

# Chapitre 11 — Equilibres de solubilité

## Table des matières

<b>1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse</b>	<b>1</b>
1.1 Phénomène de saturation, l'équilibre de solubilité . . . . .	1
1.2 Equilibre de solubilité et produit de solubilité $K_s$ . . . . .	2
1.3 Conditions d'existence du solide : $Q$ et $K_s$ . . . . .	3
1.4 Diagrammes d'existence/absence de solide . . . . .	4
1.5 Un premier diagramme de distribution des espèces . . . . .	5
<b>2 Solubilisation d'un gaz</b>	<b>6</b>
2.1 Équilibre gaz/espèces en solution, nature des espèces dissoutes . . . . .	6
2.2 Saturation ou non-saturation d'une solution aqueuse . . . . .	7
<b>3 Solubilité d'un solide ou d'un gaz</b>	<b>8</b>
3.1 Définition . . . . .	8
3.2 Méthode de calcul . . . . .	8
3.3 Influence de la température et de la pression . . . . .	10
3.4 Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité . . . . .	11
3.5 Influence du pH . . . . .	12
3.6 Compétition entre réactions de précipitation . . . . .	17

# Chapitre 11 — Equilibres de solubilité

« La réalité que nous avons connue se dissout peu à peu, et ce qui la remplace n'a plus rien de commun avec elle. »

Marcel Proust, 1927

Jusqu'à présent, les équilibres chimiques étudiés n'ont jamais posé la question de leur existence même. On supposait implicitement que, quelles que soient les conditions initiales, le système pouvait évoluer jusqu'à un état d'équilibre satisfaisant la constante associée. L'équilibre était vu comme un état toujours atteignable.

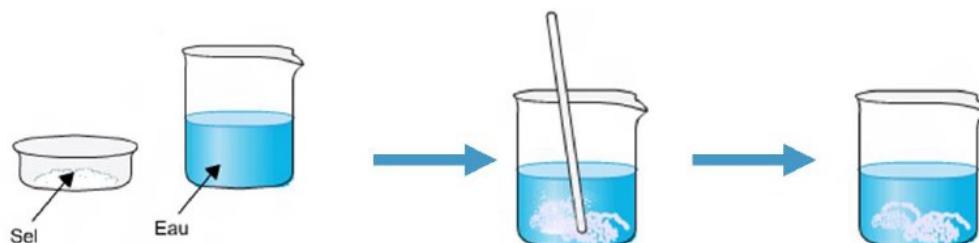
Les équilibres de solubilité vont nous montrer que l'état d'équilibre n'est pas toujours l'issue de l'évolution d'un système. Ils mettent en jeu une phase solide, dont la présence n'est pas acquise a priori, car son activité est égale à 1. Nous verrons que, dans certains cas, il peut alors être impossible de satisfaire la condition d'équilibre imposée par la thermodynamique.

Autrement dit, contrairement aux équilibres homogènes, certains systèmes ne peuvent tout simplement pas être à l'équilibre. L'équilibre de solubilité n'existe que sous certaines conditions, notamment lorsque la phase solide est présente, et coexiste avec les espèces dissoutes.

## 1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

### 1.1 Phénomène de saturation, l'équilibre de solubilité

La plupart des solides ioniques sont des **électrolytes forts** : il se dissocient totalement pour former des ions solvatés par l'eau. Un phénomène vient cependant limiter le phénomène de dissolution : il s'agit de la saturation. A partir d'une certaine concentration en espèce dissoute, le solide ne se dissout plus. On dit alors que la solution est saturée.



Cette situation de saturation est précisément celle de l'équilibre de solubilité : le solide ionique est en équilibre avec ses ions, ils cohabitent. L'équilibre de solubilité est un **équilibre hétérogène** car il fait intervenir plusieurs phases distinctes.

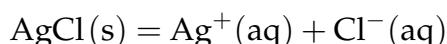
### ⌚ Repère historique

#### Claude-Louis Berthollet (1748-1822)

Chimiste français, proche de Napoléon Bonaparte, qui a joué un rôle important après la Révolution française : à partir de 1793, le Comité de Salut Public (premier organe du gouvernement révolutionnaire) le charge de mettre en place de nombreuses réformes administratives, économiques et éducatives. L'une des premières tâches confiées à Berthollet est la recherche de nouveaux moyens de produire des explosifs, ce qui lui donne l'occasion d'étudier la collecte du salpêtre ( $\text{KNO}_3$ ) et le lessivage des roches nitreuses permettant l'obtention de cette matière explosive. Cela donne lieu à l'observation d'un fait singulier : à mesure que la concentration du salpêtre de l'eau augmente, le lessivage devient moins efficace, et une fois une certaine quantité de salpêtre dissous atteinte, toute dissolution ultérieure devient impossible.

## 1.2 Equilibre de solubilité et produit de solubilité $K_s$

Lorsque le solide est de nature ionique ( $\text{AgCl}(s)$ ,  $\text{CaSO}_4(s)$  ou encore  $\text{Fe(OH)}_3(s)$ ) l'équilibre met en jeu le solide et ses ions. Par exemple, le chlorure d'argent  $\text{AgCl}(s)$  est en équilibre avec les ions argent  $\text{Ag}^+$  et les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (présents en solution aqueuse) selon :



La constante associée à cet équilibre s'écrit :

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,7} \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

De même lorsque le précipité  $\text{Fe}_2\text{S}_3(s)$  est présent, l'équilibre entre les espèces dissoutes fait intervenir les ions présents dans le solide et s'écrit :

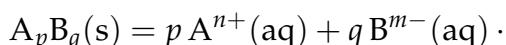


La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K_s(\text{Fe}_2\text{S}_3) = [\text{Fe}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 = 10^{-85} \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

### 📋 Définition

L'équilibre :



est qualifié d'**équilibre de solubilisation** (ou encore d'**équilibre de solubilité**).

