

Université de Tamanrasset

Département des Sciences de la Matière



Equilibres en solution

(Equilibres de Solubilité et de Complexation)

Cours et exercices (L3 Chimie)

Dr. Zakaria REDOUANE-SALAH

(Maître de Conférences, Classe B)

2019-2020

Université de Tamanrasset

Département des Sciences de la Matière



Equilibres en solution

(Equilibres de Solubilité et de Complexation)

Cours et exercices (L3 Chimie)

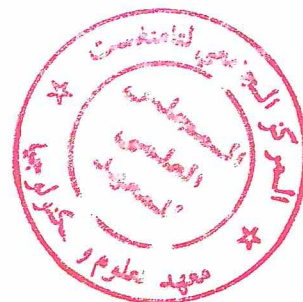
Dr. Zakaria REDOUANE-SALAH

(Maître de Conférences, Classe B)

2019-2020

Université de Tamanrasset

Département des Sciences de la Matière



Equilibres en solution

(Equilibres de Solubilité et de Complexation)

Cours et exercices (L3 Chimie)

Dr. Zakaria REDOUANE-SALAH

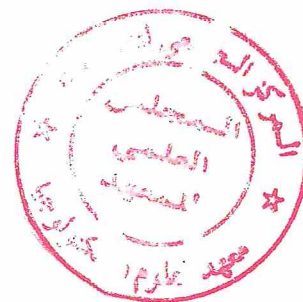
(Maître de Conférences, Classe B)

2019-2020

-Plan du cours-

Chapitre I : Equilibres Acido-basiques

1. Rappels
2. Réactions en solution aqueuse
3. Constante d'équilibre
4. Couples acido-basiques
 - ✓ Polyacide – polybase – ampholyte
5. Rôle acido-basique de l'eau
6. Calcul du pH dans des cas simples
 - a. Acide fort
 - b. Base forte
 - c. Acide faible
 - d. Base faible
 - e. Mélange d'un acide faible et d'une base faible
 - f. Solution tampon
7. Echèle des pKa
8. Diagramme de prédominance



Chapitre II: Solubilité et Produit de Solubilité

1. Solubilité (S)
2. Produit de solubilité (Ks)
3. Relation entre la solubilité et le produit de solubilité
4. Règles de solubilité
5. Condition de précipitation
6. Précipitation sélective
7. Dissolution d'un précipité
 - a) Par acide fort
 - b) Par complexation
8. Facteurs influençant la solubilité
 - a) Effet de la nature du composé
 - b) Influence de la température
 - c) Effet de l'ion commun
 - d) Effet du pH
 - Diagramme de prédominance des espèces chimiques
 - e) Effet de la complexation
9. Exercices résolus

Chapitre III : Complexes en Solution Aqueuses

1. Définition
2. Nomenclature
3. Nombre de coordination
4. Constantes caractéristiques d'un complexe
5. Diagramme de prédominance
6. Déplacement de complexe
7. Complexes et pH
8. Complexes et précipitation
9. Exercices résolus
10. Annexes
 - a. Liste des ions
 - b. Alphabet grec
 - c. Tableau périodique

CHAPITRE I : EQUILIBRES EN SOLUTIONS

1. Rappels

Solution, solvant, soluté, solubilité et miscibilité :

- une **solution** : est un mélange homogène (constitué d'une seule phase) résultant de la dissolution d'un ou plusieurs **soluté(s)** (espèce chimique dissoute) dans un **solvant**.
- Une **solution aqueuse** : s'obtient en dissolvant un ou plusieurs **solutés** dans de l'eau qui constitue le **solvant**.
- Un **soluté** : est une espèce dissoute par le solvant.
- Un **solvant** : est une espèce liquide capable de dissoudre des espèces chimiques (**solutés**).
- **Miscibilité** : la capacité de divers liquides à former un mélange homogène (liquide dans un autre).
- **Solubilité** : la capacité d'un solide, à se dissoudre dans un solvant, pour former une solution homogène (solide dans un liquide).

Le pH

Le pH est une grandeur **sans unité** qui dépend directement de la concentration en ions oxonium H_3O^+ d'une solution aqueuse selon la relation :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{pH : sans unité} \quad \text{H}_3\text{O}^+ \text{ en mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Les valeurs de pH sont comprises entre 0 et 14. ($0 < \text{pH} < 14$)

Ces formules ne sont valables que pour des concentrations en ions oxonium comprises dans l'intervalle : $10^{-14} \text{ mol/L} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \text{ mol/L}$.

Le pH évolue en sens inverse de la concentration en H_3O^+ . Plus la concentration en H_3O^+ sera élevée en solution, plus le pH sera faible.

On considère généralement qu'une mesure de pH est précise à 0,05 unité près.

Exemple:

Si on mesure $\text{pH} = 5,50$ alors la valeur du pH est comprise dans l'intervalle $4,45 < \text{pH} < 5,55$

$$\text{D'où : } 10^{-5,45} \text{ mol/L} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-5,55} \text{ mol/L. } \approx 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 2,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

2. Réactions en solution aqueuse

Dans une solution aqueuse, l'eau et les espèces ioniques ou moléculaires présentes peuvent participer à des équilibres chimiques que l'on peut classer en quatre types suivant les particules (proton, ligand, électron, ...) échangées. On distingue ainsi :

- ✚ Les équilibres acido-basiques ;
- ✚ Les équilibres de complexation ;
- ✚ Les équilibres de précipitation ;
- ✚ Les équilibres d'oxydo-réduction.

On étudie les propriétés physiques et chimiques des solutions aqueuses à pression et température constantes ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, généralement). On indique qu'une espèce est solubilisée par le suffixe (aq).

Acide 1 + Base 2 \rightleftharpoons Base 1 + Acide 2

Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

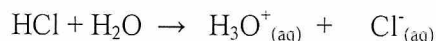
Force des acides et des bases

Acide fort : cède plus facilement son proton et qui réagit totalement avec l'eau.

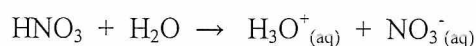
Base forte : capte plus facilement un proton et qui réagit totalement avec l'eau.

Exemples :

L'acide chlorhydrique HCl, est un acide fort :



L'acide nitrique HNO_3 , est un acide fort :

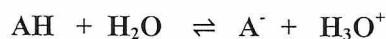
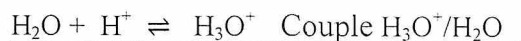


Attention : Solution acide \neq acide

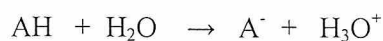
6. Calcul du pH dans des cas simples

a. Acide fort dans l'eau et pH

La réaction acido-basique entre un acide AH et l'eau met en jeu les couples acido-basiques AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction :



Dans le cas d'un **acide fort** la réaction avec l'eau est **totale** et on utilisera une flèche \rightarrow pour l'écriture de l'équation chimique :

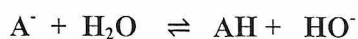
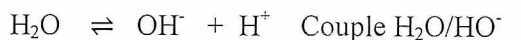


A la fin de la réaction : $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_a$

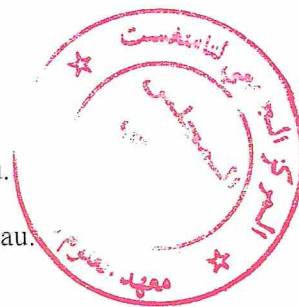
$\text{pH} = -\log C_a$ valable pour $C > 10^{-5} \text{ mol/L}$.

b. Base forte dans l'eau

La **réaction acido-basique entre une base A^-** et l'eau met en jeu les couples acido-basiques AH/A^- et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ selon la réaction :



Dans le cas d'une base forte la réaction avec l'eau est totale et on utilisera une flèche \rightarrow pour l'écriture de l'équation chimique : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AH} + \text{HO}^-$



En supposant que $K = K_B$ est petit ($K_B < 10^{-3}$ soit $K_A > 10^{-11}$ ou $pK_A < 11$), on en déduit :

$$pH = 7 + 0,5.(pK_A + \log C_b)$$

A l'issue du calcul, on doit vérifier a posteriori si l'hypothèse formulée ici était correcte : le pH doit être supérieur à $pK_A + 1$.

e. Mélange de deux acides faibles – mélange de deux bases faibles

Nous développerons ici le cas d'un mélange de deux acides. Les conclusions obtenues dans la suite de ce paragraphe sont transposables aux mélanges de bases.

Dans le cas où la solution contient deux acides en proportions sensiblement équivalentes, deux cas se présentent :

Si la différence de pK_A entre les deux acides est au moins supérieure à 2 ($\Delta pK_A > 2$), c'est l'acide le plus fort qui imposera le pH à l'ensemble de la solution.

Si la différence de pK_A entre les deux acides est inférieure à 2 ($\Delta pK_A < 2$), le pH est obtenu en sommant les quantités d'ions H_3O^+ apportés par chacun des deux acides :

$$pH = -0,5. \text{Log}(K_{A1}.C_1 + K_{A2}.C_2)$$

f. Mélange d'un acide faible et d'une base faible

Mélange d'un acide et de sa base conjuguée

Dans le cas où la solution contient un acide faible de concentration C_a et sa base conjuguée de concentration C_b , le pH de la solution est directement obtenu à l'aide de la formule exprimant la constante d'acidité.

$$pH = pK_A + \log [C_b]/[C_a]$$

g. Solution tampon – pouvoir tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu :

- par addition modérée d'un acide ou d'une base pouvant être forts
- par dilution modérée (donc par ajout d'eau)

Autour de la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution est égal au pK_A du couple acide-base faible, ces solutions sont des exemples de solutions tampons. Elles sont constituées d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

Comment vérifier l'efficacité d'une solution tampon ?

On peut quantifier l'effet tampon d'une solution en calculant par exemple la variation du pH de cette solution, notée ΔpH , lors d'un faible ajout d'un acide fort ou d'une base forte. Plus la valeur de ΔpH est faible, plus l'incidence sur le pH de l'ajout d'acide ou de base dans la solution est faible, et donc plus l'effet tampon de la solution est important.

7. Échelle des pK_a

On définit $pK_a = -\log K_a$ donc $K_a = 10^{-pK_a}$

Les valeurs de pK_a sont comprises dans l'intervalle $0 \leq pK_a \leq 14$

Plus la valeur de pK_a est petite, plus l'acide du couple AH/A^- est fort.

8. Domaine de prédominance

Le domaine de prédominance concerne les couples acide/base AH/A⁻ pour lesquels on observe un équilibre quand l'acide réagit avec l'eau, c'est à dire dont le pKa est compris entre 0 et 14.

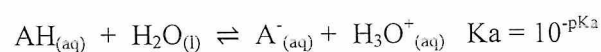
Il permet de connaître quelle forme est prédominante dans un couple AH/A⁻ en fonction du pH.

