

Chapitre II: La 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.



2. Aspect quantitatif de la solubilité:

2.2 Définition de la solubilité:

La solubilité S d'un cristal ionique (un sel peu soluble) dans l'eau est le nombre de moles du composé ionique capable de se dissoudre dans un litre de solution exprimé en mol L^{-1} .

3.2 produit de solubilité K_s

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:

$$K_s = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n \dots\dots\dots \text{concentrations en molL}^{-1}.$$

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

Remarque 1 : 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.

Le produit des concentrations $[C^{n+}]^m [A^{m-}]^n$ est inférieur à K_s .

Exemple:

La solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 , dans l'eau à 25 ° est 0,0027 g par 100 mL. Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent. $Ag=108$; $Cr=52$; $O=16$ $gmol^{-1}$.

Ag_2CrO_4 solide en équilibre avec $2Ag^+ + CrO_4^{2-}$.

masse molaire Ag_2CrO_4 : $332 gmol^{-1}$. $\dots\dots\dots 0,0027/0,1 = 0,027 gL^{-1}$

$$s = [CrO_4^{2-}] = \frac{1}{2} [Ag^+]$$

$$s = [CrO_4^{2-}] = 0,027/332 = 8,13 \cdot 10^{-5} mol L^{-1}; [Ag^+] = 2s ;$$

$$K_s = [CrO_4^{2-}] [Ag^+]^2 = 4s^3 = \underline{2,15 \cdot 10^{-12}}.$$

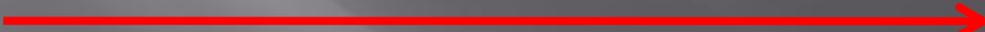
Remarque 2 : Le produit de solubilité est sans dimension.

Remarque 3 : Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x} , ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s .

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

Remarque 4 : 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..

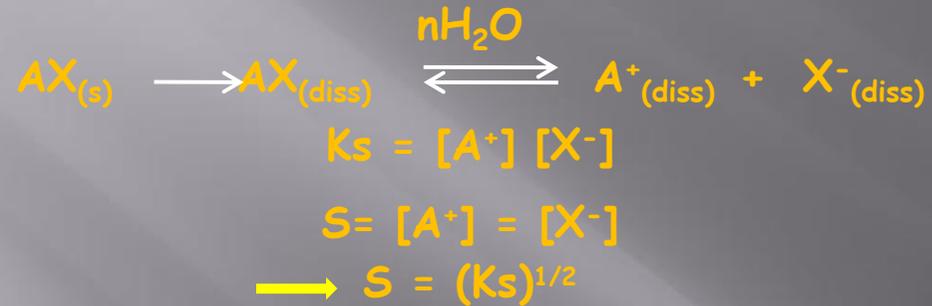
❖ Quelques ordres de grandeur :
A 25°C , on a :

Solubilité croissante 

Solides	AgI	AgCl	CaCO ₃
pKs	16,1	9,8	8,3
Ks	$\cong 7,94 \cdot 10^{-17}$	$\cong 1,58 \cdot 10^{-10}$	$\cong 5,10 \cdot 10^{-9}$

3. Relation entre solubilité et produit de solubilité :

a)- Cas d'un électrolyte simple :



b)- Cas générale :



$$K_s = [\text{A}^{+x}]^a [\text{X}^{-a}]^x$$

$$S = 1/a [\text{A}^{+x}] = 1/x [\text{X}^{-a}]$$

$$\text{Soit } [\text{A}^{+x}] = as \quad \text{et } [\text{X}^{-a}] = xs$$

$$\longrightarrow K_s = (as)^a (xs)^x = a^a x^x s^{a+x}$$

$$S = (K_s / a^a x^x)^{1/a+x}$$

exercice :

La solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 , dans l'eau à 25° est $0,0027 \text{ g}$ par 100 mL .

Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent. $\text{Ag}=108$; $\text{Cr}=52$; $\text{O}=16 \text{ g mol}^{-1}$.

Ag_2CrO_4 solide en équilibre avec $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$.

masse molaire Ag_2CrO_4 : 332 g mol^{-1} $0,0027/0,1 = 0,027 \text{ g L}^{-1}$

$s = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,027/332 = 8,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ag}^+] = 2s$;

$K_s = [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{Ag}^+]^2 = 4s^3 = \underline{2,15 \cdot 10^{-12}}$.

