

Solution de Série n°4

Exercice 1 : Influence de la complexation :

Etude de la dissolution du chlorure d'argent en milieu ammoniacal :

Le chlorure d'argent, AgCl, est un sel ionique peu soluble dont la solubilité dans l'eau pure est $s=1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L ($pK_s=9,7$). Le but ici est d'étudier l'influence de la présence d'ammoniac, NH_3 ($[NH_3]_0=1,0$ mol/L), qui peut complexer l'ion argent pour former le complexe diammine argent (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ de constante de formation globale $\beta_2=10^{7,2}$.

1- Ecrire l'équation de la réaction de complexation. Que pouvez-vous dire de cette réaction ?



$$K = \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = 10^{7,2}$$

Réaction quantitative

2- En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lorsqu'on ajoute du chlorure d'argent dans la solution d'ammoniac. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.



$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+[Cl^-]}{[NH_3]^2} = K_s \beta_2 = 10^{-9,7} \times 10^{7,2} = 10^{-2,5}$$

3- De manière qualitative : la dissolution est-elle favorisée ou défavorisée par la présence d'ammoniac ?

Etant donné que K est supérieur à K_s , l'avancement sera plus élevé lorsque l'ammoniac est présent, on peut en déduire que la réaction de solubilisation est favorisée pour la complexation.

(Autre manière de raisonner : la complexation consomme l'ion Ag^+ qui est un produit de la solubilisation, par conséquent Q de la réaction de solubilisation diminue, le sens direct est favorisé.)

4- Déterminer la valeur s' de la solubilité de AgCl en milieu ammoniac.

On dresse un tableau d'avancement :

	AgCl	2NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Cl ⁻
Instant initial	excès	1	0	0
A saturation (équilibre)	excès	1 - 2s'	s'	s'

$$K = \frac{s'^2}{(1-2s')^2} \rightarrow \frac{s'}{(1-2s')} = \sqrt{K} \rightarrow s' = \sqrt{K} - 2\sqrt{K}s'$$

$$s' = \frac{\sqrt{K}}{(1+2\sqrt{K})}$$

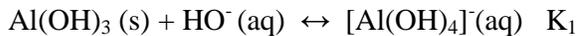
Application numérique : $s' = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on voit que effectivement la solubilité est plus élevée que dans l'eau pure.

Exercice 2 : Solubilité des hydroxydes amphotères :

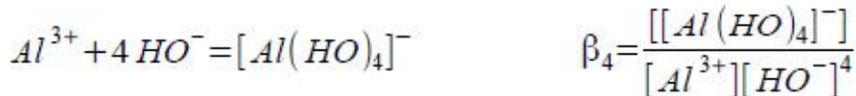
Etude des hydroxydes de l'aluminium :

Par ajout d'ions OH⁻ à une solution d'Al³⁺, il apparait l'hydroxyde amphotère Al(OH)₃ (s) des lors que l'équilibre ci-dessous est vérifié : Al(OH)₃ (s) ↔ Al³⁺(aq) + 3 OH⁻(aq) $K_S = 10^{-32}$

Par ajout d'un excès d'ions OH⁻, l'hydroxyde amphotère se redissout par formation du complexe tetrahydroxoaluminate (III) [Al(OH)₄]⁻ selon :



1- Déterminer la valeur de K_1 sachant que la constante globale de formation du complexe est $\beta_4 = 10^{34}$.



$$K_S = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$$

$$K_1 = \frac{[[\text{Al(OH)}_4]^-]}{[\text{HO}^-]} = K_S \times \beta_4$$

AN : $K_1 = 10^2$

On considère une solution contenant des ions Al^{3+} à la concentration $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Diagramme d'existence de $Al(OH)_3 (s)$:

2- Déterminer le pH d'apparition de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3 (s)$.