Approximation à 10% \sim pour $\text{pH} < \text{pKa} - 1$, [A⁻] est négligeable par rapport à [HA].

pour $\text{pH} > \text{pKa} + 1$, [HA] est négligeable par rapport à [A⁻].

En fait, $\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)$, car $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{base}]}{[\text{acide}]}$

L'acide et sa base conjuguée coexistent pour tout pH mais dans de très faibles quantités pour des pH extrêmes.



Avec $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$

Donc : $-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$

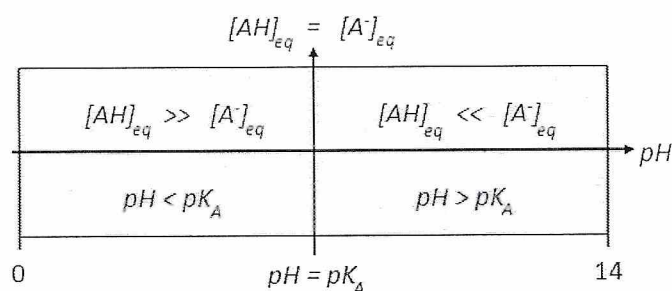
$-\log K_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$ avec $-\log K_a = \text{pKa}$ et $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \text{pH}$

Donc $\text{pKa} = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \Rightarrow \text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$

De façon plus générale : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right)$

- Pour $\text{pH} = \text{pKa}$ [acide]=[base], $\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} = 1$ d'où $\log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{eq}}}{[\text{acide}]_{\text{eq}}} \right) = 0$
- Pour $\text{pH} < \text{pKa}$, [acide]>[base], c'est le domaine de prédominance de l'acide.
- Pour $\text{pH} > \text{pKa}$ [base]>[acide], c'est le domaine de prédominance de la base.

On représente ces relations sous la forme d'un diagramme de prédominance :



- si $\text{pH} < \text{pKa}$: la forme acide HA prédomine en solution
- si $\text{pH} > \text{pKa}$: la forme basique A⁻ prédomine
- si $\text{pH} = \text{pKa}$: les 2 formes existent en même quantité [HA] = [A⁻]



Remarque 2 :

Par convention, un équilibre impliquant un solide s'écrit dans le sens de la dissolution plutôt que dans le sens de la précipitation.

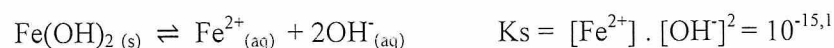
II. Produit de solubilité (Ks)

Le produit de solubilité (Ks) : est la constante d'équilibre correspondant à la dissolution d'un solide dans un solvant.

- Ks est une constante **sans unité**, qui ne dépend que de la **température**.
- Ks est une constante d'équilibre dans laquelle, les concentrations molaires sont exprimées en (mol/L)

Dans le cas général : $A_x B_y (s) + nH_2O \rightleftharpoons xA^{y+}_{(aq)} + yB^{x-}_{(aq)} \rightarrow K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$

Exemples :



Application :

Donnez la relation de Ks pour les composés suivants :



Le sulfure de cuivre(I) :

Remarque 3:

Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x} , ce qui justifie l'emploi du pKs.

$$pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$$

Quelques ordres de grandeurs à 25 C°

solides	AgI	AgCl	CaCO ₃
Ks	$\approx 1,74 \cdot 10^{-17}$	$\approx 1,56 \cdot 10^{-10}$	$\approx 5,10 \cdot 10^{-9}$
pKs	16,1	9,8	8,3



Exemple 2:

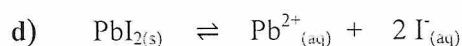
La solubilité de PbI_2 est 0,07g /100 mL à 25 °C. Que vaut K_s de PbI_2 ?



b) Solubilité en g/L: = 0,07g /0,100 L = 0.7 g/L $M(\text{PbI}_2) = 461 \text{ g/mol}$

Solubilité en mol/L = 0.7 / 461 = $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

c) $K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2$



1 mol 1 mol 2 mol

S 2S

$S = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Pb}^{2+}] = S$; $[\text{I}^{-}] = 2S$

$\Rightarrow K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = S \cdot 4S^2 = 4S^3 = 4 \cdot (1.5 \cdot 10^{-3})^3 = 1,35 \cdot 10^{-8}$.

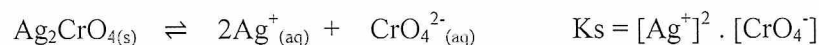


Exemple 3 :

La solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 , dans l'eau à 25 ° est 0,0027 g par 100 mL.

➤ Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent. $\text{Ag}=108$; $\text{Cr}=52$; $\text{O}=16 \text{ g.mol}^{-1}$.

$M_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 332 \text{ g/mol}$



$S = 0,0027/0,1 = 0,027 \text{ g/L} = 0,027/332 = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

$S = [\text{Ag}^{+}]/2 = [\text{CrO}_4^{2-}]$

$S = [\text{CrO}_4^{2-}] = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[\text{Ag}^{+}] = 2S$

$K_s = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^{+}]^2 = 4S^3 = 2,15 \cdot 10^{-12}$

III. Relation entre solubilité et produit de solubilité

Le produit de solubilité K_s permet de calculer la solubilité S et l'inverse.



$S = [\text{A}^{y+}]/x = [\text{B}^{x-}]/y$ Soit : $[\text{A}^{y+}] = xS$ et $[\text{B}^{x-}] = yS$

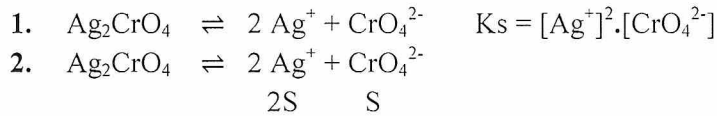
$\Rightarrow K_s = (xS)^x \cdot (yS)^y$ donc $S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$

Exemples :



Exemple 2

Sachant que le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 est égal à $1,1 \cdot 10^{-12}$ à 25°C , calculez sa solubilité S .



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Exemple 3

Étudions les solubilités du chlorure d'argent AgCl ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-10}$) et du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,0 \cdot 10^{-12}$).

- Soit la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure selon la réaction :

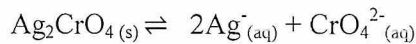


Lorsque la solution est saturée : $[\text{Ag}^+] = S$ et $[\text{Cl}^-] = 2S$

$$\text{d'où : } K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2 = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Soit : } S = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Pour la dissolution du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure selon la réaction d'équation :



À saturation : $[\text{Ag}^+] = 2S$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = S$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 4S^3 = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous constatons que : $S(\text{AgCl}) < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ alors que $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Le composé le plus soluble est celui qui a la plus forte solubilité ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé

IV. Condition de précipitation

Lors d'une réaction de précipitation, il y aura seulement formation d'un précipité si le produit ionique est égal ou supérieur au K_s du composé, à la même température.

Soit un solide peu soluble de forme XA ;



K_i : produit ionique et K_s : produit de solubilité.

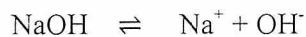
- Si : $K_i < K_s$: la solution est **insaturée** \Rightarrow il n'y a pas de précipitation
- Si : $K_i = K_s$: la solution est **saturée** \Rightarrow (il ya un équilibre entre le solide et ses ions en solution).
- Si : $K_i > K_s$: la solution est **sursaturée** \Rightarrow il ya précipitation.

Lorsqu'il n'y a pas de solide, la solution n'est pas saturée, le système est hors d'équilibre chimique.



$$V_1 = 100 \text{ cm}^3, V_2 = 150 \text{ cm}^3 ; \quad V_T = V_1 + V_2 = 100 + 150 = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ L}$$

$$[\text{Zn}^{2+}]_0 = n_1/V_T = C_1 V_1/V_T = 2.10^{-4} \times 0,1/0,25 = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



$$\text{Ei} \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Ef} \quad n_0 - n_2 \quad n_2 \quad n_2$$

$$[\text{OH}^-]_0 = n_2/V_T = C_2 V_2/V_T = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_i = [\text{Zn}^{2+}]_0 \cdot [\text{OH}^-]_0^2 = 1,5 \cdot 10^{-12} > 1,0 \cdot 10^{-17}$$

Donc: $K_i > K_s \Rightarrow$ il ya **précipitation** (la réaction évolue dans le sens 2 : précipitation de l'hydroxyde de zinc)

Application 3 :

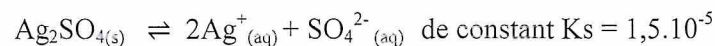
On mélange 10 ml de solution de sulfate de sodium et 10 ml de solution de nitrates d'argent, toutes deux à la concentration $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?

Donnée : $K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$

Solution :

S'il ya précipitation, le système est le siège de l'équilibre :



$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-2}/2 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_i = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad K_i > K_s \Rightarrow \text{il ya précipitation du sulfate d'argent.}$$

V. Précipitation sélective

Une façon de séparer deux cations dans une solution aqueuse, consiste à ajouter un anion qui ne précipite qu'un seul des cations. Cette approche est connue sous le nom de *précipitation sélective*.

Pour voir comment cela fonctionne, considérons un cas simple :

Une solution contenant des ions Mg^{2+} et Na^+ , en se référant au tableau de K_s , vous pouvez voir que Mg^{2+} forme deux composés insolubles: MgCO_3 ($K_s = 6,8 \cdot 10^{-6}$) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_s = 6,10^{-12}$).

En revanche, tous les composés courants du sodium sont solubles, y compris le carbonate et l'hydroxyde. Il s'ensuit que vous pouvez facilement séparer Mg^{2+} de Na^+ en ajoutant des ions CO_3^{2-} ou OH^- à la solution. Dans les deux cas, Mg^{2+} précipitera tandis que Na^+ restera en solution.

Considérons maintenant un cas un peu plus complexe. Supposons que vous avez une solution contenant Mg^{2+} et Ba^{2+} ; les deux à 0,1 M, que vous souhaitez séparer en ajoutant des ions CO_3^{2-} . D'après le tableau de K_s , il apparaît que BaCO_3 ($K_s = 2,6 \cdot 10^{-9}$) est moins soluble que MgCO_3 ($K_s = 6,8 \cdot 10^{-6}$). Peut-être qu'en ajoutant soigneusement les ions CO_3^{2-} , vous pourriez précipiter sélectivement Ba^{2+} , laissant Mg^{2+} en solution.



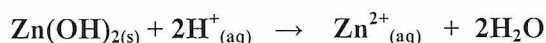
VI. Dissolution des précipités

De nombreuses méthodes différentes peuvent être utilisées pour mettre en solution des solides ioniques insolubles dans l'eau. Le plus souvent, cela se fait en ajoutant un réactif pour réagir avec l'anion ou le cation. Les deux réactifs les plus utiles à cet effet sont:

- Un acide fort, H^+ , pour capter les anions basiques.
- Un agent complexant le plus souvent NH_3 ou OH^- , pour réagir avec les cations métalliques.

