

Corrigé exercice 15

CALCULS DE SOLUBILITÉS

Lorsqu'on calcule la solubilité d'un solide ionique, il faut écrire tout d'abord la ou les équation(s) chimique(s) de la ou des **réaction(s) de dissolution** de ce sel. On la (les) notera « RD » dans ce corrigé.

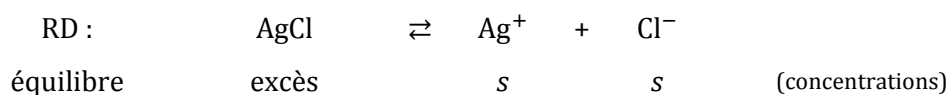
S'il y en a plusieurs, il faut trouver la réaction prépondérante...

On notera s la solubilité en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Afin de ne pas alourdir les expressions en introduisant la concentration unitaire c^0 , on admettra que, dans les expressions de la loi de l'équilibre chimique, les concentrations sont des nombres purs (valeur numérique de la concentration lorsque celle-ci est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

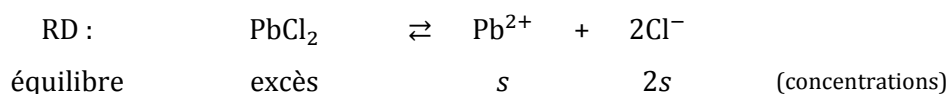
1) Dissolution d'un sel à ions indifférents dans l'eau pure

C'est le cas le plus classique et le plus facile !



Donc $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$, d'où :

$$s = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

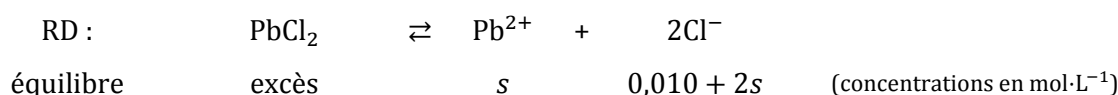
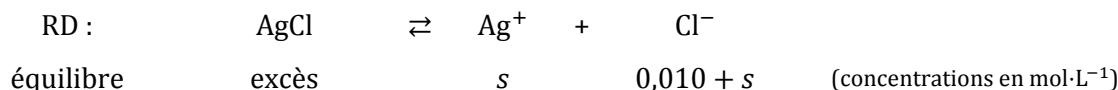


Donc $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$, d'où :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) Dissolution d'un sel dans une solution contenant déjà l'un des ions

On tient compte de la concentration de l'ion apporté dans le bilan de matière puis on pose la loi de l'équilibre chimique avec K_s comme précédemment.



Deux situations extrêmes peuvent se rencontrer ici, ce qui peut simplifier le calcul.



Dans le cas d'un sel très peu soluble et d'une concentration apportée suffisamment élevée, on peut **faire l'hypothèse que la solubilité est négligeable devant la concentration apportée**.

Dans le cas de AgCl, cette hypothèse est valide. En effet, si on pose qu'à l'équilibre $[\text{Cl}^-] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors on trouve $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant 0,010. D'où la solubilité de AgCl : $s = [\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour PbCl_2 , on espère trouver de même : $2s \ll 0,010$...

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}] \times (0,010)^2$, d'où $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s}{0,010^2} = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = s$; on voit donc que l'hypothèse n'est pas vérifiée ! $2s$ n'est pas négligeable devant 0,010, ce n'est donc pas la solution du problème.

✚ Dans le cas où la concentration apportée est assez faible, elle est peut-être négligeable devant la solubilité. Ici : $0,010 \ll 2s$?

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 4s^3$, d'où $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (cf. solubilité dans l'eau pure) ; cette hypothèse n'est pas non plus vérifiée, on n'a pas $0,010 \ll 2s$!

