

$$K_{ps} = [A^{x+}]^m \times [B^{y-}]^n = (ms)^m \times (ns)^n = m^m \times n^n \times s^{(m+n)} \quad (\text{Éq. III-3})$$

Le produit $[A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$ = constante caractéristique du solide A_mB_n et dépendant de la température. Le tableau ci-dessus montre les variations de la constante K_{ps} de AgCl à différents températures.

K_{ps} de AgCl	Température (°C)
$0,21.10^{-10}$	4,7
$0,37.10^{-10}$	9,7
$1,56.10^{-10}$	25
$13,2.10^{-10}$	50
215.10^{-10}	100

L'expression constante $[A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$ est donc directement reliée à la solubilité, elle est appelée **constante de solubilité** du produit ou, plus simplement **produit de solubilité** du solide A_mB_n noté K_{ps} .

K_{ps} représente la valeur limite que le produit des concentrations $[A^{x+}]^m [B^{y-}]^n$ peut atteindre.

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs de K_{ps} à 25°C pour divers composés.

Connaissant K_{ps} on peut calculer la solubilité s .

Les produits de solubilités ont des valeurs très faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-y} , ce qui justifie l'emploi fréquent de pK_{ps} ($pK_{ps} = -\log K_{ps}$).

Exemple :

Calculons les solubilités des sels $BaCO_3$, $AgCl$, CaF_2 à partir des valeurs de leurs de K_{ps}

K_{ps} de $BaCO_3$ à 25°C = $8,1.10^{-9}$

K_{ps} de $AgCl$ à 25°C = $1,56.10^{-10}$

K_{ps} de CaF_2 à 25°C = $3,9.10^{-11}$

➤ Solubilité de **BaCO₃** dans l'eau pure :

$$8,1.10^{-9} = [Ba^{2+}] [CO_3^{2-}] = s^2$$

$$\text{d'où } s = 9.10^{-5} \text{ mole/l à } 25^\circ\text{C}$$

➤ Solubilité de **AgCl** dans l'eau pure :

$$1,56.10^{-10} = [Ag^+] [Cl^-] = s^2$$

$$\text{d'où } s = 1,25.10^{-5} \text{ mole/l à } 25^\circ\text{C}$$

➤ Solubilité de **CaF₂** dans l'eau pure :

$$3,9.10^{-11} = [Ca^{2+}] [F^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$\text{d'où } s = 2,1.10^{-4} \text{ mole/l à } 25^\circ\text{C}$$

En comparant les solubilités de BaCO_3 et AgCl nous constatons qu'à la plus grande valeur de K_{ps} correspond la plus grande valeur de solubilité ; ceci était prévisible puisque la relation entre K_{ps} et solubilité est la même pour ces deux sels. Par contre, nous constatons que la solubilité de CaF_2 est plus élevée que celle de AgCl et de BaCO_3 alors que CaF_2 possède le plus petit K_{ps} : ce n'est pas surprenant car la relation entre K_{ps} et solubilité n'est pas la même pour CaF_2 que pour BaCO_3 et AgCl .

I-3 Condition de précipitation :

Dans une solution aqueuse d'un sel peu soluble $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s})$, trois cas peuvent se présenter :

➤ $[\text{A}^{x+}]^m [\text{B}^{y-}]^n < K_{ps}$ (Éq. III-4)

Le système n'est pas en équilibre; il devrait en principe évoluer dans le sens de la dissolution pour atteindre un état d'équilibre, la solution est **insaturée** (il n'y aura pas formation d'un précipité).

➤ $[\text{A}^{x+}]^m [\text{B}^{y-}]^n = K_{ps}$ (Éq. III-5)

Le système est en équilibre (la solution est **saturée**).

➤ $[\text{A}^{x+}]^m [\text{B}^{y-}]^n > K_{ps}$ (Éq. III-6)

Le système n'est pas en équilibre ; il devrait évoluer dans le sens de la précipitation pour permettre à l'équilibre de s'établir, la solution serait **sursaturée** (il y aura formation d'un précipité).