Par Acide fort

Les hydroxydes métalliques insolubles dans l'eau peuvent être mis en solution avec un acide fort tel que HCl. La réaction avec l'hydroxyde de zinc est typique:



On peut imaginer que cette réaction se déroule en deux étapes (réversibles):

1. Dissolution de $Zn(OH)_2$ dans l'eau : $Zn(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
2. Neutralisation des ions OH^- par H^+ : $2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O$



La constante d'équilibre pour la neutralisation est si grande que la réaction globale va essentiellement jusqu'à l'achèvement.

Exemple:

Considérons la réaction suivante: $Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$

- Déterminer K pour ce système.
- À l'aide de K , calculer la solubilité molaire, S , de $Zn(OH)_2$ dans l'acide à pH 5.

Stratégie: Commencez par diviser l'équation globale en deux équations simples, l'une pour la dissolution de $Zn(OH)_2$ dans l'eau, l'autre pour la neutralisation de OH^- par les ions H^+ .

Trouvez la constante d'équilibre K_1 et K_2 pour les deux réactions. Ensuite, appliquez la relation $K = K_1 \times K_2$ pour trouver la constante d'équilibre pour la réaction globale.

Solution :

La première réaction est: $Zn(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$ D'où : $K_1 = Ks_{Zn(OH)_2}$

La deuxième réaction est: $2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O$

Cette réaction est l'inverse de celle de l'ionisation de l'eau ($2H_2O \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$) multiplié par deux. Donc on applique la règle réciproque et la règle des coefficients: $K_2 = 1/Ke^2$.

$$K = K_1 \cdot K_2 = Ks_{Zn(OH)_2} / Ke^2 = 4.10^{-17} / (10^{-14})^2 = 4.10^{11}$$

Le fait que la constante d'équilibre soit énorme signifie que $Zn(OH)_2$ est extrêmement soluble dans l'acide fort.

a) pour la réaction: $Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O$ $K = [Zn^{2+}] / [H^+]^2$

Pour chaque mole de $Zn(OH)_2$ qui se dissout, une mole de Zn^{2+} est formée, en d'autres termes ; $[Zn^{2+}] = S$ d'où: $S = [H^+]^2 \cdot K$

On appliquant la règle des équilibres multiples: $K = K_{s_{Zn(OH)_2}} \cdot K_f_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = (4 \cdot 10^{-17}) \cdot (3,6 \cdot 10^8) = 1 \cdot 10^{-8}$

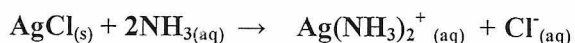
En général, pour toute réaction de ce type: $K = K_s \cdot K_f$

Tableau: complexes de cations avec NH_3 et OH^-

Cation	Complexes de NH_3	Complexes de OH^-
Ag^+	$Ag(NH_3)_2^+$	/
Cu^{2+}	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ (Blue)	/
Cd^{2+}	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	/
Sn^{4+}		$Sn(OH)_6^{2-}$
Sb^{3+}		$Sb(OH)_4^-$
Al^{3+}		$Al(OH)_4^-$
Ni^{2+}	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	/
Zn^{2+}	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	/



Exemple : considérons la réaction par laquelle le chlorure d'argent se dissout dans l'ammoniac



- 1) En prenant $K_{s_{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ et $K_f_{Ag(NH_3)_2^+} = 1,7 \cdot 10^7$, calculer K pour cette réaction.
- 2) Calculez le nombre de moles d' $AgCl$ qui se dissolvent dans un litre de NH_3 6 M.

Stratégie: appliquer la règle des équilibres multiples pour trouver K . Ensuite travailler avec l'expression de K pour trouver la solubilité molaire d' $AgCl$.

Solution :

- 1) $K = K_s \cdot K_f = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^7 = 3,1 \cdot 10^{-3}$
- 2) $AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)_2^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$$K = [Ag(NH_3)_2^+] \cdot [Cl^-] / [NH_3]^2 = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

Pour chaque mole de $AgCl$ qui se dissout, deux moles de NH_3 sont consommées, une mole de $Ag(NH_3)_2^+$ et une mole de Cl^- sont formées. On peut mettre en place une tableau d'équilibre:

	$[NH_3]$	$[Ag(NH_3)_2^+]$	$[Cl^-]$
Etat initial	6	0	0
Réaction	-2x	+x	+x
Equilibre	6-2x	x	x

Où x est le nombre de moles par litre qui se dissout, On a alors l'équation: $3,1 \cdot 10^{-3} = x^2 / (6-2x)^2$

Prendre la racine carrée des deux côtés : $0,056 = x / (6-2x) \Rightarrow x = 0,3$ mol



VIII.2. Influence de la température :

En général, la solubilité des solides augmente quand la température augmente

Exemple: S (acide benzoïque, eau à 10 °C) = 1,4 g.L⁻¹

S (acide benzoïque, eau à 25 °C) = 2,4 g.L⁻¹

Exception : Pour certains composés la solubilité diminue lorsque la température augmente comme le calcaire par exemple (carbonate de calcium (CaCO₃)), c'est pourquoi le calcaire se dépose plus facilement sur les tuyaux d'eau chaude (saturation plus vite atteinte dans l'eau chaude).

Cas des gaz : la solubilité des gaz diminue quand la température augmente

Relation de Van T'hoff : permet de calculer le produit de solubilité à une température donnée :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{RT^2} \quad \text{ou sous forme intégrée:} \quad \ln \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = \frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On peut calculer K_s à une température donnée à partir de la relation de l'enthalpie libre
 $\Delta G + RT \ln K_s = 0$

- K_s augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique ($\Delta H^0 > 0$).
- K_s diminue si T augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique ($\Delta H^0 < 0$).

VIII.3. Effet d'ion commun

La solubilité d'un sel peu soluble **diminue** en présence d'une substance lorsque ces 2 corps ont un ion commun.

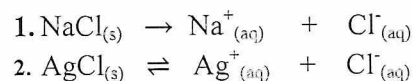
C'est le cas si l'on dissout AgCl dans une solution contenant déjà un composé très soluble d'un ion commun (KCl ou AgNO₃ par exemple) ; on constate que la **solubilité de AgCl diminue**

« Si on augmente la concentration des ions communs, on favorise la réaction de précipitation qui permet de diminuer leur concentration. Si on augmente la précipitation, on diminue la dissolution et donc la solubilité »

Exemple :

À un litre d'une solution saturée d'AgCl, on ajoute 0.010 mole de NaCl. Le NaCl se dissocie entièrement en solution aqueuse et ne fait pas varier le volume de la solution. Calculer alors la nouvelle solubilité (s') du chlorure d'argent.

Les deux réactions de dissociations seront les suivantes :



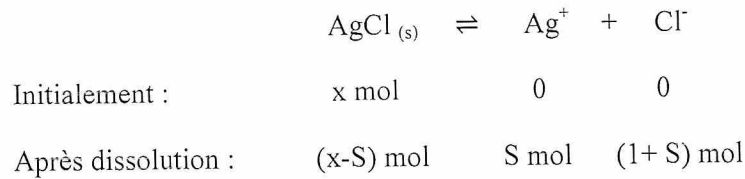
Puisque le NaCl est un sel très soluble, la totalité de ce sel sera sous forme d'ions Na⁺ et Cl⁻. La concentration en ions Na⁺ sera donc égale à la concentration initiale en NaCl, soit 0.010 mol/L :



Solubilité de chlorure d'argent dans la solution chlorhydrique

Soit (x) la quantité de chlorure d'argent que l'on introduit dans un litre de solution. La solubilité S du AgCl est la quantité maximale de ce solide qui passe en solution.

1 L de solution HCl comporte de concentration $C = 1 \text{ mol/L}$ comporte 1 mol d'ions chlorure.



$$K_s = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-] = S. (S + 1)$$

On obtient : $S \cong K_s$ (on néglige S devant 1) soit $s \cong 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$.

Conclusion : la solubilité du chlorure d'argent diminue dans une solution contenant initialement des ions chlorure.

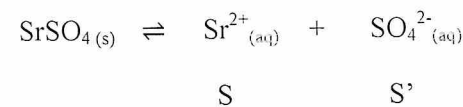
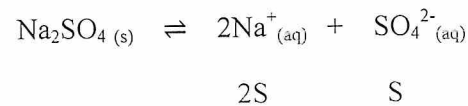
Application 2 :

Soit une solution de sulfate de sodium 0,1 mol/l. à laquelle on ajoute du sulfate de strontium solide.

Déterminer la solubilité de SrSO_4 dans cette solution. $p_k(\text{SrSO}_4) = 6,55$.

La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

Solution:



$$S = [\text{Sr}^{2+}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S' = S + c = S + 0,1$$

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= S \cdot (S + 0,1) = 2,818 \cdot 10^{-7} \\ &= S^2 + 0,1 S = 2,818 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

La résolution de l'équation du seconde degré donne : $S = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

Dans l'eau pure $S^2 = 2,8 \cdot 10^{-7} \Rightarrow S = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.