Au début de précipitation, le produit de solubilité est vérifié $[Al^{3+}] = 10^{-2}$ mol / L

$$[HO^-] = [K_s / [Al^{3+}]]^{1/3}$$

AN : $[HO^-] = 10^{-10}$ mol / L

$$pH = pK_e + \log[HO^-] = 4,0$$

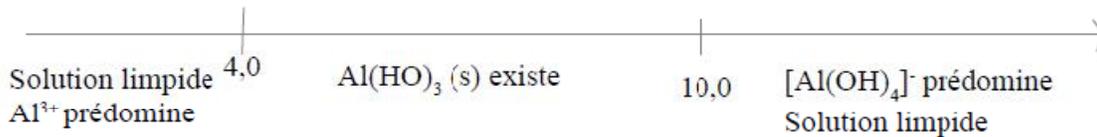
3- Déterminer le pH de disparition de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3 (s)$.

La disparition du précipité est lié à K_1 , à ce moment la, tout l'aluminium doit être sous forme $[Al(OH)_4]^-$

$$[HO^-] = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{K_1} = \frac{10^{-2}}{10^2} = 10^{-4}$$

pH = 10

4- En déduire le diagramme d'existence de $Al(OH)_3 (s)$ en fonction du pH.



Expression de la solubilité s de $Al(OH)_3 (s)$ en fonction du pH :

5- Donner l'expression de s en fonction des concentrations des ions présents en solution.

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

6- Exprimer la solubilité en fonction des constantes d'équilibres et de $h = [H_3O^+]$.

Trace du diagramme asymptotique ps en fonction de pH (\rightarrow à tracer en parallèle des questions) :

$$S = K_s / [OH^-]^3 + K_1 [OH^-]$$

$$S = K_s \cdot h^3 / K_e^3 + K_1 \cdot K_e / h$$

7- Quelle est la valeur de ps pour $pH < 4$? $pH > 10$?

Pour $pH < 4$ seule l'espèce Al^{3+} est présente à la concentration 10^{-2} mol/L dont $ps = 2$

Pour $pH > 10$, seule l'espèce $[Al(OH)_4]^-$ est présente à la concentration 10^{-2} mol/L $\rightarrow ps = 2$

Dans le domaine $4 < \text{pH} < 10$:

8- Pour quel domaine de pH l'espèce Al^{3+} est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine.

Al^{3+} est majoritaire : $[\text{Al}^{3+}] > 10[\text{Al}(\text{HO})_4^-]$

$$\frac{K_S}{K_e^3} h^3 > 10 \frac{K_1 K_e}{h}$$

$$h > \left[10 \frac{K_1 K_e^4}{K_S} \right]^{1/4}$$

$$h > 5,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} < 5,2$$

Dans ce cas s s'écrit :

$$s \approx [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_S}{K_e^3} h^3$$

$$\text{ps} = 3\text{pH} - (\text{p}K_s + 3\text{p}K_e)$$

ps = 3pH – 10 (fonction affine)

9- Pour quel domaine de pH l'espèce $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine.

Espèce $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ majoritaire $\rightarrow [\text{Al}(\text{HO})_4^-] > 10[\text{Al}^{3+}]$

$$\frac{K_1 K_e}{h} > 10 \frac{K_S}{K_e^3} h^3$$

$$\frac{K_1 K_e^4}{10 K_S} > h^4$$

$$\text{AN : } h < 10^{5,75} \text{ mol/L} \leftrightarrow \text{pH} > 5,8$$

Dans cette situation,

$$s \approx [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = \frac{K_1 K_e}{h}$$

$$\text{ps} = -\text{pH} + 12$$

10- Déterminer le pH du minimum de solubilité de l'aluminium. En déduire la valeur de ps pour ce pH.