4. facteurs influençant la solubilité :

en général la solubilité croît avec la température, la réaction de dissolution étant souvent endothermique. Van T'hoff

ΔH^0 : variation d'enthalpie standard de dissolution du composé ionique

$\Delta H^0 = -$ énergie réticulaire du solide + Σ enthalpies standard hydratation ions gazeux

effet d'ion commun : la solubilité d'un sel peu soluble diminue en présence d'une substance lorsque ces 2 corps ont un ion commun. voir exo 1

influence du pH : le pH intervient si les ions C^{n+} ou A^{m-} sont des acides ou des bases. Il faut ajouter l'(les) équilibre(s) acido basique(s) de constante K_a
exemple des carbonates des ions des alcalino terreux. La solubilité augmente si le pH diminue dans ce cas. voir exo 2

influence de la complexation : La formation de complexes successifs avec des ions entrant dans divers précipités, augmente la solubilité de ces ions. voir exo 3

- ▣ exercice 1 (effet d'ion commun)
- ▣ Soit une solution de sulfate de sodium $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à laquelle on ajoute du sulfate de strontium solide.
- ▣ Déterminer la solubilité de SrSO_4 dans cette solution. $\text{pKs}(\text{SrSO}_4)=6,55$
- ▣ La comparer à la solubilité dans l'eau pure.

▣ corrigé

▣ réactions chimiques:



▣ $s = [\text{Sr}^{2+}] \dots \dots \text{Ks} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s (s + 0,1) = 2,818 \cdot 10^{-7}$

▣ La résolution de l'équation du second degré donne

▣ $s = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

▣ Dans l'eau pur la solubilité serait : $s^2 = 2,818 \cdot 10^{-7}$

▣ $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

exercice 2

influence du pH, cas des carbonates

Dans 100 mL d'eau pure, on met 0,1 mol de carbonate de strontium solide. $pK_s(\text{SrCO}_3)=10$

$pK_{a_1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-)=6,4$; $pK_{a_2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})=10,3$

Quelle qté de matière(mol) minimale de chlorure d'hydrogène doit on ajouter pour dissoudre exactement le précipité ?

Quelle est la solubilité du carbonate de strontium dans une solution tamponée à pH=8 ?

corrigé

$$s=[\text{Sr}^{2+}]=[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

à la dissolution exacte $s=0,01/0,1 = \underline{0,1 \text{ mol L}^{-1}}$.

$$0,01 = 10^{-10} (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/10^{-10,3} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/10^{-16,7})$$

$$10^{-2} = 10^{-10} + 1,995 [\text{H}_3\text{O}^+] + 10^{6,7} [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

d'où la concentration finale des ions hydronium $\underline{4,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$. pH=4,4

La solution demeure électriquement neutre:

$$2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

à pH 4,4, inférieur à pK_{a_1} les ions OH^- et CO_3^{2-} et HCO_3^- sont minoritaires.

$$2[\text{Sr}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ d'où } [\text{Cl}^-] = \underline{0,2 \text{ mol L}^{-1}}$$

il faut ajouter 0,02 mol de chlorure d'hydrogène dans 0,1 l de solution pour dissoudre exactement le précipité.

$$\text{à pH}=8, s = \text{rac. carrée}(10^{-10}(1 + 10^{-8}/10^{-10,3} + 10^{-16}/10^{-16,7})) = \underline{1,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}$$

▣ **exercice 3**

▣ **influence des complexes, Zn^{2+} en milieu basique .**

▣ **Dans 1 L de solution de sulfate de zinc à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, initialement à $\text{pH}=7$, on ajoute lentement une solution concentrée de soude. Il apparaît un précipité qui se redissout ensuite. $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 4,5 \cdot 10^{-17}$. constante de dissociation de complexe :**

▣ **$K_2([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 4,5 \cdot 10^{-16}$. $K_3([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 1 \cdot 10^{-9}$.**

▣ **Quels sont les pH d'apparition et de disparition du précipité.**

▣ **Quelle qté de base a t'il fallu ajouter pour juste redissoudre le précipité ?**

▣ **A la place de la soude on ajoute de l'ammoniaque concentrée. Quelle est la qté minimale d'ammoniaque nécessaire pour que la solution redevienne limpide après la précipitation? Quel serait alors le pH de la solution ? Zn^{2+} est entièrement complexé par l'ammoniaque.**

▣ **corrigé**

▣

▣ **Le précipité d'hydroxyde de zinc apparaît dès que $[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$. A ce moment $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{OH}^-] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-17} / 10^{-3}} = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.**

▣ **$\text{pH} = 14 + \log(2,12 \cdot 10^{-7}) = \underline{7,32}$.**

▣ **Le précipité d'hydroxyde de zinc disparaît dès que tous les ions Zn^{2+} sont engagés dans le complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ c'est à dire $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.**

