LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

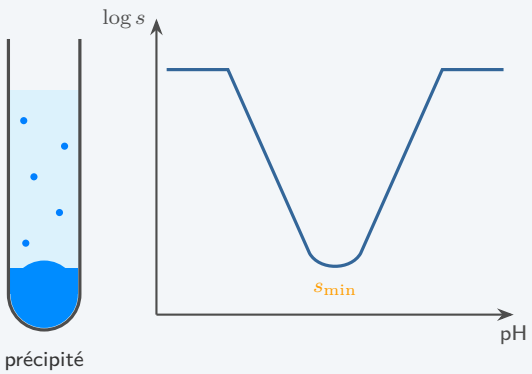
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA4

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions de dissolution ou de précipitation

Produit de solubilité — Solubilité — Condition de précipitation — Diagrammes d'existence — Précipitations compétitives — Facteurs d'influence



« *Toutes les choses sont poison, et rien n'est sans poison ; seule la dose fait qu'une chose n'est pas un poison.*

— Paracelse, *Septem Defensiones* (1538)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Précipitation d'un hydroxyde »

SA4 — Dissolution et précipitation

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Écrire l'équation de dissolution d'un solide ionique et l'expression de son produit de solubilité K_s.
- Relier la solubilité s au produit de solubilité ; comparer des solubilités avec prudence.
- Prévoir l'apparition d'un précipité en comparant Q_r et K_s ; distinguer solution saturée et insaturée.
- Tracer un diagramme d'existence ; calculer le pH de début de précipitation d'un hydroxyde.
- Prévoir l'ordre de précipitations compétitives et juger de la qualité d'une séparation.
- Expliquer l'influence de la température, d'un ion commun, du pH et de la complexation sur la solubilité ; étudier un hydroxyde amphotère.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Précipitation d'un hydroxyde » permet d'ajouter progressivement de la soude à une solution d'ions métalliques et de suivre l'apparition, puis éventuellement la redissolution, de l'hydroxyde ainsi que la courbe $\log s = f(\mathrm{pH})$.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Équilibre de dissolution . . . 3
I.1 Précipité et produit de solubilité . . . 3
I.2 Solubilité . . . 3
II Condition de précipitation et domaine d'existence . . . 4
II.1 Critère de précipitation . . . 4
II.2 Diagramme d'existence . . . 5
II.3 Précipitation des hydroxydes : rôle du pH . . . 5
III Précipitations compétitives . . . 6
IV Facteurs influençant la solubilité . . . 7
IV.1 Température . . . 7
IV.2 Effet d'ion commun . . . 7
IV.3 Influence du pH . . . 7
IV.4 Influence de la complexation . . . 8
IV.5 Hydroxydes amphotères . . . 9
V Titrages par précipitation et séparations . . . 10
VI Synthèse . . . 10
VII Exercices d'approfondissement . . . 10
VIII Classiques des concours . . . 11

I Équilibre de dissolution

I.1 Précipité et produit de solubilité

Définition — Précipité R

Un **précipité** est un solide ionique en équilibre avec ses ions en solution aqueuse. Sa formule découle de l'électroneutralité : AgCl, Ag_2CrO_4, $Fe(OH)_3$… Il se nomme « anion de cation » : chlorure d'argent, chromate d'argent, hydroxyde de fer(III). La transformation solide → ions est la **dissolution**, la transformation inverse la **précipitation**.

Définition — Produit de solubilité R

L'équilibre hétérogène

$$\mathrm{C}_x\mathrm{A}_y(\mathrm{s}) = x\,\mathrm{C}^{p+}(\mathrm{aq}) + y\,\mathrm{A}^{q-}(\mathrm{aq})$$

a pour constante le **produit de solubilité**

$$K_s = \frac{[\mathrm{C}^{p+}]_{\text{éq}}^{\,x}\,[\mathrm{A}^{q-}]_{\text{éq}}^{\,y}}{c^{\circ\,x+y}} \qquad \mathrm{p}K_s = -\log K_s$$

L'activité du solide vaut 1. Comme toute constante d'équilibre, K_s ne dépend que de la température.

