

Précipitation et dissolution

Exercices

Exercice 1 : Calculs de solubilité

[◆◆◆]

Calculer la solubilité du chlorure d'argent ($pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$) et du chlorure de plomb ($pK_s(\text{PbCl}_2) = 4,9$) d'abord dans l'eau pure, puis dans une solution de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Donner dans un premier temps une équation vérifiée par la solubilité impliquant les produits de solubilité et le cas échéant C_0 , puis la résoudre lorsque cela est possible.

Exercice 2 : Précipité or not précipité ?

[◆◆◆]

On dispose de deux solutions, l'une de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + \text{NO}_3^-$), l'autre de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) de concentrations initiales respectives C_1 et C_2 . On prélève un même volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de chaque solution que l'on mélange l'une à l'autre.

Donnée : produit de solubilité du chlorure de plomb $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

1 - Résultats généraux : écrire l'équation bilan de dissolution, le quotient réactionnel, et calculer les concentrations après mélange $[\text{Pb}^{2+}]_i$ et $[\text{Cl}^-]_i$ en fonction de C_1 et C_2 .

2 - $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.a - Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

2.b - Justifier qu'il est possible de supposer la transformation quasi-totale. Calculer alors les concentrations en ions dans l'état final.

2.c - Vérifier que le résultat est cohérent avec l'hypothèse.

3 - $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.a - Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

3.b - Justifier qualitativement qu'un traitement analogue à la question précédente n'est pas possible.

3.c - Raisonner directement sur la loi d'action des masses pour déterminer simplement les concentrations.

4 - $C_1 = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.a - Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

4.b - Déterminer les concentrations dans l'état final.

Exercice 3 : Précipitations compétitives

[◆◆◆]

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$.

1 - Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.

2 - Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

Exercice 4 : Précipitation et redissolution

[◆◆◆]

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ de produit de solubilité $pK_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

1 - Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.

2 - Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}(\text{aq})$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 10^{3,6}$.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente figure 1 son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de $\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$.

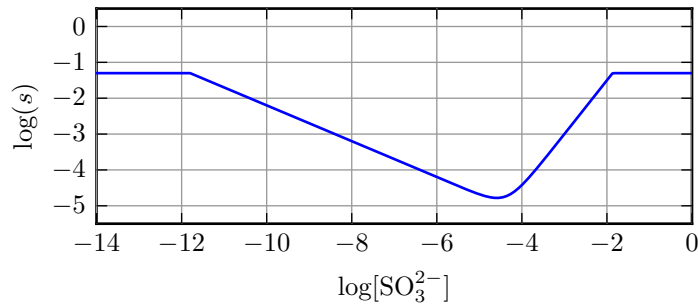


Figure 1 – Solubilité du sulfite d'argent.

3 - Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonnera en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant

▷ pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

▷ pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A . La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

4 - Montrer à l'aide du critère de précipitation que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .

5 - On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente¹. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

Annale de concours

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilité

[oral Mines-Ponts, ♦♦♦]

La solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $S = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

1 - Calculer le produit de solubilité et le pH à saturation.

2 - Prévoir comment évolue la solubilité dans une solution de soude à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis la calculer.

Données : masses molaires $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. En d'autres termes, on souhaite ici vérifier que la réaction de précipitation est bien la réaction prépondérante pour décrire la transformation.

Précipitation et dissolution

Exercices

Exercice 1 : Calculs de solubilité

Un calcul de solubilité suppose la solution saturée. On adopte donc une notation condensée du tableau d'avancement, directement en termes de concentrations et en présence du précipité :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		s

Le résultat $s = \xi_{\text{éq}}/V$ vient de la définition de la solubilité, et il est donc tout le temps vrai. En revanche, il n'est pas tout le temps vrai que dans l'état final les ions sont présents en quantité de matière $\xi_{\text{éq}}$: il peut y avoir des nombres stœchiométriques ou une concentration initiale non nulle (effet d'ion commun). Par conséquent, la concentration finale des ions n'est pas toujours égale à s .

1 Chlorure d'argent dans l'eau pure :

▷ Bilan de matière :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		s

▷ Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times s = s^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} = 10^{-pK_s/2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 Chlorure de plomb dans l'eau pure :

▷ Bilan de matière :

	PbCl ₂	=	Pb ²⁺	+	2 Cl ⁻
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		2s

▷ Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s \times (2s)^2 = 4s^3 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \frac{10^{-pK_s/3}}{\sqrt[3]{4}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3 Chlorure d'argent dans une solution de NaCl : il faut maintenant prendre en compte le fait que la concentration « initiale » (état fictif après mélange et avant réaction) est non nulle.

