

Chimie Analytique I: Chapitre 11

Solubilité d'un sel en fonction de la formation de complexes.

11.1 Introduction

Comme nous l'avons discuté précédemment, la **solubilité S** d'un sel MB peut être influencée selon le principe de Le Châtelier.

Toute réaction qui consomme M^{n+} ou B^{-} aura tendance à déplacer l'équilibre en dissolvant le sel MB.

- i) M^{n+} **complexation** ML_n .
- ii) B^{-} **réaction acide-base** HB.

11.2 Marche à suivre

Il existe une méthode systématique pour résoudre les problèmes de système à équilibres multiples.

Il faut établir autant d'équations qu'il y a d'inconnues dans le système.

Dans ce but on utilisera

- i) Les expressions des constantes d'équilibre.
- ii) L'équation du bilan des charges.
- iii) L'équation du bilan de la matière.

- a) Etablir et équilibrer toutes les équations chimiques.
- b) Définir la quantité à calculer.
- c) Ecrire toutes les constantes d'équilibre et rechercher leurs valeurs numériques dans les tables.
- d) Etablir les expressions des bilans de masse pour le système.
- e) Etablir les expressions des bilans de charge pour le système (si nécessaire).
- f) Déterminer le nombre d'inconnues dans le système (si le nombre d'inconnues est supérieur au nombre d'équations indépendantes, le problème est insoluble).
- g) Utiliser les approximations susceptibles de réduire le nombre d'inconnues.
- h) Résoudre les équations algébriques.
- i) Juger la validité des approximations faites en g).

On ne peut faire des approximations que dans les équations de bilans de masse et bilans de charge, jamais dans des expressions de constante d'équilibre.

Néanmoins les approximations se répercutent dans les expressions de constante d'équilibre.

Les conséquences d'une fausse approximation sont toujours répercutées dans le résultat final, et il convient donc de toujours comparer le résultat à l'approximation faite afin de tester si celle-ci est valide!

11.3 Solubilité en fonction de la formation de complexes

Un sel MB peu soluble est mis en présence d'un ligand L.

Deux équilibres sont en compétition:

i) La formation du sel MB décrite par le K_{PS}

ii) La formation d'un complexe ML_n , décrite par β_n



$$K_{PS} = [M^{n+}] [B^{n-}]$$

Constantes d'équilibre

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}$$

$$S = [M^{n+}] = [B^{n-}] = \sqrt{K_{PS}}$$

$$[ML_n] = [M] [L]^n \beta_n$$

$$c_M = [M^{n+}] + [ML^{(n-1)+}] \dots [ML_n]$$

Bilan de masse

c_M : molarité analytique

Données:

i) K_{PS}

ii) n

iii) $c_M = c_B (= [B]!)$ Molarité analytique B = molarité d'espèces

iv) c_L

Inconnues:

i) S

ii) [M]

iii) [ML]

iv) $[ML_2] \dots [ML_n]$

Approximations:

$[L] = c_L$

A déterminer: S.

Tester la validité des approximations.

$$c_M = [M^{n+}] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 + \dots \beta_n [M] [L]^n$$

$$\text{ssi} \quad c_M = [M^{n+}] \left(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \beta_n [L]^n \right)$$

$$\text{ssi} \quad [M^{n+}] = \frac{c_M}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \beta_n [L]^n}$$

$$K_{PS} = [M^{n+}] [B^{n-}] = \frac{c_M}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \beta_n [L]^n} [B^{n-}]$$

Puisque MB est la source de M^{n+} et de B^{-} :

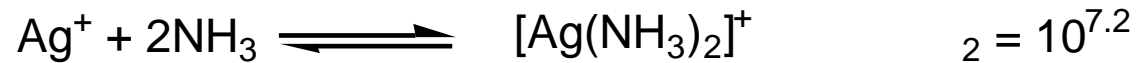
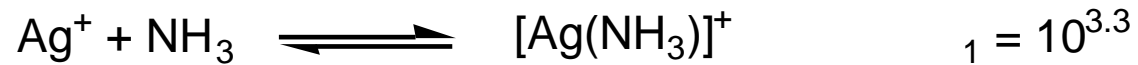
$$c_M = c_B = [B^{n-}] = S$$

$$S = \sqrt{K_{PS} \left(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \beta_n [L]^n \right)}$$

