

I/ Notion de solubilité s et de produit de solubilité K

1) Notion de solubilité



On appelle solubilité s d'un sel, la quantité maximale de sel que l'on peut dissoudre par litre de solution.

La solubilité s s'exprime généralement en mol. L⁻¹ ; on peut aussi l'exprimer en g.L⁻¹.

Exemple à 25°C :

Pour NaCl : s ≈ 6 mol. L⁻¹ = 352 g.L⁻¹ NaCl est dit très soluble.

Pour AgCl : s ≈ 10⁻⁵ mol.L⁻¹ = 1,4 mg. L⁻¹ AgCl est dit très peu soluble.

On parle de sel peu soluble quand s < 10⁻² mol. L⁻¹.

Quand la solubilité est atteinte, le solide ne se dissout plus, la solution alors est dite saturée.

exemples :

❖ dissolution de AgCl :

	$AgCl (s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$		
E.I.	C ₀	-	-
équilibre	-	s	s

$$s = \frac{n(AgCl)_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

❖ dissolution de BaF₂ :

	$BaF_2 (s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$		
E.I.	C ₀	-	-
équilibre	-	s	2×s

$$s = \frac{n(BaF_2)_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ba^{2+}] = \frac{[F^-]}{2}$$

Remarque : dans l'équilibre ci-dessus, la réaction de l'eau avec les ions fluorure a été négligée.

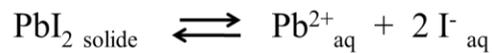
2) Notion de produit de solubilité K_s

Quand la solution est saturée, il s'établit un équilibre entre la phase solide et les ions dissous.

La constante d'équilibre relie entre elles les activités des espèces qui coexistent dans le milieu.

Le produit de solubilité K_s est la constante d'équilibre de la réaction écrite dans le sens de la dissolution du solide ionique dans l'eau.

Exemple :



$$a(\text{Pb}^{2+}) = [\text{Pb}^{2+}] \quad a(\text{I}^{-}) = [\text{I}^{-}] \quad a(\text{PbI}_2) = 1$$

Pour un solide pur, l'activité est toujours égale à 1.

$$\Rightarrow K_s = \frac{a(\text{Pb}^{2+}) \times (a(\text{I}^{-}))^2}{a(\text{PbI}_2)} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{I}^{-}]_{\text{éq}}^2}{1} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{I}^{-}]_{\text{éq}}^2$$

$$K_s = f(T)$$

On pose : $\text{p}K_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-\text{p}K_s}$

Plus K_s est petit, plus le $\text{p}K_s$ est grand, moins le sel est soluble.

Une valeur élevée de $\text{p}K_s$ annonce un sel très peu soluble. Mais attention c'est la valeur de la solubilité s et non le $\text{p}K_s$ qui permet de comparer la solubilité de 2 sels.

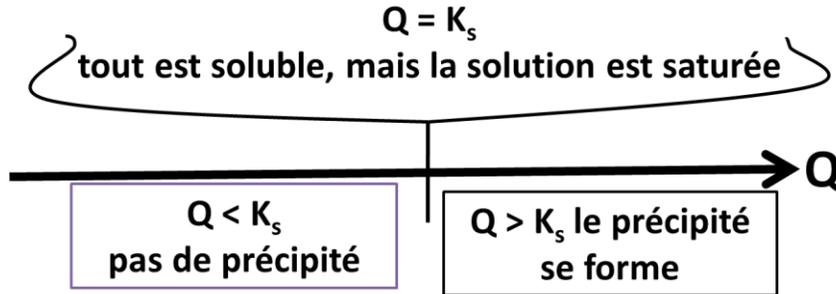
III/ Condition de précipitation



On mélange une solution contenant des ions Ag^+ et une solution contenant des ions Cl^- .

Soient $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ les concentrations apportées dans le mélange, y a-t-il précipitation ou non ?

Soit le produit ionique ou quotient de réaction défini par $Q_i = [\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i$



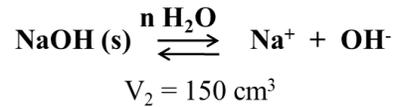
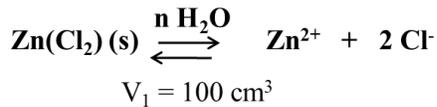
Application :

y a-t-il précipitation quand on mélange 100 cm^3 d'une solution de dichlorure de zinc ($C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et 150 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium ($C = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ?
Donnée : Zn(OH)_2 ; $\text{p}K_s = 17,0$.