Remarque

Par analogie avec la complexation, on associe au précipité le couple donneur/accepteur $\mathrm{AgCl(s)/Ag^+}$: le précipité « donne » la particule $\mathrm{Cl^-}$ en se dissolvant, le cation métallique est l'accepteur. Un précipité n'est pas un complexe : le complexe est une espèce dissoute, le précipité une phase solide (souvent formée de très petits grains en suspension). La précipitation sert à isoler une espèce, à éliminer des ions indésirables ou à caractériser un ion (tests caractéristiques).

I.2 Solubilité

Définition — Solubilité R

La **solubilité** s d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre par litre de solution, à température donnée. Elle s'exprime en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (solubilité molaire) ou en $\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ (solubilité massique $s_m = sM$). La solution est alors **saturée** : le solide coexiste avec la solution.

☞ Méthode — Relier s et K_s dans l'eau pure M

Si les ions ne participent à aucune autre réaction, $[\mathrm{C}^{p+}] = xs$ et $[\mathrm{A}^{q-}] = ys$, d'où

$$K_s = x^x\,y^y\,s^{x+y}$$

- AgCl : $K_s = s^2$, $s = \sqrt{K_s}$;
- Ag_2CrO_4 ou $Fe(OH)_2$: $K_s = (2s)^2 s = 4s^3$, $s = (K_s/4)^{1/3}$;
- $Fe(OH)_3$ ou Ag_3PO_4 : $K_s = 27s^4$; pour Ag_3PO_4 ($\mathrm{p}K_s = 15{,}8$), $s = (K_s/27)^{1/4} = 4{,}9\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Solide	$\mathrm{p}K_s$ (25 °C)	s ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Remarque
NaCl	—	≈ 6	très soluble
AgCl	9,75	$1{,}3\times10^{-5}$	précipité blanc
AgI	16,1	9×10^{-9}	précipité jaune
Ag_2CrO_4	11,9	$6{,}8\times10^{-5}$	précipité rouge brique
$CaCO_3$	8,4	6×10^{-5}	calcaire
$Cu(OH)_2$	19,7	—	précipité bleu
$Fe(OH)_3$	38	—	précipité rouille

Ordres de grandeur

Un sel est dit **très soluble** si $s \gtrsim 0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (sels de sodium, de potassium, d'ammonium, nitrates : de l'ordre de $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) et **peu soluble** si $s \lesssim 1\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (halogénures d'argent, carbonates, hydroxydes et sulfures métalliques).

✗ Attention, erreurs fréquentes

On ne peut comparer les solubilités de deux sels par leurs K_s que s'ils ont la même stœchiométrie : Ag_2CrO_4 a un K_s plus petit que AgCl, mais une solubilité plus grande.

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 1 **Solubilités comparées** ✦✧✧✧✧

Q-1) Calculer la solubilité dans l'eau pure de AgCl ($\mathrm{p}K_s = 9{,}75$), Ag_2CrO_4 (11,9) et PbI_2 (8,2). Les classer.

Q-2) Exprimer la solubilité massique de CaF_2 ($\mathrm{p}K_s = 10{,}4$, $M = 78\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) en $\mathrm{mg\cdot L^{-1}}$.

II Condition de précipitation et domaine d'existence

II.1 Critère de précipitation

Condition de précipitation R

On calcule le quotient de la réaction de **dissolution** à l'état initial (après mélange, avant toute réaction) : $Q_{r,i} = [\mathrm{C}^{p+}]_i^x [\mathrm{A}^{q-}]_i^y / c^{\circ x+y}$.

- Si $Q_{r,i} < K_s$: pas de précipité, la solution est **insaturée** ; l'équilibre n'est pas établi (le solide est absent).
- Si $Q_{r,i} > K_s$: le solide **précipite** jusqu'à ce que $Q_r = K_s$; la solution est **saturée**.

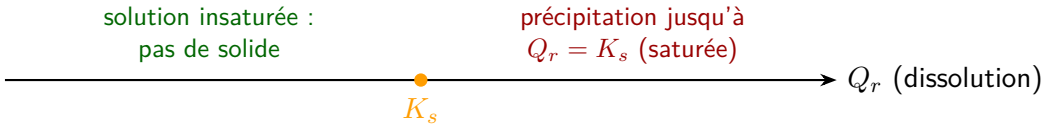


Fig. 1 : Critère de précipitation : on raisonne toujours sur la réaction de dissolution.

