

Chapitre.VI. Sels peu soluble et la Solubilité

V.1. Définition du produit de solubilité :

Soit un électrolyte peu soluble en solution saturée, on a :

- Un excès de MA solide;
- Une faible quantité de MA dissous;
- Les ions M^+ et A^- solvatés



$K = \frac{(M^+)(A^-)}{(MA)_{\text{dissous}}}$ en présence MA_{solide} , la quantité de MA dissoute reste

constante, d'où: $P_s = K(MA)_{\text{dissous}} = (M^+). (A^-)$

(M^+) et (A^-) sont les activités des ions M^+ et A^- respectivement

$$P_s = \gamma_+ [M^+] \gamma_- [A^-] \text{ d'où: } \frac{P_s}{\gamma_+ \gamma_-} = [M^+][A^-]$$

Tel que γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activité de M^+ et A^- respectivement

$K_s = [M^+][A^-]$ le produit de solubilité de l'électrolyte MA

En générale: pour un électrolyte $M_x A_y$:



tel que x et y sont les charges positive et négative d'une façon générale de M et de A respectivement.

$$K_s = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$pK_s = -\log K_s$ Pour des raisons de commodité, on utilise souvent l'opérateur p.

V.2. Règles de Précipitation

Soit l'équilibre :



La comparaison du produit ionique $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$ et K_s permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1^{er} cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y < K_s$; le seuil de solubilité n'est pas atteint

(solution insaturé) ; pas de précipitation.

2^{ème} cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y > K_s$; précipitation (solution sursaturée) jusqu'à

l'équilibre :

$$[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$$

3^{ème} cas : $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$; l'équilibre (solution saturée).

V.3.Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité

Soit: $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ avec $[M^+] = [A^-]$

Si l'on appelle S solubilité molaire de MA en mole / l:

$$K_s = [M^+][A^-] = S^2 \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt{K_s}$$

En général: $M_xA_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$

$$[M^{y+}] = x S \quad \text{et} \quad [A^{x-}] = y S$$

$$K_s = (x S)^x \cdot (y S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y} \quad \Rightarrow \quad S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

V.4.Les facteurs qui affectent la solubilité

Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

- La température.
- L'effet d'ion commun
- La formation d'un autre précipité
- pH

V.4.1.Influence de la Température

K_s dépend de la température : $\log K_s = - \frac{\Delta H_{(dissolution)}^\circ}{RT^2}$

Dans tous les cas, la solubilité S augmente quand K_s augmente. Pour connaître le sens de variation de S quand T augmente, il suffit donc de connaître celui de K_s .

- K_s augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique:

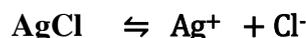
- K_s diminue si T augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique.

On sait que la réaction de dissolution peut être décomposée en deux processus, l'un endothermique, la dispersion des ions à partir du solide, l'autre exothermique, l'hydratation des ions en solution. La dissolution pourra donc globalement être exothermique (c'est le cas de CaCO_3 par exemple). Dans ce cas, la solubilité diminue quand T augmente (c'est pour cette raison que le « calcaire » se dépose dans les parties chaudes d'un circuit d'eau). Au contraire, la solubilité augmente quand T augmente dans le cas de NaCl .

V.4.2.Effet d'ion commun

La solubilité d'un sel peu soluble diminue considérablement en présence d'une substance lorsque ces deux corps ont un ion commun.

Explication: soit une solution saturée de AgCl , à laquelle on ajoute $C \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent AgNO_3 . L'équilibre :



est alors déplacé dans le sens inverse.

La solubilité du chlorure d'argent dans la solution, qui vérifie la relation $S = [\text{Cl}^-]$ régresse

donc. La quantité de précipité augmente. En conclusion, par effet d'ion commun, la solubilité diminue.

Equation:

$$[\text{NO}_3^-] = C$$

$$[\text{Cl}^-] = S$$

$$\text{Equation de neutralité: } [\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] \text{ et } K_s = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

$$\text{D'ou: } [\text{Ag}^+] = C + S ; K_s = (C+S)S = CS + S^2$$

$$\text{Il résulte une equation du second degree: } S^2 + CS - K_s = 0$$

La résolution de l'équation du second ordre donne: $S = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_s}}{2}$

V.4.3. Précipitation de deux ou plusieurs ions par un même ion (effet de formation d'un autre précipité)

Formation de AgCl et de AgBr

Soit une solution contenant des ions Cl^- et Br^- à des concentrations $[Cl^-]$ et $[Br^-]$ (respectives). A cette solution on ajoute $AgNO_3$ (sans variation de volume). Dans quel sens vont apparaître les deux précipités AgBr et AgCl; sachant que $K_{s, AgCl} = 2,10^{-10} = K_1$ et $K_{s, AgBr} = 4,10^{-13} = K_2$

A un certain moment, les 2 sels insolubles vont coexister à l'état solide :

$K_1 = [Ag^+][Cl^-]$ et $K_2 = [Ag^+][Br^-]$ $\frac{K_1}{K_2} = \frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 500$, 3 possibilités sont à envisagées

a) $[Cl^-] = 500 [Br^-]$; Cl^- et Br^- précipitent simultanément dès l'ajout de la 1ère goutte de $AgNO_3$

b) $[Cl^-] < 500 [Br^-]$; AgBr précipite seul, jusqu'à ce que $[Br^-]$ ait diminuée pour vérifier $[Cl^-] = 500[Br^-]$

c) $[Cl^-] > 500 [Br^-]$; AgCl précipite le premier, jusqu'à vérification de l'égalité $[Cl^-] = 500[Br^-]$

V.4.4. Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la réaction de dissolution du sel peu soluble M_xA_y influence sa solubilité si les ions M^{y+} et A^{x-} ont des propriétés acido-basiques.