Exemple :

On mélange 50 ml de BaCl_2 à 10^{-5} M, 50 ml de Na_2SO_4 à $2 \cdot 10^{-2}$ M et 100 ml de AgNO_3 à 10^{-5} M. Y aura-t-il précipitation des sels BaSO_4 ($K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$) et /ou AgCl ($K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$) lors de ce mélange à 25°C ?

Calculons les concentrations qu'auraient les différents ions des sels BaSO_4 et AgCl dans la solution, une fois les mélanges effectués :

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-5} \times 50}{200} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-2} \times 50}{200} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-5} \times 100}{200} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2 \times 10^{-5} \times 50}{200} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

- ✓ Pour BaSO_4 , nous aurions un produit ionique $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ M}$

Ce produit ionique est supérieur au K_{ps} de BaSO_4 qui égale $1,1 \cdot 10^{-10}$ à 25°C .

Donc BaSO_4 précipitera.

- ✓ Pour AgCl , nous aurions un produit ionique $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ M}$

Ce produit ionique est inférieur au K_{ps} de AgCl qui égale $1,56 \cdot 10^{-10}$ à 25°C .

Donc AgCl ne précipitera pas.

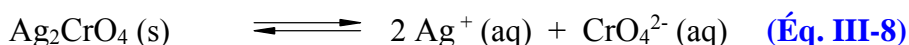
I-4 Relation entre solubilité et produit de solubilité :

Nous pouvons facilement relier le produit de solubilité et la solubilité d'un cristal ionique; s **désigne la solubilité ionique du cristal dans l'eau pure** :

- Dans le cas du cristal Ag_2CrO_4 nous avons

$$s = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (\text{Éq. III-7})$$

et l'équation de solubilisation s'écrit



$$\text{donc } K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 \quad (\text{Éq. III-9})$$

$[\text{Ag}^+]$ et $[\text{CrO}_4^{2-}]$ désignent les concentrations des ions dans la solution saturée;

- Dans le cas du cristal AgCl nous avons $s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$ (Éq. III-10)

et l'équation de solubilisation s'écrit

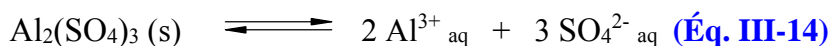


$$\text{Donc } K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s \times s = s^2 \quad (\text{Éq. III-12})$$

$[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ désignent les concentrations des ions dans la solution saturée;

- Dans le cas du cristal $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nous avons $s = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{3}$ (Éq. III-13)

et l'équation de solubilisation s'écrit



$$K_{ps} = [\text{Al}^{3+}]^2 \times [\text{SO}_4^{2-}]^3 = (2s)^2 \times (3s)^3 = 108 s^5 \quad (\text{Éq. III-15})$$

$[\text{Al}^{3+}]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ désignent les concentrations des ions dans la solution saturée.

I-5- Effet d'ions communs :

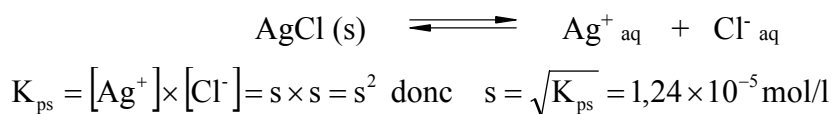
La solubilité d'un électrolyte A_mB_n , peut être modifiée par la présence d'ions communs

A^{x+} ou B^{y-} apportés par un autre composé. C'est ce que l'on appelle effet d'ions communs.

Exemple :

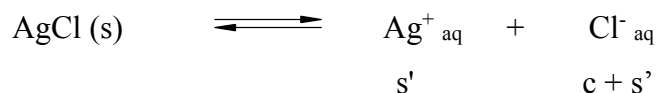
Solubilité de AgCl :

➤ Dans l'eau pure



s étant la solubilité de AgCl dans l'eau pure.

