

Cours S2 B.1 : Équilibres de précipitation des composés ioniques

Définitions

Produit de solubilité

Soit une solution saturée du composé ionique $C_xA_y(s)$ en équilibre avec ses ions en solution aqueuse $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$; on écrit la réaction de dissolution telle que :

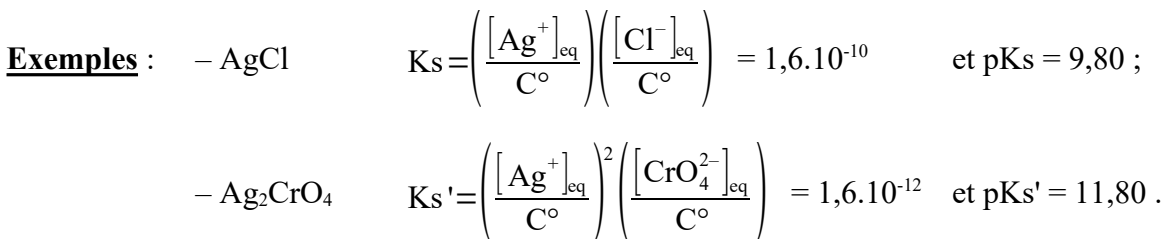


alors, on définit le produit de solubilité, noté K_s , comme étant la constante d'équilibre où n'intervient que les concentrations des espèces dissoutes en solution diluée :

$$K^{\circ} = K_s = \frac{a(C^{p+}_{(aq)})^x a(A^{q-}_{(aq)})^y}{a(C_xA_y(s))_{eq}} = \frac{[C^{p+}]^x_{eq} [A^{q-}]^y_{eq}}{(C^{\circ})^{x+y}} \Rightarrow K_s = [C^{p+}]^x_{eq} [A^{q-}]^y_{eq}$$

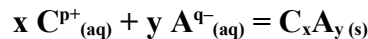
On a toujours $K_s < 1$, c'est-à-dire que la dissolution est un phénomène limité.

On définit aussi $pK_s = -\log K_s > 0$, soit $K_s = 10^{-pK_s}$.



Réaction de précipitation

Si on mélange les mêmes ions $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$ en quantité suffisante, c'est la réaction inverse de la dissolution qui se produit, il y a apparition du solide $C_xA_y(s)$ que l'on appelle alors un précipité :



Pour la précipitation la constante d'équilibre vaut : $K^{\circ} = \frac{1}{K_s} = 10^{pK_s} > 1$ (réaction spontanée).

Limite de saturation

Soit le système : $C_xA_y(s)$, $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$; il existe deux cas possibles :

- les trois espèces coexistent à l'équilibre, **la solution aqueuse est saturée** et on peut écrire comme précédemment :

$$K_s = \frac{[C^{p+}]^x_{eq} [A^{q-}]^y_{eq}}{(C^{\circ})^{x+y}} = \text{cste}$$

- il n'y a pas de solide, la solution aqueuse n'est pas saturée, le système est dit « **hors équilibre** », on ne peut plus définir le produit de solubilité K_s et donc son écriture n'a plus aucun sens.

Par contre, on peut toujours utiliser le quotient de la réaction Q , qui dans le cas présent s'écrit :

$$Q = \frac{[C^{p+}]^x_{solution} [A^{q-}]^y_{solution}}{(C^{\circ})^{x+y}} < K_s \Rightarrow \begin{array}{c} \text{dissolution totale} \quad | \quad \text{précipité} \\ \hline \text{K}_s \end{array} \quad \mathbf{Q}$$

Condition de précipitation lors du mélange des deux ions

Méthode de prévision

Soit l'équation bilan de précipitation : $C^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} = CA_{(s)}$ de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{1}{K_s} > 1$

On calcule alors $(Q_{pr})_0 = \frac{(C^\circ)^2}{[C^+]_0[A^-]_0}$ le quotient de la réaction de précipitation du précipité censé se former à partir des concentrations initiales des ions en solution.

On compare ensuite la valeur trouvée à celle du $K^\circ = \frac{1}{K_s}$ de la même réaction.

Les deux cas suivants sont possibles :

- si $(Q_{pr})_0 > K^\circ$, alors pas de précipitation, le solide ne se forme pas ;
- si $(Q_{pr})_0 < K^\circ$, alors il y a précipitation, le solide se forme jusqu'à saturation, selon la réaction de précipitation (la réaction est déplacée dans le sens direct).

