

- Solubilité d'un composé ionique
- Produit de solubilité
- Condition de précipitation
- Facteurs influençant la solubilité

Influence d'un ion commun

Influence du pH

Réactions de précipitation

Solubilité d'un composé ionique :

SOLUBILITÉ :



La solubilité s d'une espèce dans un solvant est la quantité maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre dans 1L de ce solvant. On obtient alors une solution dite **saturée**. Elle s'exprime en mol/L ou g/L.

La solubilité d'une espèce dépend du solvant, de la température, du pH...

Réactions de précipitation

Solubilité d'un composé ionique :

EQUILIBRE DE PRECIPITATION OU DISSOLUTION :

Dans une solution saturée, le composé solide, le **précipité**, est en équilibre avec ses ions.
Le précipité est un composé ionique électriquement neutre.

La **réaction de dissolution** est la réaction de formation des ions, la réaction inverse qui forme le précipité est appelée **réaction de précipitation**.

Réactions de précipitation

Solubilité d'un composé ionique :

On appelle dissolution (totale ou partielle) d'une espèce chimique (gaz, liquide ou solide) sa mise en solution dans un solvant.

On appelle solubilité '**s**' d'un sel, la quantité maximale de sel qui peut être dissoute dans un litre de solution.

la solubilité s'exprime en mol.l⁻¹ ou en g.l⁻¹ de solution.

Exemple : $s_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$ dans l'eau et à température ambiante ($M_{\text{AgCl}} = 143,32 \text{ g.mol}^{-1}$)

Réactions de précipitation

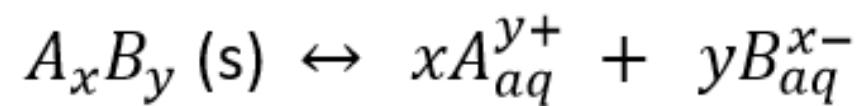
Remarques :

- La notion de solubilité ne s'applique en général qu'aux sels peu solubles.
- Les sels sont dits très solubles lorsque **S** est de l'ordre de $10^{-1} M$.
- Ils sont dits peu solubles lorsque **S** est de l'ordre de $10^{-4} M$.

Réactions de précipitation

Produit de solubilité :

Pour un sel de formule A_xB_y , l'équilibre de solubilité (ou équilibre de dissolution) s'écrit, si le solvant est l'eau :



<u>t=0</u>	excès	0	0
<u>t ≠ 0</u>	excès	<u>xS</u>	<u>yS</u>

$$K = \frac{[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y}{[A_xB_y(s)]} \quad \text{Avec } [A_xB_y(s)] = 1$$

Alors $K_{PS} = K_S = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$

$$K_{PS} = K_S = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = (xS)^x (yS)^y = x^x y^y S^{x+y} ;$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_{PS}}{x^x y^y}}$$



$$K_S = [2Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = 4S^3 ;$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Réactions de précipitation

Condition de précipitation :

Soit l'équilibre $C_xA_y = x C^{q+} + y A^{p-}$.

On suppose qu'on mélange 2 solutions contenant chacune un ion du précipité. Les concentrations dans le mélange sont notées $[C^{q+}]_0$ et $[A^{p-}]_0$.

Il y a précipitation si le système évolue dans le sens indirect soit :
 $Q_{r(t=0)} > K_s$ soit $[C^{q+}]_0^x [A^{p-}]_0^y > K_s$

Si $Q_{r(t=0)} < K_s$, le système ne peut pas évoluer dans le sens direct faute de réactif (il n'y a pas le composé solide). Le système n'évolue pas, il est hors équilibre.

Réactions de précipitation

Condition de précipitation :

Si on introduit une quantité inférieure à la solubilité dans 1L de solvant, le composé solide se dissous totalement : il y a rupture d'équilibre. Le système ne peut pas atteindre l'équilibre : le système est hors équilibre.

On ne peut écrire le K_s que si le précipité est en équilibre avec ses ions.

Lien entre K_s et s

Soit l'équilibre $C_xA_y = x C^{q+} + y A^{p-}$.