▣ **d'où $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{pH} = \underline{13}$.**

▣ **A la dissolution exacte $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Zn}^{2+}] = K_s / [\text{OH}^-]^2$; $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$**

- ▣ La solution est électriquement neutre:
- ▣ $2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$
- ▣ milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ et $[\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- ▣ $[\text{Na}^+] = 2[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$; $[\text{OH}^-]$ ajouté = $[\text{Na}^+] = \underline{0,104 \text{ mol L}^{-1}}$.
- ▣ $[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- ▣ A la dissolution exacte $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \underline{10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}$;
- ▣ La solution est électriquement neutre:
- ▣ $2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$
- ▣ milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ et $[\text{Zn}^{2+}] \ll [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- ▣ $[\text{NH}_4^+] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$ d'où $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$
- ▣ constante d'acidité du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
- ▣ $K_a = 10^{-9,26} = \frac{[\text{NH}_3]10^{-14}}{([\text{NH}_4^+][\text{OH}^-])}$ d'où $[\text{NH}_3]/[\text{OH}^-]^2 = 10^{4,74}$.
- ▣ constante de dissociation du complexe :
- ▣ d'où $[\text{OH}^-] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 14 + \log 3,7 \cdot 10^{-3} = 11,6$) et $[\text{NH}_3] = 0,74 \text{ mol L}^{-1}$
- ▣ $\text{NH}_3_{\text{total}} = 0,747 \text{ mol}$

5. Application à la séparation par précipitation :

Dans le mélange équimoléculaire d'ions Be^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+} ($[\text{M}^{2+}]_{\text{initial}} = 1$), quels ions peut-on séparer en les précipitant sous forme d'hydroxyde ?

	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
pKs	21	11,15	16	15

➤ Début de précipitation à $[\text{M}^{2+}] / [\text{M}(\text{OH})_2] > 10^3$ ou $[\text{M}^{2+}] = 0.999 \sim 1$ donc $\text{pM}^{2+} = 0$

➤ Fin de précipitation à $[\text{M}^{2+}] / [\text{M}(\text{OH})_2] > 10^{-3}$ ou $[\text{M}^{2+}] \sim 0.001$ donc $\text{pM}^{2+} = 3$



$$K_s = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \text{ et } K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{M}^{2+}] = K_s \cdot [\text{H}^+]^2 / K_e^2 \quad \text{on en tire}$$

$$\text{pM}^{2+} = 2 \text{ pH} + \text{pKs} - 28$$

Appliqué aux différents ions :

$$\text{pBe}^{2+} = 2 \text{ pH} - 7$$

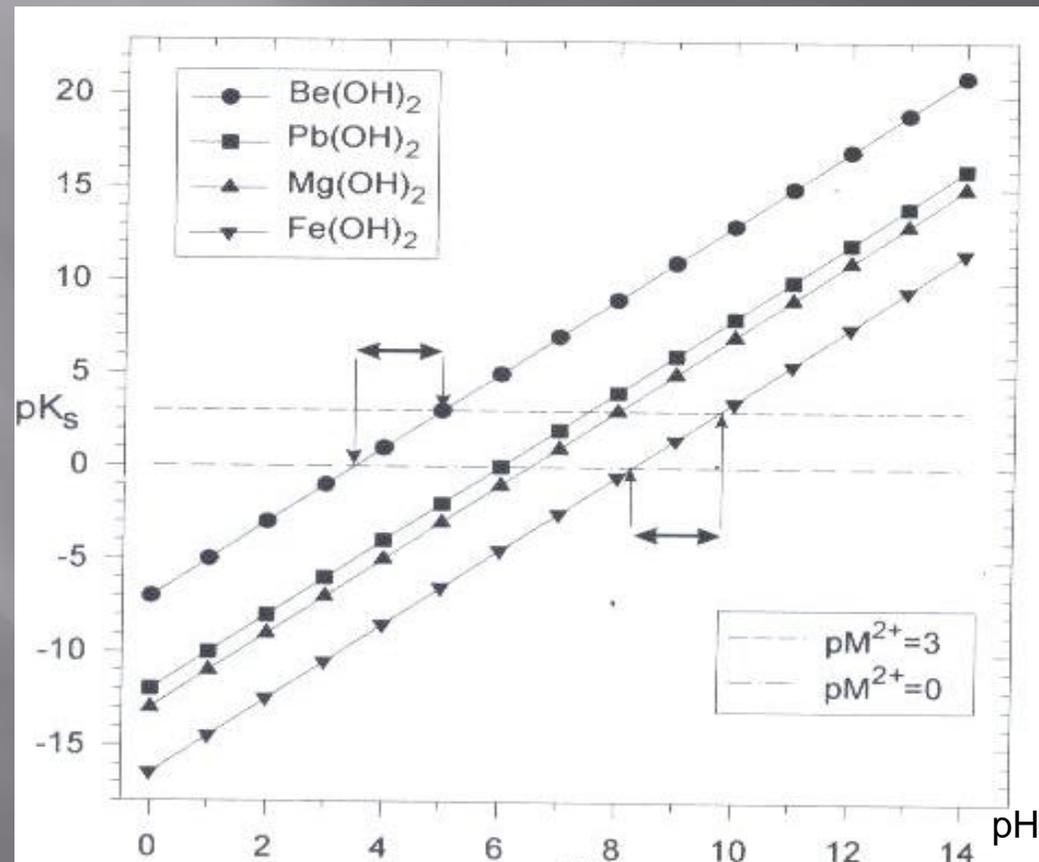
$$\text{pMg}^{2+} = 2 \text{ pH} - 16.85$$