A l'équilibre hétérogène; $M_xA_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$
s'ajoute, par exemple, les équilibres de protonation successifs de A^{x-} , base faible ;



$$K_{b1} = K_e / K_{a1}$$

La solubilité s'écrit alors:

$$[M^{y+}] = x S \text{ et } \sum_i [H_i A^{(x-i)-}] = y S$$

$$K_s = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

a) Application au cas de la dissolution d'un sel d'acide faible en milieu acide.

Exemple1 : cas de nitrite d'argent $AgNO_2$



- Dans l'eau pure $[Ag^+] = [NO_2^-]$

- En milieu acide : $[Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$

et $[HNO_2] = [NO_2^-][H_3O^+] / K_a$

$[Ag^+] = [NO_2^-](1 + [H_3O^+] / K_a)$ en multipliant les 2 termes par $[Ag^+]$

$$[Ag^+]^2 = [NO_2^-][Ag^+](1 + [H_3O^+] / K_a) \quad S^2 = K_s (1 + [H_3O^+] / K_a)$$

$$S = \sqrt{\frac{K_s(1 + [H_3O^+])}{K_a}}$$

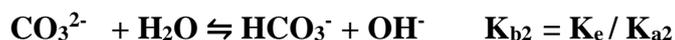
$$\text{Soit: } S = \sqrt{K_s (1 + 10^{-pH}) K_a}$$

S est grand $[H_3O^+]$, est grand (pH est petit) \Rightarrow au fur et à mesure que l'on ajoute

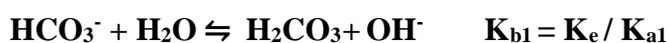
des ions $[H_3O^+]$, le le $AgNO_2$ se dissous,

Exemple 2:

a) cas du carbonate de Strontium SrCO_3



$$\text{avec: } K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$



$$\text{avec: } K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-] / K_{a1}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = ([\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a1}) ([\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}] / K_{a2})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{totale}} = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})$$

$$S = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})$$

$$S^2 = [\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})$$

$$S^2 = K_s (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} K_{a2})$$

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

b) cas de dissolution d'un hydroxyde amphotère

Soit MOH: hydroxyde insoluble amphotère;

En milieu acide : $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$ $K_{s1} = [\text{M}^+][\text{OH}^-]$

En milieu basique : $\text{MOH} \rightleftharpoons \text{MO}^- + \text{H}^+$ $K_{s2} = [\text{MO}^-][\text{H}^+]$

$S = [\text{M}^+] + [\text{MO}^-]$; solubilité molaire globale

$$S = K_{s1} / [\text{OH}^-] + K_{s2} / [\text{H}^+]$$

$$S = [\text{H}_3\text{O}^+] K_{s1} / K_e + K_{s2} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

En milieu acide; la solubilité augmente avec formation de M^+

En milieu basique ; la solubilité augmente avec formation de MO^-

Exemple : hydroxyde de zinc: $\text{Zn}(\text{OH})_2$



$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

$$S = K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_2[\text{OH}^-]^2$$

$$S = K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_2K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

V.4.5. Stabilité relative d'un précipité

Exercice :

1. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $pK_{s(\text{AgCl})} = 9,75$ et celle d'iodure d'argent
 $pK_{s(\text{AgCl})} = 16,20$ dans l'eau pur, puis en déduire le composé le plus soluble.
2. Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures I^- à une solution contenant un précipité AgCl . Conclure.
3. Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent
 $pK_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = 12$, La comparer à celle de AgCl . Que peut-on conclure ?
4. Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de Ag_2CrO_4 .

Réponse :

1. La solubilité:



$$K_{S1} = S_1^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{S1}} \Rightarrow \text{A.N: } S_1 = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_{S2} = S_2^2 \Rightarrow S_2 = \sqrt{K_{S2}} \Rightarrow \text{A.N: } S_2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc: puisque $S_1 > S_2$ alors AgCl est plus soluble que AgI.

Remarque : La comparaison des pK_s pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est-à-dire même nombre de cations et d'anions.



$$\text{Avec } K_I = \frac{K_{S1}}{K_{S2}} = 10^{pK_{S2} - pK_{S1}} \Rightarrow \text{A.N: } K_I = 10^{6,45} = 2,82 \cdot 10^6$$

Conclusion: AgI moins soluble mais plus stable que AgCl.

3. La solubilité du chromate d'argent :



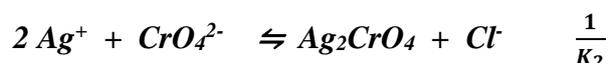
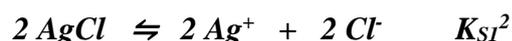
$$\text{On a: } K_{S3} = (2S_3)^2 \cdot S_3 \Rightarrow K_{S3} = 4S_3^3 \text{ donc } S_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{S3}}{4}}$$

$$\text{A.N: } S_3 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Comparaison: On a : $\frac{S_3}{S_1} = 4,77$ donc le chlorure d'argent Ag_2CrO_4 est

4,66 fois plus soluble que le chlorure d'argent AgCl.

4. Détermination de la constante de réaction :



$$\text{On tire } K_2 = \frac{K_{S3}}{K_{S1}^2} \Rightarrow K_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est-à-dire le sens de formation du chlorure d'argent AgCl, donc AgCl est plus stable que le bichromate d'argent.