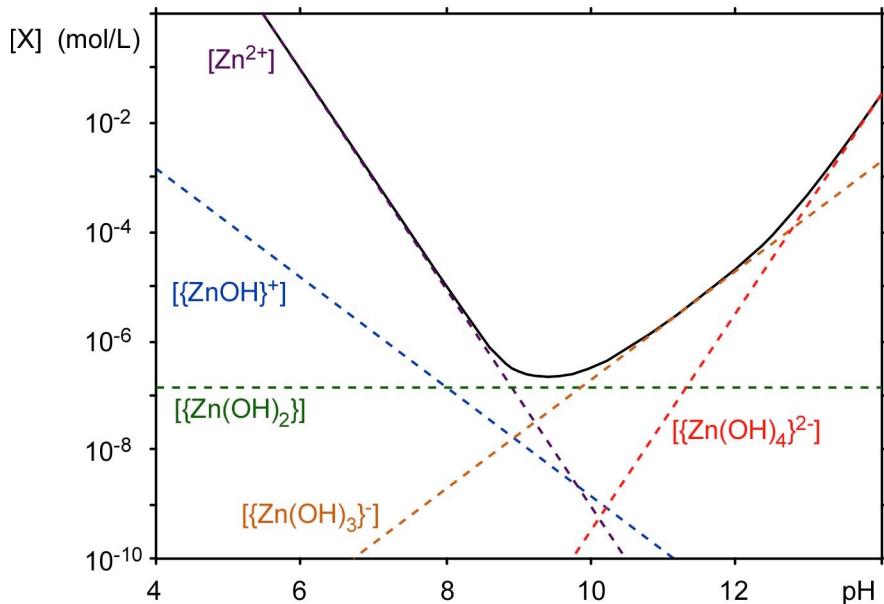
$$[\{\text{Zn}(\text{OH})_2\}] = \frac{K_s}{K_1 K_2} \quad \log([\{\text{Zn}(\text{OH})_2\}]) = -6,85 ;$$

$$[\{\text{Zn}(\text{OH})_3^-\}] = \frac{K_s K_e}{K_1 K_2 K_3} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \log([\{\text{Zn}(\text{OH})_3^-\}]) = -16,75 + \text{pH} ;$$

$$[\{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}\}] = \frac{K_s K_e^2}{K_1 K_2 K_3 K_4} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \log([\{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}\}]) = -29,5 + 2 \text{ pH}.$$

◊ remarque : tous les équilibres entre les espèces considérées sont des combinaisons de ceux indiqués par l'énoncé.

• On aboutit ainsi au diagramme logarithmique des concentrations suivant, tracé non pas pour une concentration totale $C(\text{Zn(II)})$ constante, mais pour une concentration saturée, dépendant du pH :



◊ remarque : ce graphique montre que $\{\text{ZnOH}\}^+$ est toujours minoritaire, comme le laissait prévoir l'inversion : $pK_2 > pK_1$, et que $\{\text{Zn(OH)}_2\}$ est pratiquement partout négligeable, ce qui signifie que la solubilité au sens strict l'est aussi.

XVI. Influence du pL sur la solubilité

•

XVII. Influence du pL sur la solubilité

•

XVIII. Influence du pL sur la solubilité

•