Il y a précipitation si $Q \geq K_s$



Calcul des concentrations apportées :



$$[\text{Zn}^{2+}]_0 = \frac{C \times V_1}{V_1 + V_2} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{C \times V_2}{V_1 + V_2} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

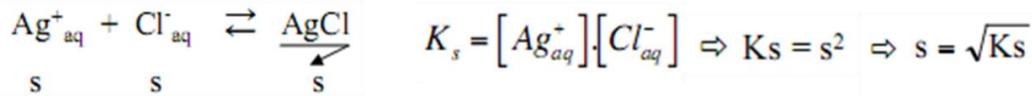
$$\left. \begin{aligned} Q &= [\text{Zn}^{2+}]_0 \times [\text{OH}^-]_0^2 = 1,15 \times 10^{-12} \\ K_s &= [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{éq}}^2 = 1,0 \times 10^{-17} \end{aligned} \right\} Q > K_s \quad \text{Il y a précipitation}$$

III/ Relation entre K_s et s

1) Cas de sels simples

$$K_s = [\text{A}^+].[\text{B}^-] = s^2 \quad s = \sqrt{K_s}$$

Exemple : Chlorure d'argent en solution aqueuse

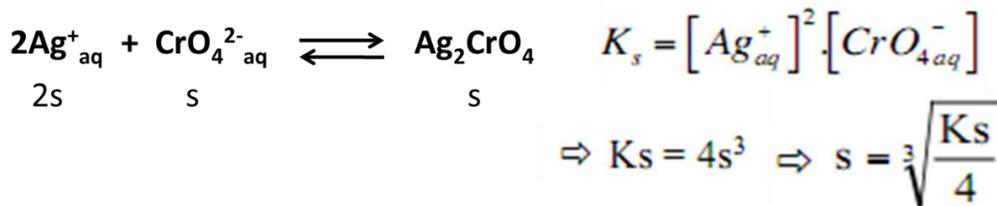


2) **Cas de sels avec un dianion**

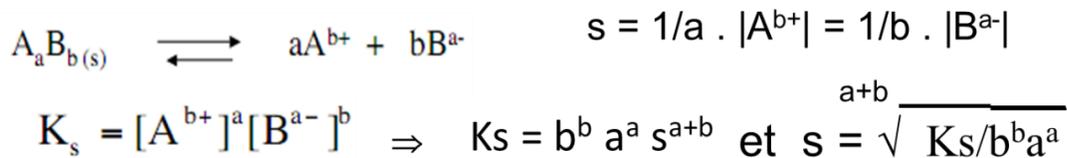


$$S = [\text{Ba}^{2+}] \text{ ou } S = 1/2 [\text{IO}_3^-] \Rightarrow K_s = [\text{Ba}][\text{IO}_3^-]^2 = 4s^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

3) **Cas d'un dication**



4) **Cas de polycations et polyanions**



Remarque : On voit que l'expression du K_s en fonction de s dépend de la stoechiométrie du sel.

IV/ Influence de quelques paramètres sur la solubilité d'un sel.

1) **Influence de la température**

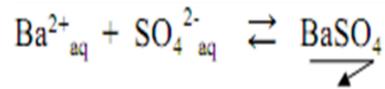
Si $\Delta H_d^0 > 0$ (dissolution endothermique), K_s et $s \nearrow$ quand $T \nearrow$

Si $\Delta H_d^0 < 0$ (dissolution exothermique), K_s et $s \nearrow$ quand $T \searrow$

2) **Effet d'ion commun**

Cet effet s'observe lorsqu'on ajoute à la solution saturée un composé soluble contenant un de ses ions. Il entraîne la diminution de solubilité du précipité ionique.

Exemple : Dissolution de BaSO₄



❖ dans l'eau pure :

$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \quad \text{A.N. : } K_s = 1.25 \cdot 10^{-10} \Rightarrow s = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

❖ dans une solution de sulfate de concentration C = 10⁻² mol/L

$$\text{Bilan de matière : } \begin{cases} [\text{Ba}^{2+}] = s' \\ [\text{SO}_4^{2-}] = c + s' = c \end{cases}$$

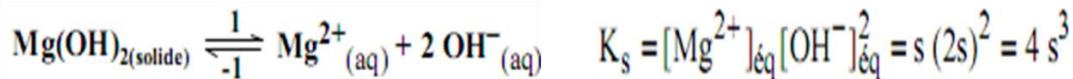
$$K_s = s' \cdot c \Rightarrow s' = \frac{K_s}{C} \Rightarrow s' = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) Influence du pH.