### Définition

Lorsque l'équilibre de solubilité est établi à une température donnée (c'est-à-dire lorsque le solide est effectivement présent), une constante d'équilibre est vérifiée, celle-ci est appelée **produit de solubilité** :

$$K_s = \left( \frac{[A^{n+}]}{c^\circ} \right)^p \times \left( \frac{[B^{m-}]}{c^\circ} \right)^q$$

(concentrations à l'équilibre).

La grandeur  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  peut être omise si on s'astreint à exprimer chacune des concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La grandeur  $pK_s$  est aussi rencontrée, elle est définie par  $pK_s = -\log K_s$ .

$K_s$  est une constante d'équilibre, par conséquent fixée pour une température donnée (298 K en absence d'indication). En termes d'ordre de grandeur, la constante d'équilibre  $K_s$  est une grandeur généralement inférieure à 1.

### 1.3 Conditions d'existence du solide : $Q$ et $K_s$

Comme nous l'avons signalé en introduction, l'équilibre n'est pas toujours possible. Autrement dit, il n'y a pas toujours existence de la phase solide. En particulier si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il est entièrement solubilisé et le solide n'est pas présent en solution (solution **non saturée**).

Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse : il consiste à comparer  $Q$  (quotient de réaction dans la situation étudiée) à  $K_s$ .

Considérons une solution saturée en  $\text{AgCl(s)}$  (c'est-à-dire en présence d'un excès de solide  $\text{AgCl(s)}$ ). Le produit de solubilité est alors vérifié : les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont en concentrations telles que  $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_e[\text{Cl}^-]_e$  (concentrations à l'équilibre).

- Cette solution est filtrée puis diluée (la solution A est obtenue), les concentrations en ions ont diminué et  $Q = [\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0 < K_s$ . Aucune existence de solide n'est constatée.
- Une solution concentrée d'ions  $\text{Ag}^+$  est ajoutée dans la solution A. La concentration en ions argent augmente :  $Q$ , calculé avant réaction éventuelle prend la forme  $Q = [\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0 > K_s$ , une apparition du solide (blanc) est constatée (et a pour effet de diminuer la concentration des ions en solution afin de vérifier la constante d'équilibre  $K_s$  à l'équilibre).

Ainsi le critère suivant est mis en évidence :

### ⚠ À retenir

- si  $Q < K_s$  : la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide ; le sens d'évolution spontanée correspond au sens direct du bilan de solubilisation ;
- si  $Q = K_s$  : il y a équilibre solide/espèces en solution ;
- si  $Q > K_s$  : il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier  $Q = K_s$  ; le sens d'évolution spontanée correspond au sens indirect du bilan de solubilisation.

## 1.4 Diagrammes d'existence/absence de solide

En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase. En revanche on peut tracer des **diagrammes d'existence ou d'absence** sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur  $pX = -\log[X]$  (avec X ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité.

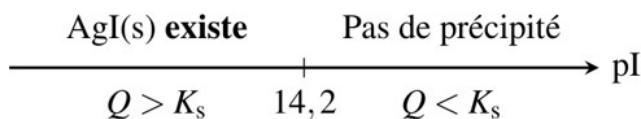
### 👉 Point Méthode

Tracer de tels diagrammes requiert un raisonnement toujours identique : **se placer à la limite de précipitation**, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance X et calculer la valeur de  $pX$  pour laquelle la première particule de précipité apparaît (et donc pour laquelle le produit de solubilité  $K_s$  est vérifié pour la première fois).

### ❓ À vous de jouer

**Diagramme d'existence de l'iodure d'argent** Tracer le diagramme d'existence du précipité  $\text{AgI}(s)$  gradué en  $pI = -\log[\text{I}^-]$  à partir d'une solution de nitrate d'argent (à la concentration  $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Le  $pK_s$  de  $\text{AgI}(s)$  est égal à 15,2 à 298 K.

**Réponse :** Imaginons que des ions iodure  $\text{I}^-$  sont ajoutés progressivement à la solution d'ions  $\text{Ag}^+$  sans variation de volume ; au moment où la première particule de  $\text{AgI}(s)$  apparaît, le produit de solubilité est vérifié (et  $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Alors  $10^{-15,2} = [\text{I}^-] \times 0,1$  d'où  $pI = 14,2$ . Le diagramme prend la forme présentée ci-après.



- $pI > 14,2$  le précipité n'existe pas ( $[\text{I}^-]$  trop faible et  $Q < K_s$ )
- $pI < 14,2$  le précipité existe ( $Q > K_s$ , la solution est saturée).

( $pI$  grand  $\Leftrightarrow$  milieux pauvres en ions iodure  $\text{I}^-$ .)

**⚠️ Attention**

Le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée (ici de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$ ), ce qui diffère des diagrammes de prédominance acido-basiques pour lesquels les frontières sont fixées indépendamment des solutions étudiées.