Application

Soit 10,0 mL de nitrate d'argent à 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10,0 mL de chlorure de sodium à 10^{-3} mol.L⁻¹ avec $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $M(\text{AgCl}) = 143$ g.mol⁻¹ ; quelle est la masse de solide formé ?

- Calcul des concentrations initiales dans le mélange :

$n = n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 10^{-5}$ mol et $V = 20$ mL donc $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

- Calcul de $(Q_{pr})_0$: $(Q_{pr})_0 = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0} = 4,0 \cdot 10^6 < 1/K_s = 6,2 \cdot 10^9 \Rightarrow$ précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$.

- Avancement de la réaction de précipitation supposée « quasi-totale » :

	Ag^+	$+ \text{Cl}^-$	$= \text{AgCl}_{(s)}$	$K^\circ = 1/K_s = 6,2 \cdot 10^9$
EI (en mol)	n	n	0	
EF (en mol)	$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$	n	<u>à saturation</u>

Or $\frac{\varepsilon}{V} = C = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$ et $K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = 1,6 \cdot 10^{-10}$

$\Rightarrow K_s = \frac{C^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow C = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ;

on vérifie : $\varepsilon = C V_T = 1,3 \cdot 10^{-5} \times 0,02 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ mol $\ll n(\text{AgCl}_{(s)}) = n = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol

et $m(\text{AgCl}_{(s)}) = n(\text{AgCl}_{(s)}) M(\text{AgCl}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \times 143 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ g = 1,4 mg.

Limite d'apparition d'un précipité dans une solution contenant un des ions

Présentation du problème

Lors de l'ajout (sans dilution) d'ions chlorure Cl^- , à une solution d'ions argent Ag^+ à la concentration initiale C_0 , on cherche à déterminer pour quelle valeur de la concentration en ion chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ le précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ va apparaître. Si $[\text{Cl}^-] < [\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ il n'y a pas de précipitation, si $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ il y a donc du précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$.

Application

Soit une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute, sans dilution, progressivement des ions chlorure Cl^- , on veut déterminer la concentration en ion chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ pour laquelle le précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$ ($pK_s = 9,80$) va précipiter.

On montre que le précipité apparaît quand :

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} = K_s, \text{ avec } [\text{Ag}^+]_0 = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} = K_s / C_0 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur représente la limite de précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$ et on voit qu'elle dépend de la concentration initiale des ions argent donc de C_0 .

Domaine d'existence d'un précipité

Un solide étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens ; donc la seule question à se poser est : quand le précipité existe-t-il ? On a pris l'habitude d'étudier cette limite par rapport à l'un des ions dont la concentration est fixe en fonction de la variation de celle du contre-ion représentée par une échelle en $pX = -\log([X]_{\text{eq}})$.

Pour l'application précédente on a : $(p\text{Cl})_{\text{pr}} = -\log([\text{Cl}^-]_{\text{pr}}) = pK_s - pC_0 = 7,80$.

Il y a donc du précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$ dès que $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} \Leftrightarrow (p\text{Cl}) \leq (p\text{Cl})_{\text{pr}}$; on représente alors un diagramme d'existence du précipité :

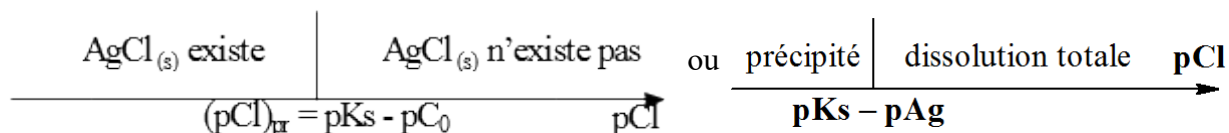
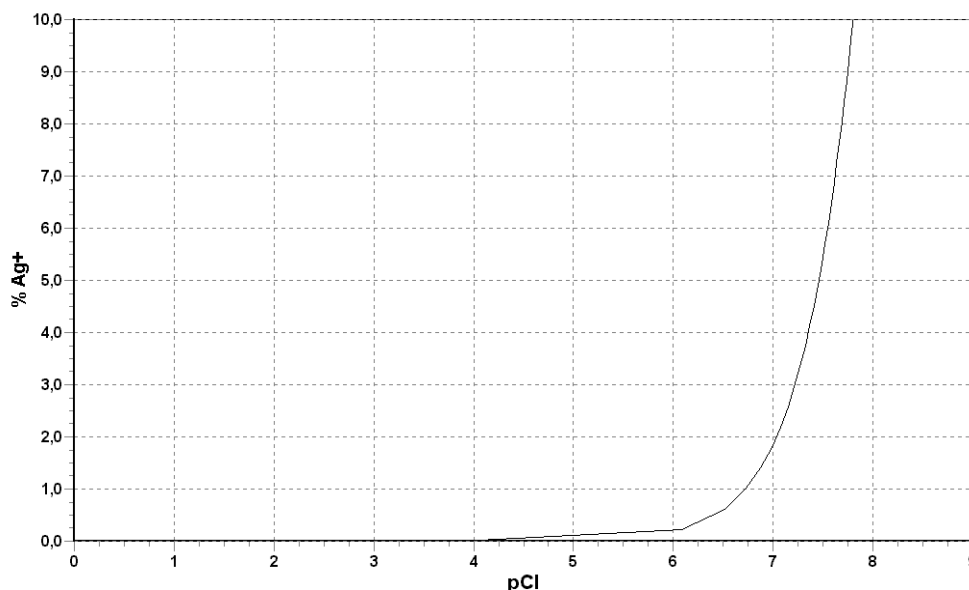


