

Correction activité S2 B.2 : Équilibre de dissolution d'un composé ionique

activité S2 B.2.1. Solubilités des sels d'argent

- Dans le cas d'une solution saturée de AgCl de volume V dans l'eau pure.

	AgCl _(s)	= Ag ⁺ _(aq)	+ Cl ⁻ _(aq)	K° = K _s = 2,0.10 ⁻¹⁰
EI (en mol)	n	0	0	
Eq (en mol)	(n - ξ) > 0	ξ	ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgCl})_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \text{ et } K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = 2,0.10^{-10}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dans le cas du chromate d'argent :

	Ag ₂ CrO ₄ (s)	= 2 Ag ⁺ _(aq)	+ CrO ₄ ²⁻ _(aq)	K° = K _s = 1,6.10 ⁻¹²
EI (en mol)	n	0	0	
Eq (en mol)	(n - ξ) > 0	2 ξ	ξ	à saturation

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2s ; [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = s$$

$$\Rightarrow K_s = 4 \times \frac{(s)^3}{(C^\circ)^3} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 7,3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Dans le cas du phosphate d'argent :

	Ag ₃ PO ₄ (s)	= 3 Ag ⁺ _(aq)	+ PO ₄ ³⁻ _(aq)	K° = K _s = 1,3.10 ⁻²⁰
EI (en mol)	n	0	0	
Eq (en mol)	(n - ξ) > 0	3 ξ	ξ	à saturation

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^3 \left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 3s ; [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} = s$$

$$\Rightarrow K_s = 27 \times \frac{(s)^4}{(C^\circ)^4} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = 4,6.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

activité S2 B.2.2. Effets d'ions communs

a°) Solubilité de l'iodate d'argent AgIO₄ dans l'eau pure ;

	AgIO ₄ (s)	= Ag ⁺ _(aq)	+ IO ₄ ⁻ _(aq)	K° = K _s = 3,2.10 ⁻⁸
EI (en mol)	n	0	0	
Eq (en mol)	(n - ξ) > 0	ξ	ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgIO}_4)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{IO}_4^-]_{\text{eq}} \text{ et } K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{IO}_4^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = 3,2.10^{-8}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

b°) Solubilité dans une solution d'iodate de potassium : $\text{KIO}_4 = \text{K}^+ + \text{IO}_4^-$

	$\text{AgIO}_4(s)$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{IO}_4^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 3,2 \cdot 10^{-8}$
EI (en mol)	n	0	n_0	
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	$n_0 + \xi$	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgIO}_4)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad [\text{IO}_4^-]_{\text{eq}} = C_0 + \xi_V = C_0 + s$$

$$\text{avec } K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{IO}_4^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \Rightarrow K_s = \frac{s \times (C_0 + s)}{(C^\circ)^2}$$

- à $C_0 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $s \ll C_0 \Rightarrow K_s = \frac{s \times C_0}{(C^\circ)^2} \Rightarrow s = \frac{K_s \times (C^\circ)^2}{C_0} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

- à $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $s \approx C_0 \Rightarrow$ il faut résoudre l'équation du second degré $K_s = \frac{s \times (C_0 + s)}{(C^\circ)^2}$

$$\Rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

activité S2 B.2.3. Solubilité de l'hydroxyde de cuivre

$$1^\circ) \quad s_m = 9,75 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1} \Leftrightarrow s = \frac{s_m}{M(\text{Cu}(\text{OH})_2)} = \frac{9,75 \cdot 10^{-6}}{97,5} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^-_{(aq)}$ avec $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} = s = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour les ions hydroxyde on peut :

soit écrire $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2s = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (si on néglige les ions de l'eau) $\Rightarrow \text{pH} = 7,3$

soit $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2s + 1,0 \cdot 10^{-7} = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (si on ne néglige pas les ions de l'eau) $\Rightarrow \text{pH} = 7,4$

$$2^\circ) \quad \text{Or : } K_s = \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 = 4,0 \cdot 10^{-21} \text{ ou } 9,0 \cdot 10^{-21} \Rightarrow \text{p}K_s = 20,4 \text{ ou } 20,0.$$

La vraie valeur (20,2) est entre les deux, car il faut considérer l'influence des ions oxonium de l'eau qui peuvent aussi réagir avec les ions hydroxyde pour que $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ reste constant.

activité S2 B.2.4. Solubilité de l'hydroxyde d'argent en fonction du pH

1°) Le calcul de la solubilité dans l'eau pure peut se faire en négligeant les ions de l'eau :

	$\text{Ag}(\text{OH})(s)$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{HO}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 2,5 \cdot 10^{-8}$
EI (en mol)	n	0	0	
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{Ag}(\text{OH}))_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \gg 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log s = 10,2$$

2°) Pour le calcul de la solubilité dans une solution tampon on suppose que la concentration

$$\text{des ions hydroxyde reste constante : } \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \frac{C^\circ \times K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 10^{\text{pH}-14} \quad \text{et} \quad s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$$

$$K_s = \left(\frac{s}{C^\circ} \right) \times 10^{\text{pH}-14} \Leftrightarrow s = K_s \times 10^{14-\text{pH}} \times C^\circ$$

- à $\text{pH} = 7,0$; $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow s = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

- à $\text{pH} = 10,0$; $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow s = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$3^\circ) \quad \text{De même : } \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \frac{K_e}{h} \quad \text{avec } s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \Rightarrow K_s = \left(\frac{s}{C^\circ} \right) \times \left(\frac{K_e}{h} \right) \Leftrightarrow s = \frac{K_s \times h \times C^\circ}{K_e}$$