Lorsqu'aucune des deux hypothèses classiques n'est vérifiée (on aurait pu s'en douter ici car la concentration apportée en Cl^- est du même ordre de grandeur que la solubilité de PbCl_2 dans l'eau pure qu'on avait calculée dans la question 1), il faut poser le calcul :

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s(0,010 + 2s)^2 = 4s^3 + 0,04s^2 + 0,0001s$$

On résout alors l'équation du troisième degré :

$$4s^3 + 0,04s^2 + 0,0001s - 1,2 \cdot 10^{-5} = 0$$

Une résolution numérique donne :

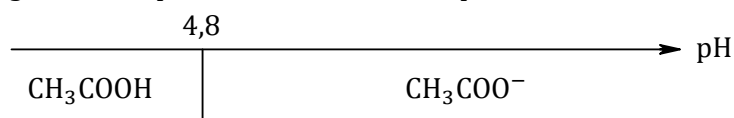
$$s = 0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En comparant à la solubilité dans l'eau pure, on voit que l'apport de l'ion Cl^- abaisse la solubilité du sel, car cela provoque le déplacement de l'équilibre de dissolution vers la gauche. On parle d'un « effet d'ion commun ».

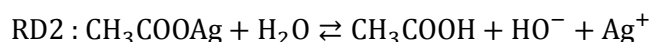
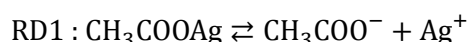
3) Dissolution d'un sel peu basique

La dissolution de l'acétate d'argent conduit à la libération de l'ion acétate CH_3COO^- , qui est une base faible dans l'eau. L'ion acétate peut donc, une fois libéré, réagir sur l'eau pour donner $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$ de manière équilibrée.

Le diagramme de prédominance de ce couple est :



Par conséquent, on peut écrire deux réactions de dissolution :



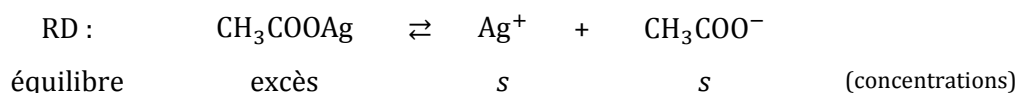
Bien comprendre que RD2 est la somme de RD1 et de la réaction $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$.

La RD2 montre que la solution aqueuse doit nécessairement devenir basique, puisqu'il y a libération d'ions HO^- . On est donc certain d'avoir $\text{pH} > 7,0$ à l'équilibre.

Or le diagramme de prédominance montre qu'à $\text{pH} > 7,0$, l'espèce largement prédominante est CH_3COO^- !

Ceci permet de penser que **la RD1 est beaucoup plus avancée que la RD2 : RD1 est la réaction prépondérante de dissolution.**

On fait donc l'hypothèse que la RD1 est la seule réaction significative pour le calcul de la solubilité.



Donc $K_s = 10^{-2,7} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = s^2$, d'où :

$$s = \sqrt{K_s} = 0,045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a établi :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = s = 0,045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il faut alors calculer les concentrations des espèces minoritaires, pour vérifier qu'elles sont bien négligeables.

Selon le bilan de matière de la RD2, on est sûr que $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HO}^-]$ (noté ω).

On peut donc écrire :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_e s}{\omega^2}$$

On en tire :

$$\omega = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HO}^-] = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ négligeable devant $s = 0,045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

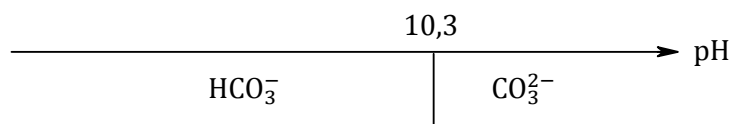
La RD2 a donc bien un avancement négligeable devant la RD1, le résultat est valide.

La solution à l'équilibre a un pH de $14 + \log \omega = 8,7$, ce qui confirme que le milieu est basique et qu'on est largement dans le domaine de prédominance de CH_3COO^- .

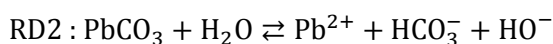
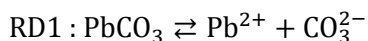
4) Dissolution d'un sel très basique

Comme précédemment, la dissolution du carbonate de plomb conduit à la libération d'une base faible, l'ion carbonate CO_3^{2-} . L'ion carbonate peut donc, une fois libéré, réagir sur l'eau pour donner $\text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$ de manière équilibrée.

Le diagramme de prédominance de ce couple est :



Par conséquent, on peut écrire deux réactions de dissolution :

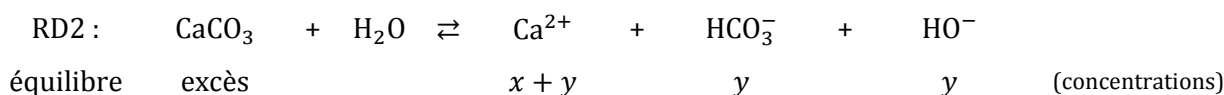


On sait que la solution sera basique à l'équilibre... mais doit-on s'attendre à ce que l'espèce majoritaire soit CO_3^{2-} (auquel cas la réaction de dissolution prépondérante serait RD1) ou bien HCO_3^- (et la réaction prépondérante serait RD2) ?