$$\text{pPb}^{2+} = 2 \text{ pH} - 12$$

$$\text{pFe}^{2+} = 2 \text{ pH} - 13$$

On trace le graphe $pM^{2+} \setminus f(pH)$.

On peut séparer Be^{2+} (fin de précipitation avant celle de Pb^{2+}), et Mg^{2+} (début de précipitation après la fin de précipitation de Fe^{2+}).



6. Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble :

Si les espèces résultant de la dissolution du sel peu soluble ont des propriétés acido-basiques, la solubilité dépendra du pH. Dans le cas d'un sel $M_m A_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$, si A^{m-} est la base conjuguée d'un acide faible, les équilibres acido basiques vont participer :



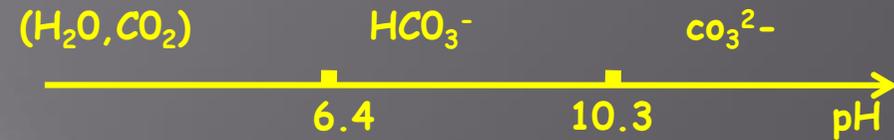
La solubilité du sel peut alors s'écrire :

$$S = [M^{n+}] / m = \sum_{i=0}^{i=m} [H_i A^{(m-i)-}] / n$$

avec $K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$ tant que la solution est saturée.

1. Exemple des carbonates alcalino-terreux :

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
pKs	5.0	8.32	10.0	8.30



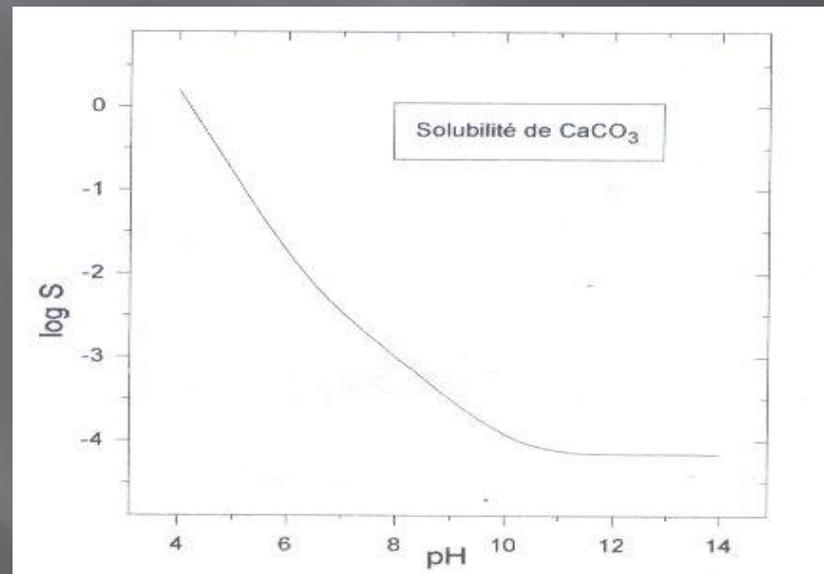
Eau pure : on obtient l'expression de la solubilité en négligeant la formation du complexe $\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)_2$:



$$S = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{Log } S = \frac{1}{2} \left(\log \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} - \text{pK}_s^\circ \right) \right)$$

On trace $\log S = f(\text{pH})$ pour Ca^{2+}



Valeurs de s aux pK_a et au pH d'une eau carbonatée normale (non saturée en CO_2).

pH	5.5	6.4	10.3
S (mole/l)	0.05	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$
$S(CaCO_3)_{(g/l)}$	5.2	0.87	$9.8 \cdot 10^{-3}$

Eau saturée en CO_2 : la concentration est imposée :
 $c_0 \sim [CO_2, H_2O] = 3.0$ mole /l, pH= 2.72.