II.2 Diagramme d'existence

Définition — Domaine d'existence R

Un solide n'a pas de domaine de « prédominance » : il **existe** ou n'existe pas. On trace un **diagramme d'existence** en fonction de $\mathrm{pX} = -\log[\mathrm{X}]$, pour une concentration de tracé c_T fixée de l'autre ion. La **frontière** correspond à l'apparition du premier grain de solide ; elle dépend de c_T et n'est pas égale à $\mathrm{p}K_s$.

Exemple. On ajoute, sans dilution, des ions iodure à une solution d'ions Ag^+ à $c_T = 0{,}10\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ ($\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) = 16{,}1$). AgI apparaît quand $c_T[\mathrm{I}^-] = K_s$, soit $\mathrm{pI} = \mathrm{p}K_s + \log c_T = 15{,}1$.

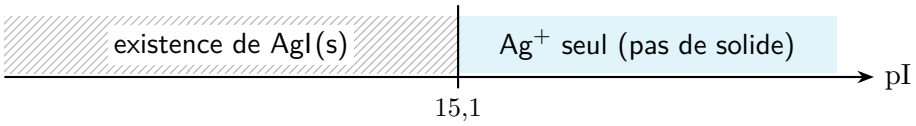


Fig. 2 : Diagramme d'existence de AgI(s) pour $c_T = 0{,}10\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ en ions argent.

II.3 Précipitation des hydroxydes : rôle du pH

☞ Méthode — pH de début de précipitation d'un hydroxyde M

Pour $\mathrm{M(OH)}_n\mathrm{(s)} = \mathrm{M}^{n+} + n\,\mathrm{HO}^-$ et une concentration c en cation, la précipitation commence lorsque $c\,[\mathrm{HO}^-]^n = K_s$, avec $[\mathrm{HO}^-] = K_e/h$:

$$\mathrm{pH}_{\text{début}} = \mathrm{p}K_e - \frac{1}{n}\left(\mathrm{p}K_s + \log c\right)$$

Pour les hydroxydes, on trace le diagramme d'existence en fonction du pH : le solide existe **au-dessus** de $\mathrm{pH}_{\text{début}}$.

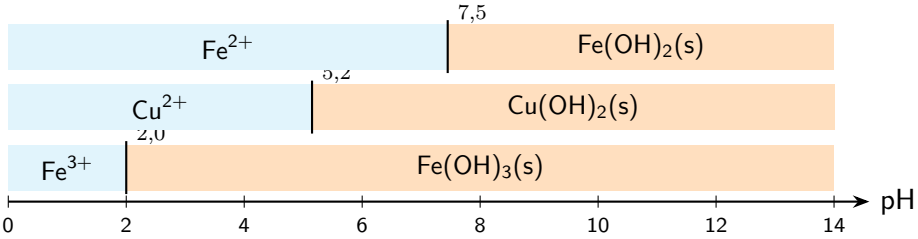


Fig. 3 : Diagrammes d'existence des hydroxydes de fer et de cuivre pour $c = 0{,}01\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$: on peut séparer Fe^{3+} de Cu^{2+} en fixant le pH vers 3–4.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Y a-t-il précipitation ?

Q-1) On mélange $10\,\text{mL}$ de nitrate d'argent à $1{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $40\,\text{mL}$ de chlorure de sodium à $1{,}0\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($K_s(\text{AgCl})=1{,}8\times10^{-10}$). Y a-t-il précipitation ? Même question avec du chlorure de sodium à $1{,}0\times10^{-7}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-2) On mélange des volumes égaux de sulfate de sodium et de nitrate d'argent, de même concentration C ($K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)=1{,}5\times10^{-5}$). Y a-t-il précipitation pour $C=0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$? pour $C=0{,}040\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

EXERCICE 3 Saturée ou insaturée ?

On introduit une masse m de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ ($\text{p}K_s=11{,}9$, $M=332\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans $V=250\,\text{mL}$ d'eau pure.

Q-1) Déterminer l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ qu'aurait la dissolution si l'équilibre était atteint.

Q-2) Décrire l'état final pour $m=0{,}10\,\text{g}$, puis pour $m=1{,}0\,\text{mg}$.

