

### 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  $\beta_2=10^{7,2}$ .

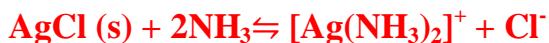
1- Ecrire l'équation de la réaction de complexation. Que pouvez-vous dire de cette réaction ?



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

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 <sub>3</sub>	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Instant initial	excès	1	0	0
A saturation (équilibre)	excès	1 - 2s'	s'	s'

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

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

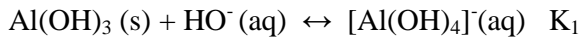
Application numérique :  $s' = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  on voit que effectivement la solubilité est plus élevée que dans l'eau pure.

**Exercice 2 : Solubilité des hydroxydes amphotères :**

*Etude des hydroxydes de l'aluminium :*

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

Par ajout d'un excès d'ions OH<sup>-</sup>, l'hydroxyde amphotère se redissout par formation du complexe tetrahydroxoaluminate (III) [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 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  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

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  $[Al^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

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

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

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

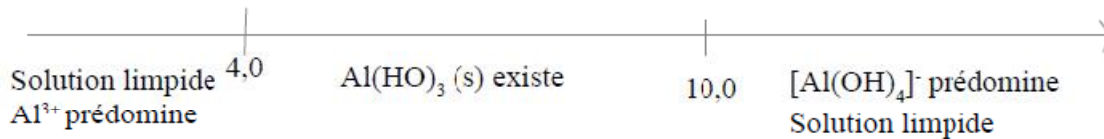
3- Déterminer le pH de disparition de l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3 (s)$ .

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  $10^{-2} \text{ mol/L}$  dont  $ps = 2$

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

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

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

$\text{Al}^{3+}$  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

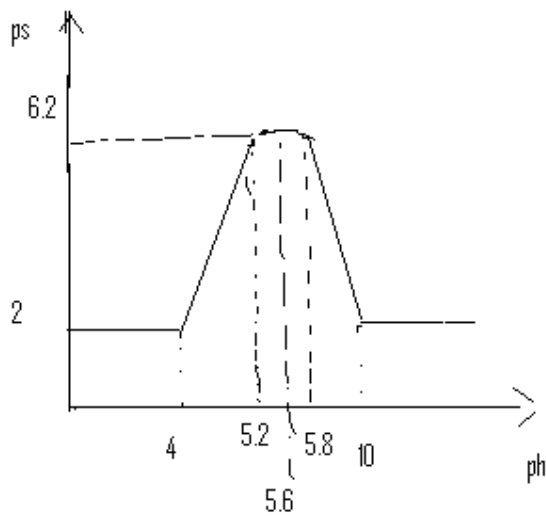
$$h = \left[ \frac{K_1 K_e^4}{3 K_S} \right]^{1/4} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$


---

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  $\beta_2$ .

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

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

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

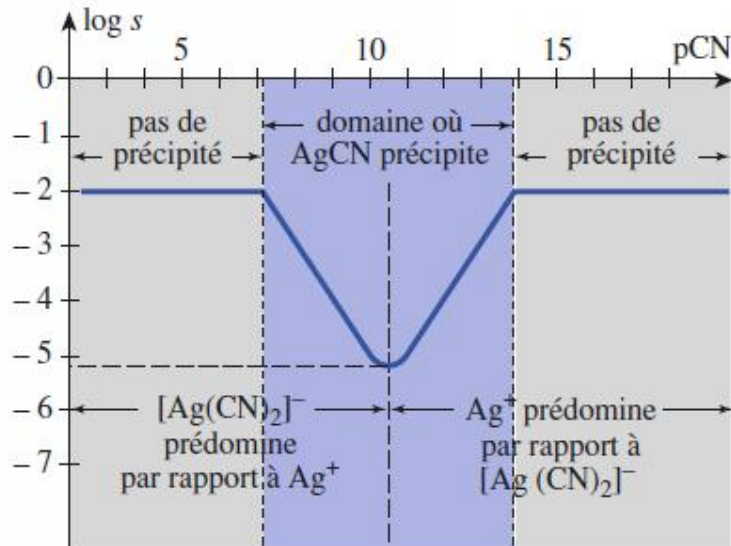
D'où :  $pCN_{\min} = (\log \beta_2) / 2 = 10,5$

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

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  $pCN = 10,5$ .