Si l'une des espèces A⁻ ou B⁺ d'un solide AB est une base ou un acide plus fort que l'eau, sa solubilité dépendra du pH.

Ceci est généralement le cas où A⁻ est l'hydroxyle (OH⁻) ou la base conjuguée d'un acide faible (HA).

exemple1: Solubilité de Mg(OH)₂ dans un litre d'eau.



$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^{-}] \simeq 2s = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le milieu est basique (présence d'ions OH⁻).

$$\text{Soit : } \text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^{-}] = 10,5$$

Exemple2 :

Calculer la solubilité s, et le pH d'une solution saturée de Mg(OH)₂.

$$K_s(\text{Mg(OH)}_2) = 1,2 \cdot 10^{-11}.$$

La réaction de dissolution est :

	Mg(OH)_2	\rightleftharpoons	Mg^{2+}	+	2OH^-
Etat initial	excès		0		ε
Equilibre	excès-s		s		2s

$$K_s(\text{Mg(OH)}_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow 4s^3 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$\Rightarrow s^3 = 3 \cdot 10^{-12} \Rightarrow s = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow \text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log(2s) = 3,5 \Rightarrow \text{pH} = 10,5$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \text{Cte}$$

- Lorsque $[\text{OH}^-] \uparrow$, ($\text{pH} \uparrow$), $[\text{Mg}^{2+}] \downarrow \Rightarrow s \downarrow$
- Lorsque $[\text{OH}^-] \downarrow$, ($\text{pH} \downarrow$), $[\text{Mg}^{2+}] \uparrow \Rightarrow s \uparrow$

$$\text{Si } \text{pH} \downarrow \Rightarrow [\text{OH}^-] \downarrow \Rightarrow s' > s$$

\Rightarrow l'équilibre de dissolution de Mg(OH)_2 se déplace dans le sens 1

\Rightarrow vers la dissolution de $\text{Mg(OH)}_2 \Rightarrow$ la solubilité augmente.

$$\text{A } \text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

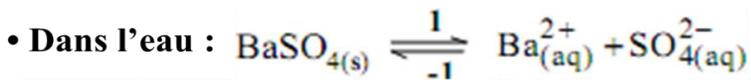
$$\Rightarrow K_s = s' \cdot (10^{-5})^2 \text{ d'où } s' = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

Exemple 3 :

- Calculer la solubilité du sulfate de baryum BaSO_4 solide dans 1 L d'eau.

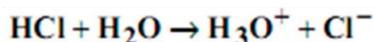
- Comment évolue la solubilité de BaSO_4 dans une solution d'acide chlorhydrique HCl ?

$$K_s(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$$

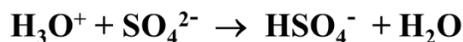


$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = s^2 = 10^{-10} \Rightarrow s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

• BaSO_4 dans HCl :



Les ions H_3O^+ vont réagir avec SO_4^{2-} (base faible) selon la réaction :



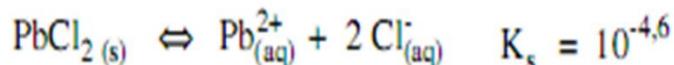
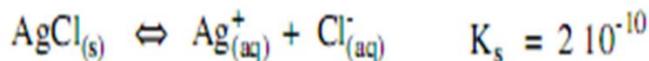
$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] \searrow \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens 1 $\Rightarrow s' > s$

Conséquence : la solubilité s diminue toujours, par ajout d'un ion commun.

V/ Précipitation sélective (séparation des ions sur base de la formation de leurs précipités)

1^{er} exemple :

deux cations différents, un même anion : Pb^{2+} et Ag^+ avec Cl^-



Prenons, par exemple, $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

AgCl commencera à précipiter quand :

$$K_s < c[\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] > K_s/c \Rightarrow [\text{Cl}^-] > 2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

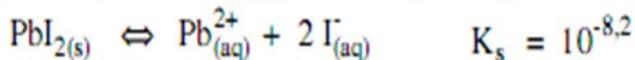
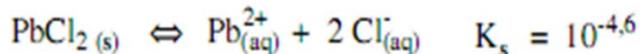
PbCl_2 commencera à précipiter quand :

$$K_s < c [\text{Cl}^-]^2 \Rightarrow [\text{Cl}^-] > \sqrt{\frac{K_s}{c}} > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\Rightarrow \text{AgCl}$ précipite le premier.