➤ Dans une solution aqueuse de HCl de concentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s' \times (c + s')$$

(s' étant la nouvelle solubilité de AgCl la solution aqueuse de HCl).

Approximation : on néglige s' devant c, donc $K_{\text{ps}} = s' \cdot c$. Il s'en suit : $s' = \frac{K_{\text{ps}}}{c}$

A $T = 25^\circ\text{C}$, $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$ et $s' = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ (valeur très inférieure à 10^{-1} M , donc l'**approximation est justifiée**).

On remarque donc que s' (en présence d'ions communs) est inférieure à s (dans l'eau pure).

En conclusion, la présence d'ions communs (Cl^-) a pour effet de diminuer la solubilité.

Remarque :

Si l'approximation faite ci-dessus n'est pas justifiée, on résout l'équation du second degré :

$$s'^2 + c \cdot s' - K_{\text{ps}} = 0.$$

I-6 Précipitations successives :

Soit une solution contenant des ions I^- (0,1 M) et des ions Cl^- (0,1 M). Si on verse progressivement une solution très concentrée de nitrate d'argent AgNO_3 , deux précipités peuvent alors se former : AgCl et AgI (on néglige la variation de volume due à l'addition de (AgNO_3)). Il s'agit de déterminer quel est le précipité qui se forme en premier ?

Connaissant $K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$ et $K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = 10^{-16}$ à $T = 25^\circ\text{C}$, on peut calculer les concentrations en Ag^+ nécessaires pour la formation de chaque précipité.

$$K_{\text{ps}}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 10^{-16} \quad (\text{Éq. III-16})$$

$$\text{donc } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{ps}}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = 10^{-15} \text{ mol/l} \quad (\text{Éq. III-17})$$

$$K_{\text{ps}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 1,56 \times 10^{-10} \quad (\text{Éq. III-18})$$

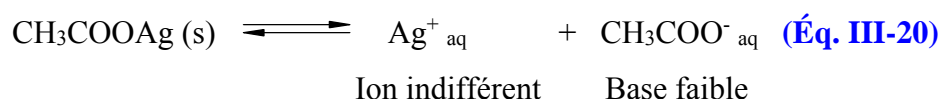
$$\text{donc } [Ag^+] = \frac{K_{ps}(AgCl)}{[Cl^-]} = 1,56 \times 10^{-9} \text{ mol/l} \quad (\text{Éq. III-19})$$

On peut donc conclure que AgI précipite en premier, puisque la concentration en Ag^+ nécessaire pour sa précipitation est la plus faible. Le deuxième précipité se forme lorsque la $[Ag^+]$ atteint la valeur $1,56 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, c'est-à-dire à ce moment là, il ne reste plus que I^- en solution, avec $[I^-] = 10^{-16} / 1,56 \cdot 10^{-9} = 0,64 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ quantité très négligeable devant la concentration initiale (10^{-1} M).

I-7 Influence du pH sur la solubilité :

I-7-1 Cas de sels d'acides faibles :

L'acétate d'argent CH_3COOAg est un sel peu soluble ; il se dissocie faiblement en solution selon :



L'ion acétate CH_3COO^- réagit en solution selon :



Les équations reliant les concentrations des espèces en solution sont :

$$K_{ps}(CH_3COOAg) = [Ag^+] \times [CH_3COO^-] \quad (\text{Éq. III-22})$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \times [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (\text{Éq. III-23})$$

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] \quad (\text{Éq. III-24})$$

Les équations : (Éq. III-22), (Éq. III-23) et (Éq. III-24) permettent d'écrire:

$$s = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right) \quad (\text{Éq. III-25})$$

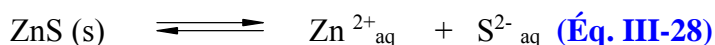
$$\text{Donc } s^2 = K_{ps} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right) \quad (\text{Éq. III-26})$$

$$\text{Finalement, } s = \sqrt{K_{ps} \times \left(1 + [H_3O^+] \times \frac{1}{K_a} \right)} \quad (\text{Éq. III-27})$$

Conclusion : la solubilité de CH_3COOAg dépend du pH.

