

Corrigé exercice 18

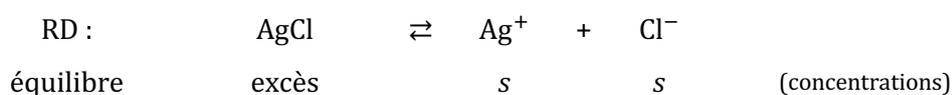
QUELQUES CALCULS DE SOLUBILITÉ

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 laquelle l'un des ions est quasi-totalement impliqué (réaction acido-basique ici, dans la question 3).

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

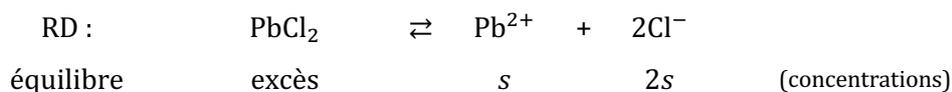
1) Dissolution d'un solide ionique à ions indifférents dans l'eau pure

C'est le cas le plus classique :



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

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

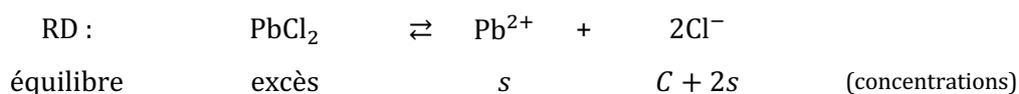
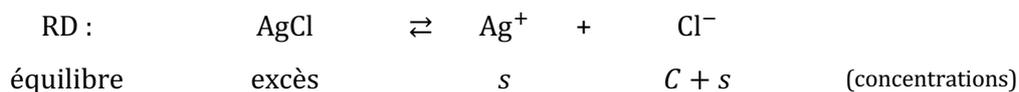


Donc $K_S = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{c^{\circ 3}} = \frac{s \times (2s)^2}{c^{\circ 3}} = \frac{4s^3}{c^{\circ 3}}$, d'où :

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

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 $[Cl^-] \approx C = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, alors on trouve $[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} c^{o2} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, qui est bien négligeable devant $0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

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 : $2s \ll 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} \dots$

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve $K_s = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{c^{o3}} = \frac{[Pb^{2+}]}{c^o} \times (0,010)^2$, d'où $[Pb^{2+}] = \frac{K_s}{0,010^2} c^o = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1} = s$; on voit donc que l'hypothèse n'est pas vérifiée ! $2s$ n'est pas négligeable devant $0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 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 : $0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} \ll 2s$?

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve $K_s = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{c^{o3}} = \frac{4s^3}{c^{o3}}$, d'où $s = c^o \cdot \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,014 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (cf. solubilité dans l'eau pure) ; cette hypothèse n'est pas non plus vérifiée, on n'a pas $0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} \ll 2s$!

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 :

$$K_s = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{c^{o3}} = \frac{s(C + 2s)^2}{c^{o3}} = 4s'^3 + 0,04s'^2 + 0,0001s'$$

(en notant $s' = \frac{s}{c^o}$)

On résout alors l'équation du troisième degré :

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

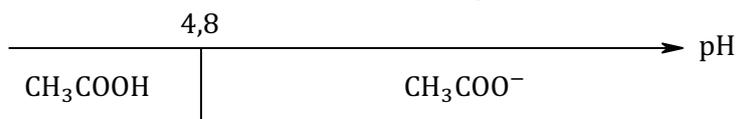
Pour cela, on peut, par exemple, écrire un programme en Python utilisant la méthode de la dichotomie. On trouve :

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

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

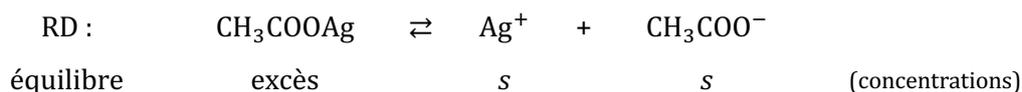
3) Dissolution d'un solide ionique basique

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 :



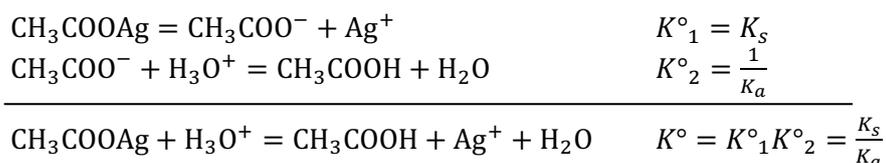
Donc $K_s = 10^{-2,7} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c^{\circ 2}} = \frac{s^2}{c^{\circ 2}}$, d'où :