Diagramme de distribution

Si on cherche à représenter l'évolution du pourcentage des ions argent ($\% \text{Ag}^+ = [\text{Ag}^+] / C_0$) lors de l'addition des ions chlorures on constate qu'il faut s'intéresser séparément aux deux parties du diagramme d'existence :

- $(p\text{Cl}) \geq (p\text{Cl})_{\text{pr}} \Leftrightarrow$ il n'y a pas de précipité $\Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 = C_0 \Leftrightarrow \% \text{Ag}^+ = 100 \% ;$
- $(p\text{Cl}) \leq (p\text{Cl})_{\text{pr}} \Leftrightarrow$ le précipité existe $\Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] \Leftrightarrow \% \text{Ag}^+$ diminue fortement.



On trace uniquement ($\% \text{Ag}^+$) en fonction de ($p\text{Cl}$) ($\% \text{AgCl}_{(s)}$ n'est pas représenté).

Il existe un point anguleux à $(p\text{Cl})_{\text{pr}}$ qui est caractéristique de la formation, ou de la disparition, du précipité ; en effet, il se produit une rupture d'équilibre.

Dosages par précipitation

Généralités

- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et totale ($K^{\circ} > 10^3$).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$\left(\frac{n(A)}{v_A} = \frac{n(B)}{v_B} \right)$$

Exemple du dosage par précipitation des ions chlorure par les ions argent I

Présentation du dosage :

$\text{Cl}^- (C_0, V_0)$ et $\text{Ag}^+ (C_1, V)$ avec $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$ $K^{\circ} = 1/K_s = 10^{9,7}$ Réaction « quasi-totale »

Point équivalent : $n(\text{Cl}^-)_0 = n(\text{Ag}^+)_e \Leftrightarrow C_0 V_0 = C_1 V_e$

Indicateur d'équivalence ; méthode de MOHR :

On peut repérer l'équivalence en utilisant un anion susceptible de donner un précipité de couleur différente de celui de $\text{AgCl}_{(s)}$ et qui apparaît juste au moment de l'équivalence. C'est le cas des ions chromate CrO_4^{2-} qui donnent le précipité rouge brique de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ ($pK_s = 12$).

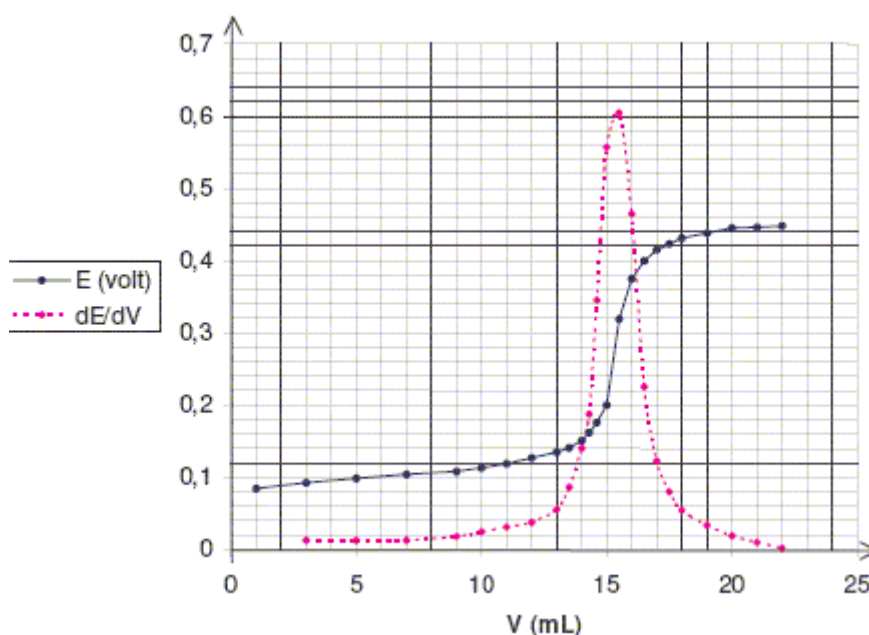
Cette méthode est appelée méthode de MOHR, elle ne peut pas être utilisée en milieu acide à cause de l'existence du couple acido-basique $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$ de $pK_a = 6,5$.

