

## Unité d'enseignement : UEF6

### Matière : UEF-6 Equilibre en solution

#### Chapitre I : Solubilité — Produit De Solubilité

##### 1. Aspect qualitatif de la solubilité

###### 1.1 Notion de solubilité-saturation:

Pour tout soluté mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée une limite de concentration, au-delà de laquelle le corps ne peut plus être dissous, c'est la solubilité maximale.

\*Une solution est dite saturée lorsque la concentration molaire en soluté atteint la valeur de la solubilité molaire. Si on continue à ajouter du soluté, celui-ci ne se dissout plus. Si le soluté est solide, il forme un dépôt. On parle alors de précipité.

*Solution Non saturée*

*Homogène*

*solution saturée*

*solide (Précipité)*

##### 2. Aspect quantitatif de la solubilité:

###### 2.1- Définition de la solubilité:

**La solubilité molaire** « s » : est le nombre maximum de moles de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée.

$s = n/V$  où « s » est la solubilité molaire (mol/l), n est le nombre de mole de soluté (mol), V est le volume de solution (l).

**La solubilité massique** : La solubilité massique « t » est le nombre maximum de grammes de soluté dissous dans un litre de solution à une température donnée.

Symbole : "t" ; unité (g/l)

$t = m/V$  où « t » est la solubilité massique (g/l), m est la masse de soluté (g) et V est le volume de solution (l).

###### 2.2- produit de solubilité $K_s$

On appelle **produit de solubilité, noté  $K_s$** , la constante d'équilibre associée à l'équilibre entre le solide, le précipité et ses ions en solution aqueuse

Certains composés ioniques, mis en solution aqueuse, ne s'y dissolvent pas complètement, on obtient une solution saturée en présence du solide.

La dissolution partielle du composé solide  $C_m A_n$  dans l'eau fournit une solution saturée, siège de l'équilibre hétérogène



La loi d'action de masse s'écrit:

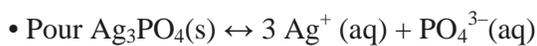
$$K_s = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y \dots \dots \dots \text{concentrations en molL}^{-1}.$$

$K_s$  est une constante sans unité, qui ne dépend que de la température

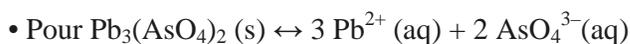
**Remarque 1** : Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme  $10^{-x}$ , ce qui justifie l'emploi fréquent du  $pK_s$ .

$$pK_s = -\log k_s \text{ donc } K_s = 10^{-pK_s}$$

Exemples à 25 °C :



$$K_s = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \quad pK_s = 19,9$$



$$K_s = [Pb^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2 = 4,1 \cdot 10^{-36} \quad pK_s = 35,4$$

**Remarque 2** : Pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées ! Dans le cas contraire, il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions.

▼ Quelques ordres de grandeur :

A 25°C, on a : Solubilité croissante ----->

Solides	AgI	AgCl	CaCO <sub>3</sub>
pK <sub>s</sub>	16,1	9,8	8,3
K <sub>s</sub>	≈ 7,94 10 <sup>-17</sup>	≈ 1,58 10 <sup>-10</sup>	≈ 5,10 10 <sup>-9</sup>

### 3. Réactions de précipitation :

Lorsqu'on mélange deux solutions d'électrolytes, il peut se former un précipité selon la nature des électrolytes et selon leurs concentrations.

A une température donnée, une solution saturée contient des concentrations bien précises en ions. Ces concentrations peuvent être calculées d'après le  $K_s$  du sel dissous, comme nous l'avons vu précédemment.

La formation d'un précipité au cours d'une réaction indique que la solution résultant du mélange de deux électrolytes est saturée en certains ions et que l'excès précipite sous forme solide.

### 3.1. Mélange de deux sels en solution concentrée

On mélange des volumes égaux de solutions de  $\text{MgCl}_2$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il se formera  $\text{MgCO}_3$  peu soluble et  $\text{KCl}$  très soluble.