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

Dans un tampon pH = 3,0

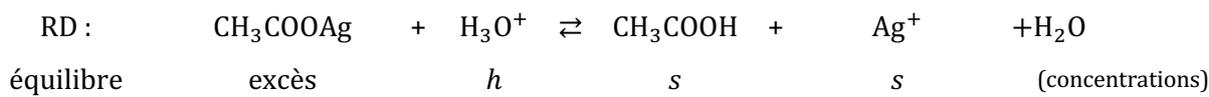
À ce pH, c'est $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ qui est négligeable devant $[\text{CH}_3\text{COOH}]$. La réaction précédente ne modélise donc pas correctement la dissolution, puisque les ions acétate sont quasi-totalement convertis en acide acétique par les ions H_3O^+ présents dans la solution (apportés 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 acido-basique. On la note $h = 10^{-3,0} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



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

$$s = c^{\circ} \sqrt{\frac{K_s}{K_a} \left(\frac{h}{c^{\circ}}\right)} = 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Généralisation :

Les raisonnements précédents sont en fait valables pour toutes les valeurs de pH qui ne sont pas trop près de la frontière de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

- Pour $\text{pH} \gtrsim 5,8$, l'espèce CH_3COO^- est largement prédominante et on trouve :

$$s = c^{\circ} \sqrt{K_s} = 0,045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ soit : } \log \frac{s}{c^{\circ}} = -1,35$$

La solubilité est indépendante du pH dans cette zone.

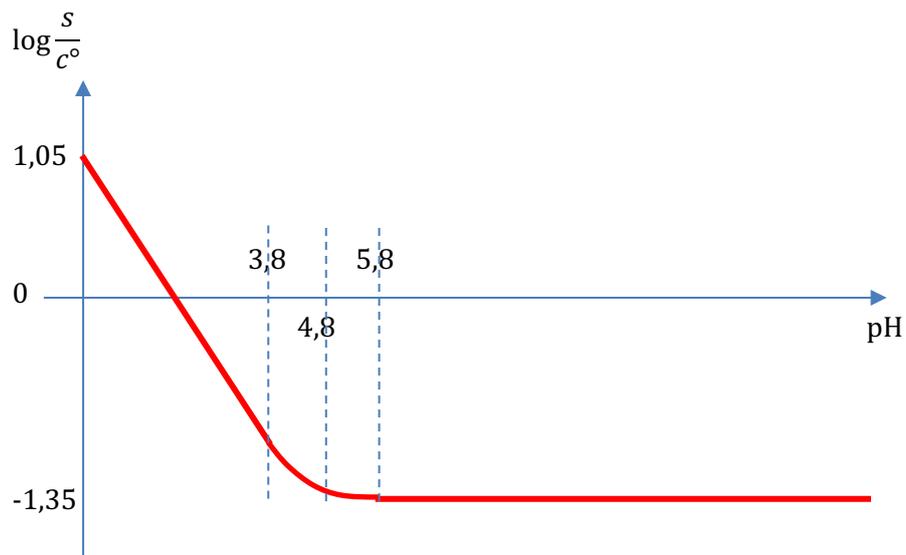
- Pour $\text{pH} \lesssim 3,8$, l'espèce CH_3COOH est largement prédominante. On trouve, comme on l'a montré précédemment, que la solubilité dépend alors du pH selon :

$$s = c^{\circ} \sqrt{\frac{K_s}{K_a} \left(\frac{h}{c^{\circ}}\right)}, \text{ soit } \log \frac{s}{c^{\circ}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_s) - \frac{1}{2} \text{pH} = 1,05 - \frac{1}{2} \text{pH}$$

La solubilité décroît avec le pH, car les ions H_3O^+ étant à gauche dans l'équation de la réaction de dissolution RD, leur présence favorise la dissolution.

- Dans la zone $3,8 \lesssim \text{pH} \lesssim 5,8$, l'expression de la solubilité est plus complexe car on est dans une situation intermédiaire, mais on peut se contenter de « raccorder » les deux portions précédentes par un arrondi.

On obtient alors :



Avec un tel graphe, on peut choisir le pH auquel se placer selon ses objectifs.

- Si le but est de dissoudre beaucoup d'acétate d'argent, on voit qu'on a intérêt à choisir une solution la plus acide possible. La solubilité à $\text{pH} = 0$ est de l'ordre de $11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$!
- Si, au contraire, on souhaite en dissoudre le moins possible, ou le faire précipiter, on voit qu'il faut choisir un $\text{pH} > 5,8$, mais qu'il ne sert à rien d'augmenter le pH. Une solution d'eau neutre suffit.