



- Si  $Q_r(EI) > K_p$ , évolution dans le sens indirect pour atteindre l'équilibre  $\Rightarrow$  évolution impossible puisque le solide n'existe pas  $\Rightarrow$  état d'équilibre chimique impossible à atteindre  $\Rightarrow$  on parle de **rupture d'équilibre**.

$$Q_r(EI) = \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}} = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_0 c_0}$$

Frontière entre ces deux situations :

$$Q_r(EI) = K_p \Rightarrow \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_0 c_0} = \frac{1}{K_s} \Rightarrow \underbrace{-\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]_0}{C^\circ}\right) - \log\left(\frac{c_0}{C^\circ}\right)}_{\text{pAg}_{fr}} = \text{pK}_s$$

Ainsi,

$$\boxed{\text{pAg}_{fr} = \text{pK}_s + \log\left(\frac{c_0}{C^\circ}\right) = 8,8}$$

La position de la frontière dépend de deux paramètres :

- Une propriété physique du composé (comme le  $\text{pK}_a$  pour les couples acido-basiques).
- Une propriété spécifique à la situation d'étude, appelée **convention de tracé**.

Conclusion :

On pose :

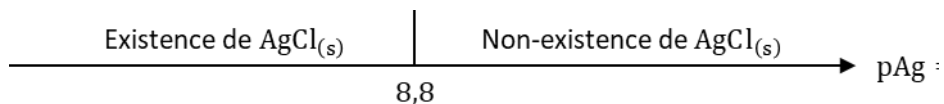
$$\text{pAg} = -\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]_i}{C^\circ}\right)$$

Deux possibilités :

$Q_r(EI) < K_p \Leftrightarrow \text{pAg} < \text{pAg}_{fr} \Rightarrow$  Le solide se forme  $\Rightarrow$  Le solide existe dans l'EF ( $K = Q_r(\text{EF})$ )

$Q_r(EI) > K_p \Leftrightarrow \text{pAg} > \text{pAg}_{fr} \Rightarrow$  Réaction bloquée  $\Rightarrow$  Le solide n'existe pas dans l'EF ( $K \neq Q_r(\text{EF})$ )

On en déduit le **diagramme d'existence du précipité**, pour la convention de tracé  $c_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :



### TRES IMPORTANT

Lorsque le solide n'existe pas dans l'état final, il n'y a pas d'équilibre chimique. La loi d'action de masse n'est donc pas vérifiée :

$$K \neq Q_r(\text{EF})$$

## II - Solubilité

### II.1 - Définition

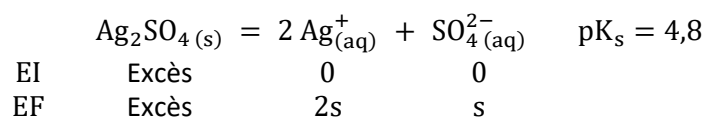
Définitions :

La **solubilité** d'un solide dans une solution est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans cette solution. Elle est notée  $s$  et s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Une fois la solubilité atteinte, il n'est plus possible de dissoudre davantage de solide. On dit que la solution est **saturée**.

Application :

Pour déterminer une solubilité, il suffit de saturer la solution, ie. mettre le solide en excès.





#### d) Effet d'ions commun

##### Définition :

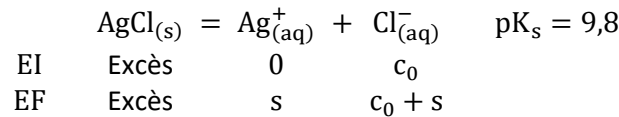
Si la solution contient dans l'EI un ou plusieurs ions libérés par le solide lors de sa dissolution, la solubilité du solide diminue. C'est l'**effet d'ions communs**.

##### Application :

Déterminer la solubilité d'AgCl<sub>(s)</sub> dans une solution contenant initialement une concentration  $c_0$  en ions Cl<sup>-</sup>.

Donnée :  $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$

Réaction de dissolution :



À l'équilibre,

$$K_s = \frac{s(c_0 + s)}{(C^\circ)^2} \Rightarrow s = \frac{1}{2} \left( -c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4(C^\circ)^2 K_s} \right) = \boxed{\frac{c_0}{2} \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}} \right)}$$

Traçons  $ps = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right)$  en fonction de  $pC_0 = -\log\left(\frac{c_0}{C^\circ}\right)$ . On a :

$$\boxed{ps = pC_0 + \log(2) - \log\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}}\right)}$$

On distingue deux cas :

- Si  $\frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2} \gg 1$ , alors :

$$\log\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}}\right) \approx \log\left(-1 + \sqrt{\frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}}\right) \approx \log\left(\sqrt{\frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}}\right) = \log(2) - \frac{pK_s}{2} + pC_0$$

