

Fiche de cours Acide-base et précipitation

Constante d'acidité, diagrammes de prédominance et de distribution, réaction prépondérante, produit de solubilité

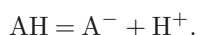
définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

✖ ATTENTION — La limite officielle à garder en tête d'un bout à l'autre du chapitre

Le programme énonce : « on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, **aucune formule de calcul de pH n'est exigible** ». Le pH est donc toujours **donné, mesuré** ou **lu** sur un diagramme : on ne récite pas $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log c)$ ni aucune de ses variantes, tout se fait par **diagramme, réaction prépondérante** et **tableau d'avancement**. Et : « les dosages par titrage sont étudiés **exclusivement en travaux pratiques** ».

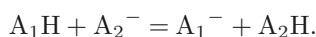
1 COUPLES ACIDE-BASE DE BRØNSTED

Définition. Un **acide** est une espèce susceptible de céder un proton H^+ ; une **base** est une espèce susceptible d'en capter un. À tout acide AH correspond une base A^- , et le couple **acide/base conjugués** est noté AH/A^- ; il est défini par sa **demi-équation**



Une espèce à la fois acide d'un couple et base d'un autre est dite **amphotère** (ou ampholyte) : H_2O , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} . Un **polyacide** possède plusieurs protons cédables : H_3PO_4 est un triacide, auquel correspondent trois couples successifs.

Notation. En solution aqueuse le proton n'existe pas libre : il est porté par l'eau sous forme d'**ion oxonium** H_3O^+ . Une réaction acide-base est donc toujours un **transfert de proton** entre l'acide d'un couple et la base d'un autre :



Méthode — identifier le caractère acido-basique d'une réaction. Chercher si l'équation se décompose en deux demi-équations $\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$: s'il y a transfert d'un ou plusieurs protons et *aucun* transfert d'électron, la réaction est acido-basique. Un changement de nombre d'oxydation signifierait une oxydo-réduction, la seule dissociation d'un solide en ions une dissolution.

2 AUTOPROTOLYSE DE L'EAU, PH

Théorème — produit ionique de l'eau. L'eau est amphotère et réagit sur elle-même : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. La constante de cette équation est le **produit ionique de l'eau**

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2}, \quad K_e = 1,0 \times 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}, \quad \text{p}K_e = -\log K_e = 14,0.$$

L'eau, solvant, n'y figure pas : son activité vaut 1.

Définition. Le **pH** d'une solution est défini par $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$. À 25°C , $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_e = 14,0$; la solution est **acide** si $\text{pH} < 7,0$, **basique** si $\text{pH} > 7,0$.

Remarque. K_e ne dépend que de T : à 60°C , $\text{p}K_e = 13,0$ et l'eau pure a pour pH 6,5 sans être acide, puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. La neutralité, c'est $\text{pH} = \text{p}K_e/2$, pas $\text{pH} = 7$.

3 CONSTANTE D'ACIDITÉ

Définition. La **constante d'acidité** du couple AH/A^- est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide sur l'eau, $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$:

$$K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]c^\circ}, \quad \text{p}K_A = -\log K_A.$$

K_A est **sans dimension** (le c° au dénominateur est indispensable) et ne dépend que de T : ni de la concentration, ni de la dilution.

Propriété — couple conjugué. La base A^- réagit sur l'eau selon $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{AH} + \text{OH}^-$, de constante K_B . Comme cette équation est la différence de l'autoprotolyse et de la précédente,

$$K_A K_B = K_e \quad \text{soit} \quad \text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_e = 14,0.$$

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible.

Définition. Un acide est **fort** dans l'eau si sa réaction sur l'eau est *totale* : son pK_A est inférieur à 0, l'espèce AH n'existe pas en solution aqueuse, et l'acide le plus fort qui puisse subsister est H_3O^+ . Symétriquement, une base forte réagit totalement et la base la plus forte qui subsiste est OH^- : c'est le **nivellement** par le solvant. Un acide est **faible** si sa réaction sur l'eau est limitée par un équilibre ($0 < pK_A < 14$).