I-7-2 Cas de sels métalliques :

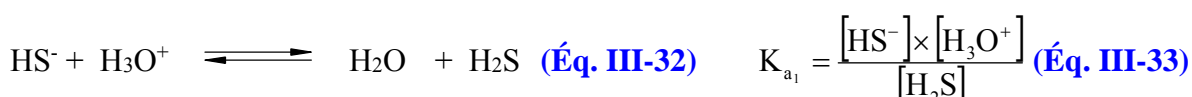
Le sulfure de zinc (ZnS) est un sel peu soluble qui se dissocie selon :



$$K_{\text{ps}} = [\text{Zn}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] \quad (\text{Éq. III-29})$$

Zn^{2+} étant un ion indifférent et S^{2-} une dibase faible.

L'ion S^{2-} réagit donc en solution selon les équilibres :



L'expression de conservation de la matière pour le soufre permet d'écrire :

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (\text{Éq. III-34})$$

$$\text{Donc} \quad s = [\text{S}^{2-}] \times \left(1 + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} \right) \quad (\text{Éq. III-35})$$

$$s = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Zn}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \times K_{a_2}} \right) \quad (\text{Éq. III-36})$$

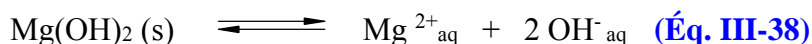
On obtient finalement :

$$s = \sqrt{K_{\text{ps}} \times \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1} \times K_{a_2}} \right)} \quad (\text{Éq. III-37})$$

En conclusion, s augmente lorsque la concentration en ions H_3O^+ augmente (pH diminue). Par conséquent, la solubilité de ZnS augmente en milieu acide et diminue en milieu basique.

I-7-3 Cas d'hydroxydes métalliques :

Considérons par exemple le cas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, hydroxyde peu soluble.



$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \quad (\text{Éq. III-39})$$

On constate que la solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dépend de la concentration en ions OH^- et donc du pH.

On peut calculer par exemple la valeur du pH à partir de laquelle $\text{Mg}(\text{OH})_2$ commence à précipiter dans une solution de MgCl_2 (0,1 M).

$$\text{En solution } [\text{Mg}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/l ; donc } [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{Éq. III-40})$$

puisque $K_{\text{ps}} = 1,8 \cdot 10^{-11}$ à $T = 298 \text{ K}$. On déduit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,45 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ et $\text{pH} = 9,13$

I-8 Influence de la température sur la solubilité :

Le produit de solubilité en tant que constante d'équilibre, dépend de la température. Par conséquent, la solubilité en dépend aussi. Cette dépendance est régie par la loi de Van't Hoff, qui s'écrit :

$$\frac{d\text{Ln}K_{\text{ps}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diss}}}{RT^2} \quad (\text{Éq. III-41})$$

ΔH_{diss} représente l'enthalpie de dissolution qui est en général une grandeur positive. De ce fait, la solubilité augmente lorsque la température augmente.

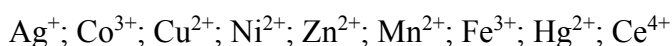
II- Equilibres de complexation :

II-1 Définition :

Un complexe est un assemblage polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands ou coordinats.

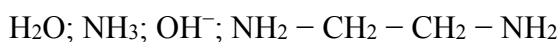
- ❖ L'atome central ou l'ion métallique central : souvent un élément de transition capable de capter des doublets d'électrons.

Exemple :



- ❖ Ligands ou coordinats : molécules ou ions possédant au moins un doublet libre.