Donc :

$$\boxed{ps \approx \frac{pK_s}{2} = 4,9}$$

- Si  $\frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2} \ll 1$ , alors (DL de  $(1 + \varepsilon)^\alpha$  à l'ordre 1) :

$$\sqrt{1 + \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}$$

Alors,

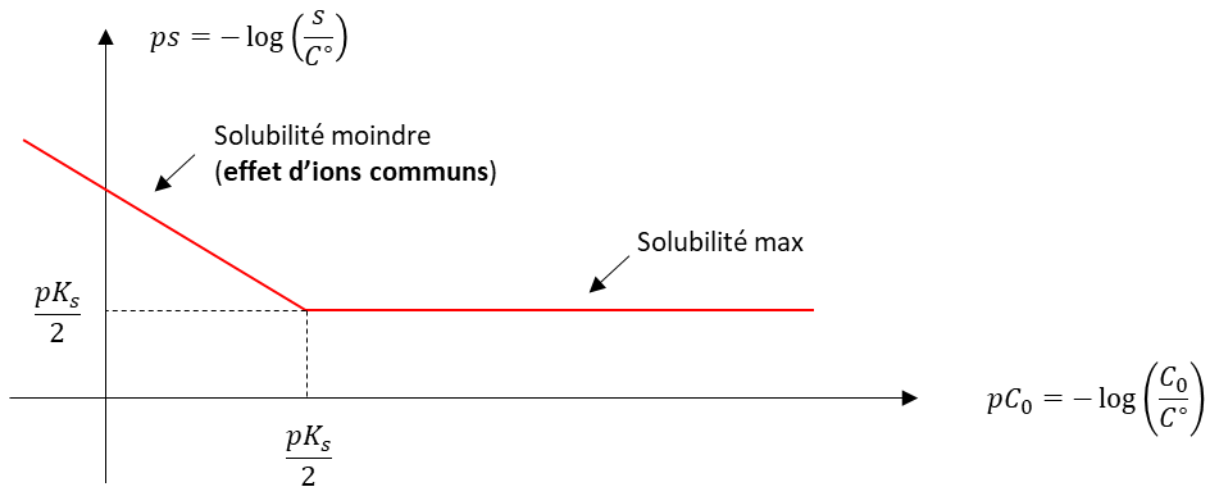
$$\log\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{(c_0/C^\circ)^2}}\right) \approx \log\left(\frac{2K_s}{(c_0/C^\circ)^2}\right) = \log(2) - pK_s + 2 pC_0$$

Donc :

$$\boxed{ps \approx pK_s - pC_0 = 9,8 - pC_0}$$

Pente de +1 unité/décade.

- Intersection des asymptotes :  $\frac{pK_s}{2} = pK_s - pC_0 \Rightarrow \boxed{pC_0 = \frac{pK_s}{2} = 4,9}$



### III - Application

#### III.1 - Position du problème

On introduit  $n_0 = 10^{-2}$  mol de  $\text{Al(OH)}_3(s)$  (hydroxyde d'aluminium III) dans  $V_0 = 1$  L d'eau sans variation de volume.  
On note :  $c_0 = n_0/V_0 = 10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ .

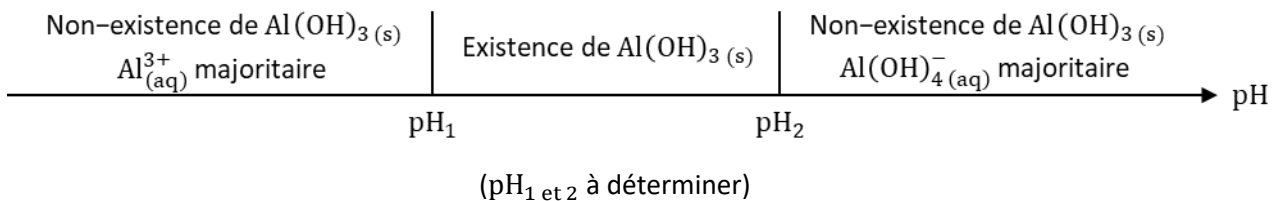
Objectif : tracer le diagramme d'existence du solide et tracer la solubilité en fonction du pH.

Données :

- $\text{pK}_{a1}(\text{Al}_{(aq)}^{3+}/\text{Al(OH)}_3(s)) = 10$
- $\text{pK}_{a2}(\text{Al(OH)}_3(s)/\text{Al(OH)}_4^-(aq)) = 12$

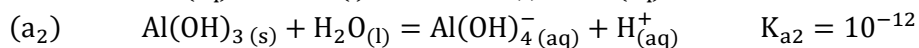
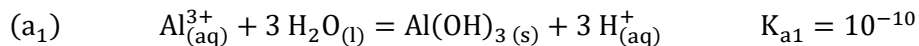
Premières observations :

$\text{Al(OH)}_3(s)$  est un amphotère. On va probablement obtenir un diagramme du type :

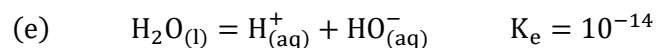


#### III.2 - Réactions chimiques

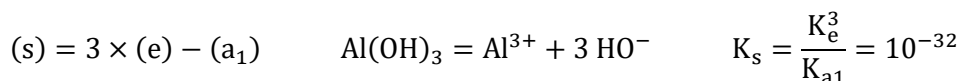
- Réactions acido-basiques :