▷ Bilan de matière :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		C_0
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + s'$

▷ Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s'(C_0 + s') = K_s$$

L'équation se résout exactement (polynôme de degré 2), mais on peut aussi noter comme que $s \ll C_0$ et comme $s' < s$ (effet d'ion commun) alors $C_0 + s' \simeq C_0$, ce qui permet de simplifier le résultat en

$$s' \simeq \frac{K_s}{C_0} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 Chlorure de plomb dans une solution de NaCl :

▷ Bilan de matière :

	PbCl_2	=	Pb^{2+}	+	2Cl^-	=	
état initial	excès		0		C_0		
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + 2s'$		

▷ Loi d'action des masses : dans l'état d'équilibre,

$$s'(C_0 + 2s')^2 = K_s.$$

Cette équation n'est pas possible à résoudre analytiquement (en fait elle l'est, mais les formules ne sont pas à connaître). Une résolution numérique donne

$$s' = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie bien que $s' < s$: on retrouve l'effet d'ion commun.

Exercice 2 : Précipité or not précipité ?

1 L'équation bilan de dissolution s'écrit



Comme les volumes prélevés de chaque solution sont identiques, alors les concentrations « initiales » après dilution se calculent facilement,

$$[\text{Pb}^{2+}]_i = \frac{C_1 V_0}{V_0 + V_0} = \frac{C_1}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-]_i = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_0} = \frac{C_2}{2}.$$

2.a $[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_i = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{r,i} = 1 \cdot 10^{-2} \times (2 \cdot 10^{-1})^2 = 4 \cdot 10^{-4} > K_s.$$

La transformation évolue donc spontanément dans le sens de formation du précipité : **le précipité est présent dans l'état final**, qui est donc un état d'équilibre.

2.b La réaction de précipitation est l'inverse de celle de dissolution. Elle a donc pour constante d'équilibre $1/K_s \simeq 10^5$: on peut la supposer quasi-totale, il ne reste que des traces du réactif limitant Pb^{2+} à l'état final.

Bilan de matière :

	Pb^{2+}	+	2Cl^-	=	PbCl_2
état initial	$[\text{Pb}^{2+}]_i$		$[\text{Cl}^-]_i$		0
état d'équilibre	traces		$\simeq [\text{Cl}^-]_i - 2x_{\text{max}}$		présent

Deux possibilités pour le bilan de matière : ou bien on garde l'équation de dissolution et on raisonne avec un avancement négatif, ce qui est inhabituel donc périlleux, ou bien on raisonne sur l'équation de précipitation avec un avancement positif ... mais alors on ne se trompe pas sur l'état d'équilibre. Ici, je décide de raisonner sur la précipitation.

Ainsi,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_i - 2[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

et on déduit **ensuite** de la loi d'action des masses la quantité finale de réactif limitant,

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^2 = K_s \quad \text{soit} \quad [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^2} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.c On vérifie enfin qu'on a bien $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \ll [\text{Pb}^{2+}]_i$, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de transformation quasi-totale.

3.a $[\text{Pb}^{2+}]_i = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_i = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{r,i} = 5 \cdot 10^{-2} \times (1 \cdot 10^{-1})^2 = 5 \cdot 10^{-4} > K_s.$$

La transformation évolue donc spontanément dans le sens de formation du précipité : **le précipité est présent dans l'état final**, qui est donc un état d'équilibre.

3.b Le même bilan de matière que précédemment montre que les deux réactifs sont versés dans les proportions stœchiométriques : les deux sont donc limitants, il n'y a pas de réactif en excès. La méthode précédente ne peut aboutir qu'à une contradiction.

3.c Comme $[Cl^-]_i = 2[Pb^{2+}]_i$ on peut factoriser la loi d'action des masses sous la forme

$$([Pb^{2+}]_i - x_{\text{éq}}) ([Cl^-]_i - 2x_{\text{éq}})^2 = ([Pb^{2+}]_i - x_{\text{éq}}) \times 4 ([Pb^{2+}]_i - x_{\text{éq}})^2 = 4 ([Pb^{2+}]_i - x_{\text{éq}})^3 = K_s$$

ce qui permet d'en déduire

$$[Pb^{2+}]_{\text{éq}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Cl^-]_{\text{éq}} = 2 \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On remarque ici qu'en dépit d'une grande constante d'équilibre ($1/K_s \simeq 10^5$) on est loin d'une transformation totale : à peine 70 % des quantités de matière initiales ont été transformées.