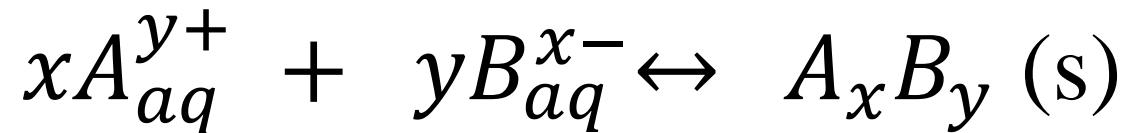
On suppose qu'on introduit une quantité $n > s$ dans 1L de solvant pour obtenir 1L de solution saturée. Il se dissout alors une quantité s .

	C_xA_y	$=$	$x C^{q+}$	$y A^{p-}$
$t=0$	$n > s$		0	0
t_{∞}	$n-s$		xs	ys

Réactions de précipitation

Condition de précipitation :

Supposant qu'une solution aqueuse contient des ions A^{y+} et B^{x-} en concentrations initiales connues :



$$P_i = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$$

Réactions de précipitation

Condition de précipitation :

La connaissance du produit de solubilité K_S permet de prévoir la formation du précipité :

- Si $P_i < K_S$: pas de formation de précipité
- Si $P_i = K_S$: c'est l'équilibre, c'est une solution saturée.
- Si $P_i > K_S$: formation d'un précipité A_xB_y

Réactions de précipitation

Condition de précipitation :

Pour un sel peu soluble : A_xB_y on a 3 cas :

- Cas où la solution n'est pas saturée : $[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y < K_s \Rightarrow$ le sel ne précipite pas .
- Cas où la solution est saturée : $[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y = K_s \Rightarrow$ équilibre entre formation du sel et sa dissolution.
- Cas où le sel précipite : $[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y > K_s \Rightarrow$ solution sursaturée

Diagramme d'existence et de prédominance :

On étudie l'équilibre suivant $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) = 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$

On ajoute des ions argent (I) dans une solution aqueuse contenant 1 mol/L d'ions dichromate.

- Condition de précipitation : $[\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_0 > 4 \cdot 10^{-12}$

Le précipité apparaît en solution si $[\text{Ag}^+]_0 > 2 \cdot 10^{-6}$ mol/L

- Passage en échelle de pAg : on applique « -log »

$\text{pAg} < 5.7$

- On peut tracer le diagramme suivant :



Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

Influence dr la températures :

La température a un effet non négligeable sur la solubilité, comme on le sait dans la vie courante. Certains composés se dissolvent mieux dans de l'eau chaude (donc augmentation de la solubilité), par exemple le sel de table. A l'inverse, pour d'autres (par exemple le carbonate de calcium CaCO₃, "tartre" dans une bouilloire).

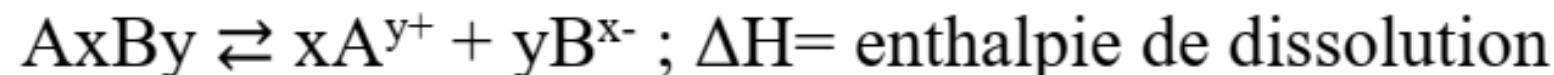
La solubilité étant fonction du produit de solubilité K_s qui lui dépend de la température selon la loi de Van t'Hoff $\log K_s = -\Delta H^\circ \text{dissolution}/RT^2$

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

Influence dr la températures :

K_s est une constante d'équilibre, on peut donc lui appliquer **les lois déplacement d'équilibre**.



Si $\Delta H > 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique sens (1)** : **dissolution ↑ : K_s ↑ (solubilité ↑)**

Si $\Delta H < 0$:

Si la Température augmente : évolution du système dans le sens de la réaction **endothermique sens (2)** : **dissolution↓ K_s ↓ (solubilité ↓)**

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

Influence d'un ion commun :

si l'on dissous un sel A_xB_y dans une solution aqueuse contenant déjà un ion commun B^{x-} provenant d'un autre sel C_xB_z soluble, le produit de solubilité du sel A_xB_y , qui est une constante, s'écrit toujours : $k_S = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

mais dans ce cas, $[B^{x-}] > y \cdot S$, où S est la solubilité de A_xB_y avant l'introduction de l'ion commun. En effet, les ions B^{x-} proviennent d'une part du soluté A_xB_y , d'autre part de l'autre sel, C_xB_z .