EXERCICE 4 Hydroxyde de magnésium

Calculer le pH de début de précipitation de Mg(OH)_2 ($\text{p}K_s=11$) dans une solution d'ions Mg^{2+} à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tracer le diagramme d'existence.

III Précipitations compétitives

Conversion d'un précipité en un autre R

Si deux précipités ont un ion en commun, le plus stable (le moins soluble) se forme aux dépens de l'autre. Par exemple, avec $\text{p}K_s(\text{PbCl}_2)=4{,}8$ et $\text{p}K_s(\text{PbI}_2)=8{,}2$:

$$\text{PbCl}_2(\text{s})+2\,\text{I}^-=\text{PbI}_2(\text{s})+2\,\text{Cl}^- \qquad K^\circ=\frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{K_s(\text{PbI}_2)}=10^{3{,}4}$$

le chlorure de plomb blanc se transforme en iodure de plomb jaune. De même, $\text{AgCl(s)}+\text{I}^-=\text{AgI(s)}+\text{Cl}^-$ a pour constante $10^{16{,}1-9{,}75}=10^{6{,}35}$: AgI, moins soluble, est plus stable que AgCl.

☞ Méthode — Ordre de précipitation et qualité d'une séparation M

Quand on ajoute progressivement un réactif précipitant (Ag^+, HO^-…) à un mélange d'ions, chaque précipité apparaît lorsque son quotient atteint K_s. On calcule pour chacun la valeur de pX (ou de pH) d'apparition : **le premier à précipiter est celui qui apparaît pour la plus faible concentration de réactif**. La séparation est jugée satisfaisante si, lorsque le second précipité apparaît, il reste moins de 0,1 % du premier ion en solution.

Remarque

Méthode de Mohr. On titre les ions chlorure par Ag^+ en présence d'ions chromate. AgCl précipite d'abord ; quand pratiquement tous les ions Cl^- ont été consommés, le précipité rouge brique de Ag_2CrO_4 apparaît et signale l'équivalence.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 **Précipitations successives des halogénures d'argent** ✦✦✧✧✧

On ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent à une solution contenant Cl^- et I^-, chacun à $0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($pK_s(AgCl) = 9{,}75$, $pK_s(AgI) = 16{,}1$). On néglige la dilution.

Q-1) Quel précipité apparaît en premier ? Pour quelle valeur de pAg ?

Q-2) Quelle est la concentration en I^- lorsque AgCl commence à précipiter ? La séparation est-elle bonne ?

Q-3) Représenter les diagrammes d'existence des deux précipités sur un même axe gradué en pAg.

IV Facteurs influençant la solubilité

IV.1 Température

La solubilité dépend de la température, comme K_s. D'après la relation de Van't Hoff (admise ici, étudiée en deuxième année), $\frac{\mathrm{d}\ln K_s}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$: si la dissolution est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), ce qui est le cas le plus fréquent, la solubilité augmente avec T (KNO_3, NaCl, $PbCl_2$, AgCl). Il existe des exceptions : $CaCO_3$ et $Ca(OH)_2$ sont moins solubles à chaud (tartre dans les chauffe-eau et les bouilloires).

IV.2 Effet d'ion commun

Effet d'ion commun R D

La solubilité d'un sel est **plus faible** dans une solution contenant déjà l'un de ses ions. Pour AgCl dans une solution de NaCl à $c \gg s$: $s(s+c) = K_s$, d'où

$$s \approx \frac{K_s}{c}$$

C'est une illustration de la **loi de modération** : l'ajout d'un produit de la dissolution déplace l'équilibre dans le sens qui le consomme, c'est-à-dire vers la précipitation. Dans NaCl à $0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $s(AgCl) = 1{,}8\times10^{-9}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit 7000 fois moins que dans l'eau pure.

IV.3 Influence du pH

Sel dont l'anion est basique R

Si l'anion d'un sel est une base faible (carbonate, fluorure, éthanoate, sulfure, phosphate…), l'acidification le consomme et **augmente la solubilité** : le calcaire est attaqué par les acides ($CaCO_3(s) + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3\,H_2O$, détartrage au vinaigre) ; l'émail dentaire (phosphate de calcium) est attaqué par les acides produits par les bactéries.