2^{ème} exemple :

Un même cation avec deux anions différents Pb^{2+} avec Cl^- et I^-



Prenons, par exemple, $[\text{Cl}^-] = [\text{I}^-] = c = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

PbCl_2 commencera à précipiter quand : $K_s < c^2 [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] > \frac{K_s}{c^2} > 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

PbI_2 commencera à précipiter quand : $K_s < c^2 [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] > \frac{K_s}{c^2} > 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow \text{PbI}_2$ précipite le premier.

Exercices

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles :

$$(a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]).$$

On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ à 25°C

Ce qu'il faut savoir faire :

Calculer une solubilité à partir du produit de solubilité K_s .

Utiliser le critère d'évolution pour déterminer la condition d'apparition d'un précipité.

Mettre en évidence l'effet du pH sur la solubilité d'un solide ionique.

Le plomb II, équilibres de précipitation, de complexation et d'oxydo-réduction

Données :

Masses molaires (g.mol⁻¹) : Pb : 207,19 ; Cl : 35,453.

Produits de solubilité : $pK_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 7,78$; $pK_s(\text{PbCrO}_4(\text{s})) = 13,75$; $pK_s(\text{PbCl}_2(\text{s})) = 4,79$; $pK_s(\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})) = 16,1$.

Exercice 1

1) Précipitation du plomb II en milieu chlorure On mélange 10 mL d'une solution de nitrate de plomb II, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, de concentration $c_0 = 10^{-1}$ M, et 10 mL d'une solution de chlorure de potassium, KCl , de concentration $c_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ M.

- a) Montrer que $\text{PbCl}_2(\text{s})$ précipite.
- b) Calculer les concentrations en ions chlorure et plomb II après précipitation.
- c) Calculer la masse de chlorure de plomb II ayant précipité.

Exercice 2 Précipitations compétitives du plomb II

Une solution de nitrate de plomb II ($c_2 = 1\text{M}$) est ajoutée progressivement à $V_3 = 100$ mL d'une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4 , $c_3 = 10^{-2}\text{M}$) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4 , $c_3 = 10^{-2}\text{M}$).

- a) Préciser la nature du premier précipité qui apparaît ; justifier.
- b) Déterminer les concentrations des ions Pb^{2+} , CrO_4^{2-} et SO_4^{2-} en solution à l'instant où apparaît le second précipité.

Quel est le pourcentage du premier sel précipité ? La dilution pourra être négligée.

Calculer le volume de solution de nitrate de plomb II versé (V_2) pour le vérifier.

Exercice 3 : Solubilité du fluorure de calcium

- 1) Calculer la solubilité de CaF_2 dans l'eau pure.
- 2) On ajoute 0,02 mole de CaCl_2 à 100 mL d'une solution saturée en CaF_2 . Calculer les concentrations en Ca^{2+} et F^- sachant que la dissolution de CaCl_2 est totale.

Données : $\text{pK}_s(\text{CaF}_2) = 10,47$. On négligera la formation de HF puisque $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$.

Exercice 4 : Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en milieu oxalate

L'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est un diacide dont les pK_a sont **$\text{pK}_{a1} = 1,42$** et **$\text{pK}_{a2} = 4,30$** . D'autre part l'ion aluminium Al^{3+} , peut donner avec :

-l'ion oxalate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, un complexe, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, de constante de stabilité globale $\beta_3 = 10^{14,6}$;

-l'ion hydroxyde, OH^- , un précipité, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, de produit de solubilité, $\text{K}_s = 10^{-36,3}$. On considère une solution à $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ M}$ en Al^{3+} .

- 1) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde en l'absence d'ions oxalate.
- 2) Pour montrer que, lorsque l'on introduit des ions oxalate à la concentration $\text{C}_2 = 1 \text{ M}$ dans la solution à $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ M}$ en Al^{3+} , il n'y a pas précipitation de l'hydroxyde à $\text{pH} = 6,3$:
 - a) calculer la concentration en ion Al^{3+} lorsque l'on introduit des ions oxalate à la concentration $\text{C}_2 = 1 \text{ M}$ dans la solution à $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ M}$ en Al^{3+} ;
 - b) montrer qu'il n'y a pas précipitation de l'hydroxyde.
- 3) À quelle valeur de pH le précipité apparaît-il ?