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

la solubilité de A_xB_y est alors modifiée. On l'appellera S'. si les ions B^{x-} provenant de C_xB_z sont à la concentration c, on peut écrire :

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

$$[A^{y+}] = [A^{y+}]_{A_x B_y} = x S'$$

$$\text{et } [B^{x-}] = [B^{x-}]_{A_x B_y} + [B^{x-}]_{C_x B_z} = y S' + c$$

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

Où la notation $[A^{y+}]_{A_xB_y}$ signifie : concentration en

A^{y+} provenant de A_xB_y

Le produit de solubilité a donc pour expression :

$$K_s = (xS')^x (yS' + c)^y$$

Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

A_xB_y étant un sel peu soluble, on peut négliger la quantité yS' devant c , puisque C_xB_z est un sel soluble.

$$\text{D'où : } K_s = (xS')^x (c)^y = x^x S'^x c^y \quad \text{et} \quad S' = \sqrt[x]{\frac{K_s}{x^x c^y}}$$

Application : la solubilité du chromate d'argent dans l'eau est $s = 10^{-4}$ M. calculer la nouvelle solubilité en présence de chromate de sodium 10^{-2} M.



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

Lorsqu'on ajoute Na_2CrO_4 , $K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]_T = \text{Cste}$

$$[CrO_4^{2-}]_T = [CrO_4^{2-}]_{Ag_2CrO_4} + [CrO_4^{2-}]_{Na_2CrO_4}$$

$$= 10^{-4} + 10^{-2} \approx 10^{-2} M$$

$$\text{d'où } K_s = 4S'^2 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ soit : } S' = 10^{-5} M.$$

Facteurs influençant la solubilité

Remarque:

Qualitativement, on peut prévoir que la présence d'ions communs a pour conséquence de diminuer la solubilité du sel peu soluble.

En effet, l'introduction d'ions communs provoque un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens qui tend à faire disparaître les ions communs, favorisant ainsi la précipitation (loi de Lechâtelier) : équilibre déplacé dans le sens (2), on dit qu'il y a « **recul de solubilité** » par l'effet d'ions communs.

Réactions de précipitation

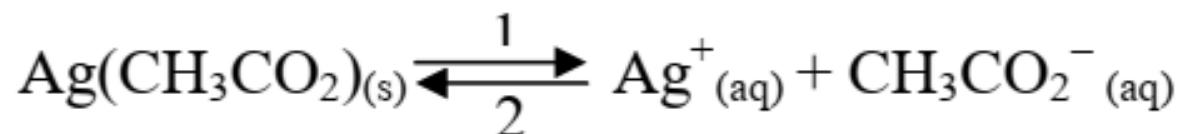
Facteurs influençant la solubilité

Influence du pH :

La solubilité d'un sel varie avec le pH du milieu, et des diagrammes donnant la variation de la solubilité en fonction du pH peuvent être construits.

A titre d'exemple, le cas des sulfures métalliques divalents sera étudié.
Un sulfure MS se solubilise selon l'équilibre :

Exemple 1: cas de l'acétate d'argent:



Réaction dans le sens 1 \Rightarrow La solubilité augmente
Réaction dans le sens 2 \Rightarrow La solubilité diminue



$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] ; K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} ; s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = s \times s = s \times \frac{s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} = \frac{s^2}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} = K_s$$

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} \quad \text{Quand le pH augmente} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ diminue} \Rightarrow s \text{ diminue}$$



Lorsque la solution est saturée, les concentrations en M^{2+} et S^{2-} sont telles que :

$$[M^{2+}][S^{2-}] = K_s$$

Les sulfures MS sont des sels du diacide faible H_2S . Les ions S^{2-} s'hydrolysent alors suivant les équilibres :



D'où la réaction globale d'hydrolyse :



Ainsi, la concentration en ions S^{2-} peut être déterminée à partir des deux équilibres précédents :

$$[S^{2-}] = K_{a1} * K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$$

Par ailleurs, une solution saturée en H_2S correspond à une

concentration 0,1 M en H_2S , d'où : $[S^{2-}] = \frac{10^{-22}10^{-1}}{[H_3O^+]^2}$