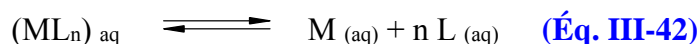
Exemple :



- Un ligand est dit monodenté s'il possède un seul doublet libre.
- Un ligand est dit bidenté s'il possède deux doublets libres.
- Un ligand est dit polydenté s'il possède plusieurs doublets libres.

II-2 Formation et dissociation d'un complexe :

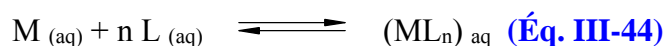
Un complexe en solution aqueuse est en équilibre avec les produits de sa dissociation :



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée **constante de dissociation K_d** :

$$K_d = \frac{[\text{M}]_{\text{eq}} \times [\text{L}]_{\text{eq}}^n}{[\text{ML}_n]_{\text{eq}}} \quad (\text{Éq. III-43})$$

Inversement, le métal (M_{aq}) et les ligands (L_{aq}) réagissent en formant le complexe $(\text{ML}_n)_{\text{aq}}$:



La constante d'équilibre de cette réaction est appelée **constante de formation K_f** :

$$K_f = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{eq}}}{[\text{M}]_{\text{eq}} \times [\text{L}]_{\text{eq}}^n} = \beta_n \quad (\text{Éq. III-45})$$

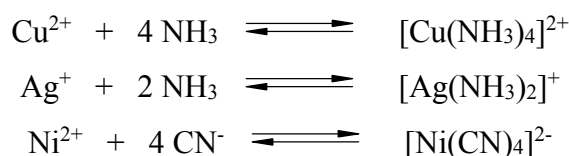
(Éq. III-43) et (Éq. III-45) implique $K_d = \frac{1}{K_f}$ (Éq. III-46)

alors $\text{p}K_d = \log K_f = \log \beta_n$ (Éq. III-47)

Les tables thermodynamiques donnent K_d et K_f à 25°C. Ces deux paramètres sont souvent donnés sous forme de $\text{p}K_d$.

Les valeurs de K_f et K_d donnent une indication sur la stabilité du complexe. Plus K_f est grande (K_d faible), plus le complexe est stable.

Exemples :



II-3 Nomenclature des complexes (1970) :

II-3-1 L'atome central :

- **Dans les formules** : il doit être placé le premier suivi par les ligands anioniques, puis neutres, et le tout entre crochets [].
- **Dans le nom** : l'atome central doit être indiqué après les ligands.

II-3-2 Ligand anionique :

Quel soit minéral ou organique, son nom se termine par "o".

SCN⁻ thiocyanato, S₂O₃²⁻ thiosulfato, HSO₃⁻ hydrogénosulfito, F⁻ fluoro, Cl⁻ chloro, Br⁻ bromo, I⁻ iodo, O²⁻ oxo, OH⁻ hydroxo, O₂²⁻ peroxy, S²⁻ thio, CN⁻ cyano, HS⁻ mercapto.

II-3-3 Ligand neutre :

H₂O aqua, NH₃ ammine, CO carbonyle, NH₂-CH₂-CH(NH₂)-CH₂-NH₂ 1,2,3 triaminopropane, NO nitrosyl.

II-3-4 Nom d'un complexe :

❖ Cationique :

On cite d'abord les ligands en précisant leur nombre, puis l'ion central en précisant son degré d'oxydation.

Exemple :

[Fe (OH)(H₂O)₅]²⁺ : ion hydroxopentaaquafer III

[CoN₃ (NH₃)₅]²⁺ : ion azidopentaamminecobalt III

❖ Anionique :

Le nom de l'ion central est suivi de la terminaison "ate" et du nombre d'oxydation.

Exemple :

[Al(OH)₄(H₂O)₂]⁻ : ion tetrahydroxodiaquaaluminate III

[Cr(SCN)₄(NH₃)₂]⁻ : ion tétrathiocyanatodiamminechromate III

❖ Neutre :

Elles gardent en général leur nom, exception faite de :

H₂O, aqua ; NH₃, ammine (attention aux deux m, par opposition aux amines de chimie organique) ; CO, carbonyle ; NO, nitrosyle.