Si on suppose que CO_3^{2-} est majoritaire sur HCO_3^- (RD1 beaucoup plus avancée que RD2), il faut qu'au minimum le pH soit de 11, d'après le diagramme de prédominance. Il faut donc que $[\text{HO}^-]$ vaille au moins $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... Or HO^- est libéré par la réaction RD2. Il paraît contradictoire de supposer que RD2 libère autant de HO^- et qu'elle soit en même temps négligeable devant RD1 !

D'autant plus que le carbonate de plomb est un sel très peu soluble ($K_s = 1,5 \cdot 10^{-13} \ll 1$). Il paraît plus raisonnable de penser que le pH à l'équilibre ne sera pas donc très supérieur à celui de l'eau pure. On peut donc penser qu'on sera plutôt dans le domaine de prédominance de HCO_3^- ...

Supposons donc que RD2 soit la seule réaction de dissolution significative :



Attention à bien écrire $[\text{Ca}^{2+}] = x + y$: cet ion est créé par les deux réactions de dissolution.

L'égalité $s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ traduit la répartition de l'anion en ses deux formes acido-basiques lors de la dissolution du sel.

On met le système en équations :

$$\begin{cases} K_s = (x + y)x \\ \frac{K_s K_e}{K_a} = (x + y)y^2 \end{cases}$$

On trouve (quotient des deux équations) :

$$\frac{K_a}{K_e} = \frac{x}{y^2} = 5,0 \cdot 10^3 \Rightarrow x = 5,0 \cdot 10^3 \times y^2$$

Donc :

$$K_s = (5000y^2 + y) \times 5000y^2 \text{ (équation du quatrième degré)}$$

... ce qui donne, par résolution numérique :

$$y = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$x = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Finalement :

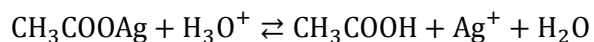
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = x + y = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le pH de cette solution saturée est de : $\text{pH} = 10,3 + \log \frac{x}{y} = 10,0$.

6) Dissolution d'un sel basique... dans une solution d'acide fort

Les espèces apportées sont cette fois l'acétate d'argent CH_3COOAg et un acide fort : H_3O^+ à $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On peut écrire les mêmes réactions de dissolution qu'à la question 3, mais la dissolution de l'acétate d'argent libérant l'ion basique CH_3COO^- , celui-ci ne peut coexister avec l'ion H_3O^+ . Il doit nécessairement se protonner, d'où une nouvelle équation de dissolution à prendre en compte :

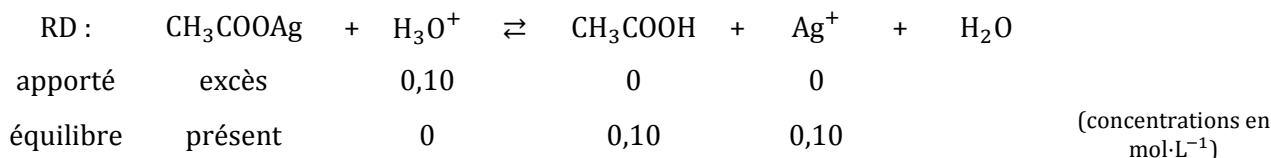


On calcule la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{Ag}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{Ag}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_s}{K_a} = 126$$

On constate que l'on a $K > 1$, la réaction de dissolution est favorable ! Ceci n'était pas évident a priori, et est dû au fait que $K_s > K_a$ (le sel est suffisamment soluble et la base qu'il libère suffisamment forte). On peut donc s'attendre à une réaction prépondérante **très avancée**, donc à la disparition quasi-totale de l'acide fort.

On utilise alors la méthode usuelle, **on considère la réaction comme totale pour obtenir un système équivalent plus proche de l'état d'équilibre** :



Le problème posé est donc **équivalent** à une dissolution d'acétate d'argent dans une solution d'ions Ag^+ et d'acide acétique, chacun à la concentration apportée $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Toutes les réactions que l'on peut alors écrire sont peu avancées ; on peut supposer que le système évoluera très peu, que les **espèces majoritaires** à l'équilibre garderont donc pour concentrations :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les **espèces minoritaires** devraient être l'ion acétate et les ions H_3O^+ et HO^- .