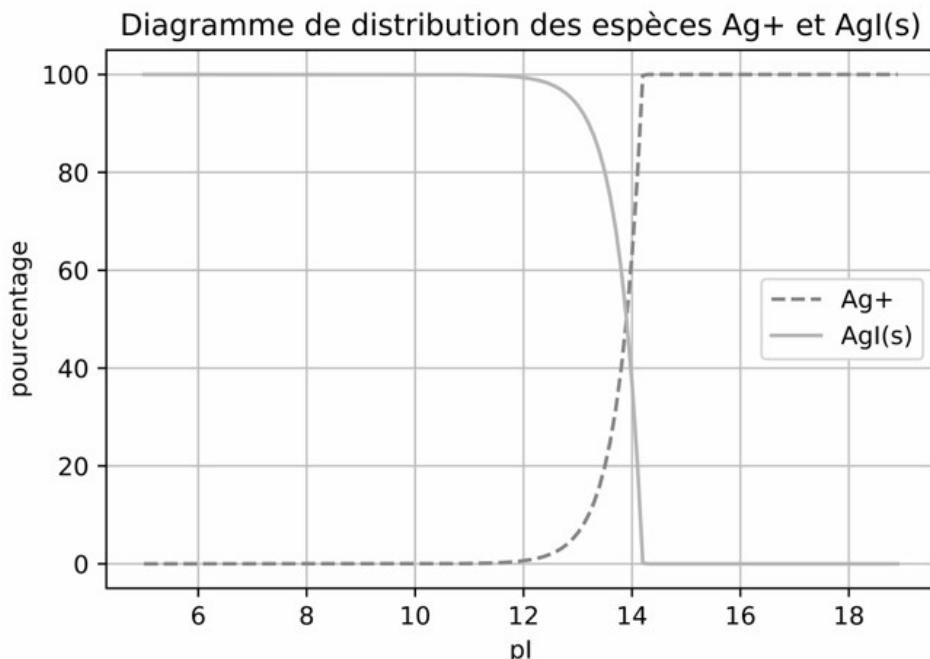
## 1.5 Un premier diagramme de distribution des espèces

Un **diagramme de distribution** des espèces a pour but de visualiser la répartition des formes solide ou solubilisées en fonction de la nature de la solution (qui sera indiquée par une grandeur de type  $pX = -\log[X]$ ). Il superpose une première courbe qui précise la proportion molaire à l'équilibre en forme solide et une deuxième courbe qui précise la proportion molaire à l'équilibre en forme soluble. Dans le prolongement de l'exercice résolu précédent, il est possible de tracer le diagramme de distribution des espèces issues de l'iodure d'argent ( $\text{AgI}(s)$  et  $\text{Ag}^+$ ) en fonction du  $pI$  de la solution ( $pI = -\log[\text{I}^-]$ ). On utilise le langage de programmation Python pour effectuer le tracé.

```
import matplotlib.pyplot as plt
# Création de listes qui contiendront abscisses et ordonnées du tracé.
X = []
Y1 = []
Y2 = []
# Entrée de la valeur du  $K_s$  et de  $c_0$ , entrée du  $pI$  de départ.
Ks = 6.3 * 10**(-16)
c0 = 0.1
pI = 5 # Valeur de  $pI$  de démarrage du graphe.
# Boucle permettant de tester si le solide existe, en remplissant
# l'ordonnée alpha et beta.
# Alpha représente le pourcentage en forme  $\text{Ag}^+$  et beta le pourcentage
# en forme solide.
for i in range (140):
    if c0 * (10**(-pI)) < Ks:
        alpha = 100
        beta = 0
        X.append(pI)
        Y1.append(alpha)
        Y2.append(beta)
        pI = pI + 0.1
    else:
        alpha = 100 * Ks / (10**(-pI) * c0)
        beta = 100 - alpha
        X.append(pI)
        Y1.append(alpha)
        Y2.append(beta)
        pI = pI + 0.1
```

```
# Tracé des courbes.
plt.plot(X, Y1, '--', label = "Ag+")
plt.plot(X, Y2, '-', label = "AgI(s)")
# Indication des grandeurs portées sur les axes.
plt.xlabel('pI')
plt.ylabel('pourcentage')
plt.legend()
plt.title('Diagramme de distribution des espèces Ag+ et AgI(s)')
plt.grid()
plt.show()
```

On obtient le résultat suivant :



Ce diagramme montre la présence d'un **point anguleux** dans l'évolution de la distribution. Ceci est caractéristique de l'apparition ou de la disparition d'une phase solide.

## 2 Solubilisation d'un gaz

### 2.1 Équilibre gaz/espèces en solution, nature des espèces dissoutes

Un gaz  $A(g)$  peut éventuellement se dissoudre en solution aqueuse sous une forme solvatée  $A(aq)$ . Le passage en solution de la molécule gazeuse est décrit par l'équation-bilan (dite de **dissolution du gaz**, de **solubilisation du gaz** ou encore de **solubilité du gaz**) :

$$A(g) = A(aq).$$

Lorsque cette transformation aboutit à un équilibre chimique en solution diluée, une constante

d'équilibre est vérifiée, sous la forme :

$$K_{\text{gaz}} = \frac{[A] p^\circ}{c^\circ p_A}$$

avec  $[A]$  la concentration en  $A$  à l'**équilibre** en solution aqueuse et  $p_A$  la pression en  $A$  à l'**équilibre** dans la phase gazeuse. La solution est alors dite **saturée en gaz**. Ainsi, des gaz comme le diazote, le dioxygène ou le dioxyde de carbone peuvent être solubilisés en solution aqueuse sous forme moléculaire. D'autres gaz (par exemple  $\text{HCl}(\text{g})$ ) subissent une dissociation en solution aqueuse et se solubilisent sous forme ionique ( $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans le cas du chlorure d'hydrogène).