✗ **ATTENTION** — fort $\neq$ concentré

« Fort » qualifie la *réaction sur l'eau* (donc K_A), « concentré » la *quantité apportée* (donc c) : l'acide chlorhydrique à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est très dilué et pourtant fort, l'acide acétique pur est très concentré et pourtant faible.

4 LES ACIDES ET LES BASES USUELS — LISTE OFFICIELLE

Nom	Formule	Nature	Couple et pK_A
acide chlorhydrique	HCl	acide fort	nivelé en H_3O^+
acide nitrique	HNO ₃	acide fort	nivelé ; NO ₃ ⁻ indifférent
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	diacide : 1 ^{re} acidité <i>forte</i> , 2 ^e <i>faible</i>	HSO ₄ ⁻ / SO ₄ ²⁻ : 1,9
acide phosphorique	H ₃ PO ₄	triacide faible	2,1 ; 7,2 ; 12,3
acide acétique (éthanoïque)	CH ₃ COOH	acide faible	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ : 4,8
soude (hydroxyde de sodium)	NaOH	base forte	apporte OH ⁻ ; Na ⁺ indifférent
ion hydrogénocarbonate	HCO ₃ ⁻	acide faible, et amphotère	HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻ : 10,3
ammoniac	NH ₃	base faible	NH ₄ ⁺ / NH ₃ : 9,2

Notation. La soude est un *solide ionique* : sa dissolution $NaOH(s) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$ est totale, et l'on parle de la **concentration apportée** en OH⁻. Les ions Na⁺, Cl⁻, NO₃⁻ sont **indifférents** : bases conjuguées d'acides forts, ils ne jouent aucun rôle acido-basique. L'ion HCO₃⁻ est amphotère ; son couple acide, celui du dioxyde de carbone dissous ($pK_A = 6,4$), ne figure pas dans la liste officielle.

5 DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

Propriété — la relation clé. En passant au logarithme dans l'expression de K_A :

$$\log \frac{[A^-]}{[AH]} = pH - pK_A \quad \text{soit} \quad \frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH - pK_A}.$$

Donc : $pH < pK_A \Rightarrow [AH] > [A^-]$ — **l'acide prédomine en milieu acide** ; $pH > pK_A \Rightarrow$ la base prédomine ; $pH = pK_A \Rightarrow [AH] = [A^-]$.

Définition. Le **diagramme de prédominance** du couple est l'axe des pH partagé par la **frontière** $pH = pK_A$ en deux domaines, celui où l'acide est majoritaire et celui où la base l'est. Pour un polyacide, on range les pK_A par valeurs croissantes : les espèces se succèdent de la plus protonée (à gauche) à la moins protonée.

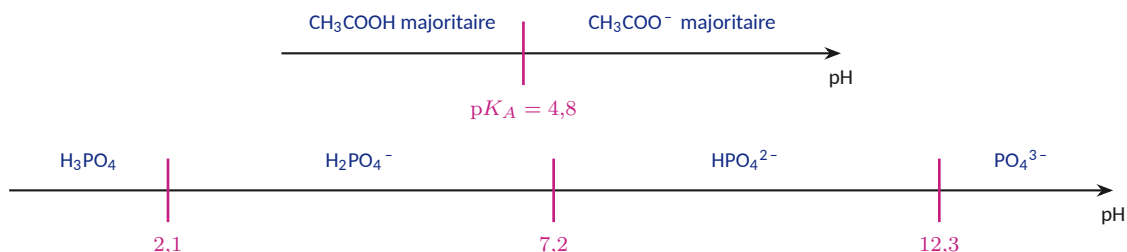


Figure 1 — Diagrammes de prédominance de l'acide acétique et de l'acide phosphorique.