Si on suppose qu'elles sont négligeables, on trouve :

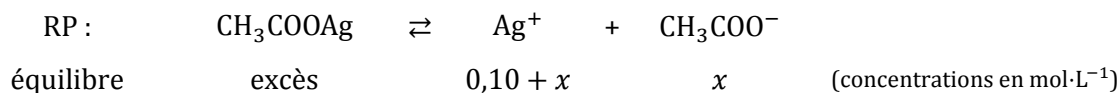
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_s}{0,10} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,020}{0,10} = 4,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On voit que l'hypothèse $[\text{H}_3\text{O}^+]$ négligeable (et a fortiori $[\text{HO}^-]$) ne pose aucun problème.

En revanche, CH_3COO^- n'est pas vraiment en concentration négligeable devant Ag^+ (20%...).

L'hypothèse n'est pas valide, il existe une réaction de dissolution, qui n'est pas négligeable. Il s'agit nécessairement de **la réaction qui libère l'ion acétate sans libérer d'ion H_3O^+ ni HO^-** , c'est donc la réaction de dissolution simple :



Finalement :

$$(0,10 + x)x = K_s \Rightarrow x = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En conclusion, la solution à l'équilibre contient :

$$[\text{Ag}^+] = 0,117 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (ion indifférent apporté par } \text{HNO}_3\text{)}$$

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,017}{0,100} = 4,0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont bien en concentration négligeable devant les autres espèces : le résultat est valide.

La solubilité est la quantité totale d'acétate d'argent qui s'est dissoute par litre de solution, ce qui correspond à :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,117 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

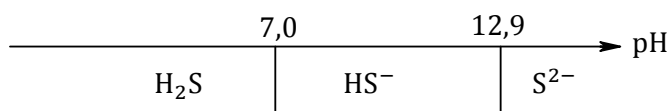
7) Dissolution d'un sel libérant une dibase... dans une solution acide

Les espèces apportées sont maintenant le sulfure de manganèse MnS et un acide fort : H_3O^+ à $C = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pH}_{\text{apporté}}$ voisin de 0,7).

Cette question ressemble à la précédente. Lorsque le précipité MnS se dissout, il libère une dibase S^{2-} qui ne peut coexister avec l'acide fort et va donc se protonner.

Mais la RP de dissolution est-elle plutôt celle qui conduit à H_2S ou bien à HS^- ?

On peut tracer le diagramme de prédominance des couples acido-basiques :



On voit que tant qu'il reste des ions H_3O^+ , le pH reste voisin de 1, donc largement dans le domaine de prédominance de H_2S . Par conséquent, lorsque le précipité commence à se dissoudre, les ions S^{2-} sont intégralement convertis en H_2S .

Ce n'est que si les ions H_3O^+ sont intégralement épuisés qu'on envisagera ensuite de former HS^- .

On va donc considérer comme première RP :

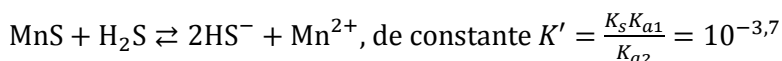
RP :	MnS	+	$2\text{H}_3\text{O}^+$	\rightleftharpoons	H_2S	+	Mn^{2+}	+	$2\text{H}_2\text{O}$
apporté	excès		0,2		0		0		
bilan RP totale	présent		0		0,1		0,1		(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Au vu de la constante d'équilibre $K = \frac{K_s}{K_{a1}K_{a2}} = 10^{+10,3} \gg 1$, on pense qu'en considérant cette RP comme totale, on obtiendra un système équivalent beaucoup plus proche de l'état d'équilibre recherché.