Exercice 5 : Solubilité du chromate d'argent :

Sachant qu'à 25 °C le produit de solubilité du chromate d'argent est $\text{K}_s = 3 \cdot 10^{-12}$.

- 1) Calculer la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 .
- 2) Que devient cette solubilité dans une solution aqueuse de chromate de potassium K_2CrO_4 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?

Exercice 6: Solubilité du carbonate de calcium :

On donne pour l'acide carbonique: $\text{pK}_{a1} = 6,4$ $\text{pK}_{a2} = 10,3$. Le produit de solubilité du carbonate de calcium vaut $\text{K}_s = 8,7 \cdot 10^{-9}$.

- 1) Exprimer la solubilité s du carbonate de calcium en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (concentration en ions oxonium).
- 2) Comment évolue la solubilité avec le pH ? Justifier.

3) Calculer la solubilité à $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 10$.

Exercice 7 Solubilité du sulfure d'argent :

- 1) Quelle est la solubilité molaire de Ag_2S , le film noir qui se forme sur les objets en argent ?
- 2) Quelle est sa solubilité molaire dans AgNO_3 à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?
- 3) Quelle masse de Ag_2S peut-on dissoudre dans 10 litres de la solution précédente ?

Exercice 8 Solubilité de l'éthanoate d'argent en fonction du pH :

L'éthanoate d'argent (CH_3COOAg) est peu soluble dans l'eau. On donne $K_S = 2 \cdot 10^{-3}$.

L'acide éthanoïque est un acide faible : $\text{p}K_a = 4,8$.

- 1) Calculer la solubilité s sans tenir compte de l'action des ions sur l'eau.
- 2) Quel est le pH de la solution saturée ?
- 3) L'approximation faite pour le calcul de s est-elle justifiée ?
- 4) En réalité la solubilité est-elle supérieure ou inférieure à la valeur calculée ? Justifier la réponse.
- 5) Montrer qu'il y a précipitation et calculer la masse du précipité obtenu.
- 6) Établir la relation entre s , $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_S et K_a .
- 7) Calculer la valeur de s pour $\text{pH} = 7$ et pour $\text{pH} = 4,5$.
- 8) Justifier qualitativement l'évolution de s lorsque le pH diminue.

Exercice 9 Solubilité du carbonate de baryum :

On veut dissoudre du carbonate de baryum dans une solution de pH variable.

On donne pour l'acide carbonique: $\text{p}K_{a1} = 6,4$; $\text{p}K_{a2} = 10,3$. $\text{p}K_S (\text{BaCO}_3) = 8,3$; $M (\text{BaCO}_3) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1) Exprimer la solubilité s du carbonate de baryum en fonction de h , K_{a1} , K_{a2} et K_S .
- 2) Donner l'expression de $\log s = f(\text{pH})$ pour $7,5 < \text{pH} < 9$.
- 3) Déterminer la valeur du pH nécessaire pour pouvoir dissoudre 50 mg de carbonate de baryum dans 500 mL d'eau.

Exercice 10 Solubilité du chlorure d'argent dans différentes solutions :

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$ à 25 °C.

- 1) Calculer sa solubilité dans l'eau pure.
- 2) dans une solution de nitrate d'argent à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3) dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 11

Calculer la solubilité de Mg(OH)_2 .

- 1) Dans l'eau pure. En déduire le pH d'une solution saturée.
- 2) Dans une solution tamponnée à $\text{pH}=8.5$. Commenter ce résultat.

Solutions des exercices

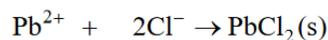
Exercice 1

- 1)
- a)

Après mélange et avant précipitation (étape formelle) : $2[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le quotient de la réaction : $\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$, $Q_r = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-4}$ est supérieur au K_s , donc $\text{PbCl}_2(\text{s})$ précipite.