Méthode — espèces incompatibles. Deux espèces dont les domaines de prédominance sont *disjoints* ne peuvent pas coexister en quantités comparables : elles réagissent l'une sur l'autre. C'est l'outil de prévision le plus rapide du chapitre : H₃PO₄ et HPO₄²⁻ sont incompatibles, CH₃COOH et NH₃ le sont aussi.

6 DIAGRAMME DE DISTRIBUTION

Définition. Le **diagramme de distribution** donne, en fonction du pH, le **pourcentage** de chaque espèce du (ou des) couple(s), rapporté à la concentration totale C de l'élément considéré. Pour un monoacide, en divisant l'identité $C = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ par $[\text{AH}]$ puis par $[\text{A}^-]$:

$$f(\text{AH}) = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}, \quad f(\text{A}^-) = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}, \quad f(\text{AH}) + f(\text{A}^-) = 1.$$

Propriété — lectures. Les deux courbes se croisent à 50 % *exactement* à $\text{pH} = \text{p}K_A$: c'est ainsi qu'on lit un $\text{p}K_A$ sur un diagramme fourni. Une unité de pH de part et d'autre donne 90,9 % / 9,1 %, deux unités 99 % / 1 %. Pour un polyacide, la courbe d'une espèce amphotère passe par un maximum, atteint au milieu de ses deux frontières, $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{A_i} + \text{p}K_{A_{i+1}})$ — exactement pour un diacide, à mieux que 10^{-8} unité de pH près pour H_3PO_4 .

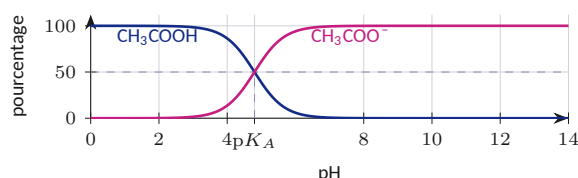


Figure 2 — Diagramme de distribution de l'acide acétique : les courbes se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{p}K_A = 4,8$.

7 PRÉVOIR ET EXPLOITER UNE RÉACTION ACIDE-BASE

Théorème — constante d'une réaction acide-base. La réaction de l'acide du couple 1 sur la base du couple 2, $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- = \text{A}_1^- + \text{A}_2\text{H}$, est la *différence* des deux équations définissant K_{A1} et K_{A2} , donc

$$K^\circ = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}}.$$

Elle est d'autant plus favorisée que l'acide 1 est fort et la base 2 forte : **l'acide le plus fort réagit sur la base la plus forte**. C'est un cas particulier de la capacité « déterminer K° pour une équation combinaison linéaire d'équations dont les constantes sont connues ».

Propriété — seuils. $K^\circ > 10^4$: réaction **quasi totale**; $K^\circ < 10^{-4}$: négligeable; entre les deux, l'équilibre doit être traité par un tableau d'avancement.

Méthode — réaction prépondérante — la méthode du chapitre. (i) recenser *toutes* les espèces apportées et leurs concentrations; (ii) les placer sur un axe des $\text{p}K_A$ (acides à gauche de leur frontière, bases à droite); (iii) la **réaction prépondérante** est celle de l'acide le plus fort *présent* sur la base la plus forte *présente* : c'est elle qui a la plus grande constante; (iv) la traiter *seule*, par un tableau d'avancement, en écrivant $Q_r = K^\circ$ à l'équilibre (ou en concluant à une transformation totale); (v) recommencer avec les espèces qui subsistent; (vi) **valider** par le diagramme de prédominance.

