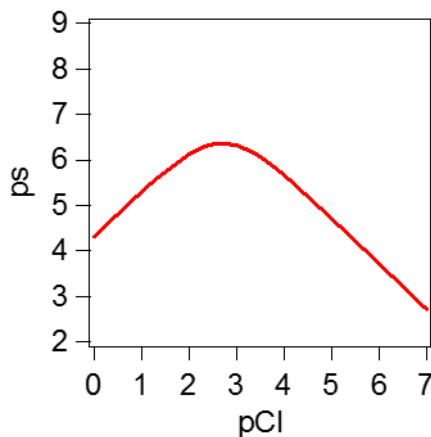


Solubilité de Ag^+ en milieu Cl^-

La solubilité de Ag^+ en milieu chlorure dépend de la concentration en ions chlorure comme le montre le graphe $ps = f(pCl)$.



Interprétez qualitativement l'évolution de la solubilité de Ag^+ en fonction de la concentration des ions chlorure.

Etablir la relation théorique entre ps et pCl .

Données :

$$K_S(AgCl) = 10^{-9,72}$$

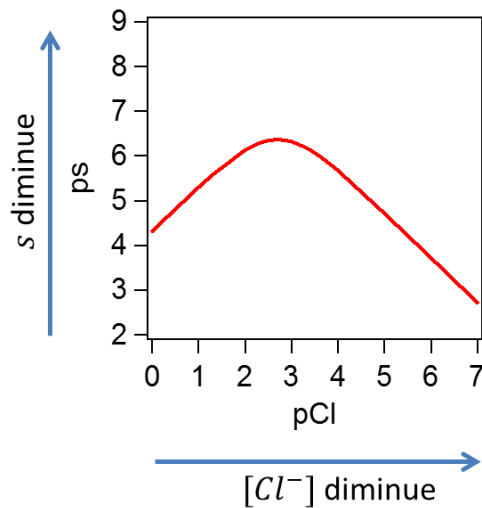
Constantes globales de formation des complexes $AgCl_{(c)}$ et $AgCl_2^-$: $\beta_1 = 10^{3,1}$ et $\beta_2 = 10^{5,4}$

$AgCl_{(c)}$ est un complexe moléculaire non chargé correspondant au solide $AgCl$ solvaté.

Corrigé

On commence par une interprétation qualitative avant de passer aux calculs pour bien comprendre les phénomènes.

On rappelle que quand pCl augmente, $[Cl^-]$ diminue et quand ps augmente, s diminue.



Définition de la solubilité : il s'agit de la somme des concentrations de toutes les espèces solubilisées, soit les ions Ag^+ , le complexe moléculaire $AgCl_{(c)}$ et le complexe ionique $AgCl_2^-$.

$$S = [Ag^+] + [AgCl_{(c)}] + [AgCl_2^-]$$

Pour les faibles concentrations (pCl grand) :

- on a plutôt Ag^+ en solution
- la diminution de S est due à la précipitation

Pour les fortes concentrations (pCl faible) :

- on a plutôt le complexe $AgCl_2^-$
- S augmente de nouveau

Etablissement de la relation entre ps et pCl :

On part de la définition de la solubilité :

$$S = [Ag^+] + [AgCl_{(c)}] + [AgCl_2^-]$$

On remplace les concentrations par leurs expressions en fonction des constantes thermodynamiques :

$$K_S = [Ag^+] \times [Cl^-] \text{ d'où } [Ag^+] = K_S/[Cl^-]$$

$$\beta_1 = \frac{[AgCl(c)]}{[Ag^+][Cl^-]} \text{ d'où } [AgCl(c)] = \beta_1[Ag^+][Cl^-]$$

$$\beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2} \text{ d'où } [AgCl_2^-] = \beta_2[Ag^+][Cl^-]^2$$

$$S = [Ag^+] + \beta_1[Ag^+][Cl^-] + \beta_2[Ag^+][Cl^-]^2$$

$$S = [Ag^+](1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2)$$

$$S = \frac{K_S}{[Cl^-]} (1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2)$$

$$S = K_S \left(\frac{1}{[Cl^-]} + \beta_1 + \beta_2[Cl^-] \right)$$

$$pS = pK_S - \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} + \beta_1 + \beta_2[Cl^-] \right) \text{ avec } [Cl^-] = 10^{-pCl}$$