### À vous de jouer

**Solubilités des constituants du biogaz** Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane  $\text{CH}_4$  et de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , avec des quantités variables d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  (ou sulfure d'hydrogène). Nous prendrons ici une pression totale  $p = 10$  bar. La composition molaire du biogaz considérée est : 60 % de méthane, 39 % de dioxyde de carbone, 0,10 % de sulfure d'hydrogène et 0,90 % d'eau. L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. À l'équilibre chimique à  $T = 300$  K :

$$K_{\text{CO}_2}^\circ = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})] p^\circ}{c^\circ p_{\text{CO}_2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad K_{\text{H}_2\text{S}}^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] p^\circ}{c^\circ p_{\text{H}_2\text{S}}} = 1,0 \cdot 10^{-1}.$$

Calculer la concentration  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  des gouttelettes d'eau en contact avec le dioxyde de carbone. Afin de simplifier les calculs **numériques**, vous pourrez arrondir le pourcentage à 40 %.

À l'aide de la constante  $K_{\text{H}_2\text{S}}$ , calculer la concentration en  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  lorsque la solution est en équilibre avec le biogaz ( $\text{H}_2\text{S}$  à 0,10 %, pression totale  $p = 10$  bar).

**Corrigé :** Nous utilisons les deux constantes d'équilibre, en prenant :

$$p_{\text{CO}_2} = 0,40p = 4,0 \text{ bar} \quad \text{et} \quad p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,10}{100} \cdot 10 = 0,01 \text{ bar.}$$

Application numérique :  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 2.2 Saturation ou non-saturation d'une solution aqueuse

Un raisonnement analogue à celui mené dans le cas de l'équilibre hétérogène solide/solution aqueuse peut être mené dans le cas de la solubilisation d'un gaz en solution aqueuse. La concentration intervenant dans l'expression de la constante d'équilibre  $K_{\text{gaz}}^\circ$  est la concentration en espèce dissoute **lorsque l'équilibre est réalisé**. Le quotient de réaction (noté  $Q$ ) prend

une forme mathématique analogue à celle de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation mais fait intervenir les activités observées lors du calcul du quotient de réaction. En calculant le quotient de réaction dans un état initial donné, nous dégageons le critère suivant :

- si  $Q < K_{\text{gaz}}^{\circ}$  : la solution **n'est pas saturée**, le gaz se solubilise en solution aqueuse jusqu'à atteindre l'équilibre chimique (si la quantité de matière est suffisante) ;
- si  $Q = K_{\text{gaz}}^{\circ}$  : il y a équilibre gaz/espèces en solution ;
- si  $Q > K_{\text{gaz}}^{\circ}$  : il y a dégazage (libération d'espèce gazeuse par la solution) et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier  $Q = K_{\text{gaz}}^{\circ}$ . La solution est **saturée**.

## 3 Solubilité d'un solide ou d'un gaz

### 3.1 Définition

#### Définition

La **solubilité** d'un solide ou d'un gaz est la quantité maximale de ce solide (ou de ce gaz) que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité peut être exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou de façon massique en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### À retenir

##### Corollaire important :

Si une solution ( $V = 1 \text{ L}$ ) est saturée, la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée.

La nature de la solution peut influer sur la valeur de la **solubilité** : espèces initialement présentes dans la solution (y compris celles qui ne participent pas à l'équilibre de solubilité), pH, etc.

### 3.2 Méthode de calcul

#### Point Méthode

##### Calcul de la solubilité $s$ d'un solide dans l'eau pure :

- Considérer l'introduction du solide en excès dans l'eau : l'équilibre sera atteint à l'état final.
- Ecrire le tableau d'avancement volumique, en notant  $s$  l'avancement de la réaction (il s'agit donc de la quantité de solide dissous, la solubilité).
- Ecrire le produit de solubilité en fonction de  $s$ .
- Résoudre l'équation pour obtenir  $s$ .

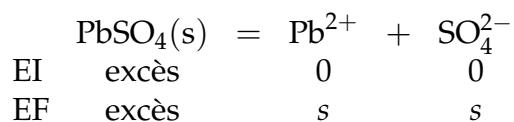
**i Remarque**

La méthode précédente peut facilement être adaptée pour le problème inverse : déterminer un produit de solubilité, connaissant la solubilité.

**À vous de jouer**

Calculer les solubilités respectives de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  (de  $pK_s = 7,8$ ) et de  $\text{PbI}_2(\text{s})$  (de  $pK_s = 8,1$ ) dans l'eau.