Montage potentiométrique :

En utilisant une électrode de mesure en argent et une électrode de référence au calomel saturée muni d'une allonge de verre remplie d'une solution concentrée de KNO_3 ,

La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes par un millivoltmètre correctement branché donne la ddp e : $E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{CS}} = 0,56 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$

À l'équivalence, $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$ augmente fortement et la ddp varie brutalement (saut de potentiel), on peut déterminer l'équivalence par la méthode des tangentes ou en cherchant un extremum pour $\frac{dE}{dV}$.



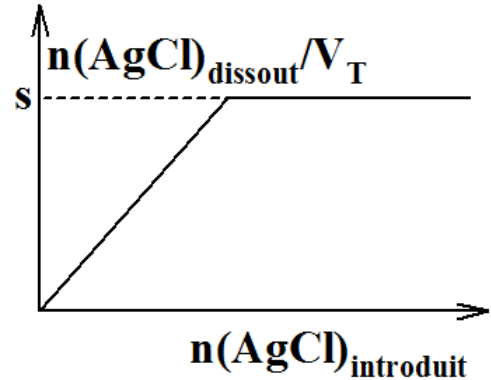
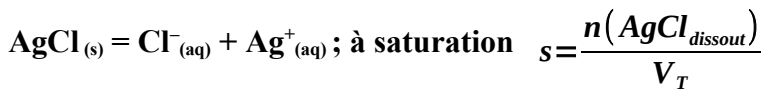
Cours S2 B.2 : Solubilité des composés ioniques

Dissolution partielle d'un composé ionique

Condition de saturation

Lorsqu'on ajoute un solide ionique dans l'eau pure, tant que le quotient de la réaction de dissolution est plus petit que le produit de solubilité, le composé ionique se dissout et la solution aqueuse n'est pas saturée.

Dès qu'il y a égalité des deux valeurs, on atteint la limite de saturation et le solide ajouté ne se dissout plus ; les concentrations à l'équilibre sont telles que $Q_{eq} = K_s$. On définit alors la solubilité, notée s , comme le quotient de la quantité de solide dissout par le volume de solution :



Calcul de la solubilité dans l'eau pure

- Dans le cas de chlorure d'argent AgCl :

RP	$\text{AgCl}_{(s)}$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{Cl}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgCl})_{dissout}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Cl}^-]_{eq}$$

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{eq}}{C^\circ} \right) = 1,6 \cdot 10^{-10} ; [\text{Ag}^+]_{eq} = s ; [\text{Cl}^-]_{eq} = s \text{ et } M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } s_m = s \times M(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Dans le cas du chromate d'argent Ag_2CrO_4 :

RP	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$	$= 2 \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$	$K^\circ = K_s' = 1,6 \cdot 10^{-12}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	2ξ	ξ	à saturation

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{C^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{eq} = 2 s' ; [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq} = s' \text{ et } M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s' = 4 \times \frac{(s')^3}{(C^\circ)^3} \Leftrightarrow s' = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s'}{4}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } s'_m = s' M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

N.B. 1 : CrO_4^{2-} est en fait une base faible de $\text{pK}_a = 6,5$: on calcule un $\text{pH} = 8,2$ (solution basique).

N.B. 2 : On ne peut pas comparer la solubilité de deux sels à partir des valeurs des produits de solubilité, seul le calcul de la solubilité de chacun d'eux pourra permettre de conclure ; c'est le cas ici où $K_s > K_s'$, mais $s < s'$, donc $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ est le composé ionique le plus soluble des deux.