- b)



après mélange : $c_2 = \frac{1}{2}c_0 \quad 2c_2$

après précipitation : $c_2 - x \quad 2(c_2 - x) \quad x$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 4(c_2 - x)^3$$

$$c_2 - x = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Cl}^-] = 3,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- c)

La quantité de PbCl_2 ayant précipité est :

$$n_{\text{PbCl}_2} = x \cdot v = \left(c_2 - [\text{Pb}^{2+}] \right) \cdot v = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{PbCl}_2} = n_{\text{PbCl}_2} M_{\text{PbCl}_2} = 0,189 \text{ g}$$

Exercice 2

a) Le premier précipité qui apparaît est le moins soluble (valeur de K_s la plus faible, valeur de pK_s la plus élevée) c'est à dire le chromate de plomb.

b)

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c_3 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{PbCrO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ précipité}} = n_{\text{Pb}^{2+} \text{ précipité}} = \left(c_3 - [\text{CrO}_4^{2-}] \right) \cdot v \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Pb}^{2+} \text{ versé}} = n_{\text{Pb}^{2+} \text{ précipité}} + n_{\text{Pb}^{2+} \text{ res tan t}} \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$v_2 = \frac{n_{\text{Pb}^{2+} \text{ versé}}}{c_2} \approx 1 \text{ mL}$$

La quasi totalité de PbCrO_4 a précipité ; le pourcentage ayant précipité est de 99,9999% :

$$\frac{n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ précipité}}}{n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ initial}}} = \frac{n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ initial}} - n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ res tan t}}}{n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ initial}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} - 1,07 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,999999.$$

Exercice 5 : Solubilité du chromate d'argent :

1) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ solide} = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$.

$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$; on pose $s = [\text{CrO}_4^{2-}]$;

solution électriquement neutre : $[\text{Ag}^+] = 2 [\text{CrO}_4^{2-}]$ d'où $[\text{Ag}^+] = 2s$

$$K_s = (2s)^2 s = 4s^3 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ soit } s^3 = 0,75 \cdot 10^{-12}$$

prendre la racine cubique : $s = \mathbf{9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$.

2) $[\text{CrO}_4^{2-}] = (0,01+s_1)$; $[\text{Ag}^+] = 2s_1$; $K_s = 4s_1^2 (0,01+s_1)$

$4s_1^3 + 0,04s_1^2 - 3 \cdot 10^{-12} = 0$; hypothèse : s_1^3 terme négligeable : résoudre $s_1 \sim \mathbf{8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$.

$s_1^3 = 6,5 \cdot 10^{-16}$ (l'hypothèse est bien vérifiée).

Exercice 6:



$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]; K_s = s ([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}])$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

Or les constantes d'acidités de l'acide carbonique donnent :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]}; K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}; K_{a1} K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2]}$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)} \text{ avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

2) Si le pH augmente, h diminue et en conséquence : K_s , K_{a1} et K_{a2} étant constants à température constante)

$$\frac{h}{K_{a2}} \text{ diminue}; \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \text{ diminue}$$

La solubilité va donc décroître.

3) à pH=5 :

$$\frac{h}{K_{a2}} = \frac{10^{-5}}{10^{-10,3}} = 2 \cdot 10^5; \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} = \frac{10^{-10}}{10^{-6,4} 10^{-10,3}} = 8 \cdot 10^6$$

$$s = [8,7 \cdot 10^{-9} (1 + 2 \cdot 10^5 + 8 \cdot 10^6)]^{1/2} = \mathbf{0,27 \text{ mol/L.}}$$

à pH=10 :

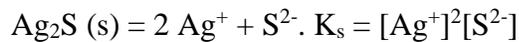
$$\frac{h}{K_{a2}} = \frac{10^{-10}}{10^{-10,3}} = 2; \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} = \frac{10^{-20}}{10^{-6,4} 10^{-10,3}} = 5 \cdot 10^{-4} \sim 0$$

$$K_{a2} = 10^{-10,3} \quad K_{a1} K_{a2} = 10^{-6,4} 10^{-10,3}$$

$$s = [8,7 \cdot 10^{-9}(1 + 2)]^{1/2} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}}$$

Exercice 7

1) $pK_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 50,2$; $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



on pose $s = [\text{S}^{2-}]$; solution électriquement neutre : $[\text{Ag}^+] = 2[\text{S}^{2-}]$ d'où $[\text{Ag}^+] = 2s$

$$K_s = (2s)^2 s = 4s^3 = 10^{-50,2} \text{ soit } s^3 = 1,58 \cdot 10^{-51}$$

prendre la racine cubique : $s = \mathbf{1,16 \cdot 10^{-17} \text{ mol/L}}$.