**Corrigé :** Supposons l'introduction de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  dans une solution de façon à obtenir une solution saturée et notons  $s$  la **solubilité** du solide



On a donc à l'équilibre :

$$K_s(\text{PbSO}_4) = s^2$$

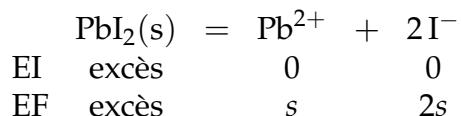
d'où :

$$s = \sqrt{K_s(\text{PbSO}_4)} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

**Cas de  $\text{PbI}_2(\text{s})$** **⚠ Attention**

La méthode est strictement la même ... MAIS : **Attention à la stœchiométrie!!!**

Dissolution du solide :



Alors :

$$K_s(\text{PbI}_2) = s(2s)^2 = 4s^3$$

d'où :

$$s = \left( \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{4} \right)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Notons que l'action de l'eau sur l'ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ , base faible) est ici négligée.

### Attention

Ces deux exemples montre qu'il ne suffit pas de comparer des valeurs numériques des constantes pour déduire une relation entre solubilités ; la relation entre  $K_s$  et  $s$  dépend de la stœchiométrie de l'équilibre de solubilisation.  $K_s(\text{PbI}_2) < K_s(\text{PbSO}_4)$  ici, mais  $\text{PbI}_2(s)$  se révèle plus soluble dans l'eau pure que  $\text{PbSO}_4(s)$ .

## 3.3 Influence de la température et de la pression

Dans de nombreux cas la solubilité d'un composé augmente lorsqu'on augmente la température. Mais ce n'est pas toujours le cas ! Le calcaire (carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  également nommé *tartre* dans le langage courant), par exemple, est plus soluble à froid qu'à chaud : c'est pourquoi le problème des dépôts de calcaire se pose pour les parties où l'eau chaude circule (canalisations d'eau chaude, chauffe-eau, lave-linge, lave-vaisselle, etc.).

### Attention

Une erreur fréquente est de penser que l'augmentation de température ne fait qu'*accélérer* la dissolution. Il faut bien comprendre que l'effet est *thermodynamique* (même si la température a aussi un effet cinétique) : on dissout davantage de composé en augmentant la température.

Pour quelle raison certains sels sont solubles à chaud et d'autres à froid ? Pour le comprendre il faut invoquer la loi de Le Chatelier : lorsqu'on impose une perturbation à un équilibre, celui-ci se déplace pour s'opposer à cette perturbation.

Par conséquent on peut en déduire les règles suivantes :

#### — Cristallisation exothermique / solubilisation endothermique

Si la température augmente, l'équilibre se déplace de manière à absorber de l'énergie thermique, donc il y a solubilisation du sel.

#### — Cristallisation endothermique / solubilisation exothermique

Si la température augmente, l'équilibre se déplace de manière à absorber de l'énergie thermique, donc il y a formation de solide (cristallisation).

#### — Cristallisation et solubilisation athermiques

La solubilité varie peu avec la température

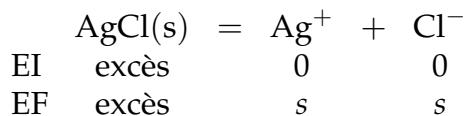
### À retenir

Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une **diminution** de la solubilité du gaz lorsque la température augmente.

La variation de la **pression** influe sur la **valeur numérique de la solubilité d'un gaz**. Une augmentation de pression est corrélée à une augmentation de la solubilité du gaz en solution (puisque la concentration en forme dissoute augmente avec la pression).

### 3.4 Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité

Prenons le cas de  $\text{AgCl}(s)$ . A 298 K,  $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8}$ .

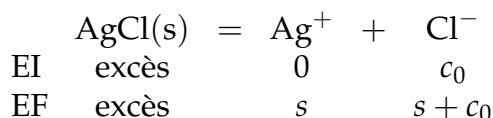


On a donc :  $s = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### Problème

Que se passe-t-il si au lieu de dissoudre le chlorure d'argent dans l'eau pure on le dissous dans une solution qui contient déjà un de ses ions,  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ? Par exemple de l'eau salée? C'est ce qu'on appelle l'**effet d'ion commun**.

Dissolvons par exemple le précipité  $\text{AgCl}(s)$  dans une solution contenant initialement une concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions chlorure ( $\text{Cl}^-$  est un **ion commun** à la solution initiale et au précipité). En supposant une solution saturée en solide  $\text{AgCl}(s)$  et en notant  $s$  la **solubilité** de  $\text{AgCl}(s)$  (avancement de la réaction de dissolution du solide) :



Le précipité étant présent, le produit de solubilité est vérifié : à 298 K,  $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8} = s(s + c_0)$  qui conduit à  $s = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (valeur très inférieure à la solubilité dans l'eau pure). De façon évidente, l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité a conduit à une **diminution de la solubilité du solide** : il s'agit de l'**effet ion commun**. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

#### Pour mieux comprendre

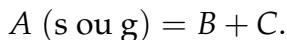
Il est possible de généraliser l'observation précédente : la présence d'un ion commun dans le milieu diminue la solubilité du solide. Cela est facilement compréhensible en invoquant la loi de modération de Le Chatelier.

Supposons un solide  $\text{A}_p\text{B}_q(s)$  en équilibre avec ses ions  $\text{A}^{n+}$  et  $\text{B}^{m-}$ . Si les ions  $\text{A}^{n+}$  ou  $\text{B}^{m-}$  sont apportés de façon extérieure, une **loi de modération** permet de comprendre que l'équilibre de solubilité est **déplacé** dans le sens de formation du précipité :  $\text{A}_p\text{B}_q(s)$  est formé plus facilement, sa solubilité diminue donc.