Les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  restent en solutions : on les appelle souvent des ions spectateurs. Ils n'apparaissent d'ailleurs pas dans l'équation chimique car elle peut être simplifiée :



Comme on a mélangé deux volumes égaux, les concentrations des deux sels sont divisées par deux :

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule une valeur appelée  $Q_s$  (monôme des activités) qui est la même expression mathématique que le  $K_s$ , mais calculé avec les concentrations initiales du système :

$$Q_s = C_{\text{initiale de } A^{y+}}^x \cdot C_{\text{initiale de } B^{x-}}^y$$

$$\text{Dans l'exemple, } Q_s = 0,25 \cdot 0,25 = 0,0625 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

On compare  $Q_s$  et  $K_s$  :

$$Q_s = 0,0625 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Le monôme des activités  $Q_s$  est beaucoup plus grand que le produit de solubilité  $K_s$ , ce qui n'est pas possible !

Cela signifie qu'il y a trop de ions en solutions : ils vont précipiter pour diminuer la concentration de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  jusqu'à ce que  $Q_s = K_s$ .

### 3.2. Mélange de deux sels en solution très diluée

On réalise le mélange des mêmes sels que précédemment, mais avec des concentrations beaucoup plus faibles :  $\text{MgCl}_2$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Comme on a mélangé deux volumes égaux, les concentrations des deux sels sont comme avant divisées par deux :

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule le  $Q_s$  (monôme des activités) :

$$Q_s = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-6}$$

On compare  $Q_s$  et  $K_s$  :

$$Q_s = 6,25 \cdot 10^{-6}$$

$K_s = 2,6 \cdot 10^{-5}$  Le monôme des activités  $Q_s$  est cette fois-ci plus petit que le produit de solubilité  $K_s$ , ce qui est parfaitement possible.

Cela signifie simplement que la solution n'est pas saturée en  $Mg^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  et qu'on pourrait donc augmenter la concentration des ions en ajoutant du carbonate de magnésium jusqu'à ce que  $Q_s$  soit égal à  $K_s$ .

### 3.3. Règles de Précipitation

Soit l'équilibre :



Soit  $Q_a$  ( $Q_a = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$ ) le quotient de réaction calculé à partir des *concentrations apportées* des espèces ioniques.

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<sup>er</sup> cas:**  $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y < K_s$  ; le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée) ; pas de précipitation.

**Remarque :** Si la solution n'est pas saturée en sel solide, l'équilibre n'est pas atteint, on ne peut pas écrire la loi d'action de masse.

**2<sup>eme</sup> cas:**  $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$ ; l'équilibre (solution saturée) .

À quelle condition une solution est-elle saturée ?

**3<sup>eme</sup> cas :** Si  $Q_a$  est supérieur à  $K_s$ , ( $Q_a > K_s$ ), il y a précipitation ( solution sursaturée) et évolution du système jusqu'à l'équilibre avec, alors,  $Q_{\text{éq}} = K_s$ .

Il est donc possible, à partir de la valeur de  $Q_a$  , de déterminer si un précipité existe, ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives

## 4. Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité :

### a)- Cas d'un électrolyte simple :

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

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

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

### b)- Cas générale :



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

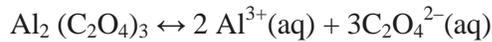
$$K_s = (x S)^x (y S)^y = x^x y^y S^{x+y}$$

$$S = \sqrt[x+y]{K_s / x^x y^y}$$

Cette relation est à retrouver dans toute étude

Solubilité de l'oxalate d'aluminium  $Al_2(C_2O_4)_3 (s)$  :

Pour l'oxalate d'aluminium :



**solide en excès**      2s                      3s

$$\begin{aligned} K_s' &= [Al^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]^3 = 10^{-29} \\ &= (2s)^2 \cdot (3s)^3 \\ &= 108 \cdot s^5 \end{aligned}$$

$$S = (K_s/108)^{1/5}$$

$$\text{soit : } s = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$$

#### 4.1. Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité

La solubilité  $s$  d'un composé ionique est liée au produit de solubilité  $K_s$ .

##### a) Exemples

Étudions les solubilités du chlorure d'argent  $AgCl$  ( $K_s = 2 \cdot 10^{-10}$ ) et du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  ( $K's = 10^{-12}$ ).

