

Chapitre 6 : Equilibres de solubilité

6.1. Définitions

Solution : phase homogène contenant au moins deux constituants.

Solvant : Dans une solution un des constituants est en grande quantité, il est appelé solvant

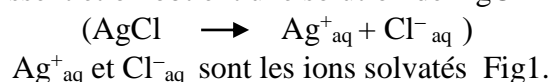
Soluté : constituant en plus petite quantité auquel on s'intéresse dont la teneur dans la solution caractérise la solution (solution de NaCl signifie que le soluté est NaCl).

Solubilité : C'est la quantité maximum de soluté exprimée en moles ou en grammes que l'on peut dissoudre par litre de solution. Elle est notée s et s'exprime en mol/l ou en g/l.

Solution saturée : Une solution dans laquelle la quantité de matière par litre de solution est supérieure à la solubilité (une partie du soluté est sous forme solide).

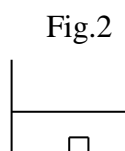
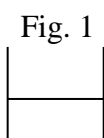
6.2. Equilibres de solubilité

Dans un bécher contenant de l'eau on introduit quelques cristaux de AgCl. On note que ces cristaux disparaissent et on obtient une solution de AgCl

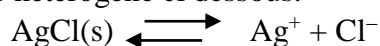


En poursuivant l'addition des cristaux de AgCl, il arrive un moment où les cristaux ajoutés ne se dissolvent plus. La solution est dite saturée et tout cristal ajouté se dépose au fond du bécher Fig.2.

On aura ainsi la coexistence de la solution saturée de AgCl et de AgCl solide.



Ce qui correspond à l'équilibre hétérogène ci dessous:



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre

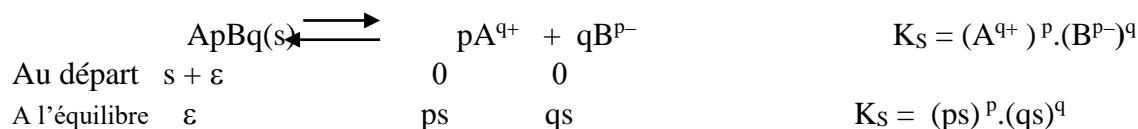
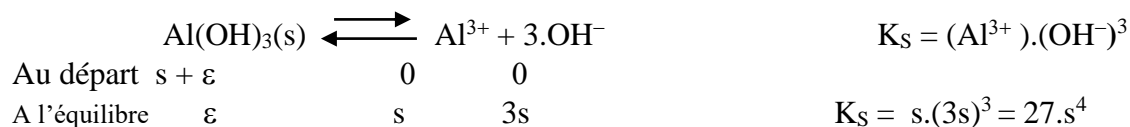
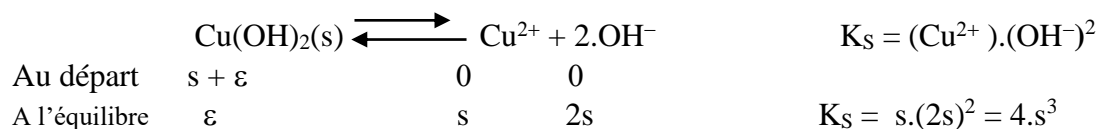
$$K = \frac{(\text{Ag}^+).(\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl}_{(s)})} \text{ avec } (\text{AgCl}_{(s)}) = c^{\text{te}} = 1$$

Soit

$$K. (\text{AgCl}_{(s)}) = K_s = (\text{Ag}^+).(\text{Cl}^-)$$

K_s est appelé le produit de solubilité du chlorure d'argent AgCl.