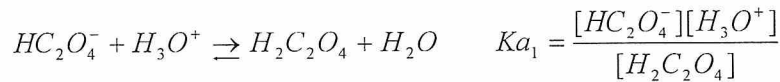
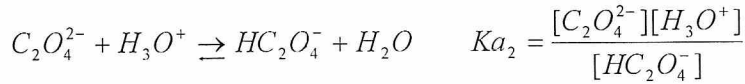
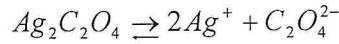
$$[H_3O^+] \ll Ka \Rightarrow S' = \sqrt{Ks}$$

$$[H_3O^+] \gg Ka \Rightarrow S' = \sqrt{Ks \left(\frac{10^{-pH}}{Ka} \right)}$$

$$[H_3O^+] = Ka \Rightarrow S' = \sqrt{2 \cdot Ks}$$



Exemple 2: Oxalate d'argent $Ag_2C_2O_4$

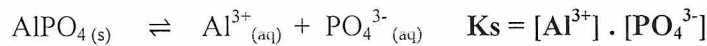


$$S' = \frac{[Ag^+]}{2} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \Leftrightarrow S' = [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2} \right)$$

$$S' \left(\frac{[Ag^+]}{2} \right)^2 = S'^3 = [C_2O_4^{2-}] \left(\frac{[Ag^+]}{2} \right)^2 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_1 \cdot Ka_2} \right)$$

$$S' = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4} \left(1 + \frac{10^{-pH}}{Ka_2} + \frac{10^{-2pH}}{Ka_1 \cdot Ka_2} \right)}$$

Exemple 3 : Relation de la solubilité en fonction de Ks , Ka et $[H_3O^+]$ pour le sel phosphorique $AlPO_4$



$$S = [Al^{3+}] = [PO_4^{3-}]_{Tot} = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]$$

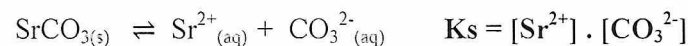
$$= [PO_4^{3-}] \cdot (1 + [H_3O^+] / Ka_3 + [H_3O^+]^2 / Ka_3 \cdot Ka_2 + [H_3O^+]^3 / Ka_3 \cdot Ka_2 \cdot Ka_1)$$

$$[Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = S^2 = [Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] \cdot (1 + [H_3O^+] / Ka_3 + [H_3O^+]^2 / Ka_3 \cdot Ka_2 + [H_3O^+]^3 / Ka_3 \cdot Ka_2 \cdot Ka_1)$$

$$\Rightarrow S^2 = Ks (1 + [H_3O^+] / Ka_3 + [H_3O^+]^2 / Ka_3 \cdot Ka_2 + [H_3O^+]^3 / Ka_3 \cdot Ka_2 \cdot Ka_1)$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_3} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_3 \cdot Ka_2} + \frac{[H_3O^+]^3}{Ka_3 \cdot Ka_2 \cdot Ka_1}}$$

Exemple 4: Cas du carbonate de Strontium



Application 2 : Etablir la solubilité S du chromate de Baryum en fonction de Ks, Ka, et $[H_3O^+]$.

Données : $pK_s(BaCrO_4) = 10$; $pK_a(HCrO_4^- / CrO_4^{2-}) = 6,4$

Diagramme de prédominance des espèces chimiques

Exemple : Etude de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau

Réaction de dissolution : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$ $K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$

L'ion carbonate (CO_3^{2-}) \sim la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-).



Equilibre de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ ($K_e = 10^{-pK_e}$)

$$S = [Ca^{2+}_{aq}] = [CO_{2(aq)}] + [HCO_{3^{-}aq}] + [CO_3^{2-}aq].$$

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+] / K_{a2} \quad ; \quad [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}$$

$$\Rightarrow S = [CO_3^{2-}] + [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+] / K_{a2} + [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}$$

$$S = [CO_3^{2-}] (1 + [H_3O^+] / K_{a2} + [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2})$$

$$S = K_s / [Ca^{2+}] \cdot (1 + [H_3O^+] / K_{a2} + [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}) \quad / \quad [Ca^{2+}] = S$$

$$S^2 = K_s \cdot (1 + [H_3O^+] / K_{a2} + [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2})$$

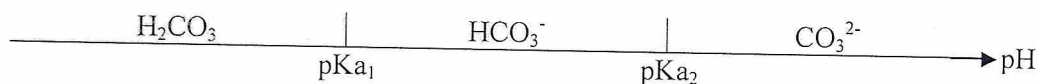
La solubilité de $CaCO_3$ dépend du pH de la solution.

Il est plus simple d'étudier le pS de $CaCO_3$ en fonction du pH ($ps = f(pH)$).

Rappel : $pS = -\log K_s$, $pH = -\log [H_3O^+]$, $pK_e = -\log K_e$

A $25C^\circ$: $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,35$; $pK_s = 8,4$ et $Pk_e = 14$

Diagramme de prédominance des espèces : H_2CO_3 ; HCO_3^- et CO_3^{2-}



Dans le domaine de prédominance des ions carbonate : (la solubilité est notée S_3)

$$S^2 = K_s \cdot (1 + \underbrace{[H_3O^+] / K_{a2} + [H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}}_{\text{Terme négligeable}}) \Rightarrow 2pS_3 = pK_s$$

Dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate : (la solubilité est notée S_2)

$$S^2 = K_s \cdot (1 + [H_3O^+] / K_{a2} + \underbrace{[H_3O^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}}_{\text{Terme négligeable}}) \Rightarrow S = [K_s \cdot (1 + [H_3O^+] / K_{a2})]^{1/2}$$

VIII.5. Influence de la complexation

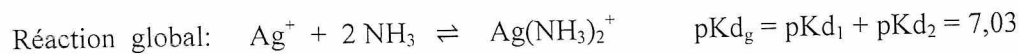
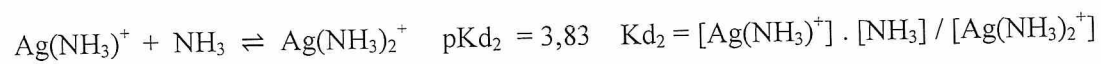
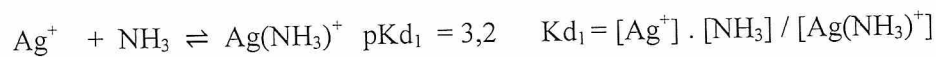
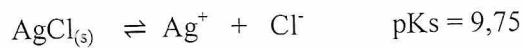
Comme nous avons constaté précédemment, la formation des complexes successifs avec des ions entrant dans divers précipités, **augmente** la solubilité de ces ions.



VIII.5.1. Dissolution d'un précipité par complexation

Exemple du chlorure d'argent dans un milieu ammoniacal.

Si on ajoute à un précipité de AgCl une quantité suffisante de NH₃ aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble.



On peut étudier la variation de la solubilité S du chlorure d'argent avec la concentration en NH₃. La solubilité S est égale à [Ag⁺]_{Total} (concentration d'argent non précipité sous toutes ses formes).

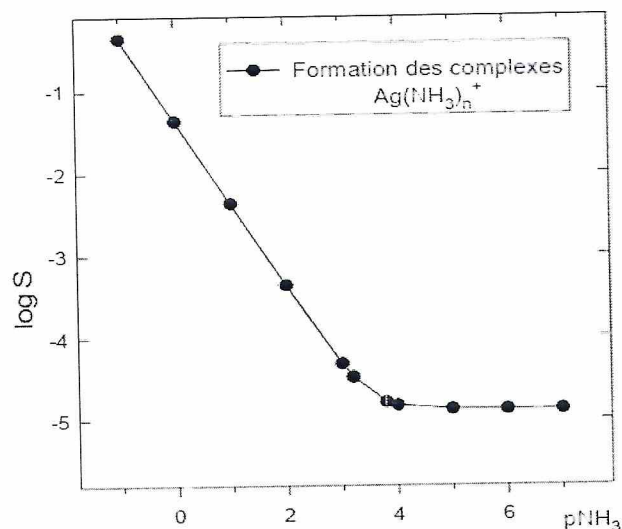
$$\begin{aligned} S &= [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]_{\text{Tot}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ &= [\text{Ag}^+] (1 + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]/[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]/[\text{Ag}^+]) \\ &= [\text{Ag}^+] (1 + [\text{NH}_3] / K_{d1} + [\text{NH}_3]^2 / K_{d1} \cdot K_{d2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^2 &= [\text{Ag}^+]_{\text{Tot}} \cdot [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] (1 + [\text{NH}_3] / K_{d1} + [\text{NH}_3]^2 / K_{d1} \cdot K_{d2}) \\ &= K_s (1 + [\text{NH}_3] / K_{d1} + [\text{NH}_3]^2 / K_{d1} \cdot K_{d2}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S = [K_s (1 + [\text{NH}_3] / K_{d1} + [\text{NH}_3]^2 / K_{d1} \cdot K_{d2})]^{1/2}$$

$$\text{Log } S = \frac{1}{2} (\log(1 + [\text{NH}_3] / K_{d1} + [\text{NH}_3]^2 / K_{d1} \cdot K_{d2}) - pK_s)$$

On trace : **Log S = f(pNH₃)**



Exercices résolus

(Calculs de solubilité)



Exercice 1 : (Solution saturée et non saturée)

(Solution saturée : $C = C_{\text{sat}} = s$. Solution non saturée : $C < s$.)

A 25°C la solubilité du nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ est égale à $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Déterminer la masse de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dissoute par litre de solution saturée.
- On introduit $0,784 \text{ g}$ de soluté dans de l'eau pour obtenir après agitation 250 mL de solution.
 - La solution obtenue est-elle saturée ?
 - Calculer les concentrations molaires des ions présents dans la solution sachant que le nitrate de baryum est un électrolyte fort.

Donnée : les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $\text{Ba} = 137,3$; $\text{N} = 14$ et $\text{O} = 16$.

Solution

- La concentration molaire de la solution est par définition égale à : $C = n/V = m/M.V$

Or $C = C_{\text{sat}} = s$ d'où : $m = C.M.V = s.M.V$.

M est la masse molaire du soluté ($M = 261,3 \text{ g.mol}^{-1}$).

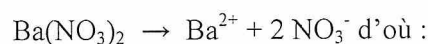
$$m = 0,35 \times 261,31 = 91,46 \text{ g.}$$

- Cherchons la masse m' de nitrate de baryum dissoute dans 250 mL d'une solution saturée :

$$m' = C.M.V = s.M.V = 0,35 \times 261,3 \times 0,25 = 22,86 \text{ g.}$$

La masse introduite ($0,784 \text{ g}$) étant inférieure à m' : la solution obtenue n'est pas saturée.

- Au cours de la dissociation ionique de l'électrolyte il se produit la réaction :



$$[\text{NO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}] = 2.C .$$

$$\text{Or } C = m/ M.V = 0,784/ 261,3 \cdot 0,25 = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Soit : } [\text{NO}_3^-] = 0,024 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ba}^{2+}] = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Exercice 2:

- Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$ et celle d'iodure d'argent $pK_s(\text{AgI}) = 16,20$ dans l'eau pur, puis en déduire le composé le plus soluble.
- Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures I^- à une solution contenant un précipité AgCl . Conclure.
- Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$, La comparer à celle de AgCl . Que peut-on conclure ?
- Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de Ag_2CrO_4 .

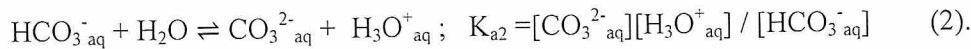
5. Prévoir l'évolution qualitative de la solubilité du carbonate de calcium lorsque le milieu s'acidifie.
6. Tracer un diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .
7. En effectuant les approximations appropriées, déterminer pS en fonction du pH, pK_{a1} et de pK_{a2} dans chaque domaine de prédominance des espèces.
8. Tracer un graphique représentant de manière continue pS en fonction du pH dans la zone de pH appropriée et en faisant apparaître les différents domaines de prédominances des espèces.
9. En déduire les conditions dans lesquelles il faut se placer pour éviter la formation de carbonate de calcium en solution aqueuse. Quel est l'inconvénient de se placer dans de telles conditions ?

