

# Chapitre

## Équilibre de solubilisation

### 3.1 Équilibre de solubilisation

#### 3.1.1 Mise en solution d'un corps pur

On note  $X$  un corps pur plongé dans une solution liquide. Il peut y avoir des effets thermiques ou de couleur (solvatochromie).



#### Définition 1.1 : Limite de solubilité

$X$  présente le plus souvent une limite de solubilité au-delà de laquelle la solution est saturée en  $X$ . Avant la limite de solubilité, la dissolution est totale.

Tous les solides en possède une. <sup>i</sup>

$X$	Manifestation de la saturation
Liquide	Précipitation de $X$
Solide	Démixtion de $X$
Gaz	Dégazage de $X$

#### i Info

Certains liquides sont solubles en proportions infinies (eau+éthanol). Ils n'ont pas de limite de solubilité.

### Modélisation

On écrit  $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$  <sup>x</sup>

On a aussi :  $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$  ou  $CH_3CH_2OH_{(l)} = CH_3CH_2OH_{(aq)}$   
ou encore  $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$  <sup>?</sup>

#### x Difficulté

On remarque que l'eau n'apparaît pas dans l'équation de réaction.

#### 💡 Astuce

Cela correspond à la dissolution du carbonate de calcium, un solide ionique.



#### Théorème 1.1 : Loi de Kaulrosh

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 [i]$$

avec  $\lambda$  la solubilité de l'ion et sigma celle du solide ionique dissous à saturation additionnée à celle de l'eau.



### Unité Conductivité/Solubilité

Il y a un problème d'unité : L'unité de la conductivité est avec des  $m^{-1}$  et celui des  $\lambda$  est avec des  $m^2 \cdot mol^{-1}$ . Les volumes seront en  $m^3$ . Il faut donc convertir les  $m^3$  en L.

On peut accéder, grâce à la conductimétrie, à la concentration, puis à la solubilité

## 3.1.2 La solubilité

Noté s, c'est un nombre maximal de mol de constituant que l'on peut dissoudre par litre de solution. ✗

### ✗ Difficulté

Ce n'est pas le terme qui correspond à l'aptitude à se solubiliser.

## 3.1.3 Équilibre de solubilisation

Quand la solution est saturée en X, un équilibre s'établit. ✗ Plus le Ks est grand, plus la solubilité est grande. À l'inverse, plus le pKs est petit, plus la solubilité est grande. !

### ✗ Difficulté

La solubilité est à manipuler comme un avancement volumique. Il s'exprime en g/L ou mol/L. C'est une concentration



**Définition 1.2 :** Constante de solubilité pour un solide

$K_s^0 = \frac{a(X_{(aq)})}{a(X_{(s)})} = \frac{[X_{(aq)}]}{C_0}$ . La concentration à l'équilibre ne dépend que de  $T$

### ! Attention

On ne peut classer directement des composés en fonction de Ks seulement si ils ont les mêmes coefficients stoechiométriques



**Définition 1.3 :** Constante de solubilité pour un gaz

$K_s^0 = \frac{a(X_{(aq)})}{a(X_{(g)})} = \frac{[X_{(aq)}] \times p_0}{C_0 \times p_X}$ . La concentration ne dépend que de la température et de la pression du gaz environnant.



**Définition 1.4 :** Constante de solubilité pour un liquide

$K_s^0 = \frac{a(X_{(aq)})}{a(X_{(l)})} = \frac{[X_{(l)}]}{C_0 \times x_X}$ . La concentration ne dépend que de la température et de la pression du gaz environnant.



**pKs**

On peut utiliser le logarithme :  $pK_s = -\log(K_s)$

## 3.1.4 Produit de solubilité



**Définition 1.5 :** Type d'équation mise en jeu



**Définition 1.6 :** Produit de solubilité

$$K_s = a(C_{(aq)}^{p+})^x \times a(A_{(aq)}^{q-})^y \times (a((C_x A_y)_{(s)}))^{-1} = \frac{[C^{p+}]_{(eq)}^x \times [A^{q-}]_{(eq)}^y}{C_0}$$



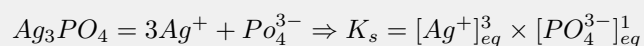
**Concentrations**

Les concentrations sont en mol/L

Le composé est d'autant plus soluble que  $K_s$  est grand et que  $pK_s = -\log(K_s)$  est petit.



**Exemple de l'ion phosphate**



## 3.2 Précipitation d'un composé ionique

### 3.2.1 Solubilité dans l'eau pure

On peut aussi prévoir l'opération inverse avec le  $K_s$ .



#### Composés ioniques très solubles

Ce sont les nitrates, alcalins, certains sulfates



Calcul de la solubilité de AgCl et Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans l'eau. Le pK<sub>s</sub> de AgCl est plus petit que celui de Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. On peut donc espérer que la solubilité de AgCl est plus grande que celle de Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

On fait un tableau d'avancement en fonction de l'inconnue  $s$  (on remplace  $\xi$  par  $s$ ).

$$AgCl_{(s)} = Ag^+ + Cl^- \text{ On obtient } K_s = [Ag^+]_{eq} \times [Cl^-]_{eq} = s^2 \iff s = \sqrt{K_s}.$$

$$\text{Pour } Ag_3PO_4 = 3Ag^+ + PO_4^{3-}, \text{ on a } K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = (3s)^3 \times s = 27s^4$$

Pour 2 composés de même stoechiométrie, le composé le plus soluble dans l'eau pure est celui dont le  $K_s$  est le plus grand, le  $pK_s$  le plus petit.

### 3.2.2 Conditions de précipitation



#### Définition 2.1 : Critère de précipitation

Il y a précipitation si  $Q_r(EI) \geq K_s \iff [C^{p+}]^x \times [A^{q-}]^y \geq K_s$ .  
Dans le cas contraire, il ne se passe rien.

## pH de précipitation

$Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2HO^-$ . Pour que ça précipite, il faut que  $[Cu^{2+}] \times [HO^-]^2 \geq K_s \iff [OH^-] \geq \sqrt{\frac{K_s}{C_{Cu}}} \iff pH \geq \log(10^{14} - [HO^-]) = 5$

## 3.3 Déplacement de l'équilibre de solubilisation

### 3.3.1 Influence de la température

L'équilibre suit les mêmes règles que pour les réactions en général et subit les mêmes mécanismes.



#### Principe de recritsalisation

La dissolution du solide à recritaliser doit être endothermique

### 3.3.2 Effet d'ion commun : addition d'un des ions

#### Nomenclature

Écriture symbolique : On écrit le cation plus l'anion dans le composé

Écriture du nom vernaculaire : L'anion en premier suivi du nom du cation



#### Ions à retenir

- $SO_4^{2-}$  : Anion sulfate
- $NO_3^-$  : Anion nitrate
- $NH_4^+$  : Ammonium
- $PO_4^{3-}$  : ion phosphate
- $HCO_3^-$  : Hydrogénocarbonate
- $CO_3^{2-}$  : carbonate
- $K^+$  : Potassium

- $\text{CH}_3\text{COO}^-$  : Acetate/ethanoate
- $\text{O}^{2-}$  : Oxyde

## Fonctionnement



### Définition 3.1 : Effet d'ion commun

La solubilité du composé diminue en présence d'un ion commun au solide.

## 3.3.3 Consommation d'un ion



### Théorème 3.1 : Effet de la consommation d'un ion

La consommation d'un ion déplace l'équilibre dans le sens de leur formation. La solubilité d'un solide ionique à anion basique augmente quand le pH diminue.