☞ Méthode — Solubilité en fonction du pH M

Exemple : fluorure de calcium ($pK_s = 10{,}4$; $pK_a(HF/F^-) = 3{,}2$). Les ions fluorure libérés sont partiellement protonés. La conservation de l'élément fluor s'écrit $2s = [F^-] + [HF] = [F^-]\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$ et

$[\mathrm{Ca}^{2+}] = s$. En reportant dans $K_s = s\,[\mathrm{F}^-]^2$:

$$s = \left[\frac{K_s}{4}\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2\right]^{1/3}$$

- pour $\mathrm{pH} \gg \mathrm{p}K_a$: $s \approx (K_s/4)^{1/3}$, indépendante du pH ;
- pour $\mathrm{pH} \ll \mathrm{p}K_a$: $\log s = \frac{1}{3}\log\frac{K_s}{4K_a^2} - \frac{2}{3}\mathrm{pH}$, droite de pente $-\frac{2}{3}$.

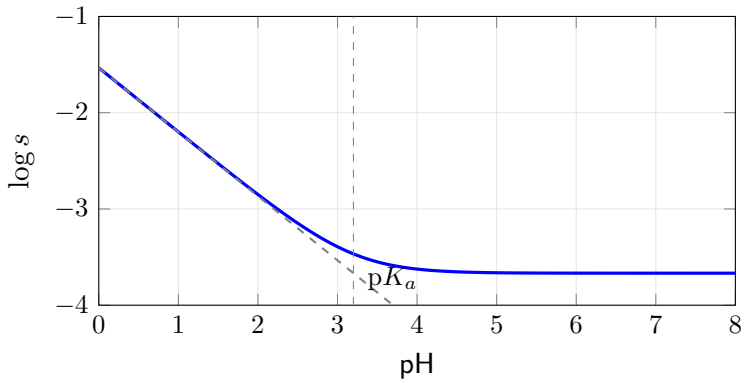


Fig. 4 : Solubilité du fluorure de calcium en fonction du pH : palier en milieu basique, droite de pente $-2/3$ en milieu acide.

IV.4 Influence de la complexation

La formation d'un complexe soluble consomme le cation et peut **redissoudre** un précipité (chapitre SA3) :

$$\mathrm{AgCl(s)} + 2\,\mathrm{NH_3} = [\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+ + \mathrm{Cl}^- \qquad K^\circ = K_s\beta_2 = 10^{-9{,}75+7{,}2} = 10^{-2{,}55}$$

Dans l'ammoniac à $1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $\frac{s^2}{(1-2s)^2} = K^\circ$ donne $s = 0{,}048\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: AgCl se dissout, alors que AgI ($\mathrm{p}K_s = 16{,}1$) ne s'y dissout pratiquement pas.

IV.5 Hydroxydes amphotères

Définition — Hydroxyde amphotère R

Un hydroxyde est **amphotère** s'il se dissout en milieu acide (il donne le cation) et en milieu très basique (il donne un complexe hydroxo) : $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

Exemple. $Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\,HO^-$ ($pK_s = 32$) et $Al(OH)_3(s) + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ ($K = 10^{1,0}$). La solubilité $s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-] = \dfrac{K_s}{[HO^-]^3} + K[HO^-]$ passe par un minimum.

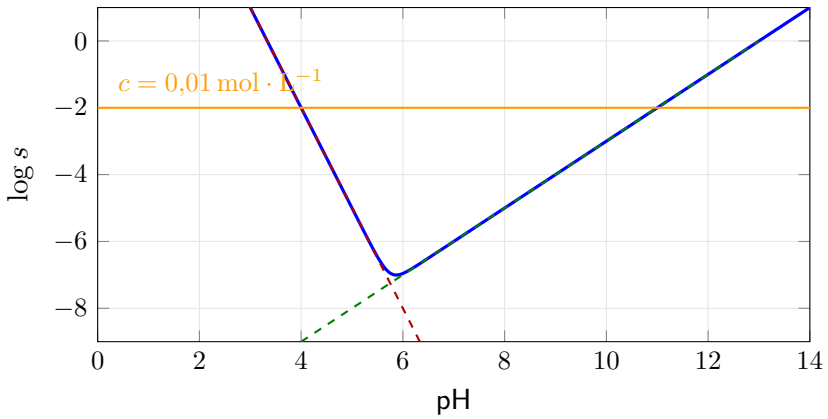


Fig. 5 : Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium. Pour une solution à $0{,}01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le solide existe entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 11$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 — **Hydroxyde de zinc amphotère** ✦✦✧✧✧

$Zn(OH)_2(s)$: $pK_s = 16{,}4$; $Zn(OH)_2(s) + 2\,HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$, $K = 10^{1,0}$. On considère une solution de Zn^{2+} à $0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer le domaine de pH où le précipité existe.