Solution

1. Rappeler la relation du produit de solubilité du carbonate de calcium K_s .

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}][\text{CO}_3^{2-}_{\text{aq}}].$$

2. $2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2\text{aq}} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{a1} = [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CO}_{2\text{aq}}]$ (1).



3. Définir la solubilité notée S du carbonate de calcium en solution aqueuse à la température T.

$$S = [\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}] = [\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

4. Exprimer la solubilité S en fonction des concentrations des espèces en solution puis en fonction de H_3O^+ , noté simplement h, K_{a1} , K_{a2} et K_s .

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] \left(\frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} + 1 \right).$$

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

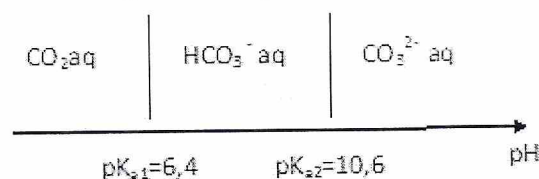
$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s / s ; s = K_s / s \left(\frac{h^2}{(K_{a1}K_{a2}) + h / K_{a2} + 1} \right).$$

$$S^2 = K_s \left(\frac{h^2}{(K_{a1}K_{a2}) + h / K_{a2} + 1} \right).$$

5. Prévoir l'évolution qualitative de la solubilité du carbonate de calcium lorsque le milieu s'acidifie.

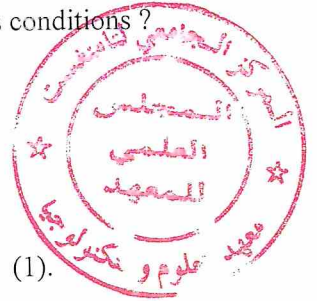
En milieu acide h augmente et la solubilité croît. Les équilibres (1) et (2) sont déplacés dans le sens indirect, disparition de CO_3^{2-} .

6. Tracer un diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .



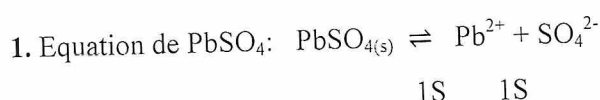
On notera $\text{pS} = -\log s$.

7. En effectuant les approximations appropriées, déterminer pS en fonction du pH, pK_{a1} et de pK_{a2} dans chaque domaine de prédominance des espèces.

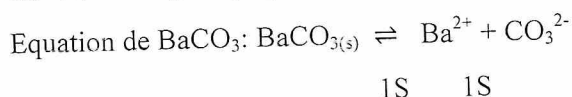


- b) Quelle est la concentration minimale des ions argent qui provoquera un début de précipitation ?
- c) Quelle masse en gramme de nitrate d'argent doit-on ajouter, à un litre de solution, pour qu'un précipité se forme ?
5. Quelle masse de carbonate de calcium peut-on dissoudre, au maximum, dans 1 litre d'eau pure à 25°C ?
6. On ajoute 10^{-4} mol de chlorure de sodium à un litre d'une solution saturée de chlorure d'argent. Que devient la solubilité de ce dernier? Calcul avec exactitude et approximation.
7. Quelle masse de carbonate de sodium faut-il ajouter à un litre d'une solution saturée de carbonate de baryum pour que la solubilité de celui-ci diminue de moitié?
8. On ajoute 166 g d'iodure de potassium KI à un litre de solution contenant 85 g de nitrate d'argent. L'iodure d'argent précipite.
- a) Ecrivez l'équation de la réaction.
- b) Quelle est la quantité d'ions Ag^+ restant en solution ?

Réponse



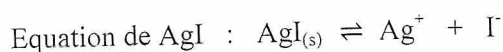
$$K_s = 2 \cdot 10^{-8} = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$



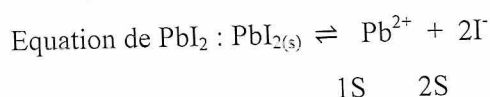
$$K_s = 8,1 \cdot 10^{-9} = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$K_s = 2,4 \cdot 10^{-10} = [Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

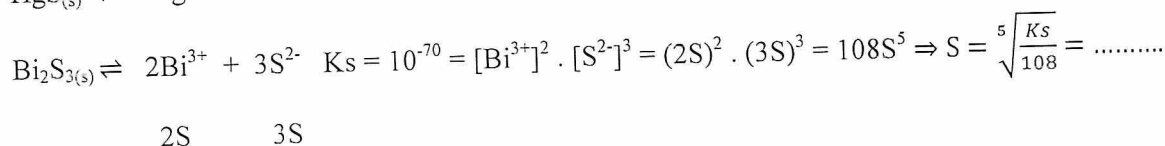
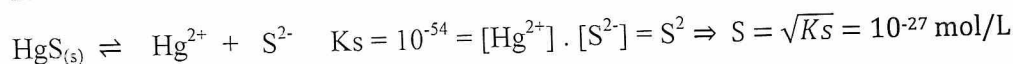


$$K_s = 1,5 \cdot 10^{-16} = [Ag^+] \cdot [I^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$



$$K_s = 10^{-9} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

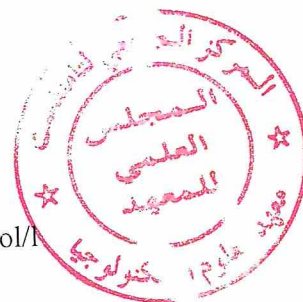
2.



Réponse : Non, le plus soluble des 2 est Bi_2S_3

3.

$M(PbSO_4) = 303 \text{ g/mol}$, $n(PbSO_4) = 0,032/303 = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, $[PbSO_4] = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$



$$M_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 106 \text{ g/mol} \Rightarrow m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 106 = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Réponse : Il faut ajouter $1,91 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ de Na_2CO_3 .

8. $M_{(\text{AgNO}_3)} = 170 \text{ g/mol}$; $n_{(\text{AgNO}_3)} = 85/170 = 0,5 \text{ mol}$

$M_{(\text{KI})} = 166 \text{ g/mol}$; $n_{(\text{KI})} = 166/166 = 1 \text{ mol}$



b)

	AgNO_3	KI	AgI	KNO_3
Au départ (mol)	0,5	1	0	0
Variation	-0,5	-0,5	+0,5	+0,5
Après réaction (mol)	0	0,5	0,5	0,5



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]_{\text{Total}} = 1,5 \cdot 10^{-16} \Rightarrow S_{(\text{eau pure})} = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-]_{\text{en solution}} = [\text{I}^-]_{\text{AgI formé}} + [\text{I}^-]_{\text{KI restant}} - [\text{I}^-]_{\text{AgI précipité}} = 2 \cdot 0,5 - (\sim 0,5) = 0,5 \text{ mol/L}$$

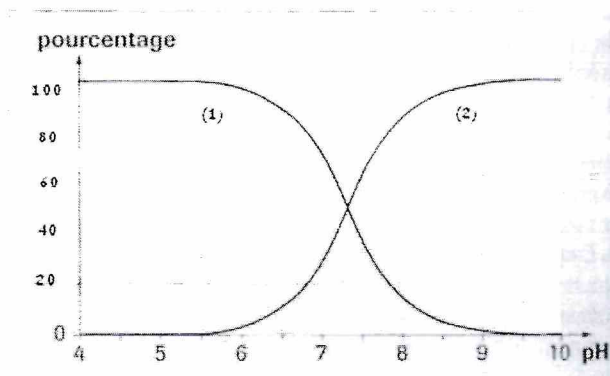
$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{I}^-]_{\text{Total}} = 1,5 \cdot 10^{-16} / 0,5 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \cong 0$$

Réponse : la concentration en Ag^+ est $3 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$ soit pratiquement nulle.

Exercice 5 : (diagramme de distribution)

L'acide hypochloreux a pour formule HOCl . Sa base conjuguée ClO^- est appelée ion hypochlorite. Le document ci-dessous représente les pourcentages des espèces chimiques acide et base du couple HOCl/ClO^- en fonction du pH (diagramme de distribution) pour une solution de concentration molaire apportée C telle que :

$$C = [\text{HOCl}(\text{aq})] + [\text{ClO}^-(\text{aq})] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



1.

c) En quel point a-t-on $[\text{HOCl}] = [\text{ClO}^-]$? En déduire le pK_a du couple HOCl/ClO^- . Justifiez votre réponse.

d) Sur un axe gradué en pH, placez les domaines de prédominance des espèces acide et basique du couple.

e) Identifiez les 2 courbes (1) et (2). Justifiez votre réponse.

f) Ecrivez l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau et donnez l'expression de la constante d'acidité K_a du couple HOCl/ClO^- .

2.

a) Ecrivez l'équation de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'ion hydroxyde.

▪ si $[Pb^{2+}] \cdot [SCN^-]^2 > K_s$, alors la solution est sursaturée

or $[Pb^{2+}] \cdot [SCN^-]^2 = (0.0180 \text{ M}) \cdot (0.00050 \text{ M})^2 = 4.5 \times 10^{-9} < K_s (3.20 \times 10^{-8})$

⇒ la solution est donc insaturée.

Facteurs influençant la solubilité

Effet d'ion commun



Exercice 1 (Solubilité du sulfate de plomb)

Le sulfate de plomb a un produit de solubilité égal à $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$. ($M_{Pb} = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1. Calculer la solubilité s dans l'eau et la masse de sulfate de plomb soluble dans 200 cm^3 d'eau.
2. Calculer la solubilité s_1 dans une solution décimolaire de nitrate de plomb.
3. Calculer la solubilité s_2 dans une solution à $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sulfate de sodium.

Exercice 2 : (Solubilité du chromate d'argent)

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

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 $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
3. Que devient la solubilité si à 100 cm^3 de solution saturée de chromate d'argent, on ajoute sans variation de volume, $0,01$ mole de nitrate d'argent ?

Influence de la température

Exercice 3

1. Calculer K_s et S de AgBr dans l'eau distillée à 25 et à 40°C

$$\Delta G_{298}^\circ = 70,2 \text{ kJoule/mol}; \Delta H^\circ = -84,4 \text{ kJoule/mol}$$

2. Calculer la solubilité de PbI_2 à 60°C

$$R = 8,314 \text{ Joule/K} \cdot \text{mol}; S_{25^\circ \text{C}} = 0,29 \text{ g/L}; \Delta H^\circ = 90 \text{ kJoule/mol}; M_{\text{PbI}_2} = 461 \text{ g/mol}$$

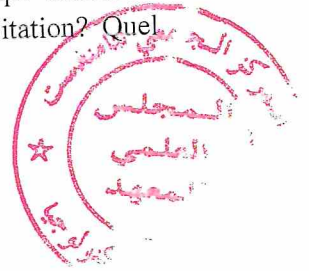
Influence du pH

Exercice 4 (Solubilité du carbonate de calcium)

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

1. Exprimer la solubilité s du carbonate de calcium en fonction de h (concentration en ions oxonium).
2. Comment évolue la solubilité avec le pH ? Justifier.
3. Calculer la solubilité à $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 10$.