Calcul de la solubilité avec effet d'ion commun

Reprenons le cas de $\text{AgCl}(s)$ et calculons sa solubilité dans l'eau de mer où il existe déjà des ions chlorure tel que $[\text{Na}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ici on fait le calcul pour 1,0 L d'eau de mer :

RP	$\text{AgCl}(s)$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{Cl}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$
EI (en mol)	n	0	0,5	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	$(0,5 + \xi)$	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgCl})_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V \quad ; \quad [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s \quad ; \quad [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ si } \xi \ll 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Donc : } K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} = \left(\frac{s}{C^\circ} \right) \times 0,5 \Rightarrow s = C^\circ \times \frac{K_s}{0,5} = 2 \times C^\circ \times K_s = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : la solubilité diminue lorsqu'un des ions du sel est déjà en solution, c'est ce que l'on appelle l'effet d'ion commun.

Comment calculer la solubilité des hydroxydes métalliques ?

Solubilité dans 1L d'eau neutre : $\text{pH} = 7,0$ avant dissolution

- Dans le cas d'une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ dans l'eau pure de volume $V = 1,0 \text{ L}$:

RP	$\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$	$= \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$+ 2 \text{HO}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 6,3 \cdot 10^{-6}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	2ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{2}$$

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 = 6,3 \cdot 10^{-6}, \quad s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2s$$

$$\Rightarrow K_s = 4 \times \left(\frac{s}{C^\circ} \right)^3 \text{ et } s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow 2s = 2,4 \cdot 10^{-2} \gg 10^{-7}$$

N.B. : $\text{pH} = \text{pK}_e + \log([\text{HO}^-]_{\text{eq}}) = 14,0 + \log(2s) = 12,4$

\Rightarrow la solution devient basique, le composé ionique se comporte comme une base faible.

- Dans le cas d'une solution saturée de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans l'eau pure de volume $V = 1,0 \text{ L}$:

RP	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$= \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	$K^{\circ} = K_s' = 3.10^{-34}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	3ξ	à saturation

$$\text{Or : } s' = \frac{n(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{3}$$

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right) \left(\frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right)^3 = 3.10^{-34} \quad s' = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 3s'$$

$$\Rightarrow K_s' = 27 \times \left(\frac{s'}{C^{\circ}} \right)^4 \text{ et } s' = C^{\circ} \times \sqrt[4]{\frac{K_s'}{27}} = 1,8.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 3s' = 5,4.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-7} \text{ impossible}$$

Il faut considérer que les ions HO^{-} de l'eau ne sont pas négligeables (effet d'ion commun) :

RP	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$= \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	$K^{\circ} = K_s' = 3.10^{-34}$
EI (en mol)	n	0	10^{-7}	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	$10^{-7} + 3 \xi$	à saturation

$$\text{si } 10^{-7} \gg 3\xi \Rightarrow s'' = \frac{n(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right) \left(\frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right)^3 = 3.10^{-34} = s'' \times 10^{-21} \Rightarrow s'' = 3.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \ll 10^{-7} \text{ et } s'' \ll s'$$

N.B. : $\text{pH} = 7,0 \Rightarrow$ la solution reste neutre, le composé ionique se comporte comme une base indifférente.

Solubilité dans 1 L de solution tampon à pH fixé

Dans tous les cas si le pH est fixé **la solubilité ne se calcule plus comme dans l'eau pure** :

$$\text{M}(\text{OH})_{n(\text{s})} = \text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n \text{HO}^{-}_{(\text{aq})} \text{ avec } K_s = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^n}{(C^{\circ})^{n+1}} < 1$$

$$\text{Si le pH est fixé } \Rightarrow [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = K_e/h \text{ et } s = [\text{M}^{n+}]_{\text{eq}} : K_s = s \times \left(\frac{K_e}{h} \right)^n \Leftrightarrow s = K_s \times \left(\frac{h}{K_e} \right)^n$$

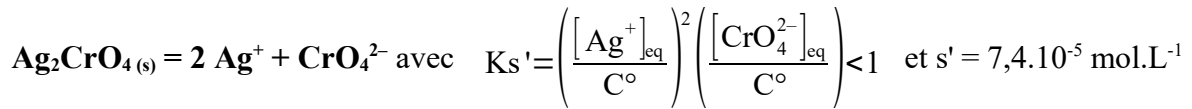
$$\Rightarrow \log(s) = n \times (\text{p}K_e - \text{pH}) - \text{p}K_s = (n \times \text{p}K_e - \text{p}K_s) - n \times \text{pH}$$

\Rightarrow la solubilité diminue quand le pH de la solution tampon augmente.