D'une façon générale chaque fois, qu'on est en présence d'un équilibre entre un sel en solution saturée et le sel solide, l'équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre appelée produit de solubilité.



$$(\text{A}^{q+}) = ps \Rightarrow s = \frac{(\text{A}^{q+})}{p} \quad \text{et} \quad (\text{B}^{p-}) = qs \Rightarrow s = \frac{(\text{B}^{p-})}{q}$$

$$s = \frac{(\text{A}^{q+})}{p} = \frac{(\text{B}^{p-})}{q} \Rightarrow (\text{A}^{q+}) = \frac{p}{q} (\text{B}^{p-}) \quad \text{ou} \quad (\text{B}^{p-}) = \frac{q}{p} (\text{A}^{q+})$$

$$K_S = (\text{A}^{q+})^p . (\text{B}^{p-})^q$$

et

$$K_S = (\text{A}^{q+})^p . \left[\frac{q}{p} (\text{A}^{q+}) \right]^q \quad \text{ou} \quad K_S = \left[\frac{p}{q} (\text{B}^{p-}) \right]^p . (\text{B}^{p-})^q$$

$$K_S = \left(\frac{q}{p} \right)^{p+q} (\text{A}^{q+})^{p+q} \quad \text{ou} \quad K_S = \left(\frac{p}{q} \right)^{p+q} . (\text{B}^{p-})^{p+q}$$

$$K_S = \left(\frac{q}{p} \right)^{p+q} (ps)^{p+q} \quad \text{ou} \quad K_S = \left(\frac{p}{q} \right)^{p+q} . (qs)^{p+q}$$

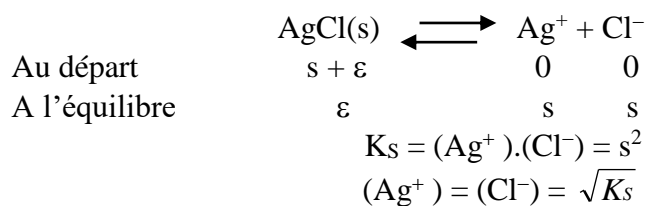
$$K_S = q^{p+q} s^{p+q} \quad \text{ou} \quad K_S = p^{p+q} s^{p+q}$$

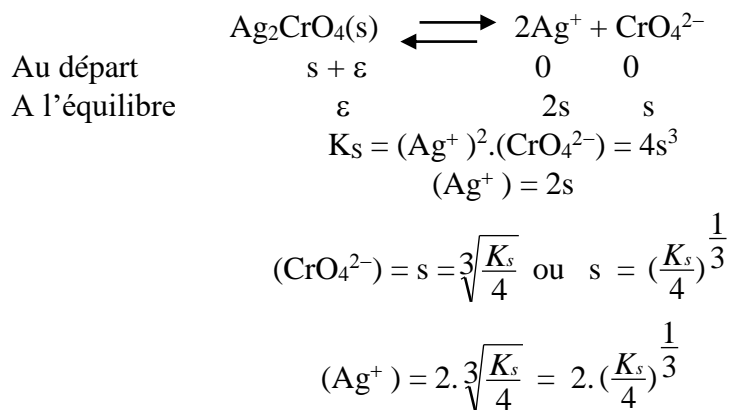
$$\text{Soit } s = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{q^{p+q}}} \quad \text{ou} \quad s = \sqrt[p+q]{\frac{K_S}{p^{p+q}}}$$

6.3. Calcul des concentrations des ions en solution

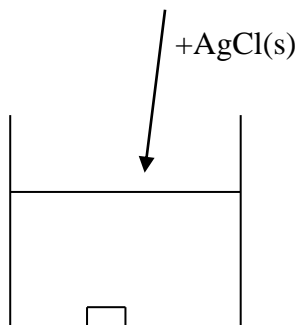
Examinons les deux cas possibles.