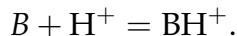
### 3.5 Influence du pH

Lorsque l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité (d'un gaz ou d'un solide) manifeste des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

Considérons un équilibre de solubilité, noté simplement :



Imaginons que  $B$  est une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions  $H^+$ , le pH diminue et  $B$  est consommé par la réaction acido-basique :



En appliquant la loi de modération à l'équilibre de solubilité, il vient que l'équilibre est déplacé dans le sens de formation des espèces dissoutes. En effet, la consommation de l'espèce  $B$  déplace l'équilibre de solubilisation du solide (ou du gaz)  $A$  vers la droite : la solubilité de  $A$ (s ou g) augmente si le pH diminue (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes).

Réciproquement, si on envisage une substance  $B$  acide, c'est une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde  $HO^-$  par exemple) qui provoquera la disparition de  $B$  et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de  $A$ (s ou g)).

#### Point Méthode

##### Etude de l'effet du pH sur la solubilité

- Exprimer la solubilité  $s$  de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations).
- Utiliser les constantes d'équilibre  $K_s$  et  $K_A$  pour exprimer  $s(h)$ .



#### Classique à maîtriser

##### Solubilité de $CH_3COOAg(s)$

Exprimer la solubilité  $s$  de  $CH_3COOAg(s)$  en fonction de  $[H_3O^+]$ , puis de distinguer deux cas limites (dits cas asymptotiques) pour exprimer très simplement :

$$ps = -\log s = f(pH).$$

Le  $pK_s$  de  $CH_3COOAg(s)$  est égal à 2,7 (à 298 K), le  $pK_A$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  est égal à 4,8 (à 298 K).

**Corrigé :** La difficulté dans l'expression de  $s$  réside en ce que l'ion  $CH_3COO^-$  manifeste des propriétés basiques et peut donc se retrouver en solution sous forme protonée  $CH_3COOH$ .

**Étape 1 :** exprimer la solubilité  $s$  de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en  $CH_3COOAg(s)$ , la totalité du

solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions  $\text{Ag}^+$  d'une part et sous forme acétique ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) d'autre part. Ainsi :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

**Étape 2 :** utiliser les constantes d'équilibre  $K_s$  et  $K_A$  pour exprimer  $s(h)$  :

$$K_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{Ag}^+] \quad \text{et donc :} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{s}.$$

En utilisant :

$$K_A = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

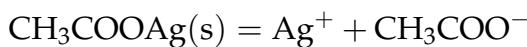
il vient :

$$K_A = \frac{hK_s}{s \left( s - \frac{K_s}{s} \right)}$$

et donc finalement :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A} h + K_s}.$$

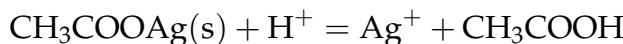
Il est possible de simplifier le problème en envisageant deux domaines de pH : ainsi si  $\text{pH} > pK_A + 1$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , l'équilibre de solubilité s'écrit :



et donc  $s \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . Il vient alors en utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{K_s} \quad \text{et donc :} \quad ps = \frac{1}{2}pK_s = 1,35.$$

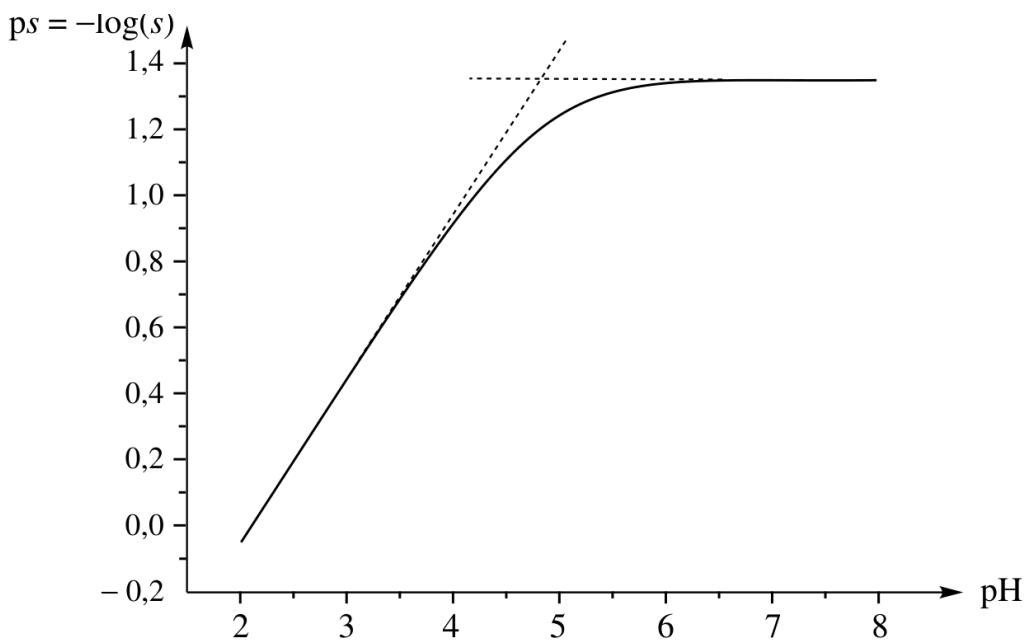
Si  $\text{pH} < pK_A - 1$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ , l'équilibre de solubilité s'écrit :



et donc  $s \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]$ . En utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A} h} \quad \text{et donc :} \quad ps = \frac{1}{2}(pK_s - pK_A) + \frac{1}{2}\text{pH}.$$

Ces deux droites constituent le tracé asymptotique de  $ps = f(\text{pH})$ . Notons que pour des valeurs de pH comprises entre  $pK_A - 1 = 3,8$  et  $pK_A + 1 = 5,8$  l'évolution  $ps = f(\text{pH})$  n'est pas affine, il convient alors d'utiliser la relation exacte tenant compte à la fois de l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . L'évolution observée est présentée sur le graphique suivant :

FIGURE 1 – Évolution de  $ps = f(pH)$ 

L'anion présent est basique : la solubilité augmente lorsque le pH diminue.