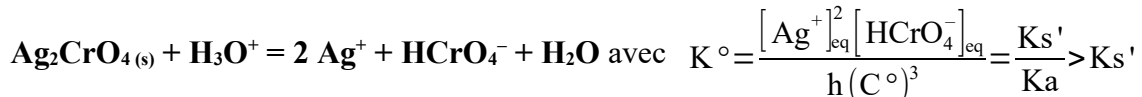
Facteurs influençant la solubilité

Dissolution et pH

Soit une solution saturée de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$; l'ion CrO_4^{2-} est en fait une base faible de $\text{pK}_a = 6,5$:
si $\text{pH} > (\text{pK}_a + 1)$ (vérifié précédemment), CrO_4^{2-} est majoritaire dans le milieu et on peut écrire :



Si on acidifie la solution tel que $\text{pH} < (\text{pK}_a - 1)$, on doit écrire une nouvelle réaction de dissolution où l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- est majoritaire dans le milieu, on utilise les ions H_3O^+ :



Donc l'acidification de la solution augmente la constante d'équilibre de dissolution de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

Calculons la solubilité en milieu tampon à $\text{pH} = 3,0$ pour $V_T = 1,0\text{L}$:

RP	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$= 2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+ \text{HCrO}_4^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$K^\circ = K_{s'}/K_a = 5,1 \cdot 10^{-6}$
EI (en mol)	n	cst	0	0	–	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	cst	2ξ	ξ	–	à saturation

$$\frac{K_{s'}}{K_a} \times h = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2 s'' ; [\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}} = s''$$

$$\Rightarrow \frac{K_{s'}}{K_a} \times h = 4 \times \frac{(s'')^3}{(C^\circ)^3} \Leftrightarrow s'' = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_{s'}}{4 K_a} \times h} \text{ soit } s'' = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > s' = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc l'acidification de la solution augmente la solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

N.B. : Il est important d'écrire la RP de dissolution qui utilise les espèces majoritaires introduites et forme des espèces majoritaires à l'équilibre.

Si le pH est compris entre $(\text{pK}_a - 1)$ et $(\text{pK}_a + 1)$ il faut écrire une relation de conservation de la matière :

$$s = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}} = \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2s$$

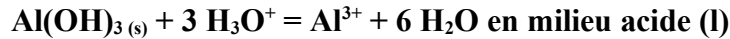
$$\Rightarrow K_{s'} = \frac{4 \times s^3}{(C^\circ)^3 \times \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_{s'}}{4} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)}$$

N.B. : en fait, cette dernière relation est vraie quel que soit le pH.

Activité S2 B.3 : Solubilité et précipitation de l'ion aluminium (III)

activité S2 B.3.1. Les ions aluminium (III) en solution aqueuse

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al(OH)}_3(s)$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



a°) Donner littéralement et numériquement les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions en fonction des données en fin d'exercice.

b°) Calculer le pH de début de précipitation, soit $\text{pH} = \text{pH}_1$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions complexes $[\text{Al(OH)}_4]^-$. Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_1$.

c°) Calculer le pH de fin de redissolution du précipité soit $\text{pH} = \text{pH}_2$ pour une concentration en élément aluminium $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en négligeant la présence des ions Al^{3+} . Vérifier ensuite cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_2$.

d°) En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium III en fonction du pH.

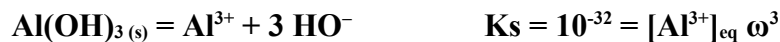
Données à 298 K : $\text{pK}_e = 14,0$

Produits de solubilité : $\text{Al(OH)}_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \quad \text{pK}_s = 32,5$

Constante de l'équilibre : $\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^- = [\text{Al(OH)}_4]^- \quad \log(K^\circ) = 33,4$

Étude de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(s)$ en fonction du pH

Soient les équilibres suivants :



La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(s)$ est définie comme le nombre de mole de solide dissout par unité de volume, soit ici :

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

– pour $\text{pH} < 4,0$ pas de précipité tous l'aluminium est sous forme d'ions Al^{3+}

$$\Leftrightarrow [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

– pour $\text{pH} > 10,0$ pas de précipité tous l'aluminium est sous forme d'ions $[\text{Al(OH)}_4]^-$

$$\Leftrightarrow [\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{eq}} = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