EXERCICE 7 — **Effet d'ion commun sur le fluorure de baryum** ✦✦✧✧✧

$pK_s(BaF_2) = 5{,}8$; $M(BaF_2) = 175\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les nitrates et le fluorure de sodium sont très solubles.

Q-1) Calculer la solubilité molaire et massique de BaF_2 dans l'eau pure.

Q-2) Calculer sa solubilité dans une solution de nitrate de baryum à $0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérifier l'approximation.

Q-3) On ajoute $0{,}010\,\text{mol}$ de NaF à $1\,\text{L}$ de cette solution de nitrate de baryum. Observe-t-on un précipité ?

EXERCICE 8 — **Solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique** ✦✦✧✧✧

Calculer la solubilité de AgCl ($pK_s = 9{,}75$) dans une solution d'acide chlorhydrique à $1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérifier l'hypothèse faite et comparer à l'eau pure.

V Titrages par précipitation et séparations

Titrage des chlorures R

La réaction $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$ ($K^\circ = 10^{9,75}$) est rapide et quantitative. L'équivalence se repère :

- par l'apparition d'un second précipité coloré (méthode de Mohr, en milieu neutre) ;
- par **conductimétrie** : avant l'équivalence, Cl^- est remplacé par NO_3^- (conductivité presque constante) ; après, Ag^+ et NO_3^- s'accumulent et σ' croît ;
- par **potentiométrie** avec une électrode d'argent, dont le potentiel $E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0{,}06\log[Ag^+]$ présente un saut à l'équivalence (chapitre SA5).

Remarque

Hydrométallurgie et recyclage. Les minerais (ou les déchets électroniques) sont dissous en milieu acide. La solution contient le métal à récupérer (Zn^{2+} ou Cu^{2+}) mais aussi des ions fer. On oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}, puis on élève le pH vers 4 : $Fe(OH)_3$ précipite seul (début vers $\mathrm{pH} = 2$) alors que Zn^{2+} ou Cu^{2+} restent en solution (début vers $\mathrm{pH} = 5$ à 6). Après filtration, le métal est récupéré par électrolyse. Les ions toxiques (Pb^{2+}, Cd^{2+}) des eaux usées sont de même éliminés sous forme d'hydroxydes ou de sulfures.

VI Synthèse

★ À retenir

- $K_s = [\mathrm{C}]^x[\mathrm{A}]^y$ à saturation ; $K_s = x^x y^y s^{x+y}$ dans l'eau pure ; comparer les solubilités avec prudence.
- Précipitation si $Q_{r,i} > K_s$; sinon solution insaturée, sans équilibre.
- Diagramme d'existence : frontière = apparition du premier grain, dépend de la concentration de tracé.
- Hydroxydes : $\mathrm{pH}_{\text{début}} = 14 - \frac{1}{n}(\mathrm{p}K_s + \log c)$.
- Le précipité le moins soluble se forme en premier ; séparation satisfaisante si moins de 0,1 % du premier ion subsiste.
- La solubilité diminue par ion commun ; elle augmente par acidification (anion basique) ou complexation ; hydroxydes amphotères.

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Méthode de Mohr : validité de l'indicateur ✦✦✦✧✧

On titre des ions chlorure par Ag^+ en présence d'ions chromate, dont la concentration au voisinage de l'équivalence vaut $5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. $\mathrm{p}K_s(AgCl) = 9{,}75$; $\mathrm{p}K_s(Ag_2CrO_4) = 11{,}9$.

Q-1) Calculer $[Ag^+]$ à l'équivalence exacte.

Q-2) Pour quelle valeur de $[Ag^+]$ le chromate d'argent apparaît-il ? Quelle est alors la concentration en Cl^- restante ? Conclure.

Q-3) Pourquoi le titrage doit-il être effectué en milieu neutre ?