L'expression du produit de solubilité devient donc :

$$K_S = \frac{[M^{2+}]}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23} \text{ avec } [M^{2+}] = S$$

$$K_S = [M^{2+}][S^{2-}]$$

$$\text{d'où : } K_s = \frac{S}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23}$$

$$\text{soit } S = \frac{K_s}{10^{-23}} [H_3O^+]^2$$

$$\text{Ainsi : } \log S = \log \frac{K_s}{10^{-23}} - 2 \text{ pH}$$

la solubilité diminue quand pH augmente

Remarques :

- Une solution de H_2S est saturée à la température ordinaire lorsque $[H_2S] = 0,1M$
- Une précipitation est considérée comme totale lorsqu'il ne reste plus que 10^{-5} mol d'ions M^{2+} en solution.

Remarques :

- Il est possible, même pour des composés autres que les sulfures (hydroxydes par exemple), de calculer le pH de début de précipitation du composé.
- En se plaçant à un pH déterminé, il est possible de précipiter sélectivement les sulfures.

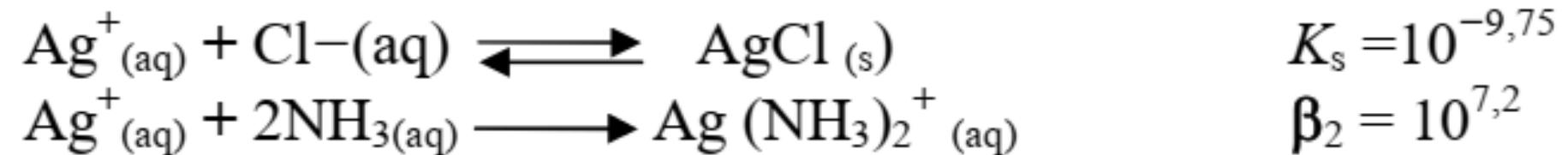
Réactions de précipitation

Facteurs influençant la solubilité

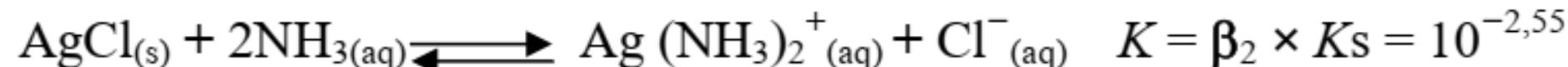
Effet de complexation

On peut augmenter fortement la solubilité d'une espèce en solution par formation d'un complexe.

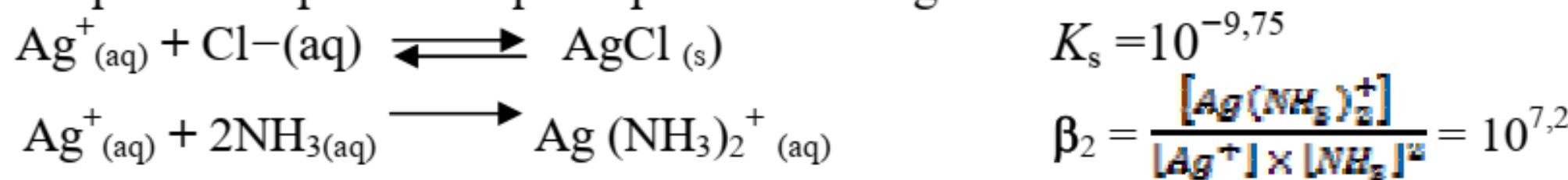
Par exemple, il y a compétition entre la formation du chlorure d'argent (précipité) et de l'ion diammine argent (ion complexe) :



Lorsque l'on ajoute de l'ammoniac dans une solution saturée en AgCl, il se produit la réaction globale :



En présence d'un excès d'ammoniac, la constante K étant faible, l'équilibre est peu déplacé vers la droite ; il y a redissolution de AgCl suite à la formation du complexe diammine argent (I). On dit que le complexe masque la présence de AgCl.