– pour $4,0 < \text{pH} < 10,0$ le précipité est présent $\Leftrightarrow s = \frac{K_s}{\omega^3} + K_2^\circ \times \omega = \frac{K_s \times h^3}{K_e^3} + \frac{K_2^\circ \times K_e}{h}$

– si Al^{3+} est majoritaire $\Leftrightarrow [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} > 10 [\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{eq}} \Leftrightarrow \frac{K_s \times h^3}{K_e^3} > 10 \times \frac{K_2^\circ \times K_e}{h}$

$$\Leftrightarrow h^4 > 10 \times \frac{K_2^\circ \times K_e^4}{K_s} = 10^{-21} \Leftrightarrow \text{pH} < 5,25 : s = \frac{K_s \times h^3}{K_e^3} = 10^{-10} h^3$$

et $\log(s) = (3 \text{pK}_e - \text{pK}_s) - 3 \text{pH} = 10 - 3 \text{pH}$

- si $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est majoritaire $\Leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{eq}} > 10 [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \Leftrightarrow \frac{K_2^\circ \times K_e}{h} > 10 \times \frac{K_s \times h^3}{K_e^3}$

$$\Leftrightarrow h^4 < \frac{K_2^\circ \times K_e^4}{10 \times K_s} = 10^{-23} \Leftrightarrow \text{pH} > 5,75 : s = \frac{K_2^\circ \times K_e}{h} = \frac{10^{-12}}{h}$$

et $\log(s) = (\log K_2^\circ - \text{p}K_e) + \text{pH} = \text{pH} - 12$

- on peut déterminer le minimum de la solubilité quand $\left(\frac{ds}{dh}\right) = 0$

$$\Leftrightarrow 3 \times \frac{K_s \times h^2}{K_e^3} - \frac{K_2^\circ \times K_e}{h^2} = 0 \Leftrightarrow h_m = \left(\frac{K_2^\circ \times K_e^4}{3 \times K_s}\right)^{\left(\frac{1}{4}\right)} = 10^{-5,60}$$

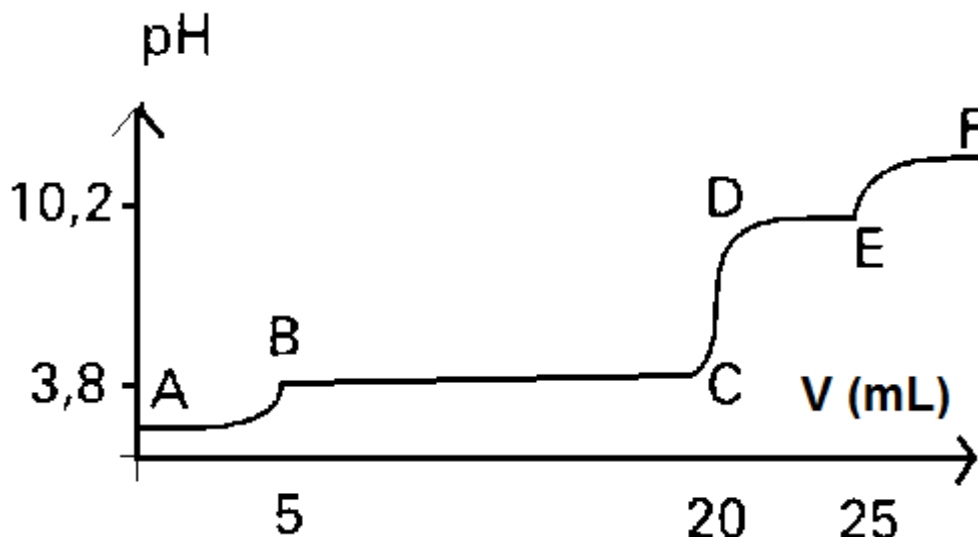
$$\Leftrightarrow \text{pH} = 5,6 \text{ et } \log(s) = -6,3, s = 10^{-6,3}$$

activité S2 B.3.2. Dosage pH-métrique des ions aluminium (III)

Dans une fiole jaugée de 100,0 mL, on introduit très précisément 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,10 mol.L⁻¹ et 10,0 mL d'une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,050 mol.L⁻¹, puis on complète jusqu'au repère avec de l'eau distillée. On verse la solution ainsi obtenue dans un bécher de 250 mL.