2) $[\text{Ag}^+] = (2 \cdot 10^{-4} + 2s_1)$; $[\text{S}^{2-}] = s_1$; $K_s = (2 \cdot 10^{-4} + 2s_1)^2 s_1$.

hypothèse : s_1 terme négligeable devant $2 \cdot 10^{-4}$: $4 \cdot 10^{-8} s_1 = 10^{-50,2}$

résoudre $s_1 \sim \mathbf{1,58 \cdot 10^{-43} \text{ mol/L}}$. (l'hypothèse est bien vérifiée).

3) $1,58 \cdot 10^{-43} \cdot 10 = 1,58 \cdot 10^{-42}$ mol d'ion sulfure dans 10 L soit $1,58 \cdot 10^{-42}$ mol de soluté Ag_2S .

Masse molaire Ag_2S : $M = 2 \cdot 108 + 32 = 248 \text{ g/mol}$ puis $m = 248 \cdot 1,58 \cdot 10^{-42} = \mathbf{3,9 \cdot 10^{-40} \text{ g}}$.

Exercice 8

1) $\text{CH}_3\text{COOAg}(\text{s}) = \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$. $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

La solution est électriquement neutre : $s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; $K_s = s^2 = 2 \cdot 10^{-3}$; $s = \mathbf{4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$.

2) Le couple acide / base $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ fixe le pH : $\text{pH} = \text{p}K_a = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

Le tableau ci-dessous est établi pour un volume $V = 1 \text{ L}$.

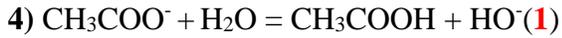
	avancement (mol)	CH_3COO^-	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+ \text{HO}^-$
initial	0	$4,47 \cdot 10^{-2}$	solvant en large excès	0	0
en cours	x	$4,47 \cdot 10^{-2} - x$		x	x
final	x_f	$4,47 \cdot 10^{-2} - x_f$		x_f	x_f

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,8}} = 6,3 \cdot 10^{-10} = \frac{x_f^2}{4,47 \cdot 10^{-2} - x_f}$$

$$(4,47 \cdot 10^{-2} - x_f) \cdot 6,3 \cdot 10^{-10} = x_f^2 ; x_f^2 + 6,3 \cdot 10^{-10} x_f - 2,81 \cdot 10^{-11} = 0 ; \text{résoudre } x_f = 5,3 \cdot 10^{-6}.$$

Le produit ionique de l'eau, à 25 °C, conduit à : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / 5,3 \cdot 10^{-6} = 1,9 \cdot 10^{-9}$. **pH = 8,7**.

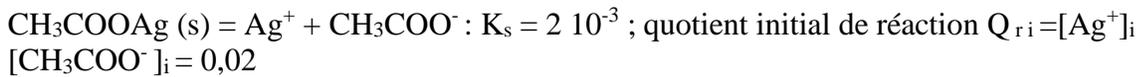
3) Taux d'avancement final : $x_f / x_{\text{max}} = 5,3 \cdot 10^{-6} / 4,47 \cdot 10^{-2} \sim 10^{-4}$. L'ion éthanoate réagissant très peu avec l'eau, l'approximation est justifiée.



Une faible partie des ions éthanoate disparaît suivant (1) : en conséquence l'équilibre (2) est déplacé dans le sens direct : la solubilité est un peu plus grande que celle calculée.

A 100 cm³ d'une solution d'éthanoate de sodium à 0,2 mol.L⁻¹, on ajoute 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent à 0,2 mol.L⁻¹. On donne $M_{\text{Ag}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$.

5) Volume total de la solution : $V = 0,2 \text{ L}$; $[\text{Ag}^+]_i = 0,2 * 0,1 / 0,2 = 0,1 \text{ mol/L}$. $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 0,2 * 0,1 / 0,2 = 0,1 \text{ mol/L}$.



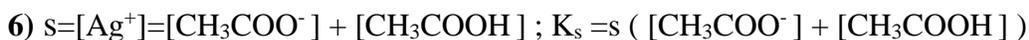
$Q_{ri} > K_s$: l'équilibre est déplacé vers la gauche, sens indirect, précipitation de l'éthanoate d'argent.