11.3 Illustration

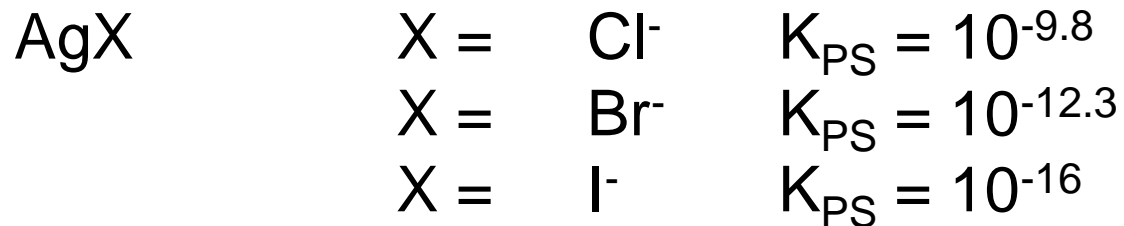
Déterminer la solubilité des sels d'argent dans une solution NH_3 0.1M.

Deux complexes sont formés:



$$K_{PS} = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-]$$

$$S = [\text{X}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$



$$S = [X^-] = c_{Ag^+} = [Ag^+] \left(1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 \right)$$

$$= [Ag^+] \left(1 + \frac{10^{3.3} \cdot 0.1}{4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 2} + \frac{10^{7.2} \cdot (0.1)^2}{4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3} \right)$$

ca. $10^{5.2}$

ssi $[Ag^+] = \frac{c_{Ag^+}}{10^{5.2}}$

$$K_{PS} = [Ag^+] [X^-] \quad \text{ssi} \quad K_{PS} = [X^-] \frac{c_{Ag^+}}{10^{5.2}}$$

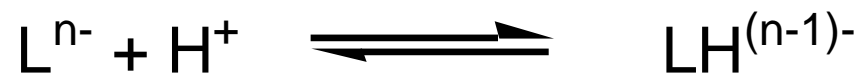
$$K_{PS} = S \frac{S}{10^{5.2}} \quad \text{ssi} \quad S = \sqrt{K_{PS} \cdot 10^{5.2}} = 398 \sqrt{K_{PS}}$$

AgX	X ⁻ = Cl ⁻	S = 5.0 · 10 ⁻³ M
	X ⁻ = Br ⁻	S = 2.82 · 10 ⁻⁴ M
	X ⁻ = I ⁻	S = 4.0 · 10 ⁻⁶ M

L'approximation [NH₃] = c_L = 0.1M est valide!

11.4 Protonation du ligand

Lorsqu'un ligand est une base de Brönsted, il peut être protonné en milieu acide. Par conséquent, il faut corriger la concentration du ligand (disponible pour la complexation) en fonction du pH.



$$K_a = \frac{[L][H]}{[LH]} \quad \text{ssi} \quad [LH] = \frac{[L][H]}{K_a}$$

$$c_L = [L^-] + [HL] + [ML]$$

Approximation: [ML] = 0

Dès lors
$$c_L = [L^-] + [HL] = [L^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$

ssi
$$[L^-] = \frac{c_L}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}$$

On peut remplacer $[L^-]$ dans l'équation qui décrit la solubilité

$$S = \sqrt{K_{PS} \left(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n \right)}$$

$$S = \sqrt[n]{K_{PS} \left(1 + \beta_1 \frac{c_L}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} + \beta_2 \frac{c_L}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} + \dots + \beta_n \frac{c_L}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \right)}$$

11.5 Illustration

Déterminer la solubilité de CaC_2O_4 dans NTA à $\text{pH} = 7$ avec c_0 NTA = 0.1M.

$$K_{PS} = 10^{-7.9} \quad \log K_{ML}^M = 6.39 \quad pK_1 = 1.8 \quad pK_2 = 2.5 \quad pK_3 = 9.65$$

Puisque le $\text{pH} = 7$, seul le pK_3 est important.

Dès lors

$$S = \sqrt{K_{PS} \left(1 + \frac{\beta_1 c_L}{1 + \frac{[H^+]}{K_3}} \right)}$$

