

Corrigé exercice 18

QUELQUES CALCULS DE SOLUBILITÉ

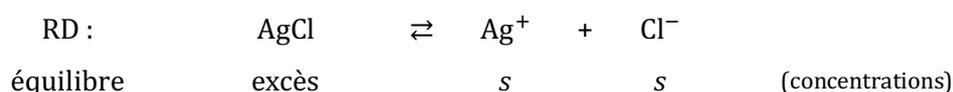
Lorsqu'on calcule la solubilité d'un solide ionique, il faut écrire tout d'abord l'équation de **la réaction modélisant au mieux la dissolution de ce sel**. Cette réaction sera notée « RD » dans ce corrigé. Pour la trouver, il est parfois nécessaire d'ajouter à la réaction de dissolution simple une réaction dans lequel l'un des ions est quasi-totalement impliqué (réaction acido-basique ou de complexation).

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 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

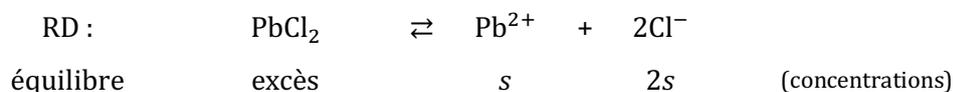
1) Dissolution d'un solide ionique à ions indifférents dans l'eau pure

C'est le cas le plus classique :



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

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

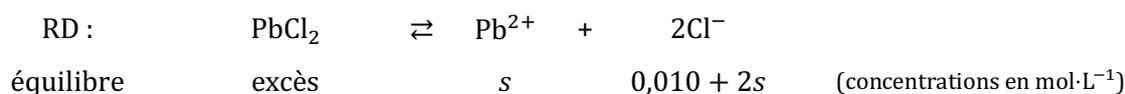
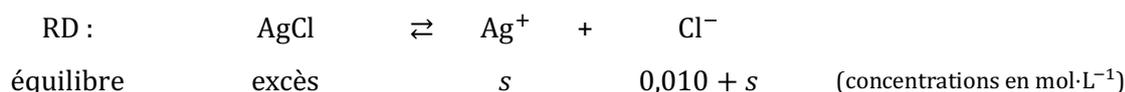


Donc $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$, d'où :

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

2) Dissolution d'un solide ionique 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 $[Cl^-] = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, alors on trouve $[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, qui est bien négligeable devant 0,010. D'où la solubilité de AgCl : $s = [Ag^+] = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

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

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve $K_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = [Pb^{2+}] \times (0,010)^2$, d'où $[Pb^{2+}] = \frac{K_s}{0,010^2} = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1} = s$; 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 $K_s = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 4s^3$, d'où $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,014 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (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 :

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

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 :

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

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 ».

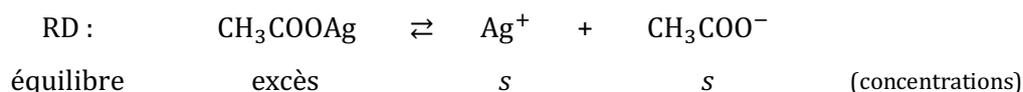
3) Dissolution d'un solide ionique basique

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. Selon les conditions de pH, cet ion peut se retrouver protonné sous forme CH_3COOH . Pour aider au raisonnement, on trace le diagramme de prédominance de ce couple :



Dans un tampon pH = 10,0

Le diagramme montre que l'espèce CH_3COO^- est largement prédominante. On peut négliger CH_3COOH et raisonner sur l'équation de dissolution simple :



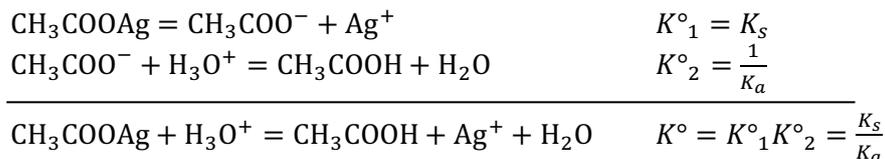
Donc $K_s = 10^{-2,7} = [Ag^+][CH_3COO^-] = s^2$, d'où :