[Fe(CO)₅] : pentacarbonylefer 0

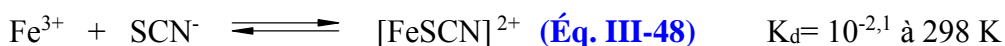
[Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄] : dihydrogénosulfitotetraammineruthénium II

Remarque :

- Le nombre de ligands est indiqué par le préfixe mono- (souvent omis), di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, ennéa-, déca-, undéca-, dodéca-
- Dans le cas où le complexe possède plusieurs ligands, ils sont donnés dans l'ordre suivant : anions, molécules neutres, cations (très rare), et parmi ces catégories dans l'ordre alphabétique.

II-4 Complexations compétitives :

Soit la réaction de formation du complexe FeSCN²⁺ (complexe de couleur rouge) :



Si on ajoute à la solution de ce complexe des ions F⁻, on constate la disparition de la couleur rouge. Ceci signifie la disparition du complexe FeSCN²⁺ et l'apparition d'un nouveau complexe entre les ions Fe³⁺ et les ions F⁻ selon la réaction :



Comme $K_d([\text{FeF}]^{2+}) < K_d([\text{FeSCN}]^{2+})$, donc $K_f([\text{FeF}]^{2+}) > K_f([\text{FeSCN}]^{2+})$. Le complexe [FeF]²⁺ est le plus stable et se forme de ce fait en priorité en solution.

II-5 Complexes et solubilité :

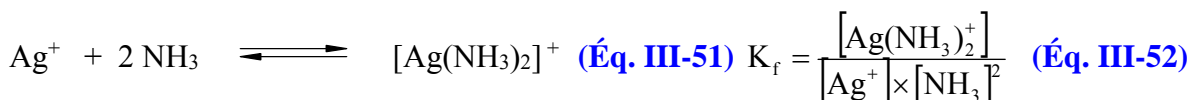
Soit une solution aqueuse saturée de AgCl où il se produit l'équilibre :



$K_{ps} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ à 25 °C ; donc $s = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

On se propose de déterminer la nouvelle solubilité s' si on ajoute une solution d'ammoniaque (NH₃ en solution) de concentration c.

L'ajout de NH₃ provoque la formation du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺ selon :



L'expression de la conservation de la matière permet d'écrire :

$$s' = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag(NH}_3)_2^+] \quad (\text{Éq. III-53})$$

Autrement

$$s' = [\text{Ag}^+] \times \left(1 + \frac{[\text{Ag(NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]}\right) = [\text{Ag}^+] \times (1 + K_f \times [\text{NH}_3]^2) \quad (\text{Éq. III-54})$$

$$s' = \frac{K_{ps}}{[\text{Cl}^-]} \times (1 + K_f \times [\text{NH}_3]^2) \text{ donc } s'^2 = K_{ps} \times (1 + K_f \times [\text{NH}_3]^2) \quad (\text{Éq. III-55})$$

On remarque que :

✓ En absence de l'agent complexant NH_3 , $s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$ (Éq. III-56)

✓ En présence de l'agent complexant NH_3 , $s' = (K_{ps} \times (1 + K_f \times [\text{NH}_3]^2))^{\frac{1}{2}}$ (Éq. III-57)

La solubilité de AgCl augmente donc en présence d'un agent complexant comme NH_3 .

II-6 Complexes et acidité :

En se référant à l'exemple cité en II-4, il a été observé que les ions F^- détruisent le complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ pour donner lieu au complexe plus stable $[\text{FeF}^{2+}]$.

Si on ajoute des ions H_3O^+ , pour rendre le milieu acide, les ions F^- (base faible) vont réagir avec les ions H_3O^+ . On constate alors la réapparition de la couleur rouge traduisant la formation à nouveau du complexe $[\text{FeSCN}]^{2+}$ et la destruction du complexe $[\text{FeF}^{2+}]$.