A la place de la soude on ajoute de l'ammoniaque concentrée. Quelle est la qté minimale d'ammoniaque nécessaire pour que la solution redevienne limpide après la précipitation? Quel serait alors le pH de la solution ? Zn^{2+} est entièrement complexé par l'ammoniaque.



Exercice 9 (sulfure métallique)

On considère un sulfure métallique MS de produit de solubilité K_s .

1. Donner l'allure de la courbe $\log s = f(\text{pH})$ où s est la solubilité de MS en mol L^{-1} .
2. Tracer sur un même graphique $\log s_1 = f(\text{pH})$ relative à MnS et $\log s_2 = f(\text{pH})$ relative à ZnS. $K_{s1}(\text{MnS})=10^{-12}$; $K_{s2}(\text{ZnS})=10^{-24}$; Cte d'acidité: $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-)=10^{-7}$; $K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-})=10^{-13}$
3. Proposer une méthode permettant de séparer MnS et ZnS. Quelle est la précision ?

EXERCICES SUPPLEMENTAIRES

Exercice 1 : Dans 100 mL d'eau à 25 °C, on peut dissoudre 8.76×10^{-8} mole de bromure d'argent (AgBr) sans changement appréciable du volume de la solution. Quel est le K_s du bromure d'argent ?

Exercice 2 : Dans une solution saturée de trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, la concentration en ions hydroxyde est de 3.24×10^{-4} mol / L . En supposant que la solution soit saturée et que $\text{Al}(\text{OH})_3$ soit la seule source d'ions OH^- , déterminez le produit de solubilité du trihydroxyde d'aluminium.

Exercice 3 : La solubilité du sulfate de calcium CaSO_4 est de 0.162 g / 100 mL d'eau à 100 °C. Calculez le K_s de ce sel à 100 °C .

Exercice 4 : En faisant les approximations usuelles, calculez la solubilité (s') de l'iodure de plomb, PbI_2

- a) dans une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) = 5.00×10^{-2} M .
- b) dans une solution d'iodure de potassium (K I) = 5.00×10^{-2} M .
- c) dans une solution d'iodure de sodium (Na I) = 5.00×10^{-3} M .

Exercice 5 : En faisant les approximations usuelles, calculez la solubilité du sulfate de plomb, PbSO_4

- a) dans l'eau distillée .
- b) dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) = 1.00×10^{-2} M .
- c) dans une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) = 5.00×10^{-3} M .

Exercice 6 : Quelle masse de sulfure d'argent (Ag_2S) peut-on dissoudre dans 1.00 litre d'une solution saturée en chlorure d'argent ?

Exercice 7 : a) Quelle masse de chromate de plomb (PbCrO_4) peut-on dissoudre dans 2.00 litre d'eau distillée ?

b) Quelle masse de chromate de plomb (PbCrO_4) peut-on dissoudre dans 1.00 litre de solution contenant 0.00100 M d'ions Pb^{2+} ?

Exercice 8 : Si on ajoute des ions Ag^+ à chacune des solutions suivantes, quels précipités risquent de se former ? À quelle valeur maximum peut-on porter la concentration en ions Ag^+ de chacune d'elles sans provoquer de précipitation ?

- a) Bromate de sodium (NaBrO_3) 1.00×10^{-2} M .
- b) Chromate de sodium (Na_2CrO_4) 1.00×10^{-4} M .
- c) Sulfure de sodium (Na_2S) 1.00×10^{-1} M .

E-5 a) 1.03×10^{-4} b) 1.06×10^{-6} c) 2.12×10^{-6}

E-6 0.00 g (moins d'une molécule : 1 molécule $\simeq 10^{-24}$ g)

E-7 a) 1.29×10^{-4} g

b) 1.29×10^{-8} g

E-8 a) Ag_2CrO_4 3.00×10^{-4} M

c) Ag_2S 8.37×10^{-25} M

E-9 a) Ca^{2+} 5.00×10^{-2} M b) F^- 5.00×10^{-4} M

c) oui car $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 > K_{ps}$

E-10 a) 8.77×10^{-7} M b) 3.34×10^{-7} M c) 5.43×10^{-7} moles

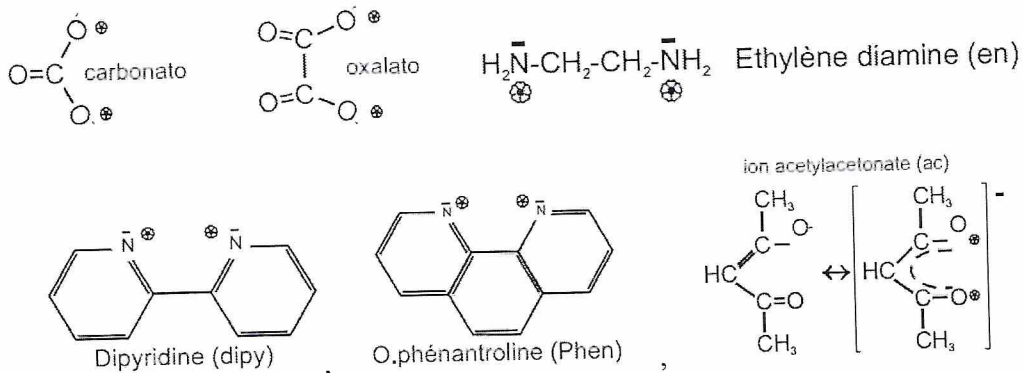
d) 1.02×10^{-4} g



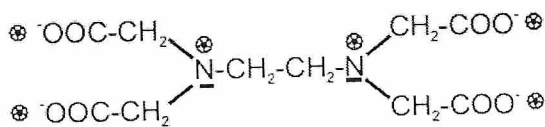
Les coordinats neutres conservent leur nom sauf H_2O aqua, NH_3 ammine, NO nitrosyl et CO carbonyl.

Les ligands anioniques prennent la terminaison **o** ; ainsi sulfate devient sulfato ; suivant le même principe chlorure devrait donner chloruro mais il est usage de l'appeler chloro .

✓ **Bidentates et polydentates** : se fixe à l'atome central par 2 positions (ou plus si polydentate)



L'ion éthylène diamine tétracétique (Y^{4-}) est hexadentate mais il peut jouer le rôle de ligand penta (HY^{3-}) et tertadentate (H_2Y^{2-}).



Ethylène diamine tétracétique (EDTA)

Les complexes formés avec des ligands polydentates sont appelées des **chélates**.

b. Complexes

▪ **Anions** : [nom des ligands] + [nom du métal] + suffixe 'ate' + nombre d'oxydation (..).

Ex : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: ion hexacyanoferrate (III) , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: hexacyanoferrate (III) de potassium

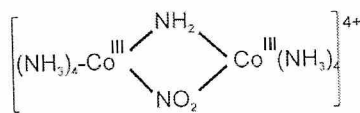
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ion hexacyano ferrate (II) , $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$: hexafluoronickelate (IV) de potassium

▪ **Cation ou neutre**: [nom des ligands] + [nom du métal] + nombre d'oxydation (..).

Ex: $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$: ion chloropenta ammino platine (IV).

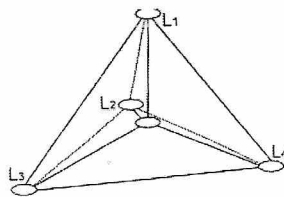
$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$: Chlorure de dichlorotetra aquo chrome (III).

Lorsqu'il existe un pont entre les cations, on précise le coordinat qui constitué le pont en le faisant précéder de la lettre μ



: Cation tétra ammino cobalte (III) μ -amido μ -nitro tétra ammino cobalte (III).

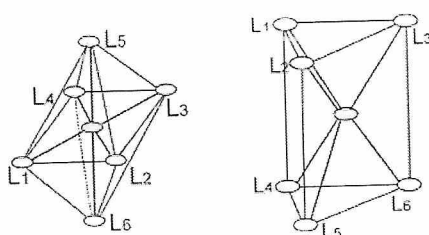
Tétraédrique : se rencontre surtout avec les éléments autres que les éléments de transition :



➤ Nombre de coordination = 6 ~ c'est le plus répandu

Octaédrique : Cr^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pt^{4+} , Al^{3+} .

Prismatique : très rare



Autre nombre de coordination

- n = 3 : Triangle Très rare
- n = 5 : Bipyramide triangle ou pyramide à base carrée : $Ni(CN)_5^-$
- n = 7 : dans l'état solide Bipyramide à base pentagonale ZrF_7^{2-}
Prisme trigonal cappé NbF_7^{2-}
- n = 8 : dans l'état solide Cube, anti-prisme, dodécaèdre
- n = 9 : dans l'état solide Prisme trigonal tricappé LaF_9^{6-}

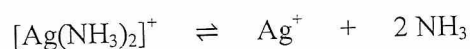
Tableau : nombre de coordination et géométrie de quelques ions complexes

Ion métallique	N ^{bre} de coordination	géométrie	exemple
Ag^+ , Au^+ , Cu^+	2	Linéaire	$Ag(NH_3)_2^+$
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	4	Plan carré	$Pt(NH_3)_4^{2+}$
Al^{3+} , Au^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+}	4	Tétraédrique	$Zn(NH_3)_4^{2+}$
Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+}	6	Octaédrique	$Co(NH_3)_6^{3+}$

Constantes caractéristiques d'un complexe

Constante de dissociation et de formation globale d'un complexe

Soit le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$, son équilibre de dissociation s'écrit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre appelée **constante globale de dissociation** notée K_{dg} .

K_{dg} est une constante sans dimension qui ne dépend que de la température.

3. La constante d'équilibre de la réaction : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}_{(aq)} + 2\text{NH}_3_{(aq)}$

Solution :

$$1. K_f = 1,7 \cdot 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

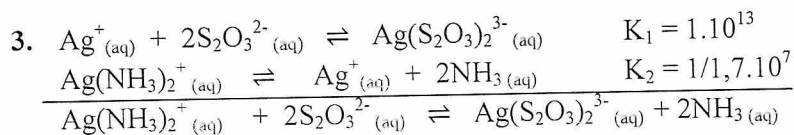
$$\Rightarrow \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1,7 \cdot 10^7 \cdot [\text{NH}_3]^2 = 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,1)^2 = 1,7 \cdot 10^5$$

Cela signifie que dans 0,1M NH_3 , il y a 170000 ions complexes $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ pour chaque ion Ag^+ .

$$2. \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = 99/1 = 99$$

$$K_f = 1,7 \cdot 10^7 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2} = 99/[\text{NH}_3]^2$$

$$\text{Soit } [\text{NH}_3]^2 = 99/1,7 \cdot 10^7 = 6 \cdot 10^6 \Rightarrow [\text{NH}_3] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M.}$$



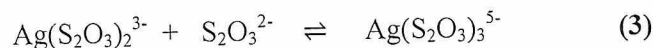
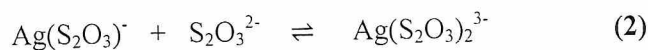
$$K = K_1 \cdot K_2 = (1 \cdot 10^{13}) \cdot (5,9 \cdot 10^{-8}) = 6 \cdot 10^5$$

Remarque : nous voyons que la réaction pour la conversion de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ a une grande constante d'équilibre. Ce qui signifie que de ces deux complexes d' Ag^+ , l'ion $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ est le plus stable.