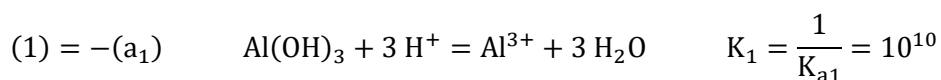
- Rappel : réaction d'autoprotolyse de l'eau :



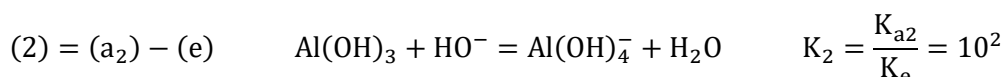
- Réaction de dissolution (du cours) :



- Réactions de dissolution « en milieu acide » :



- Réactions de dissolution « en milieu basique » :



### III.3 - Diagramme d'existence / de prédominance

**Rappel** : dans cet exercice, notre convention de tracé est que la quantité d'aluminium est constante et vaut  $n_0$ . L'aluminium peut être présente sous 3 formes.

$$n_{Al} = n_0 = [Al^{3+}] \cdot V_0 + n_{Al(OH)_3} + [Al(OH)_4^-] \cdot V_0 \Rightarrow c_0 = [Al^{3+}] + \frac{n_{Al(OH)_3}}{V_0} + [Al(OH)_4^-]$$

#### Cas où $pH = pH_1^+$

- Il existe 1 seul grain de solide. Donc : on peut écrire la LAM mais :  $n_{Al(OH)_3} \simeq 0$
- $[Al(OH)_4^-] \ll [Al^{3+}]$  car pH acide

Donc :  $[Al^{3+}] \simeq c_0$

On applique la LAM de la réaction (1) :

$$K_1 = \frac{[Al^{3+}](C^\circ)^2}{[H^+]^3} \Rightarrow [H^+] = \left( \frac{[Al^{3+}](C^\circ)^2}{K_1} \right)^{1/3} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \boxed{pH_1 = 4}$$

#### Cas où $pH = pH_2$

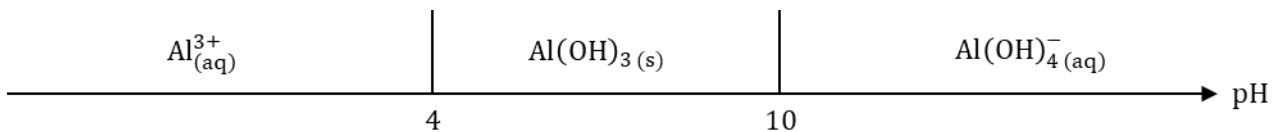
- Il existe 1 seul grain de solide. Donc : on peut écrire la LAM mais :  $n_{Al(OH)_3} \simeq 0$
- $[Al^{3+}] \ll [Al(OH)_4^-]$  car pH basique

Donc :  $[Al(OH)_4^-] \simeq c_0$

On applique la LAM de la réaction (2) :

$$K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} \Rightarrow [HO^-] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow pOH = 4 \Rightarrow \boxed{pH_2 = 10}$$

On en déduit le diagramme de l'aluminium :



Il s'agit d'un diagramme mixte de prédominance et d'existence :

- Existence pour les espèces solides ;
- Prédominances pour les espèces dissoutes.

### III.4 - Étude de la solubilité

La solubilité correspond à la quantité totale d'aluminium dissous.

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

Hors du domaine d'existence de  $Al(OH)_3$ , on a :  $\boxed{s = c_0}$

Calculons  $s$  dans le domaine d'existence de  $Al(OH)_3$ . Le solide étant présent, on peut décrire la loi d'action de masse de (1) et (2).

$$K_1 = \frac{[Al^{3+}](C^\circ)^2}{[H^+]^3} \Rightarrow \frac{[Al^{3+}]}{C^\circ} = \frac{K_1[H^+]^3}{(C^\circ)^3} = \boxed{10^{10-3pH}}$$

$$K_{a2} = \frac{[Al(OH)_4^-][H^+]}{(C^\circ)^2} \Rightarrow \frac{[Al(OH)_4^-]}{C^\circ} = \frac{K_{a2}C^\circ}{[H^+]} = \boxed{10^{-12+pH}}$$

On en déduit :

$$\boxed{ps = -\log\left(\frac{s}{C^\circ}\right) = -\log(10^{10-3pH} + 10^{-12+pH})}$$

Les deux termes sont égaux lorsque :

$$10 - 3pH = -12 + pH \Rightarrow \boxed{pH = 5,5}$$

- Si  $pH < 5,5$ , alors :

$$\boxed{ps \simeq -\log(10^{10-3pH}) = -10 + 3pH}$$

- Si  $pH > 5,5$ , alors :

$$\boxed{ps \simeq -\log(10^{-12+pH}) = 12 - pH}$$

Bilan :