Pour déterminer le pH du min de s, on calcule la dérivée de s par rapport au pH :

$$\frac{ds}{dh} = \frac{3 K_S h^2}{K_e^3} - \frac{K_1 K_e}{h^2}$$

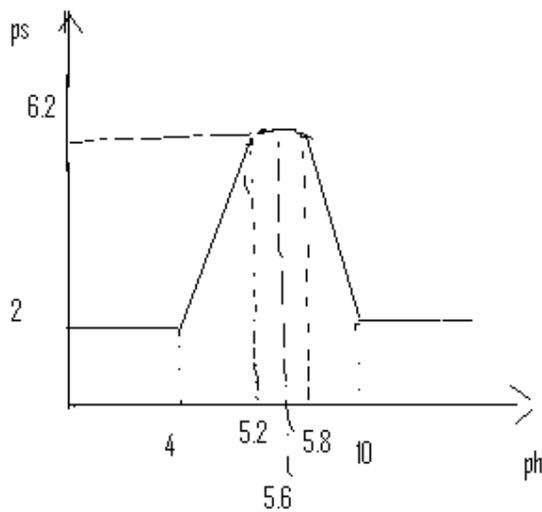
La dérivée s'annule pour

$$h = \left[\frac{K_1 K_e^4}{3 K_S} \right]^{1/4} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Soit pour un pH de 5,6

Pour cette valeur de h, s vaut : $s = 5,55 \cdot 10^7 \text{ mol/L}$ soit une valeur de ps = 6,2.

(On rappelle que si s est minimale alors ps est maximale).



Exercice 3 : Précipitation et dissolution du cyanure d'argent

Une solution concentrée de cyanure de sodium ($Na^+ + CN^-$) est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

1) Indiquer les réactions susceptibles de se produire. Pour quelle valeur de $pCN = -\log [CN^-]$, le cyanure d'argent commence-t-il à précipiter ? Vérifier que l'ion complexe est alors minoritaire devant l'ion argent (I).

2) Définir et exprimer la solubilité s du cyanure d'argent, en présence de $AgCN(s)$, en fonction de $[CN^-]$, de K_s et de β_2 .

3) Montrer que, sur des domaines qu'on précisera, $\log s$ peut s'exprimer simplement en fonction de pCN .

4) Pour quelle valeur de pCN , le cyanure d'argent est-il entièrement dissous ? Vérifier que l'ion argent (I) est alors minoritaire devant l'ion complexe.

5) Tracer $\log s = f(pCN)$.

Données : $pK_s(AgCN) = 15,9$; $\log \beta_2 ([Ag(CN)_2]^-) = 21$. On supposera la dilution négligeable.

Corrigé ex03:

1) Lors de l'addition de la solution de cyanure de sodium, il se produit, tout d'abord, vu la stœchiométrie des réactions, un précipité de cyanure d'argent, selon l'équation :



De constante de réaction :

$$K_1^0 = 1 / K_s = 10^{15,9} = 7,9 \cdot 10^{15} \text{ (sens direct)}$$

Lorsque le précipité apparaît, $[Ag^+]$ vaut encore :

$$[Ag^+] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[CN^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ mol. L}^{-1}$$

Soit : $pCN = 13,9$

Le précipité se dissout partiellement par formation du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ selon l'équation :



De constante de réaction K_2^0 .

$$K_2^0 = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]} = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]} \cdot \frac{[CN^-] \cdot [Ag^+]}{[CN^-] \cdot [Ag^+]} \\ = \beta_2 \cdot K_s$$

Soit : $K_2^0 = 10^{5,1} = 1,3 \cdot 10^5$ (sens **indirect**)

Alors : $[[Ag(CN)_2]^-] = K_2^0 \cdot [CN^-] = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'ion complexe est minoritaire devant l'ion argent (I).

Pour $pCN > 13,9$, il n'y a pas de précipitation, mais il y a une très légère complexation.

2) Le cyanure d'argent se dissout par dissociation (sens **indirect**) de la réaction (1) et par complexation (sens **direct** de la réaction (2)). La solubilité s'écrit :

$$s = [Ag^+] + [[Ag(CN)_2]^-]$$

Tant qu'il reste du cyanure d'argent solide, les deux équilibres sont réalisés, alors :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]}$$

et : $[[Ag(CN)_2]^-] = \beta_2 \cdot [Ag^+] \cdot [CN^-]^2$

d'où : $[[Ag(CN)_2]^-] = K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$

soit :

$$s = \frac{K_s}{[CN^-]} + K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

En poursuivant l'ajout d'ions CN^- , la réaction (2) sera déplacé dans le sens **direct** jusqu'à dissolution complète du précipité.