4 $[Pb^{2+}]_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cl^-]_i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc

$$Q_{r,i} = 2 \cdot 10^{-3} \times (1 \cdot 10^{-3})^2 = 2 \cdot 10^{-9} < K_s.$$

S'il y avait transformation spontanée, elle se ferait dans le sens de la disparition du précipité ... mais comme il n'y a pas de précipité en solution, on en déduit qu'il n'y a pas de transformation. **Il n'y a pas de précipité dans l'état final**, et les concentrations finales des ions sont égales aux concentrations initiales,

$$[Pb^{2+}]_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Cl^-]_f = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 3 : Précipitations compétitives

La concentration $[Ag^+]$ dans le bécher part de 0 et augmente progressivement, mais en particulier elle est « à la première goutte versée » inférieure au seuil de précipitation des deux précipités.

1 Calculons la concentration en Ag^+ au tout début de la précipitation, c'est-à-dire lorsque l'équilibre vient d'être atteint mais que la concentration en I^- et Cl^- est encore quasiment égale à C_0 .

Au tout début de la précipitation de $AgCl$,

$$K_s(AgCl) = [Ag^+]_{\text{min},AgCl} C_0 \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{\text{min},AgCl} = \frac{K_s(AgCl)}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même, au tout début de la précipitation de AgI ,

$$K_s(AgI) = [Ag^+]_{\text{min},AgI} C_0 \quad \text{d'où} \quad [Ag^+]_{\text{min},AgI} = \frac{K_s(AgI)}{C_0} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc **le précipité d'iodure d'argent** qui apparaît en premier.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de $AgCl$ commence ($[Ag^+] = [Ag^+]_{\text{min},AgCl}$) la concentration restante en ions I^- est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à $0,01C_0$. Comme le solide AgI est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$K_s(AgI) = [Ag^+]_{\text{min},AgCl} [I^-]_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad [I^-]_{\text{restant}} = \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+]_{\text{min},AgCl}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $[I^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$ alors **les deux précipitations sont successives**.

Exercice 4 : Précipitation et redissolution

1 $Ag_2SO_3(s) = 2Ag^+_{(aq)} + SO_3^{2-}_{(aq)}$, d'où $[Ag^+]_{\text{éq}}^2 [SO_3^{2-}]_{\text{éq}} = K_s$ à l'équilibre.

2 $Ag_2SO_3(s) + 3SO_3^{2-}_{(aq)} = 2Ag(SO_3)_{2(aq)}^{3-}$ d'où $\frac{[Ag(SO_3)_{2(aq)}^{3-}]_{\text{éq}}^2}{[SO_3^{2-}]_{\text{éq}}^3} = K'$ à l'équilibre.

3 Qualitativement, si l'on part d'une solution sans sulfite et qu'on en ajoute progressivement, le précipité va d'abord être inexistant (solution trop peu concentrée), puis se former (diminution de la solubilité) via la réaction de précipitation, avant de se redissoudre (augmentation de la solubilité) lorsque la concentration en sulfite sera plus élevée, avant d'avoir complètement disparu à très forte concentration.

Il est possible d'interpréter cette courbe de façon plus quantitative ... et même de retrouver son équation analytique, ce que je ne ferai pas ici.

À la première goutte de solution contenant les sulfites versée, $[\text{SO}_3^{2-}]$ est trop faible pour atteindre la condition de précipitation : il n'y a pas de précipité en solution, donc $[\text{Ag}^+] = c$ et $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] = 0$, si bien que $s = c/2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce que l'on retrouve sur la partie gauche de la figure 1.

Lorsque davantage de solution a été versée, mais pas trop encore, le précipité existe mais on peut faire l'approximation que l'argent est présent en solution presque seulement sous forme Ag^+ et presque pas sous forme $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, et on a alors $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$. Comme le précipité est présent, le système est dans état d'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'applique et donc

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_3^{2-}] = K_s$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s + \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K_s \quad \text{soit} \quad \log s = -\frac{1}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] - \frac{1}{2} \log K_s - \log 2$$

La courbe de solubilité doit donc avoir l'allure d'une droite de pente $-1/2$, ce que l'on retrouve bien sur la figure 1, portion « au milieu à gauche ».