Soit la dissolution du chlorure d'argent  $AgCl$  dans l'eau pure selon la réaction d'équation:



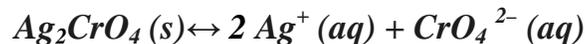
Lorsque la solution est saturée :

$$[Ag^+] = s \text{ et } [Cl^-] = s$$

$$\text{d'où : } K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s^2 = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{soit : } s = K_s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

• Pour la dissolution du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  dans l'eau pure selon la réaction d'équation :



À saturation:

$$[Ag^+] = 2 s' \text{ et } [CrO_4^{2-}] = s'$$

$$\text{d'où : } K_s' = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 4s'^3 = 10^{-12}$$

$$\text{soit : } s' = \sqrt[3]{K_s' / 4} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

Nous constatons que  $s (AgCl) < s (Ag_2CrO_4)$  alors que  $K_s (AgCl) > K_s (Ag_2CrO_4)$ .

De deux composés, le plus soluble est celui qui a la plus forte solubilité ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend de l'atomicité des éléments présents dans les deux composés.

## 5. facteurs influençant la solubilité :

Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

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

### 5.1 Influence de la Température

Ks dépend de la température :  $\log K_s = -\Delta H^\circ_{\text{dissolution}}/RT^2$

$\Delta H^\circ$  : variation d'enthalpie standard de dissolution du composé ionique

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

Ø Ks augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique:

Ø Ks 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<sub>3</sub> 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.

### 5.2. 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 mol.L<sup>-1</sup> de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>. L'équilibre :



Est alors déplacé dans le sens inverse.

La solubilité du chlorure d'argent dans la solution, qui vérifie la relation  $S = [Cl^-]$  régresse donc. La quantité de précipité augmente. En conclusion, par effet d'ion commun, la solubilité diminue.

Equations:  $[NO_3^-] = C$  et  $[Cl^-] = S$

Equation de neutralité:  $[Ag^+] = [NO_3^-] + [Cl^-]$   $K_s = [Ag^+][Cl^-]$

D'où:  $[Ag^+] = C+S$ .  $K_s = (C+S)S = CS+S^2$

Solution de l'équation du second ordre:

$$S = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_s}}{2}$$

### 5.3. 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  $K_{s_{AgCl}} = 2 \cdot 10^{-10} = K_1$  et  $K_{s_{AgBr}} = 4 \cdot 10^{-13} = K_2$

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

- $[Cl^-] = 500[Br^-]$  ;  $Cl^-$  et  $Br^-$  précipitent simultanément dès l'ajout de la 1<sup>ère</sup> goutte de  $AgNO_3$
- $[Cl^-] < 500[Br^-]$ ; AgBr précipite seul, jusqu'à ce que  $[Br^-]$  ait diminuée pour vérifier  $[Cl^-] = 500[Br^-]$
- $[Cl^-] > 500[Br^-]$ ; AgCl précipite le premier, jusqu'à vérification de l'égalité  $[Cl^-] = 500[Br^-]$

### 5.4. Influence du pH :

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.

- 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  $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-]$
- En milieu acide :  $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$   
 et  $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]/K_a$

$[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_2^-](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$  en multipliant les 2 termes par  $[\text{Ag}^+]$

$$[\text{Ag}^+]^2 = [\text{NO}_2^-][\text{Ag}^+](1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)$$

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

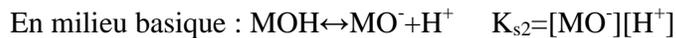
$$S = \sqrt{K_s(1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a)}$$

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

$S$  est grand  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est grand (pH est petit)  $\Rightarrow$  au fur et à mesure que l'on ajoute des ions  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , le  $\text{AgNO}_2$  se dissout,

### b) cas de dissolution d'un hydroxyde amphotère

Soit MOH: hydroxyde insoluble amphotère;



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

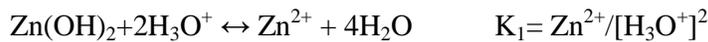
$$S = K_{s1}/[\text{OH}^-] + K_{s2}/[\text{H}^+]$$

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

En milieu acide; la solubilité augmente avec formation de  $\text{M}^+$

En milieu basique ; la solubilité augmente avec formation de  $\text{MO}^-$

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



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

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

$$S = K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_2K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]^2$$