Constantes de dissociation et de formation successives.

L'addition d'un agent complexant sur un cation, provoque la formation d'une série de complexes caractérisés par leurs constantes successives.

Exemple :



Chacune de ces réactions est caractérisée par une constante d'équilibre appelée **constante de formation successive**.

$$k_{f1} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}{[\text{Ag}^+].[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

$$k_{f2} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-].[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

$$k_{f3} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}].[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

Constante de formation globale et successive :

Soit l'ion complexe $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$:



$$\text{Avec : } \beta_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{Ag}^+].[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3}$$

Analogie avec les équilibres acido-basiques

Couple donneur accepteur de ligand

Soit l'équilibre de dissociation de l'ion complexe $[CaY]^{2-}$: $CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-}$

Couple acide base	Couple donneur accepteur de ligand
$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$	$CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-}$
AH ; donneur de proton H^+	$[CaY]^{2-}$; donneur de ligand Y^{4-}
A^- ; accepteur de proton H^+	Ca^{2+} ; accepteur de ligand Y^{4-}
particule échangée ; H^+	particule échangée ; Y^{4-}
K_a ; constante d'acidité	K_d ; constante de dissociation
$pH = -\log([H_3O^+])$	$pY = -\log([Y^{4-}])$

Diagramme de prédominance

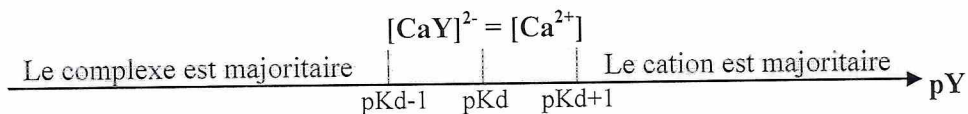
Soit le couple $[CaY^{2-}]/Ca^{2+}$: $CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-}$ $K_d = [Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}] / [CaY^{2-}]$

D'où : $\log K_d = \log[Y^{4-}] + \log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}])$

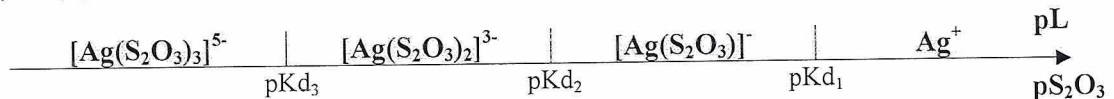
Soit : $-\log K_d = -\log[Y^{4-}] - \log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}])$

D'où : $pY = pK_d + \log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}])$ avec $pY = -\log[Y^{4-}]$

- Si $[Ca^{2+}] = [CaY^{2-}]$; $\log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}]) = 0 \Rightarrow pY = pK_d$
- Si $[Ca^{2+}] > [CaY^{2-}]$; $\log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}]) > 0 \Rightarrow pY > pK_d$
- Si $[Ca^{2+}] < [CaY^{2-}]$; $\log([Ca^{2+}] / [CaY^{2-}]) < 0 \Rightarrow pY < pK_d$



Application : représenter le diagramme de prédominance des espèces suivantes : Ag^+ , $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ et $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$ en fonction de pS_2O_3 ($-\log([S_2O_3^{2-}])$).



Quand pL augmente la concentration en ligand L , $[L]$, diminue et on va des formes les plus complexées vers le cation métallique libre.

Les limites des domaines de prédominances sont données par les constantes successives, pK_{di} ou $\log(K_{fi})$

Déplacement de complexe

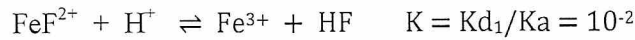
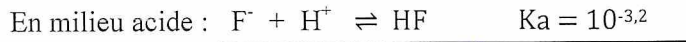
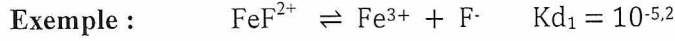


Influence du pH sur la complexation

Certains ligands L (par ex : F^- , CH_3COO^- , CN^- , NH_3) possèdent des propriétés basiques, ils participent alors simultanément :

- A l'équilibre de complexation entre M et L : $ML \rightleftharpoons M + L$
- A l'équilibre acido-basique entre la base L et l'acide conjugué LH : $LH \rightleftharpoons L + H^+$

Le pH a alors une influence sur la stabilité du complexe.



$K < 1 \rightsquigarrow$ la réaction n'est pas spontanée dans le sens gauche \rightarrow droite. \rightsquigarrow en milieu HF aqueux, les ions Fe^{3+} seront naturellement complexés en FeF^{2+} .

Soit $[FeF^{2+}] = C_0$; la concentration de départ.

$C_0 = [FeF^{2+}] + [Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] + [FeF^{2+}]$ soit : $[Fe^{3+}] = [HF] + [F^-] = [F^-](1 + [H^+]/Ka) \dots(1)$

Si le complexe est stable (pKd élevé) : $[FeF^{2+}] \approx C_0$ d'où : $Kd = [Fe^{3+}].[F^-]/[FeF^{2+}] \approx [Fe^{3+}].[F^-]/C_0$

Soit : $[F^-] \approx Kd \cdot C_0 / [Fe^{3+}]$. On reporte dans (1) $\rightsquigarrow [Fe^{3+}] = \{ Kd \cdot C_0(1 + [H^+]/Ka) \}^{1/2} = f(pH)$

- Si : $pH < pKa$ le milieu est acide ($[H^+]/Ka \gg 1$)

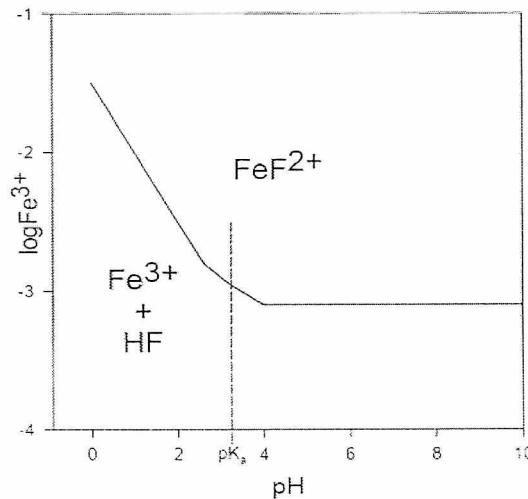
alors : $[Fe^{3+}] = (Kd \cdot C_0 \cdot [H^+]/Ka)^{1/2}$ soit $\log [Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(pKa - pKd + \log C_0 - pH)$

- Si : $pH > pKa$ Si le pH est assez élevé ($[H^+]/Ka \ll 1$)

Alors : $[Fe^{3+}] = (Kd \cdot C_0)^{1/2}$ soit $\log [Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C_0 - pKd) = C^{ste}$.

- Si : $pH = pKa \Rightarrow [H^+]/Ka = 1$ et $[Fe^{3+}] = (2Kd \cdot C_0)^{1/2}$

soit : $\log [Fe^{3+}] = \frac{1}{2}(\log C_0 - pKd + 0,301) = C^{ste}$ décalé de 0,301 de la valeur précédente.



2. $n_1 = 0,01$ mol d'ion mercure Hg^{2+} et $n_2 = 1$ mol d'ammoniac (NH_3) sont dissouts dans $V=1$ L d'eau, sans variation de volume. Quel complexe se forme-t-il ? En déduire les concentrations des différentes espèces chimiques où figure l'élément mercure.
3. Dans cette solution on ajoute, sans variation de volume, des ions oxonium H_3O^+ ; le pH final vaut 7,2. Quelles sont les concentrations des différentes espèces chimiques où figure l'élément mercure.

Données: NH_4^+ / NH_3 : $pK_a = 9,2$.

Exercice 5 : Compétition entre ligands

Soit 1 L de solution (S) contenant : 10^{-3} mol d'ion Fe^{3+} ; 0,1 mol d'ion thiocyanate SCN^- ; 0,1 mol d'ion fluorure F^- .

Données : constante de formation des ions complexes

$[Fe(SCN)]^{2+}$: $K_{f1} = 10^3$; $[Fe(F)]^{2+}$: $K_{f2} = 10^6$; pK_a du couple HF / F^- : 3,2

- Nommer les ions complexes.
- Les ions complexes $[Fe(SCN)]^{2+}$ ont une couleur rouge intense ; cette teinte n'est visible que si leur concentration est au moins égale à $c_2 = 3,16 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Montrer qu'une diminution du pH de la solution (S) fait apparaître cette coloration.

Exercice 6 : Complexes du fer (III).

On étudie deux complexes du fer : le thiocyanatofer III $Fe(SCN)^{2+}$ et le fluorofer III FeF^{2+} .

Les réactions de formation de ces complexes sont :

$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$. (1) $pK_{D1} = 2,1$.

$Fe^{3+} + F^- \rightarrow FeF^{2+}$. (2) $pK_{D2} = 5,5$.

Le complexe $Fe(SCN)^{2+}$ donne une coloration rouge en solution. Cette coloration n'est visible que lorsque la concentration molaire de cet ion complexe est supérieure ou égale à $3,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

Pour chaque complexe on donne une constante de dissociation appelée K_D définie comme l'inverse de la constante d'équilibre des équations écrites ci-dessus. Soit 1 L de solution S contenant 0,1 mol de thiocyanate de potassium et $5 \cdot 10^{-4}$ mol d'alun ferrique $[Fe_2(SO_4)_3, K_2SO_4, 24 H_2O]$.

- Quelles sont les concentrations molaires des différentes espèces de S à l'équilibre ? En déduire la couleur de S.
- Soit 1 L de solution S', préparée par dissolution de 0,1 mole de thiocyanate de potassium, 1 mole de fluorure de potassium et $5 \cdot 10^{-4}$ mole d'alun ferrique dans de l'eau pure de manière à avoir 1 L de solution.
- Expliquer qualitativement pourquoi cette solution n'est pas colorée en rouge.
- Calculer la concentration molaire de $Fe(SCN)^{2+}$ dans S'.