★ EXEMPLE — un état final par tableau d'avancement

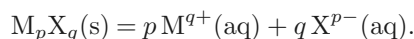
Solution d'acide acétique de concentration apportée $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_A = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5}$. Une seule réaction est possible : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. En notant y l'avancement volumique (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et en négligeant l'autoprotolyse de l'eau devant elle :

$$\frac{y^2}{(c_0 - y)c^\circ} = K_A \implies y^2 + K_A y - K_A c_0 = 0 \implies y = 3,90 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (seule racine positive),}$$

d'où $\tau_f = y/c_0 = 3,9 \times 10^{-2}$. Le pH qui en résulte, $-\log(3,90 \times 10^{-4}) = 3,4$, est inférieur à $\text{p}K_A = 4,8$: le diagramme confirme que CH_3COOH reste majoritaire, donc que τ_f doit être petit. *Aucune formule de pH n'a servi : un tableau d'avancement et $Q_r = K^\circ$, rien de plus.*

8 RÉACTIONS DE DISSOLUTION ET DE PRÉCIPITATION

Définition. La **réaction de dissolution** d'un solide ionique $\text{M}_p\text{X}_q(\text{s})$ s'écrit conventionnellement dans le sens de la mise en solution :



Sa constante d'équilibre est le **produit de solubilité**

$$K_s = \left(\frac{[\text{M}^{q+}]}{c^\circ} \right)^p \left(\frac{[\text{X}^{p-}]}{c^\circ} \right)^q, \quad \text{p}K_s = -\log K_s.$$

Le solide, seul dans sa phase, a une activité égale à 1 : il *ne figure pas* dans K_s . K_s est sans dimension et ne dépend que de T .

Définition. La **solubilité** s du solide est la quantité de matière maximale que l'on peut dissoudre par litre de solution saturée, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (ou en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en multipliant par M).

Propriété — relation $s \leftrightarrow K_s$ dans l'eau pure. Elle dépend de la stœchiométrie, et *seulement* d'elle :

$$\text{AgCl} (1 : 1) : K_s = s^2, s = \sqrt{K_s}; \quad \text{CaF}_2 (1 : 2) : K_s = 4s^3; \quad \text{Fe(OH)}_3 (1 : 3) : K_s = 27s^4.$$

Plus généralement $K_s = p^p q^q s^{p+q}$. **Comparer deux K_s de stœchiométries différentes pour classer deux solubilités est une faute.**

Théorème — condition de précipitation. On calcule le quotient réactionnel de l'équation de dissolution dans l'état considéré, $Q_r = ([M^{q+}]/c^\circ)^p ([X^{p-}]/c^\circ)^q$, et on le compare à K_s :

$$Q_r < K_s \text{ non saturée, pas de solide} \quad ; \quad Q_r = K_s \text{ saturée, solide à l'équilibre} \quad ; \quad Q_r > K_s \text{ le précipité apparaît}.$$

✖ **ATTENTION — le solide doit exister**

L'égalité $Q_r = K_s$ n'est légitime que si le précipité est effectivement présent à l'équilibre : si l'on a introduit trop peu de matière, tout se dissout et l'état final vérifie $Q_r < K_s$ — c'est la **rupture d'équilibre** du chapitre 12, à contrôler systématiquement.

Définition. Le **domaine d'existence** d'un précipité est l'ensemble des valeurs de la variable (souvent le pH, parfois $\log c$ d'un ion) pour lesquelles $Q_r \geq K_s$, le solide étant alors présent. Contrairement à un diagramme de prédominance, il *dépend de la concentration* de l'espèce dissoute : il faut toujours préciser la convention de tracé.

★ **EXEMPLE — domaine d'existence de Fe(OH)_3 , $pK_s = 38$**

$\text{Fe(OH)}_3(s) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$: le précipité apparaît quand $[\text{OH}^-] = (K_s/[\text{Fe}^{3+}])^{1/3}$, soit $\text{pH} = 2,0$ pour $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3,0$ pour $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le fer(III) précipite dès les milieux franchement acides : c'est ce qui permet de débarrasser un effluent de son fer par simple ajout de soude.