1^{er} cas : tous les ions présents proviennent de la dissolution du sel

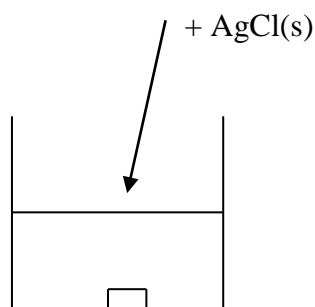
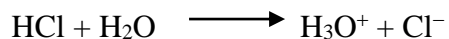




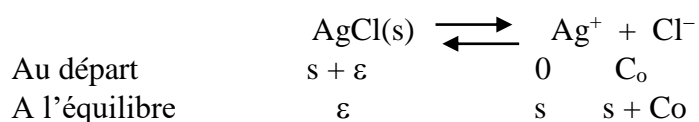
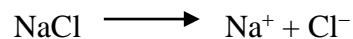
2^{ème} cas : Au moins un des ions provient de deux sources dont la dissolution du sel : *effet d'ion commun*



Solution HCl (Co)



solution NaCl (Co)



$$K_S = (\text{Ag}^+) \cdot (\text{Cl}^-) = s \cdot (s + C_0) \quad s^2 + C_0 s - K_S = 0$$

La résolution de l'équation du second degré donne s la solubilité, puis

$$(\text{Ag}^+) = s \quad \text{et} \quad (\text{Cl}^-) = s + C_0$$

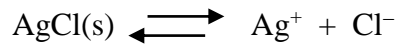
la résolution de l'équation peut être simplifiée si certaines approximations sont vérifiées.

$$C_0 \gg s \quad \text{et} \quad s + C_0 = C_0 \quad \text{donc} \quad K_S = s \cdot (s + C_0) = C_0 \cdot s$$

$$\text{D'où : } s = \frac{K_S}{C_0}$$

$$\text{Sans approximation : } s = \frac{-C_0 + \sqrt{C_0^2 + 4K_S}}{2}$$

Remarque : A l'équilibre



L'ajout d'ions chlorures Cl^- entraîne le déplacement de l'équilibre de $D \rightarrow G$ et donc la quantité de AgCl(s) dissout diminue et devient s' ($s' < s$).

L'effet d'ion commun abaisse la solubilité.

Exercice d'application 6.1.

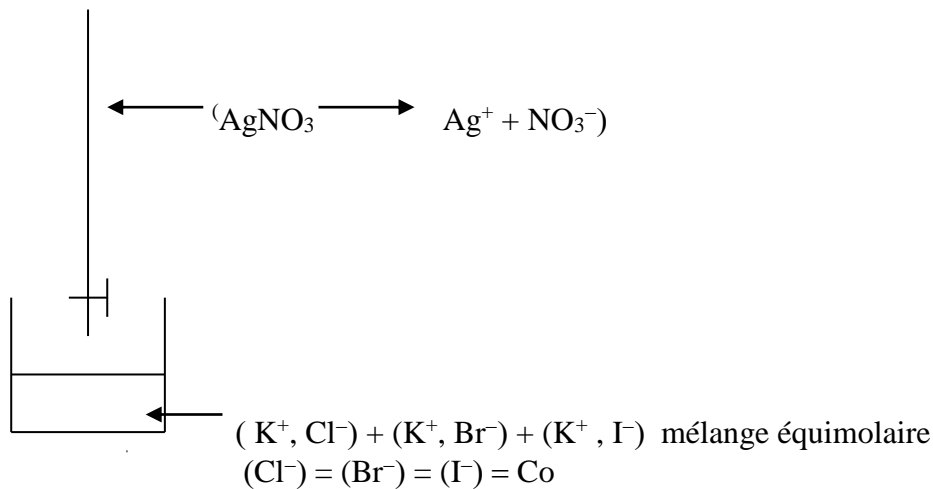
Le produit de solubilité du sulfate de baryum (BaSO_4) vaut $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$. Calculer la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau et dans une solution 10^{-2} M de chlorure de baryum (BaCl_2) sel supposé totalement soluble.

6.4. Applications des équilibres de solubilité

Séparation par précipitation sélective

Dans une même solution plusieurs ions peuvent être présents. Ces ions donnent tous un précipité avec un même ion antagonique. La différence

des produits de solubilité des différents sels peut permettre de les séparer.