### 💡 Pour mieux comprendre

Il est possible d'interpréter ce graphe en distinguant trois domaines.

- Si pour un pH donné la concentration  $c$  en espèces dissoutes (en ions  $\text{Ag}^+$  ou en espèces acétiques  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) est telle que  $pc > ps$  (nous sommes au-dessus de la courbe), la solution n'est pas saturée, le solide n'existe pas.
- Si la concentration  $c$  est telle que  $ps = pc$ , la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité.
- Le domaine situé au-dessous de la courbe est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Si la courbe  $ps = f(pH)$  est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre  $K_s$  et  $K_A$  par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

Il est possible de procéder au tracé de ce graphe par une programmation Python simple :

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
# Entrée des valeurs numériques.
pKA = 4.8
pKS = 2.7
```

```

KA = 10**(-pKA)
KS = 10**(-pKS)
# Définition de la fonction ps.
def ps(pH):
    s = (KS * 10**(-pH) / KA + KS)**0.5
    return -np.log10(s)
# Tracé des courbes.
pH = np.linspace(0, 14, 100)
plt.plot(pH, ps(pH), '-', label = "ps")
# Indication des grandeurs portées sur les axes.
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('ps')
plt.legend()
plt.title('Evolution du ps en fonction du pH')
plt.grid()
plt.show()

```



### Classique à maîtriser

Envisageons la solubilité du carbonate de calcium (calcaire)  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en fonction du pH. Le  $pK_s$  de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  est égal à 8,3 à 298 K. Les constantes d'acidité des couples  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  valent respectivement  $K_{A2} = 10^{-10,3}$  et  $K_{A1} = 10^{-6,4}$  (à 298 K).

Exprimer  $s(h)$  puis, en précisant les domaines de pH, de rechercher des domaines affines pour la variation de  $\text{ps} = f(\text{pH})$ .

**Étape 1 :** exprimer la solubilité  $s$  de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ , la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  d'une part et sous forme carbonique ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) d'autre part. Ainsi :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

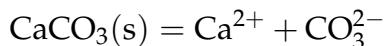
**Étape 2 :** utiliser la constante d'équilibre  $K_s$  et les constantes d'acidité pour exprimer  $s(h)$ . La méthode utilisée est identique à celle employée pour  $\text{CH}_3\text{COOAg}(\text{s})$  : la concentration en ions carbonate s'exprime à l'aide de la constante d'équilibre  $K_s$  par :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s}{s}.$$

Les concentrations  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  peuvent s'écrire en fonction de  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $h$  et des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$ . Il vient alors le résultat :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)}.$$

Il est possible de simplifier le problème en envisageant trois domaines de pH : si  $\text{pH} > pK_{A2} + 1$ , alors l'équilibre de solubilité s'écrit :



et :

$$s \approx [\text{CO}_3^{2-}].$$

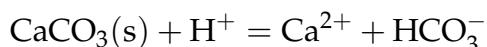
Ainsi l'utilisation des constantes d'équilibre conduit à :

$$\text{ps} = \frac{1}{2}pK_s = 4,15.$$

Dans la zone de pH compris entre  $pK_{A2} - 1$  et  $pK_{A1} + 1$  l'ion  $\text{HCO}_3^-$  prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu basique (fournissant des ions  $\text{HO}^-$ ) plutôt que l'écriture en milieu acide du type :



à cause de la valeur du pH, compris entre 7,4 et 9,3.

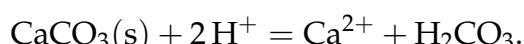
Ainsi :

$$s \approx [\text{HCO}_3^-]$$

qui conduit après calcul à :

$$\text{ps} = \frac{1}{2}\text{pH} - 1.$$

De même, pour  $\text{pH} < pK_{A1} - 1$ , la forme  $\text{H}_2\text{CO}_3$  prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu acide à cause de la valeur du pH, inférieur à 5,4.

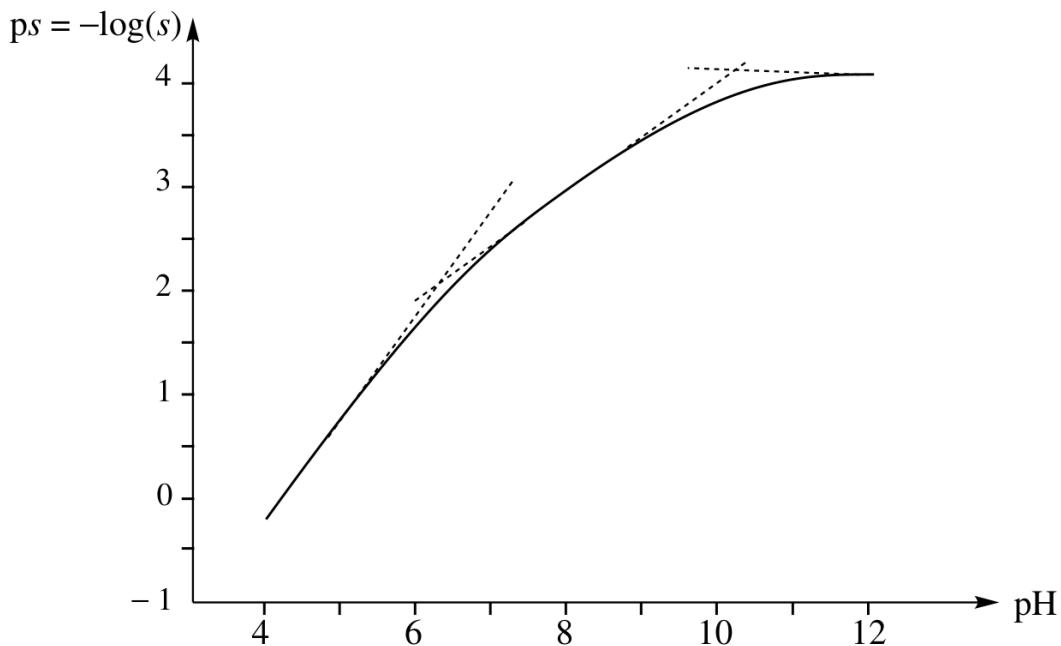
Ainsi :

$$s \approx [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

et par conséquent :

$$\text{ps} = \text{pH} - 4,2.$$

L'évolution observée est présentée à la figure 11.2, notons que pour les zones proches des  $pK_A$  une seule espèce n'est pas prédominante, la variation n'y est donc pas affine. La solubilité est minimale en  $\text{ps} = 4,15$  et augmente si le pH diminue. Ceci est cohérent avec le comportement basique des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .

FIGURE 2 – Figure 11.2 – Évolution de  $ps = f(pH)$ 

L'interprétation du graphe est possible. Soit  $c$  la concentration en espèces dissoutes (ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou espèces carbonatées  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) pour un pH donné, si  $pc > ps$  la solution n'est pas saturée, le solide  $\text{CaCO}_3(s)$  n'existe pas. Si  $pc = ps$ , alors il y a équilibre solide/espèces dissoutes, la solution est saturée. La situation  $pc < ps$  est impossible, le domaine est parfois hachuré.

Si la courbe  $ps = f(pH)$  est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre  $K_s$ ,  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

### 3.6 Compétition entre réactions de précipitation

Lorsque deux réactions sont possibles, il faut utiliser le critère de précipitation : la réaction qui a lieu en premier est celle dont la concentration nécessaire en ions est minimale.

 Classique à maîtriser

On souhaite doser une solution (S) d'ions chlorure à  $5,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> par la méthode de Mohr. Pour ceci, on ajoute 3 gouttes de solution de chromate de potassium ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) à 0,25 mol.L<sup>-1</sup> à  $E = 10$  mL de la solution (S). Une quantité suffisante d'eau est ajoutée pour obtenir un volume total de 100 mL. On ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent à une concentration  $c_2$  égale à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>. On pourra négliger la variation de volume lors de cette addition.

Lorsque  $V_{\text{Ag}} = 14,95$  mL, la coloration rose saumon est obtenue preuve de l'apparition de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ .

1. Estimer le volume de solution de chromate de potassium introduit.
2. Quel est l'anion qui précipitera en premier avec les ions argent ?
3. Quelle est la concentration molaire du premier anion quand le deuxième commence à précipiter ? En déduire l'erreur faite sur l'appréciation de l'équivalence.

**Données :**

$$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8} \text{ (précipité blanc)} \quad K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-11,9} \text{ (précipité rouge brique).}$$

**Corrigé :**

**1.**

$$V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL} \quad \text{donc} \quad V_{\text{intro}} = 0,15 \text{ mL.}$$

**2. Anion qui précipite en premier :** Réactions possibles :



L'anion qui précipite en premier est celui qui requiert la concentration minimale en ions  $\text{Ag}^+$ .

— Il y a formation de  $\text{AgCl}(\text{s})$  si :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_s(\text{AgCl})$$

donc :

$$[\text{Ag}^+]_{\min, \text{Cl}^-} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}.$$

Or :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_E E}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,05 \times 10}{100} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

$$[\text{Ag}^+]_{\min, \text{Cl}^-} = \frac{10^{-9,8}}{5,0 \times 10^{-3}} = 3,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.$$

— Il y a formation de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  si :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

donc :

$$[\text{Ag}^+]_{\min, \text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}.$$

Or :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{c_0 V}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,25 \times 0,15}{100} = 3,75 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

d'où :

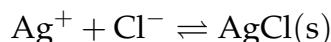
$$[\text{Ag}^+]_{\min, \text{CrO}_4^{2-}} = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Ainsi,  $[\text{Ag}^+]_{\min}$  est minimale pour  $\text{AgCl}(\text{s})$  :  $\text{AgCl}(\text{s})$  précipite en premier.

**3.** Lorsque  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  commence à précipiter :

$$[\text{Ag}^+] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Or l'équilibre :



est atteint, donc :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9,8}}{5,8 \times 10^{-5}} = 2,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Ainsi :

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]_i} = \frac{2,7 \times 10^{-6}}{5,0 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ \%}.$$

$$\text{Erreur} = 0,05\text{\%}.$$