9 FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITÉ

Propriété — effet d'ion commun. Ajouter dans la solution l'un des ions du solide *diminue* sa solubilité : à K_s fixé, augmenter une activité impose de diminuer l'autre. Pour AgCl dans une solution de concentration apportée c en Cl^- : $s(s+c) = K_s$, et si $c \gg s$, $s \simeq K_s/c$. Avec $pK_s = 9,75$: $s = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau pure, $s = 1,78 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans NaCl à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit 750 fois moins.

Propriété — effet du pH. Si l'un des ions du solide est une base (ou un acide) faible, abaisser (ou élever) le pH le consomme, donc *augmente* la solubilité. Deux cas très fréquents :

- **hydroxyde** : à pH imposé, $s = [\text{M}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{K_s}{K_e^3} [\text{H}_3\text{O}^+]^3$, soit pour Fe(OH)_3 $\log s = 4 - 3 \text{ pH}$: une droite de pente -3 .
- **sel d'acide faible** : la dissolution est renforcée par la protonation de l'anion. Combinaison linéaire : $\text{BaCO}_3(s) + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Ba}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ a pour constante $K^\circ = K_s/K_{A2} = 10^{-8,3+10,3} = 10^2$.

Propriété — effet de la température. K_s dépend de T : pour la plupart des sels la dissolution est endothermique, la solubilité croît avec T — d'où la recristallisation par refroidissement.

Méthode — exploiter une courbe de solubilité. On trace presque toujours $\log s$ en fonction d'une variable logarithmique : les lois en puissance deviennent des *droites* dont la **pente donne la stœchiométrie** et l'**ordonnée à l'origine donne K_s** . Pour AgCl en présence de Cl^- apporté, $\log s = \log K_s - \log[\text{Cl}^-]$: droite de pente -1 . Pour Fe(OH)_3 à pH imposé, pente -3 (figure 3).

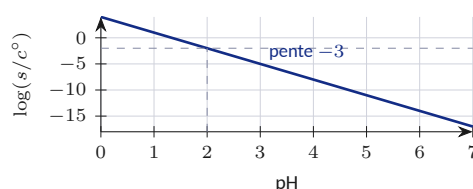


Figure 3 — Fe(OH)_3 : $\log s = 4 - 3 \text{ pH}$.

10 CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES, DÉMONSTRATIONS À SAVOIR REFAIRE

➤ **SAVOIR-FAIRE — Travaux pratiques : les deux capacités expérimentales du programme**

- **Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative.**
Voie acide-base : *dosage par titrage* suivi au pH-mètre — « les dosages par titrage sont étudiés exclusivement en

travaux pratiques ». Voie précipitation : *analyse gravimétrique*, où l'ion cherché est précipité par un réactif en excès, puis filtré, lavé, séché et pesé ; on contrôle que la précipitation est quantitative en évaluant la concentration résiduelle $K_s/[\text{réactif en excès}]$.

- **Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.** Gestes types : *précipitation sélective* (ajout lent de l'ion précipitant, filtration du cation de plus petit K_s), *déphosphatation* d'un effluent par la chaux, *récupération de l'argent* d'un bain de rinçage en AgCl ; le rendement se chiffre par la concentration résiduelle déduite de K_s .

À savoir refaire : $K_A K_B = K_e$ par combinaison des deux équations ; $\log([A^-]/[AH]) = \text{pH} - \text{p}K_A$ et le diagramme de prédominance ; $f(AH)$, $f(A^-)$ et leur intersection à 50 % ; $K^\circ = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}}$; $K_s = p^p q^q s^{p+q}$; $s(s+c) = K_s$ et $s \simeq K_s/c$; $\log s = \log(K_s/K_e^n) - n \text{pH}$; la constante de dissolution d'un sel d'acide faible en milieu acide.