Le système est donc équivalent à la dissolution de MnS dans une solution contenant H_2S et Mn^{2+} tous deux à la concentration apportée $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les réactions que l'on peut écrire à ce stade sont :

- La réaction de l'acide faible H_2S sur l'eau, de constante K_{a1} , donc a priori **peu avancée**.
- L'autoprotolyse de l'eau, de constante K_e , donc a priori **peu avancée**.
- La dissolution simple de MnS , de constante K_s , donc a priori **peu avancée**.
- La dissolution de MnS , qui en présence de H_2S donnera HS^- . En effet, S^{2-} et H_2S sont dans des domaines de prédominance disjoints, ils doivent donc réagir entre eux pour donner l'ampholyte. On pense donc que la RP pourrait être :



Comme on trouve $K' \ll 1$, on en déduit que **cette réaction doit être peu avancée**. (Si on avait trouvé $K' \gg 1$, on aurait considéré la réaction comme totale !)

Par conséquent, on ne trouve plus aucune réaction très avancée. On peut donc faire l'hypothèse que rien ne modifiera notablement les concentrations des espèces majoritaires, et qu'on conservera à l'équilibre $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\text{De } K_s, \text{ on déduit } [\text{S}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Mn}^{2+}]} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{De } K', \text{ on déduit } [\text{HS}^-] = \sqrt{\frac{K'[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{Mn}^{2+}]}} = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve $\text{pH} = 7,0 + \log\left(\frac{0,014}{0,1}\right) = 6,1(46)$ ou $\text{pH} = 12,9 + \log\left(\frac{2,5 \cdot 10^{-9}}{0,014}\right) = 6,1(52)$... soit pratiquement le même résultat : $\text{pH} \approx 6,1(5)$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] \approx 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Conclusion : l'espèce HS^- pose problème... Sa concentration n'est pas négligeable devant $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... sauf si on se contente d'une approximation à 14% près...

Si on ne s'en contente pas (admettons que l'on ait $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme précision pour les espèces majoritaires !), alors on pose le bilan de matière sur la réaction prépondérante (celle qui crée HS^- sans créer d'autre espèce minoritaire) :

RP :	MnS	+	H ₂ S	⇌	2HS ⁻	+	Mn ²⁺	$K' = \frac{K_s K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-3,7}$
apporté	excès		0,100		0		0,100	
bilan RP totale	présent		0,100 - x		2x		0,100 + x	(concentrations en mol·L ⁻¹)

...et on résout :

$$K' = 4x^2 \times \frac{0,1 + x}{0,1 - x}$$

... qui donne $x = 6,6 \cdot 10^{-3}$.

D'où l'état final :

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,093 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = s = \mathbf{0,107 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{HS}^-] = 2x = 0,013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

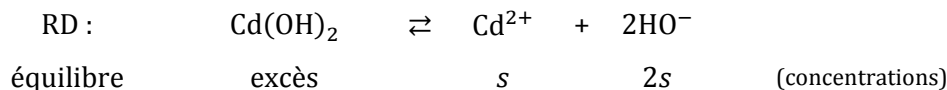
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Mn}^{2+}]} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,0 + \log\left(\frac{0,013}{0,093}\right) = 6,1$$

8) Dissolution d'un sel basique... dans une solution riche en un ligand... lui-même basique !

Solubilité dans l'eau pure

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, la réaction prépondérante de dissolution de l'hydroxyde de cadmium est tout simplement :



On résout donc :

$$s(2s)^2 = K_s \Rightarrow$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration en HO⁻ est donc $\omega = 2s = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH vaut $14 + \log \omega = 9,4$.

On vérifie que l'autoprotolyse de l'eau n'était pas à prendre en compte car $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant $[\text{HO}^-]$.

Solubilité dans une solution d'ammoniac molaire

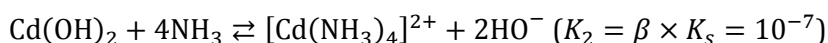
Espèces apportées : excès de Cd(OH)₂, NH₃ $C_{\text{NH}_3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de l'eau.

Espèces pouvant apparaître : Cd²⁺, [Cd(NH₃)₄]²⁺, NH₄⁺, HO⁻, H₃O⁺.

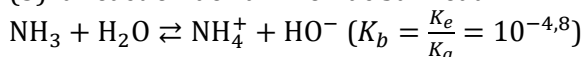
On recherche la réaction prépondérante.

Les réactions possibles mettant en jeu les espèces apportées sont :

- (1) la dissolution simple de Cd(OH)₂, comme à la question précédente ;
- (2) la dissolution de Cd(OH)₂ avec complexation de l'ion cadmium :



(3) la réaction de l'ammoniac sur l'eau :



(4) l'autoprotolyse de l'eau.