EXERCICE 10 Solubilité du fluorure de calcium

$\mathrm{p}K_s(\mathrm{CaF_2}) = 10{,}4$; $\mathrm{p}K_a(\mathrm{HF/F^-}) = 3{,}2$.

Q-1) Calculer la solubilité de $\mathrm{CaF_2}$ dans l'eau pure (on négligera la basicité de $\mathrm{F^-}$) puis dans une solution de fluorure de sodium à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q-2) Calculer s à $\mathrm{pH} = 2$ et à $\mathrm{pH} = 1$ à l'aide de l'expression établie en cours. Interpréter.

EXERCICE 11 Séparation du fer(III) et du magnésium

Une solution contient $\mathrm{Fe^{3+}}$ et $\mathrm{Mg^{2+}}$, chacun à $0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Fe(OH)_3}) = 38$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Mg(OH)_2}) = 11$. On élève progressivement le pH.

Q-1) Calculer le pH de début de précipitation de chaque hydroxyde.

Q-2) À quel pH $\mathrm{Fe^{3+}}$ est-il précipité à 99,9 % ? Proposer un pH de travail pour séparer les deux ions.

EXERCICE 12 Mesurer un produit de solubilité par conductimétrie

Une solution saturée de chlorure d'argent à $25\,^\circ\mathrm{C}$ a une conductivité $\sigma = 2{,}04\times10^{-4}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$; celle de l'eau utilisée est $\sigma_0 = 0{,}15\times10^{-4}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$. On donne $\lambda(\mathrm{Ag^+}) = 6{,}19\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Rappeler la loi de Kohlrausch. Pourquoi faut-il retrancher la conductivité de l'eau ?

Q-2) En déduire la solubilité, puis K_s et $\mathrm{p}K_s$.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 13 Séparation des ions argent et plomb

Une solution contient $\mathrm{Ag^+}$ et $\mathrm{Pb^{2+}}$, chacun à $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On ajoute progressivement, sans dilution, des ions chromate. Données : $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag_2CrO_4}) = 11{,}9$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbCrO_4}) = 13{,}7$; $\log\beta_2([\mathrm{Ag(NH_3)_2}]^+) = 7{,}2$.

Q-1) Déterminer la valeur de $\mathrm{pCrO_4}$ à laquelle chaque précipité apparaît. Lequel précipite en premier ?

Q-2) Quelle est la concentration de l'ion précipité en premier lorsque le second commence à précipiter ? La séparation est-elle satisfaisante ?

Q-3) Représenter les diagrammes d'existence des deux précipités sur un même axe.

Q-4) On veut redissoudre sélectivement $\mathrm{Ag_2CrO_4}$ par l'ammoniac. Écrire la réaction et calculer sa constante.

EXERCICE 14 L'hydroxyde de chrome(III), un hydroxyde amphotère (problème)

Données : $K_s(\mathrm{Cr(OH)_3}) = 10^{-31}$; constante de formation globale de $[\mathrm{Cr(OH)_4}]^-$: $\beta = 10^{29{,}9}$. On part d'une solution très acide d'ions $\mathrm{Cr^{3+}}$ à $C_0 = 1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et l'on ajoute progressivement, sans dilution, des ions hydroxyde.

Q-1) Écrire l'équation de formation du précipité et déterminer le pH d'apparition $\mathrm{pH_1}$.

Q-2) Au-delà d'un certain pH, le précipité se redissout. Écrire la réaction, nommer le complexe formé, calculer la constante et le pH de disparition totale $\mathrm{pH_2}$.

Q-3) Exprimer la solubilité $s = [\mathrm{Cr^{3+}}] + [[\mathrm{Cr(OH)_4}]^-]$ en fonction de h entre $\mathrm{pH_1}$ et $\mathrm{pH_2}$. Montrer que $\log s$ est affine par morceaux ; préciser les pentes.

Q-4) Déterminer le pH où la solubilité est minimale et la valeur $s_{\min}$. Tracer $\log s = f(\mathrm{pH})$.

Q-5) **Traitement des effluents de chromage.** La norme impose une teneur en chrome inférieure à $0{,}1\,\mathrm{mg\cdot L^{-1}}$ ($M = 52\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$). Dans quel intervalle de pH faut-il ajuster les effluents avant filtration ?