Or $s = [\text{Ag}^+]_{\text{fin}} = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; quantité de matière d'ion argent ayant précipité : $(0,1 - 4,47 \cdot 10^{-2}) * 0,2 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Quantité de matière de précipité : $n = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. $M(\text{CH}_3\text{COOAg}) = 2 * 12 + 3 + 32 + 108 = 167 \text{ g/mol}$.

mase de précipité : $m = n M = 0,011 * 167 = \mathbf{1,8 \text{ g}}$.

On tient compte de l'influence du pH sur la solubilité.



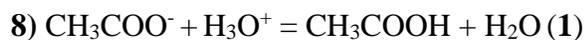
Or la constante d'acidité de l'acide éthanoïque donne :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right) = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \right)$$

$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \right)$
--

7) $\text{pH} = 7 : s^2 = 2 \cdot 10^{-3} (1 + 10^{-7}/10^{-4,8}) ; s = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}.$

$\text{pH} = 4,5 : s^2 = 2 \cdot 10^{-3} (1 + 10^{-4,5}/10^{-4,8}) ; s = 7,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}.$



Une petite partie des ions éthanoate disparaît suivant (1) quand le pH augmente : en conséquence l'équilibre (2) est déplacé dans le sens direct : la solubilité augmente.

Exercice 9

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)} \text{ avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

1) Voir exercice 6 :

2) à $\text{pH} = 7,5 : h/K_{a2} \sim 630 ; h^2/(K_{a2}K_{a1}) \sim 50 ; s \sim (K_s h/K_{a2})^{1/2} ;$

à $\text{pH} = 9 : h/K_{a2} \sim 20 ; h^2/(K_{a2}K_{a1}) \sim 0,05 ; s \sim (K_s h/K_{a2})^{1/2} ;$

$\log s = 1/2(\log K_s - \log K_{a2} + \log h) ; \log s = 1/2(\text{p}K_{a2} - \text{p}K_s - \text{pH}) = 1 - 0,5 \text{ pH}.$

3) 0,1 g dans 1 L ; $s = 0,1 / 197 = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} ; \log s = -3,3 ; \text{pH} = 2(1 - \log s) ; \text{pH} = 8,6.$

Exercice 10

1) $\text{AgCl}(s) = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- ; K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 = 1,8 \cdot 10^{-10} ; s = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}.$

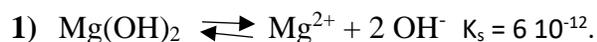
2) $[\text{Cl}^-] = s_1 ; [\text{Ag}^+] = (0,2 + s_1) ; K_s = (0,2 + s_1)s_1.$

Hypothèse $s_1 \ll 0,2 : 1,8 \cdot 10^{-10} = 0,2 s_1 ; s_1 = 1,8 \cdot 10^{-10} / 0,2 = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}.$ (l'hypothèse est bien vérifiée).

3) $[\text{Ag}^+] = s_2 ; [\text{Cl}^-] = (0,5 + s_2) ; K_s = (0,5 + s_2)s_2.$

Hypothèse $s_2 \ll 0,5 : 1,8 \cdot 10^{-10} = 0,5 s_2 ; s_2 = 1,8 \cdot 10^{-10} / 0,5 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}.$ (l'hypothèse est bien vérifiée).

Exercice 11



	Mg(OH)_2	\rightleftharpoons	Mg^{2+}	$+ 2 \text{OH}^-$
EI	n_0		0	0
EF	$n_0 - x$		x	2x
(saturation)	$= n_0 - s$		$= s$	$= 2s$

On a donc $K_s = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^2 = 4s^3$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$[\text{OH}^-]_{\text{EF}} = 2s = 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EF}} = K_e / [\text{OH}^-]_{\text{EF}} = 2.9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
 $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EF}} = 10.5$

2) On nomme s' la solubilité de Mg(OH)_2 dans ces conditions. La concentration de l'ion hydroxyde est fixe et celle de l'ion Mg^{2+} est s' .

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^2 = s' \cdot x \cdot (K_e / 10^{-\text{pH}})^2 \text{ donc } s' = \frac{K_s \cdot (10^{-\text{pH}})^2}{K_e^2} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc la solubilité a augmenté fortement car le milieu est plus acide. Le milieu artificiellement plus acide que si l'on faisait la dissolution dans de l'eau pure amène une disparition des ions hydroxydes et donc favorise le sens 1 de la réaction donc la dissolution.