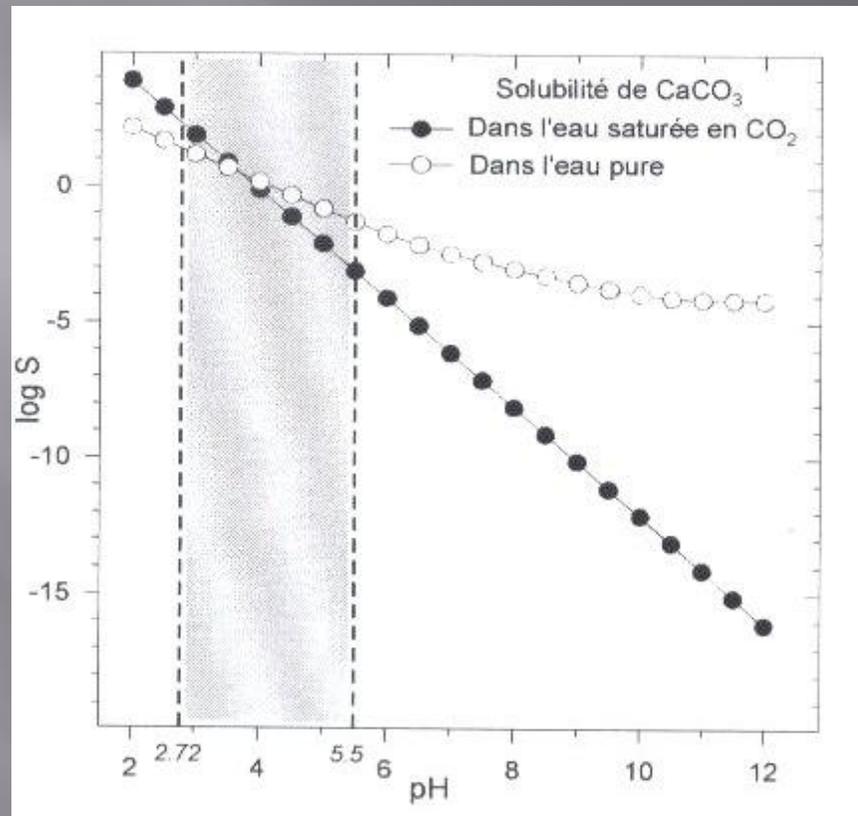
la solubilité s s'écrit : $S = [Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3^-)]^+$; si on néglige le complexe $Ca(HCO_3^-)^+$ alors :

$$s = [Ca^{2+}] = [H_3O^+]^2 \cdot K_S / K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C_0$$

$$\log S = -2 \text{ pH} - pK_S + pK_{a1} + pK_{a2} - \log C_0$$

$$\text{Log } S = -2 \text{ pH} + 7.90$$

on trace $\log S = f(\text{pH})$



La courbe de solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure a été reportée avec celle obtenue en solution saturée en CO_2 .

L'eau pure carbonatée naturellement par le gaz carbonique de l'air a un $\text{pH} \sim 5.5$, la zone grisée représente le domaine de pH des eaux qui ont dissous du CO_2 (par barbotage de gaz) ou des ions HCO_3^- ou/et CO_3^{2-} en traversant des sols riches en carbonates minéraux. On peut faire les remarques suivantes :

- la dissolution de CO_2 dans l'eau provoque la diminution de la solubilité du calcaire (si on fait barboter du CO_2 dans une solution contenant des ions Ca^{2+} , on précipite CaCO_3).
- les eaux pétifiantes correspondent à l'intersection à $\text{pH}=2.72$ avec la courbe noire ; du CO_2 se dégageant (pour des raisons d'équilibre avec l'atmosphère, ou par choc) la concentration en CO_2 diminue, le pH augmente, la solubilité de CaCO_3 diminue : le calcaire se dépose.
- Pour dissoudre du calcaire, il faut diminuer le pH (attaque acide).

7. La solubilité des sels :

	Solubilité	Exceptions
NO_3^-	Tous solubles, très hydratés	
Cl^-	solubles	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2
SO_4^{2-}	souvent solubles	sulfates alcalino-terreux et de plomb
CO_3^{2-}	insolubles	carbonates alcalins et d'ammonium
OH^-	insolubles	hydroxydes alcalins, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est peu soluble,
S^{2-}	insolubles	sulfures alcalins , alcalino-terreux et d'ammonium

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un $\text{p}K_s$ très grand.