Posons :

$$K_{S(1)} = K_{S(\text{AgCl})} = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) ; \quad K_{S(2)} = K_{S(\text{AgBr})} = (\text{Ag}^+)(\text{Br}^-) ; \\ K_{S(3)} = K_{S(\text{AgI})} = (\text{Ag}^+)(\text{I}^-);$$

En ajoutant le nitrate d'argent on observe la formation des précipités de AgCl , AgBr et AgI .

$$K_{S(1)} = K_{S(\text{AgCl})} > K_{S(2)} = K_{S(\text{AgBr})} > K_{S(3)} = K_{S(\text{AgI})}$$

Pour chaque sel précipite, il faut que le produit $C_o \cdot (\text{Ag}^+)$ atteigne le produit de solubilité du sel. Ainsi :

$$\text{AgCl précipite dès que } K_{S(1)} = K_{S(\text{AgCl})} = C_o \cdot (\text{Ag}^+)_1 \\ \therefore (\text{Ag}^+)_1 = \frac{K_{S(1)}}{C_o}$$

$$\text{AgBr précipite dès que } K_{S(2)} = K_{S(\text{AgBr})} = C_o \cdot (\text{Ag}^+)_2$$

$$\cdot (\text{Ag}^+)_2 = \frac{K_{S(2)}}{C_o}$$

$$\text{AgI précipite dès que } K_{S(3)} = K_{S(\text{AgI})} = C_o \cdot (\text{Ag}^+)_3$$

$$\cdot (\text{Ag}^+)_3 = \frac{K_{S(3)}}{C_o}$$

Avec la relation entre les produits de solubilité, on déduit la relation entre les différentes activités correspondant au début de précipitation des halogénures.

$$(\text{Ag}^+)_1 = \frac{K_{S(1)}}{C_o} > (\text{Ag}^+)_2 = \frac{K_{S(2)}}{C_o} > (\text{Ag}^+)_3 = \frac{K_{S(3)}}{C_o}$$

Quel sel précipite en premier ?

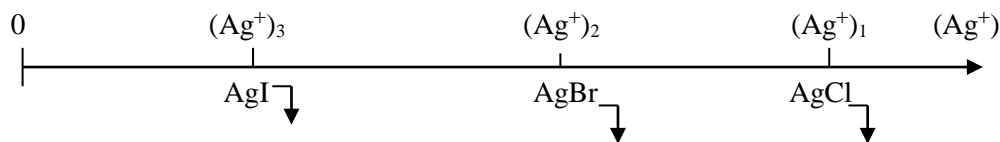
$(\text{Ag}^+)_3 = \frac{K_{S(3)}}{C_o}$ est la valeur la plus rapidement atteinte donc AgI précipite en premier, puis AgBr précipite en 2^{ème} et enfin AgCl précipite en dernier.

Dans quelle limite peut-on précipiter AgI sans précipiter AgBr ?

(Ag^+) doit atteindre au moins la valeur $(\text{Ag}^+)_3$ mais rester inférieure à $(\text{Ag}^+)_2$.

De même on peut précipiter AgBr sans précipiter AgCl, si (Ag^+) atteint $(\text{Ag}^+)_2$ et reste inférieure à $(\text{Ag}^+)_1$.

Nous pouvons représenté sur une échelle donnant (Ag^+) , les différents domaines de Précipitation



Comment pouvons précipiter 99% des ions I^- sans toucher aux ions Br^- et à plus forte raison aux ions Cl^- ?

Dans cette hypothèse, $(\text{I}^-)_{\text{restant}} = C_o - 0,99C_o = 0,01C_o$

$$K_{S(3)} = K_{S(\text{AgI})} = (\text{Ag}^+) \cdot (\text{I}^-)_{\text{restant}}$$

$$\text{Il faut verser le nitrate d'argent jusqu'à : } (\text{Ag}^+) = \frac{K_{S(\text{AgI})}}{(\text{I}^-)_{\text{restant}}} = \frac{K_{S(\text{AgI})}}{0,01C_o}$$