11 SAVOIR-FAIRE, FORMULAIRE ET PIÈGES

► SAVOIR-FAIRE

- Identifier un couple acide-base, une espèce amphotère, le caractère acido-basique d'une réaction ; écrire K_A , K_e , K_s sans oublier c° , passer de K à $\text{p}K$.
- Tracer et lire un diagramme de prédominance (monoacide, polyacide), en déduire les espèces majoritaires et les espèces incompatibles ; lire un diagramme de distribution fourni (attribuer les courbes, y lire les $\text{p}K_A$, en tirer des pourcentages).
- Écrire l'équation d'une transformation en tenant compte du milieu et des observations, déterminer sa constante par combinaison linéaire ; identifier la réaction prépondérante, déterminer l'état final par tableau d'avancement, calculer τ_f , distinguer équilibre et transformation totale, puis *valider* par le diagramme.
- Prévoir l'état de saturation d'une solution (Q_r contre K_s) ; déterminer un domaine d'existence, une solubilité, une concentration résiduelle ; quantifier l'effet d'ion commun et l'effet du pH, exploiter une courbe $\log s$ en fonction du pH ou de $\log c$.

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- $K_A = \frac{[A^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[AH] c^\circ}$; $\text{p}K_A = -\log K_A$; $K_A K_B = K_e$; $\text{p}K_A + \text{p}K_B = 14,0$; $K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2} = 1,0 \times 10^{-14}$; $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$.
- $\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$ (frontière de prédominance $\text{pH} = \text{p}K_A$) ; $f(AH) = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$; $f(A^-) = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$.
- Réaction acide-base : $K^\circ = 10^{\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1}}$; quasi totale si $K^\circ > 10^4$.
- $K_s : \text{M}_p \text{X}_q(s) = p \text{M}^{q+} + q \text{X}^{p-}$, $K_s = ([\text{M}^{q+}]/c^\circ)^p ([\text{X}^{p-}]/c^\circ)^q = p^p q^q s^{p+q}$ dans l'eau pure.
- Saturation : $Q_r < K_s$ pas de solide ; $Q_r = K_s$ saturé ; $Q_r > K_s$ précipitation.
- Valeurs utiles : $\text{p}K_A$ 4,8 (CH_3COOH), 9,2 (NH_4^+), 10,3 (HCO_3^-), 1,9 (HSO_4^-), 2,1/7,2/12,3 (H_3PO_4) ; $\text{p}K_s$ 9,75 (AgCl), 10,0 (BaSO_4), 38 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

✗ PIÈGES

- **Chercher une formule de pH** : il n'en existe aucune d'exigible. Le pH est donné, mesuré, ou déduit de la composition finale — jamais réitéré.
- Écrire K_A avec H^+ au lieu de H_3O^+ , ou sans diviser par c° : la constante devient dimensionnée, donc fautive — un K_s « en $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ » n'existe pas. Inverser acide et base dans K_A (la base est au numérateur, avec H_3O^+).
- Confondre « acide fort » et « acide concentré » ; croire qu'une dilution modifie $\text{p}K_A$ ou K_s (seule T les modifie). Placer l'acide du mauvais côté du diagramme : **l'acide prédomine aux pH faibles**.
- Utiliser un diagramme de *prédominance* pour un solide : un solide n'est pas « majoritaire », il *existe* ou non — c'est un diagramme d'**existence**, qui dépend de la concentration. Écrire $Q_r = K_s$ sans avoir vérifié que le solide est encore présent (rupture d'équilibre).
- Comparer directement $K_s(\text{AgCl})$ et $K_s(\text{CaF}_2)$ pour classer deux solubilités : les stœchiométries diffèrent. Oublier l'effet d'ion commun en présence d'un sel soluble partageant un ion avec le précipité.
- Faire d'un **titrage** un exercice d'écrit (le programme le réserve aux TP) ; invoquer une **solution tampon** ou une **complexation**, absentes du programme de MPSI ; prétendre déterminer l'état final d'un système régi par *plusieurs* réactions simultanées, alors que le programme s'en tient à une réaction unique — d'où la méthode de la réaction prépondérante.