Ensuite, lorsque la concentration en sulfite devient suffisamment grande, le précipité est en grande partie repassé en solution sous forme de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. En supposant cette fois $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}] \gg [\text{Ag}^+]$, on a $s \simeq \frac{1}{2}[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$. Comme le précipité est toujours présent, le système est dans un état d'équilibre chimique, et d'après la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} = K'$$

d'où, en passant au logarithme,

$$2 \log 2s - 3 \log[\text{SO}_3^{2-}] = \log K' \quad \text{soit} \quad \log s = \frac{3}{2} \log[\text{SO}_3^{2-}] + \frac{1}{2} \log K' - \log 2$$

La courbe de solubilité est donc une droite de pente $3/2$, ce qui se retrouve sur la figure 1 dans sa partie « au milieu à droite ».

Enfin, lorsque $[\text{SO}_3^{2-}]$ est grand, on a rupture de l'équilibre de redissolution : il n'y a plus du tout de précipité en solution, et la totalité de l'argent se trouve en solution sous forme de $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ à la concentration c . On a alors $s = c/2$ qui prend une valeur constante, ce qui se retrouve sur la partie de droite de la figure 1.

4 Comme la quantité de matière n_0 apportée en ions sulfite est connue, le calcul de concentration initiale est simple,

$$[\text{SO}_3^{2-}]_i = \frac{n_0}{V_B} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme seules quelques gouttes de solution A sont ajoutées, on néglige bien sûr la dilution de la solution B.

Ainsi, le quotient réactionnel de la réaction de dissolution à l'instant initial vaut

$$Q_{r,i} = C_B^2 \times [\text{SO}_3^{2-}]_i = (1 \cdot 10^{-1})^2 \times 1 \cdot 10^{-5} = 1 \cdot 10^{-7} > K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-13,8}.$$

Il y a donc évolution spontanée en sens inverse de la réaction, donc **formation de précipité**.

Pour déterminer complètement l'état final, procédons à un bilan de matière.

	2 Ag^+	+	SO_3^{2-}	=	Ag_2SO_3
état initial	$n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$		0
état d'équilibre	$n_i(\text{Ag}^+) - 2\xi_f$		$n_i(\text{SO}_3^{2-}) - \xi_f$		ξ_f

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1/K_s = 10^{13,8}$: on peut donc la considérer comme quasi-totale, avec $\xi_f \simeq \xi_{\max} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

$$n_f(\text{Ag}^+) \simeq n_i(\text{Ag}^+) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_f(\text{Ag}_2\text{SO}_3) \simeq n_i(\text{SO}_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}.$$

Enfin, la quantité de matière du réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$[\text{Ag}^+]_f^2 [\text{SO}_3^{2-}]_f = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{[\text{SO}_3^{2-}]_f = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_f^2} = \frac{K_s}{C_B^2} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On constate $[\text{SO}_3^{2-}]_f \ll [\text{SO}_3^{2-}]_i$, ce qui légitime l'hypothèse de transformation totale.

5 Comme le précipité est présent en solution, alors les deux équilibres sont atteints simultanément. D'après les deux lois d'action des masses, on a donc

$$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f^2 = K' [\text{SO}_3^{2-}]_f^3 \simeq \frac{K' K_s^3}{C_B^6}$$

ce qui donne

$$\boxed{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f = \sqrt{\frac{K' K_s^3}{C_B^6}} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On constate que $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}]_f \ll [\text{Ag}^+]_f$, signe que la redissolution est bien négligeable devant la précipitation pour décrire la transformation.

Annale de concours

Exercice 5 : Influence du pH sur la solubilité

[oral Mines-Ponts]

1 La solubilité molaire s s'obtient à partir de la solubilité massique S par

$$s = \frac{S}{M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .$$

Tableau d'avancement de la réaction de dissolution, exprimé en concentrations et supposant la présence du précipité :

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$=$	Fe^{2+}	$+$	2HO^-
état initial	excès		0		0
état d'équilibre	excès		s		$2s$

On déduit de la LAM

$$K_s = s \times (2s)^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{K_s = 4s^3 = 1,9 \cdot 10^{-14}}$$

D'après le bilan de matière, tant qu'il existe du solide,

$$[\text{HO}^-] = 2s \quad \text{donc} \quad \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2s \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{2s} .$$

Finalement,

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(2s) = 9,5 .}$$

2 La soude contient des ions HO^- : par effet d'ion commun, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va donc diminuer. En présence de soude à concentration c , le tableau d'avancement devient

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$=$	Fe^{2+}	$+$	2HO^-
état initial	excès		0		c
état d'équilibre	excès		s'		$c + 2s'$

D'après la LAM et comme $s' < s \ll c$,

$$K_s = s' \times (c + 2s')^2 \simeq s' c^2$$

d'où on déduit

$$\boxed{s' = \frac{K_s}{c^2} = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

On vérifie que le résultat est bien cohérent avec l'hypothèse $s' \ll c$.