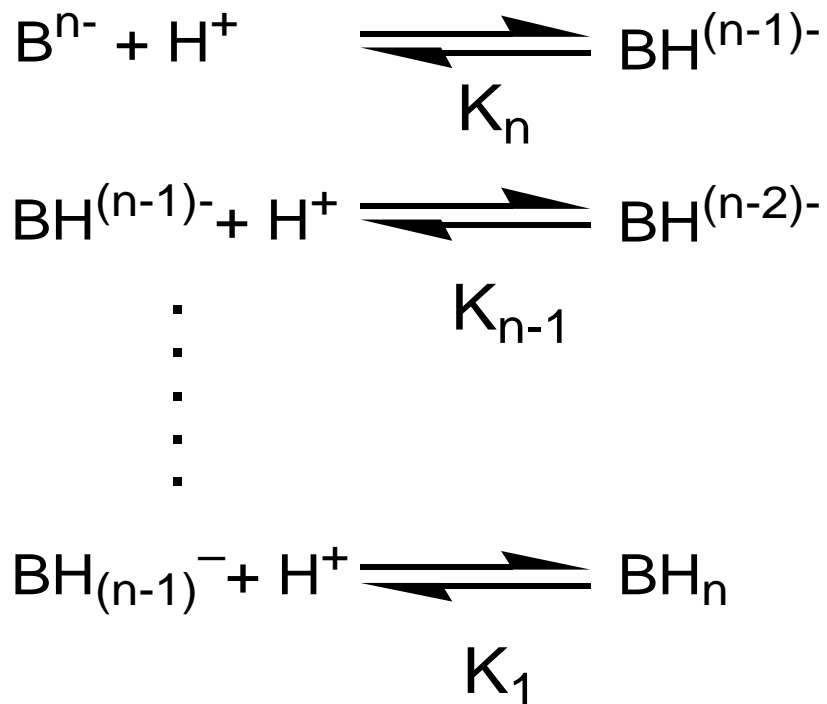
$$S = \sqrt{1.26 \cdot 10^{-8} \left(1 + \frac{2.45 \cdot 10^6 \cdot 0.1}{1 + \frac{10^{-7}}{2.24 \cdot 10^{-10}}} \right)} = 2.63 \cdot 10^{-3} M$$

Pour comparaison, la solubilité de l'oxalate de calcium en solution aqueuse est

$$S_{Ca(ox)} = \sqrt{K_{PS}} = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = 1.12 \cdot 10^{-4} M$$

11.6 Influence de la solubilité par protonation de l'anion

En chimie inorganique, les sels MB sont souvent des métaux M^{n+} coordonnés à des ligands B^{n-} polydentés. Lorsque B^{n-} est basique, il y a compétition entre H^+ et M^{n+} pour se lier à B^{n-} suivant le pH.



$$K_n = \frac{[B^{n-}] [H^+]}{[BH^{(n-1)-}]}$$

ssi

$$[BH^{(n-1)-}] = \frac{[B^{n-}] [H^+]}{K_n}$$

$$K_{n-1} = \frac{[BH^{(n-1)-}] [H^+]}{[BH_2^{(n-2)-}]}$$

ssi

$$[BH_2^{(n-2)-}] = \frac{[BH^{(n-1)-}] [H^+]}{K_{n-1}}$$

ssi

$$[BH_2^{(n-2)-}] = \frac{[B^{n-}] [H^+]^2}{K_{n-1} K_n}$$

etc. $K_1 = \frac{[BH_{n-1}^-] [H^+]}{[BH_n]}$

ssi

$$[BH_n] = \frac{[B^{n-}] [H^+]^n}{K_1 \dots K_{n-1} K_n}$$

$$K_{PS} = [M^{n+}] [B^{n-}]$$

$$S = [M^{n+}] = [B^{n-}] + [BH^{(n-1)-}] + \dots [BH_n]$$

$$S = [B^{n-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_n} + \frac{[H^+]^2}{K_{n-1} K_n} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_1 \dots K_{n-1} K_n} \right)$$

$$[B^{n-}] = \frac{S}{y} \quad \text{ssi} \quad K_{PS} = S \frac{S}{y} \quad \text{ssi} \quad S = \sqrt{K_{PS} y}$$

11.7 Illustration

Solubilité du tartrate de calcium à:

i) pH = 2;

ii) pH = 4;

iii) pH = 7.

Donné: $pK_1 = 3.0$; $pK_2 = 4.4$; $K_{PS} = 7.7 \cdot 10^{-7} M^2$

$$S = \sqrt{K_{PS} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1} \right)}$$

$$\text{i) pH} = 2 \quad S = \sqrt{7.7 \cdot 10^{-7} \left(1 + \frac{10^{-2}}{4 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-4}}{4 \cdot 10^{-8}} \right)} = 4.6 \cdot 10^{-2} M$$

$$\text{ii) pH} = 4 \quad \dots S = 1.7 \cdot 10^{-3} M$$

$$\text{iii) pH} = 7 \quad \dots S = 8.8 \cdot 10^{-4} M$$