On dispose d'une burette contenant une solution de soude NaOH à 0,20 mol.L⁻¹ que l'on introduit par petites portions dans le bécher ; on suit alors, à l'aide d'un pH-mètre muni de deux électrodes, l'évolution du pH de la solution en fonction du volume de soude versé.

La courbe expérimentale ainsi obtenue est représentée sur la figure ci-dessous.



a°) Quelles électrodes proposez-vous pour suivre l'évolution du pH de la solution ? Dire simplement quels sont leurs rôles respectifs ?

b°) Interpréter qualitativement les différentes portions de courbe AB, BC, ..., en précisant les réactions éventuelles correspondant à chacune d'elles. Que doit-on observer au point B d'une part et au point E d'autre part ?

c°) Justifier alors les longueurs respectives des paliers BC et DE.

Correction activité S2 B.3 : Solubilité et précipitation de l'ion aluminium (III)

activité S2 B.3.1. Les ions aluminium (III) en solution aqueuse

a°) La première réaction peut être vue comme la « somme » de $\text{Al(OH)}_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^-$ et de $3 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{HO}^- = 6 \text{H}_2\text{O}$, donc sa constante est : $K_1 = \frac{K_{S_2}}{K_e^3} = 10^{9,5}$.

La deuxième réaction peut être vue comme la « somme » de $\text{Al(OH)}_3(s) = \text{Al}^{3+} + 3 \text{HO}^-$ et de $\text{Al}^{3+} + 4 \text{HO}^- = [\text{Al(OH)}_4]^-$ donc sa constante est : $K_2 = K_{S_2} \cdot K^\circ = 10^{0,9}$.

b°) Quand le premier grain de précipité se forme, on a $[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = C$; de plus en présence du précipité $K_{S_2} = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^3$, d'où $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{K_{S_2}}{C}}$

On a alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = K_e \sqrt[3]{\frac{C}{K_{S_2}}}$ soit $\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\log(C) + \text{p}K_{S_2}) = 3,85$.

Évaluons la concentration en complexe avec l'expression de K° :

$$[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{eq}} = K^\circ [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^4 = K^\circ [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \frac{K_e^4}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^4} = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1},$$

ce qui est bien négligeable devant C.

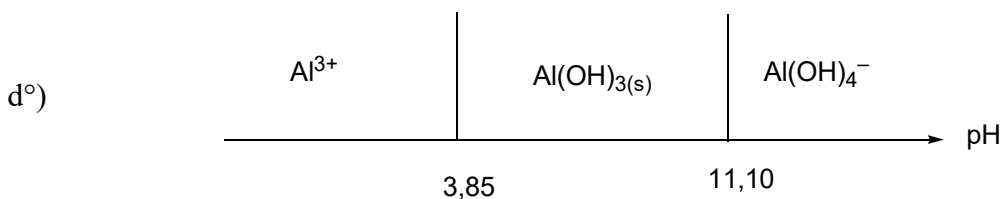
c°) Quand le dernier grain de précipité de $\text{Al(OH)}_3(s)$ se redissout, on a $[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{eq}} = C$. En exprimant la constante d'équilibre de la réaction de redissolution,

$$\text{on obtient } K_{S_2} \cdot K^\circ = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]_{\text{eq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} \text{ d'où } [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{C}{K_{S_2} \times K^\circ}, \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e \times K_{S_2} \times K^\circ}{C}$$

On obtient $\text{pH} = \text{p}K_e + \text{p}K_{S_2} - \log K^\circ + \log(C) = 11,10$.

$$[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ s'obtient avec l'expression de } K_{S_2} : [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{K_{S_2} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^3}{K_e^3} = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$$

ce qui est bien négligeable devant C.



activité S2 B.3.2. Dosage pH-métrique des ions aluminium (III)

a°) Électrode de verre (son potentiel dépend du pH) et électrode de référence (potentiel constant).

b°) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Al}^{3+}$

AB dosage des ions H_3O^+ : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$; en B apparition de $\text{Al(OH)}_3(s)$

BC dosage des ions Al^{3+} : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Al(OH)}_3(s)$

CD changement de RP (saut de pH)

DE dosage de $\text{Al(OH)}_3(s)$: $\text{Al(OH)}_3(s) + \text{OH}^- = [\text{Al(OH)}_4]^-$; en E disparition de $\text{Al(OH)}_3(s)$

EF excès des ions OH^- .

c°) $(V_C - V_B) = 3 \times (V_E - V_D)$ en relation avec la stœchiométrie des ions OH^- .