On peut faire apparaître deux comportements asymptotiques :

- Pour les faibles concentrations en ion Cl^- (soit pCl grand) :

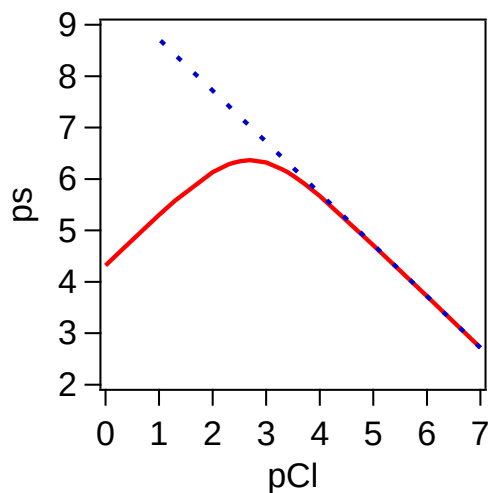
$$\beta_1 + \beta_2[Cl^-] \ll \frac{1}{[Cl^-]}$$

$$pS \approx pK_S - \log \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right)$$

$$pS \approx pK_S - pCl$$

$$pS \approx 9,72 - pCl$$

On obtient une droite de pente -1 et d'ordonnée à l'origine égale à 9,72 :



- Pour les fortes concentrations en ion Cl^- (soit pCl faible) :

$$\beta_2[Cl^-] \gg \frac{1}{[Cl^-]} + \beta_1$$

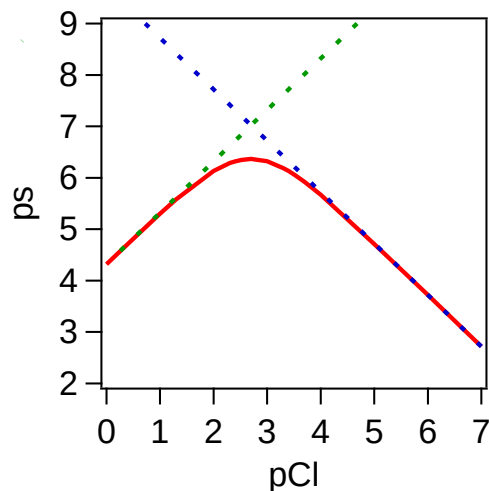
$$pS \approx pK_S - \log(\beta_2[Cl^-])$$

$$pS \approx pK_S + p\beta_2 + pCl$$

$$pS \approx 9,72 - 5,4 + pCl$$

$$pS \approx 4,32 + pCl$$

On obtient une droite de pente+1 et d'ordonnée à l'origine égale à 4,32 :



Calcul du minimum de solubilité :

Il correspond au maximum sur le graphe $pS - pCl$.

Mathématiquement, cela se traduit par : $\frac{dS}{d[Cl^-]} = 0$

Il faut donc dériver l'expression de S :

$$\frac{dS}{d[Cl^-]} = K_S \left(\frac{-1}{[Cl^-]^2} + \beta_2 \right)$$

On a $\frac{dS}{d[Cl^-]} = 0$ pour $K_S \left(\frac{-1}{[Cl^-]^2} + \beta_2 \right) = 0$ soit $\frac{-1}{[Cl^-]^2} + \beta_2 = 0$ soit $\frac{1}{[Cl^-]^2} = \beta_2$ soit $[Cl^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}}$.

$$\text{A.N. : } [Cl^-] = \frac{1}{\sqrt{10^{5,4}}} = 10^{-2,7} \text{ soit } pCl = 2,7$$

$$S_{min} = 10^{-9,72} \left(\frac{1}{10^{-2,7}} + 10^{3,1} + 10^{5,4} \times 10^{-2,7} \right) = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pS_{min} = -\log(S_{min}) = 6,37$$