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

Dans un tampon pH = 3,0

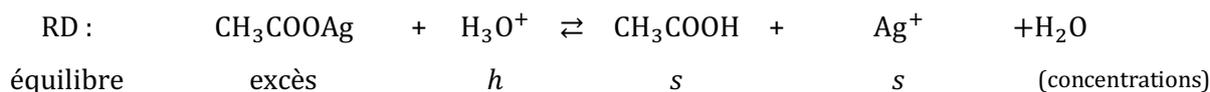
À ce pH, c'est $[CH_3COO^-]$ qui est négligeable devant $[CH_3COOH]$. La réaction précédente ne modélise

donc pas correctement la dissolution, puisque les ions acétate sont quasi-totalement convertis en acide acétique par les ions H_3O^+ présents dans la solution (apportés par le tampon).
Il faut donc additionner la dissolution du sel et la protonation de l'acétate pour trouver la réaction de dissolution :



On fait alors le bilan de cette nouvelle réaction de dissolution comme précédemment.

N.B. La concentration en H_3O^+ est maintenue constante par le tampon. On la note $h = 10^{-3,0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



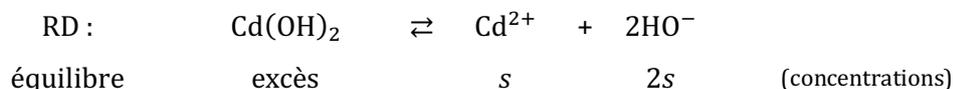
Donc $K^\circ = \frac{K_s}{K_a} = \frac{s^2}{h}$, d'où :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} h} = 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4) Dissolution d'un solide ionique dans une solution riche en un ligand

Solubilité dans l'eau pure

La réaction de dissolution de l'hydroxyde de cadmium est tout simplement :



On résout donc :

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

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

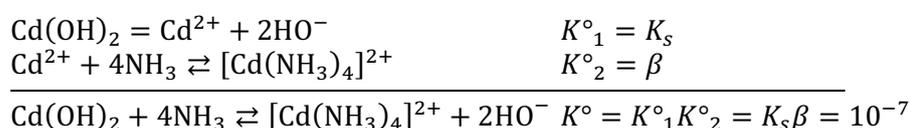
La concentration en HO^- est donc $\omega = 2s = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le pH vaut $14 + \log \omega = 9,4$.

Remarque : L'autoprotolyse de l'eau est négligeable. En effet, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est négligeable devant $[\text{HO}^-]$.

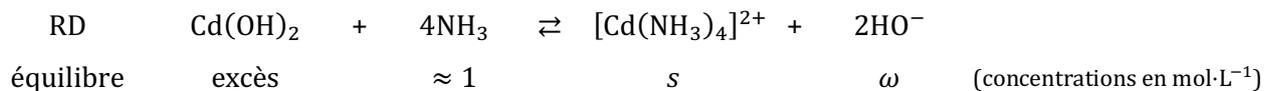
Solubilité dans une solution d'ammoniac molaire tamponnée

D'après les données, on constate qu'en présence d'ammoniac, les ions Cd^{2+} se complexent sous forme de $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Vu l'excès d'ammoniac et la valeur élevée de β , on peut supposer que la concentration résiduelle de Cd^{2+} sera négligeable devant celle du complexe.

Pour modéliser au mieux la dissolution, on ajoute donc la réaction de dissolution simple et la réaction de complexation :



On fait donc le bilan de matière sur la réaction précédente, en remarquant qu'en milieu tamponné, la concentration $[\text{HO}^-] = \omega = 10^{\text{pH}-14} = 10^{-2,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est maintenue constante par le tampon. De plus, la réaction étant a priori peu avancée $K^\circ \ll 1$, on peut considérer que la concentration d'ammoniac, en très large excès, est quasiment constante :



La loi de l'équilibre chimique donne alors :

$$K^\circ = K_s \beta = \frac{s \omega^2}{1^4}$$

Finalement :

$$s = \frac{K_s \beta}{\omega^2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette valeur, qui est l'avancement volumique de RD, est bien négligeable devant la concentration d'ammoniac.

De plus, on trouve bien que la concentration résiduelle de Cd^{2+} est négligeable, car $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s}{\omega^2} = 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.