

Corrigé exercice 12

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.

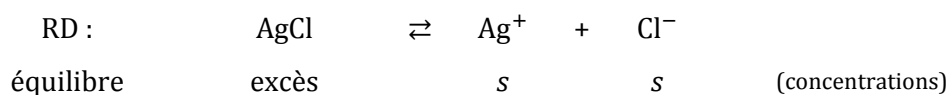
S'il y en a plusieurs, il faut trouver la réaction la plus avancée...

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

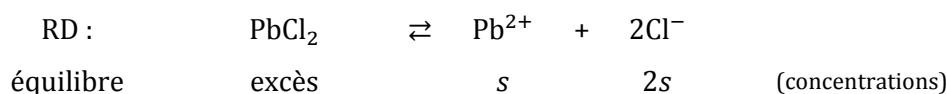
1) Dissolution d'un sel à ions indifférents dans l'eau pure

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



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

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

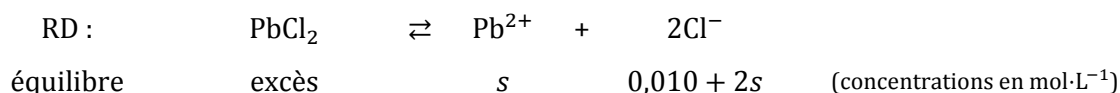
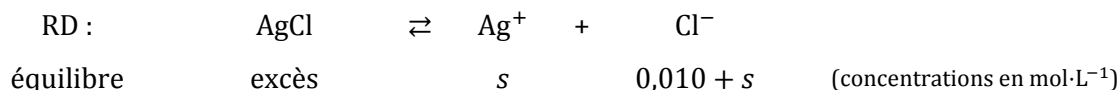


Donc $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$, d'où :

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

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 :

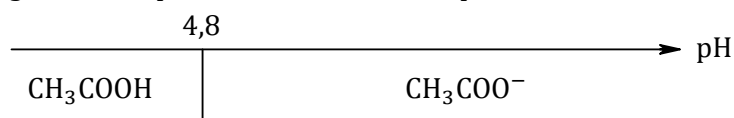
$$s = 0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 ».

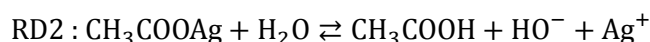
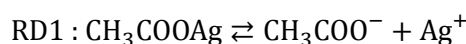
3) Dissolution d'un sel peu basique

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 :



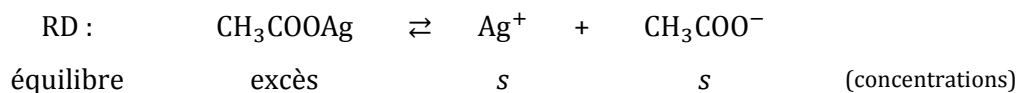
Bien comprendre que RD2 est la somme de RD1 et de la réaction $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$.

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**.

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

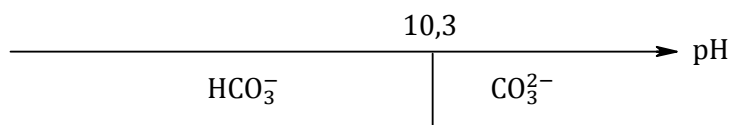
La RD2 a donc bien un avancement négligeable devant la RD1, le résultat est valide.

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^- .

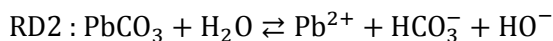
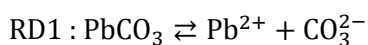
4) Dissolution d'un sel très basique

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 :

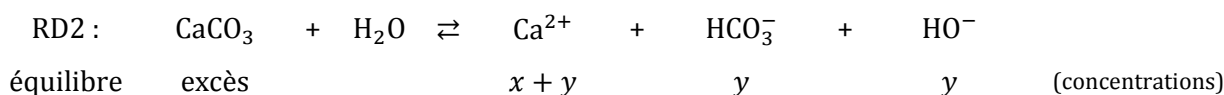


On sait que la solution sera basique à l'équilibre... mais doit-on s'attendre à ce que l'espèce majoritaire soit CO_3^{2-} (auquel cas la réaction de dissolution prépondérante serait RD1) ou bien HCO_3^- (et la réaction prépondérante serait RD2) ?

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 :

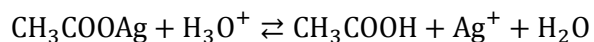
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = x + y = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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 $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

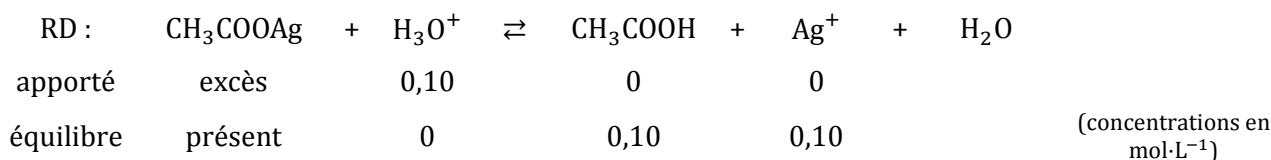
On peut écrire les mêmes réactions de dissolution qu'à la question 3, mais la dissolution de l'acétate d'argent libérant l'ion basique CH_3COO^- , celui-ci ne peut coexister avec l'ion H_3O^+ . Il doit nécessairement se protonner, d'où une nouvelle équation de dissolution à prendre en compte :



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 **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 :

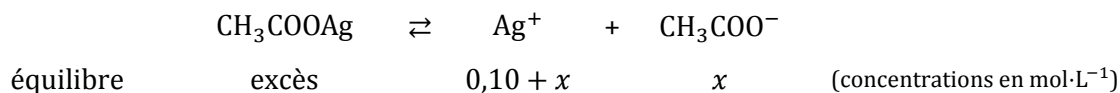
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_s}{0,10} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

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 :

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