Exercice 7

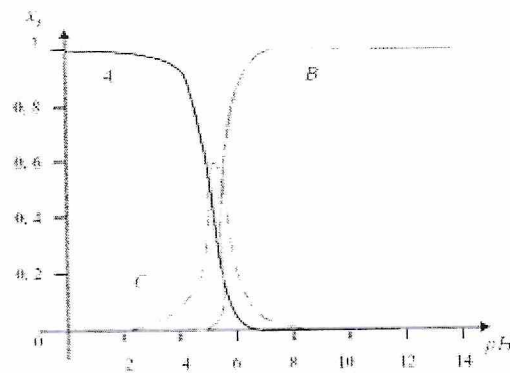
L'ion nickel Ni^{2+} , en présence d'ammoniac NH_3 peut donner six ions complexes ; les constantes de dissociations successives sont :

$pK_{d1} = 2,8$; $pK_{d2} = 2,44$; $pK_{d3} = 1,73$; $pK_{d4} = 1,19$; $pK_{d5} = 0,75$; $pK_{d6} = 0,03$;

On désigne par s la concentration totale de l'aluminium en solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde d'aluminium et on pose :

$$x_1 = [\text{Al}^{3+}]/s ; x_2 = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]/s ; x_3 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]/s$$

- Exprimer x_1 , x_2 et x_3 en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, K_a , K_s , K et K_e (produit ionique de l'eau égal à 10^{-14}).
- Le graphe ci-dessous représente les variations des x_i en fonction du pH. Identifier les différentes courbes. Justifier.



- On ajoute progressivement de la soude concentrée à une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (le volume de la solution peut être considéré comme constant)
 - Un précipité apparaît pour pH_1 et disparaît pour pH_2 . Interpréter et calculer pH_1 et pH_2 .
 - Déterminer la valeur pH_3 pour laquelle la quantité de précipité est maximale.
 - Montrer que si c_0 est inférieure à une limite s_m que l'on calculera, il est impossible de former le précipité.

Exercice 10 précipitation et complexes : ion Cu^{2+} et ammoniac

Dans une solution aqueuse de CuSO_4 à $0,1 \text{ mol/L}$ on injecte du gaz ammoniac; on arrête lorsque la concentration en NH_3 libre dans cette solution atteint la valeur $0,5 \text{ mol/L}$. Les constantes globales de formation des complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ qui se forment successivement valent respectivement :

$$b_1 = 10^4 ; b_2 = 210^7 ; b_3 = 10^{10} ; b_4 = 10^{12} .$$

- Quelle est la valeur de la concentration des ions Cu^{2+} libres.
- Quelle est la concentration globale de l'ammoniac en solution. Quel est le pH ?
- Dans ces conditions il se forme un précipité d'hydroxyde de cuivre II.
 - Quelle quantité de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à 1 L de cette solution pour ne pas observer ce précipité ?

$$\text{p}K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2 \text{ et } K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-20} .$$

Exercice 11 : Solubilité et Complexation

On s'intéresse à la solubilité du chromate d'argent, Ag_2CrO_4 , dans divers milieux.

Données : (à 25°C) Masse molaire du chromate d'argent : $331,8 \text{ g.mol}^{-1}$

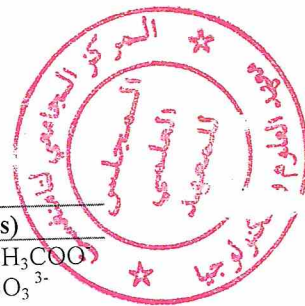
Produit de solubilité du chromate d'argent : $K_s = 1,6 \cdot 10^{-12}$

Constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_D = 6,3 \cdot 10^{-8}$

- Solubilité dans l'eau pure : le chromate d'argent est un composé très peu soluble dans l'eau.
 - Ecrire l'équation de la réaction traduisant la mise en solution de ce composé.
 - Donner l'expression littérale du produit de solubilité K_s .

Annexes

LISTE DES IONS



Ions positifs (cations)	
Aluminium	Al ³⁺
Ammonium	NH ₄ ⁺
Antimoine (III)	Sb ³⁺
Antimoine (V)	Sb ⁵⁺
Argent	Ag ⁺
Arsenic (III)	As ³⁺
Arsenic (V)	As ⁵⁺
Baryum	Ba ²⁺
Béryllium	Be ²⁺
Bismuth (III)	Bi ³⁺
Bismuth (V)	Bi ⁵⁺
Cadmium	Cd ²⁺
Calcium	Ca ²⁺
Chrome (II)	Cr ²⁺
Chrome (III)	Cr ³⁺
Cobalt (II)	Co ²⁺
Cobalt (III)	Co ³⁺
Cuivre (I)	Cu ⁺
Cuivre (II)	Cu ²⁺
Étain (II)	Sn ²⁺
Étain (IV)	Sn ⁴⁺
Fer (II)	Fe ²⁺
Fer (III)	Fe ³⁺
Hydrogène, hydronium *	H ⁺ , H ₃ O ⁺
Lithium	Li ⁺
Magnésium	Mg ²⁺
Manganèse (II)	Mn ²⁺
Manganèse (IV)	Mn ⁴⁺
Mercure (I)	Hg ₂ ²⁺
Mercure (II)	Hg ²⁺
Nickel	Ni ²⁺
Oxonium *	H ₃ O ⁺
Plomb (II)	Pb ²⁺
Plomb (IV)	Pb ⁴⁺
Potassium	K ⁺
Scandium	Sc ²⁺
Sodium	Na ⁺
Strontium	Sr ²⁺
Zinc	Zn ²⁺

** L'ion H₃O⁺ peut être considéré formellement comme résultant de l'addition de H⁺ sur des ions oxyde O₂⁻. Dans ce cas, le nom de l'ion est formé à partir de celui de l'anion auquel on ajoute la désinence onium. Cela donne dans le cas présent : oxonium. L'ion H₃O⁺ est parfois appelé hydronium mais cette terminologie n'est pas recommandée par l'UICPA.

Ions négatifs (anions)	
Acétate	CH ₃ COO ⁻
Borate	BO ₃ ³⁻
Bromate	BrO ₃ ⁻
Bromure	Br ⁻
Carbonate	CO ₃ ²⁻
Chlorate	ClO ₃ ⁻
Chlorite	ClO ₂ ⁻
Chlorure	Cl ⁻
Chromate	CrO ₄ ²⁻
Cyanamide	CN ₂ ²⁻
Cyanure	CN ⁻
Dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻
Dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ ⁻
Ferricyanure	Fe(CN) ₆ ³⁻
Ferrocyanure	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
Fluorure	F ⁻
Hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻
Hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻
Hydrogénosulfate	HSO ₄ ⁻
Hydrogénosulfite	HSO ₃ ⁻
Hydrogénosulfure	HS ⁻
Hydroxyde	OH ⁻
Hydrure	H ⁻
Hypochlorite	ClO ⁻
Iodate	IO ₃ ⁻
Iodure	I ⁻
Nitrate	NO ₃ ⁻
Nitrite	NO ₂ ⁻
Nitrure	N ³⁻
Oxalate	C ₂ O ₄ ²⁻
Oxyde	O ²⁻
Perchlorate	ClO ₄ ⁻
Permanganate	MnO ₄ ⁻
Peroxyde	O ₂ ²⁻
Phosphate	PO ₄ ³⁻
Phosphite	PO ₃ ³⁻
Phosphure	P ³⁻
Silicate	SiO ₄ ⁴⁻
Stannate	SnO ₃ ²⁻
Stannite	SnO ₂ ²⁻
Sulfate	SO ₄ ²⁻
Sulfure	S ²⁻
Sulfite	SO ₃ ²⁻
Tartrate	C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻
Thiocyanate	SCN ⁻

Tableau périodique

légende

9,0	Be	Beryllium
-----	-----------	-----------

numéro atomique symbole (2) nom

masse molaire atomique en $g \cdot mol^{-1}$ (1)

notes : (1) basé sur le ^{12}C
(2) état physique du corps pur simple à 25 °C et 1.013 bar :
noir = solide ; rouge = gaz ; vert = liquide ; violet = préparé par synthèse

période	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII																			
1	H 1 1,0 Hydrogène	He 2 4,0 Hélium																																			
2	Li 3 6,9 Lithium	Be 4 9,0 Beryllium	B 5 10,8 Bore	C 6 12,0 Carbone	N 7 14,0 Azote	O 8 16,0 Oxygène	F 9 19,0 Fluor	Ne 10 20,2 Neon																													
3	Na 11 23,0 Sodium	Mg 12 24,3 Magnésium	Al 13 27,0 Aluminium	Si 14 28,1 Silicium	P 15 31,0 Phosphore	S 16 32,1 Sulfure	Cl 17 35,5 Chlore	Ar 18 39,9 Argon																													
4	K 19 39,1 Potassium	Ca 20 40,1 Calcium	Sc 21 45,0 Scandium	Ti 22 47,9 Titane	V 23 50,9 Vanadium	Cr 24 52,0 Chrome	Mn 25 54,9 Manganèse	Fe 26 55,8 Fer	Co 27 58,9 Cobalt	Ni 28 58,7 Nickel	Cu 29 63,5 Cuivre	Zn 30 65,4 Zinc	Ga 31 69,7 Gallium	Ge 32 72,6 Germanium	As 33 74,9 Arsenic	Se 34 79,0 Sélénium	Br 35 79,9 Brome	Kr 36 83,8 Krypton																			
5	Rb 37 85,5 Rubidium	Sr 38 87,6 Strontium	Y 39 88,9 Yttrium	Zr 40 91,2 Zirconium	Nb 41 92,9 Niobium	Mo 42 95,9 Molybdène	Tc 43 99 Technétium	Ru 44 101,1 Ruthénium	Rh 45 102,9 Rhodium	Pd 46 106,4 Palladium	Ag 47 107,9 Argent	Cd 48 112,4 Cadmium	In 49 114,8 Indium	Sn 50 118,7 Étain	Sb 51 121,8 Antimoine	Te 52 127,6 Tellure	I 53 126,9 Iode	Xe 54 131,3 Xénon																			
6	Cs 55 132,9 Césium	Ba 56 137,3 Baryum	La 57 138,9 Lanthane	Hf 72 178,5 Hafnium	Ta 73 180,9 Tantale	W 74 183,9 Tungstène	Re 75 186,2 Rhenium	Os 76 190,2 Osmium	Ir 77 192,2 Iridium	Pt 78 195,1 Platine	Au 79 197,0 Or	Hg 80 200,6 Mercure	Tl 81 204,4 Thallium	Pb 82 207,2 Plomb	Bi 83 209,0 Bismuth	Po 84 210 Polonium	At 85 210 Astate	Rn 86 222 Radon																			
7	Fr 87 223 Francium	Ra 88 226 Radium	Ac 89 227 Actinium																																		