La solubilité s'exprime par:

$$s' = [\text{Ag}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Ag}^+] \times (1 + \beta [\text{NH}_3])$$

$$\text{Soit } s' = \sqrt{(K_s \times (1 + \beta [\text{NH}_3]))} = s \times \sqrt{(1 + \beta [\text{NH}_3])}$$

(s: solubilité de AgCl dans l'eau pure)

Application numérique: pour une solution de NH₃ 1M $\Rightarrow s' = 4 \times 10^{-2}$ M (s= 10⁻⁵ M)

Conclusion: La solubilité augmente par formation de complexe

Exercice 1 : Compléter le tableau suivant :

composé	Solubilité		Produit de solubilité 'K_s'
	'S' (mol.l ⁻¹)	'S' (g.l ⁻¹)	
<u>AgCl</u>	$1,30 \cdot 10^{-5}$	-	
Ag ₃ PO ₄	$1,63 \cdot 10^{-5}$	-	
Ca ₃ (PO ₄) ₂		$2,50 \cdot 10^{-3}$	
MgF ₂		$8,70 \cdot 10^{-3}$	
Ag ₂ CO ₃			$6,20 \cdot 10^{-12}$
Pb ₃ (PO ₄) ₂			$1,50 \cdot 10^{-32}$
MgCO ₃			$2,60 \cdot 10^{-5}$
Bi ₂ S ₃			$9,85 \cdot 10^{-73}$

Données : M (Ca₃(PO₄)₂) = 310 g/mol ; M (MgF₂) = 62,3 g/mol ; M(Ag₂CO₃) = 276 g/mol ; M (Pb₃(PO₄)₂)= 811,6 g/mol ; M (MgCO₃) = 84,3 g/mol ; M (Bi₂S₃)=514 g/mol.

$$\begin{aligned}K_S &= [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \\&= (xS)^x (yS)^y \\&= x^x y^y S^{x+y} ;\end{aligned}$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_{PS}}{x^x y^y}}$$

en mol.l⁻¹

$$\text{mol.l}^{-1} * \text{g.mol}^{-1} = \text{g.l}^{-1}$$

composé	Solubilité		Produit de solubilité ‘Ks’
	‘S’ (mol.l ⁻¹)	‘S’ (g.l ⁻¹)	
AgCl	1,30 .10 ⁻⁵	-	1,69. 10⁻¹⁰
Ag ₃ PO ₄	1,63. 10 ⁻⁵	-	1,90. 10⁻¹⁸
Ca ₃ (PO ₄) ₂	8,06. 10⁻⁶	2,50 .10 ⁻³	3,67. 10⁻²⁴
MgF ₂	1,39. 10⁻⁴	8,70 .10 ⁻³	1,07. 10⁻¹¹
Ag ₂ CO ₃	1,15. 10⁻⁴	3,20. 10⁻²	6,20.10 ⁻¹²
Pb ₃ (PO ₄) ₂	1,69. 10⁻⁷	1,37. 10⁻⁴	1,50. 10 ⁻³²
MgCO ₃	5,09. 10⁻³	4,20. 10⁻¹	2,60. 10 ⁻⁵
Bi ₂ S ₃	1,55. 10⁻¹⁵	7,96. 10⁻¹³	9,85. 10 ⁻⁷³

Exercice 2 :

Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO₄ est de 1,80.10⁻⁸. Calculer sa solubilité dans:

1) L'eau pure.

$$S = \sqrt{K_s} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

2) Une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ à 10⁻³ mol/l. Que peut-on conclure ?

$$K_S = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

$$= (xS)^x (yS)^y$$

$$= x^x y^y S^{x+y};$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_{PS}}{x^x y^y}}$$

Exercice 2 :

Le produit de solubilité du sulfate de plomb PbSO_4 est de $1,8 \cdot 10^{-8}$. Calculer sa solubilité dans:

1) L'eau pure.

$$S' = \frac{K_s}{C} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

2) Une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 à 10^{-3} mol/l. Que peut-on conclure ?

$$[A^{y+}] = [A^{y+}]_{A_x B_y} = x S' \quad \text{et} \quad [B^{x-}] = [B^{x-}]_{A_x B_y} + [B^{x-}]_{C_x B_z}$$

$$\begin{aligned} K_s &= [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \\ &= (x S')^x (c)^y \end{aligned}$$

$$= x^x S'^x c^y \quad \text{et} \quad S' = \sqrt[x]{\frac{K_s}{x^x c^y}}$$