3) Dans l'expression de la solubilité, nous pouvons négliger $[[Ag(CN)_2]^-]$ devant $[Ag^+]$, si :

$$[[Ag(CN)_2]^-] \leq 0,1 \cdot [Ag^+]$$

Soit si :

$$K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-] \leq 0,1 \cdot \frac{K_s}{[CN^-]}$$

C'est-à-dire pour :

$$[CN^-] \leq \left(\frac{0,1}{\beta_2} \right)^{1/2}$$

Soit : $[CN^-] \leq 10^{-11}$ ou $pCN \geq 11$

Pour $pCN \geq 11$:

$$s \approx [Ag^+] \approx \frac{K_s}{[CN^-]}$$

Soit : $\log s \approx \log K_s + pCN \approx pCN - pK_s$

Donc pour $pCN \geq 11$: $\log s \approx -15,9 + pCN$

De même, nous pouvons négliger $[Ag^+]$ devant $[[Ag(CN)_2]^-]$ dans l'expression de la solubilité, si :

$$[Ag^+] \leq 0,1 \cdot [[Ag(CN)_2]^-]$$

Soit si :

$$\frac{K_s}{[CN^-]} \leq 0,1 \cdot K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

C'est-à-dire pour :

$$[CN^-] \geq \left(\frac{10}{\beta_2}\right)^{1/2}$$

Soit: $[CN^-] \geq 10^{-10}$ ou $pCN \leq 10$

Pour $pCN \leq 10$:

$$s \approx [[Ag(CN)_2]^-] \approx K_s \cdot \beta_2 \cdot [CN^-]$$

soit : $\log s \approx \log (K_s \cdot \beta_2) - pCN$

Donc pour $pCN \leq 10$: $\log s \approx 5,1 - pCN$

4) Lorsque le précipité est juste dissous :

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[CN^-] = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{K_2^0} = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit : $pCN = 7,1$

À cette limite de dissolution :

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CN^-]} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5) La solubilité est minimale pour

$$\frac{ds}{d[\text{CN}^-]} = 0$$

$$\frac{-K_s}{[\text{CN}^-]_{\min}^2} + K_s\beta_2 = 0$$

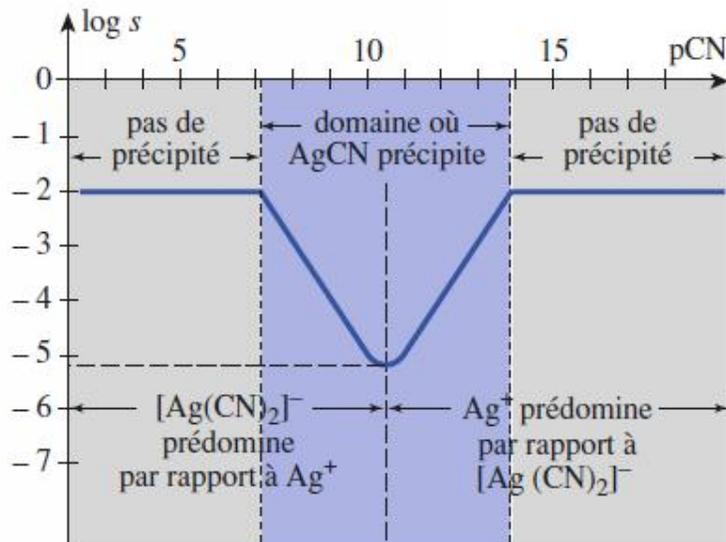
D'où : $pCN_{\min} = (\log \beta_2) / 2 = 10,5$

$$s_{\min} = 2 K_s \sqrt{\beta_2} = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit : $\log s_{\min} = -5,1$

Pour pCN_{\min} : $[\text{Ag}^+] = [[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]]$

Le tracé de $\log s = f(pCN)$ ci-après présente les résultats des calculs.



$\log s = f(pCN)$ pour le cyanure d'argent ;
la solubilité est minimale pour $pCN = 10,5$.