On remarque tout d'abord que les quatre réactions envisageables ont des constantes d'équilibre très faibles. **Le système évolue donc peu** et on peut supposer que l'ammoniac reste à l'équilibre l'espèce ultramajoritaire :

$$[\text{NH}_3] \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour trouver les espèces les moins minoritaires, il faut trouver la ou les réactions prépondérantes.

Tout d'abord, on peut prévoir qu'à cause de (2) et (3) la solution sera basique (libération de HO^-) ; H_3O^+ devrait donc être infime et comme seule l'autoprotolyse les crée, c'est que l'autoprotolyse ne peut pas être RP.

Secundo, comme on sait que l'on est en fort excès d'ammoniac et que $\beta = 10^{+7} \gg 1$, on peut être certain que l'on aura $[\text{Cd}^{2+}] \ll [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (le complexe prédomine largement sur Cd^{2+} lorsque $\text{pNH}_3 = 0$), ce qui veut dire que la réaction (2) est nécessairement prépondérante sur la réaction (1).

Il y a donc deux réactions candidates à être RP : (2) et (3)

Hypothèse : (3) est RP

La comparaison des constantes d'équilibre pourrait laisser penser que (3) est RP, mais les expressions des constantes sont très différentes, donc on ne peut pas s'y fier.

Si, néanmoins, on poursuit dans cette hypothèse, guidé par l'intuition que l'ammoniac et les amines sont des bases relativement bonnes, on trouve directement le pH par la formule des bases faibles (ou on la retrouve aisément en supposant que $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3]$) :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times 9,2 + \frac{1}{2} \log 1 = 11,6 \quad (> \text{p}K_a + 1 : \text{valide})$$

$$\text{Donc : } [\text{HO}^-] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule alors le complexe très simplement :

$$K_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \times (4,0 \cdot 10^{-3})^2}{1^4} \Rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

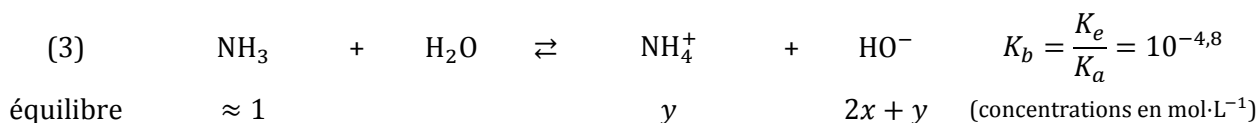
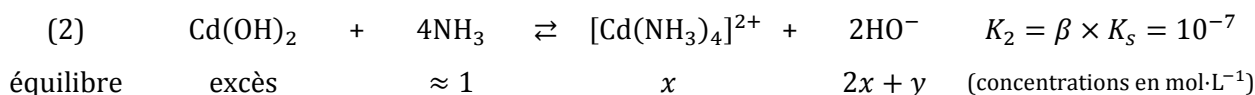
Cette concentration n'est pas négligeable devant $[\text{HO}^-]$!

Conclusion : (3) n'est pas prépondérante sur (2).

Il semble d'après la tentative précédente que (2) et (3) ont des avancements du même ordre de grandeur, il sera donc probablement infructueux de supposer que (2) est RP.

(2) et (3) sont RP simultanément

On écrit donc les bilans de matière :



... et on met le système en équations :

$$\begin{cases} K_2 = \frac{x(2x+y)^2}{1^4} \\ K_b = \frac{y(2x+y)}{1} \end{cases}$$

Ceci donne :

$$\frac{K_2}{K_b^2} = \frac{x}{y^2} \Rightarrow x = \frac{K_2}{K_b^2} y^2 = 398y^2$$

$$K_b = y(796y^2 + y) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} y &= [\text{NH}_4^+] = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ x &= [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] &= 2x + y = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 14 + \log[\text{HO}^-] = 11,8 \end{aligned}$$

On vérifie bien :

- d'une part que x et $y \ll 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

- d'autre part que $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^2} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont bien négligeables devant x et y , ce qui valide le fait que (2) et (3) étaient RP par rapport à (1) et (4).

Conclusion : la solubilité demandée est la quantité totale d'hydroxyde de cadmium dissous, c'est-à-dire quasiment la concentration du complexe $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

$$s = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On constate que la complexation avec l'ammoniac a très fortement augmenté la solubilité de l'hydroxyde de cadmium (200 fois environ).