

I Définitions

1- Une solution est un mélange homogène (constitué d'une seule phase) obtenu en dissolvant une ou plusieurs espèces chimiques dans un liquide que l'on appelle le **solvant**. Une fois dissoute, l'espèce chimique s'appelle **soluté**. Toute solution dont l'eau constitue le solvant est qualifiée de **solution aqueuse**.

à la différence d'une solution, **une suspension** se définit comme un mélange hétérogène d'espèces chimiques différentes constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés **solutés, non dissous** (la farine suspendue dans l'eau).

- **Le soluté** est une espèce chimique pouvant se présenter sous forme:
 - Solide: chlorure de sodium NaCl, chlorure d'argent AgCl....
 - Liquide: éthanol, méthanol,....
 - Gazeuse: dioxygène O₂, dioxyde de carbone CO₂...Lorsque la solution est analysée, les solutés portent souvent le nom d'**analytes**
- **Le solvant** est un liquide dans lequel le soluté va se dissoudre. Il existe une variété infinie des solvants:
 - l'eau: H₂O
 - les composés organiques: alcools, hydrocarbures et les acides....

La molécule d'eau est polaire. L'eau est un très bon solvant, elle a la propriété de dissoudre un grand nombre de substances ioniques ou polaires. Dans ce chapitre nous n'aborderons que les solutions aqueuses.

2- Un électrolyte

Les électrolytes, ce sont toutes les substances qui en dissolvant dans l'eau donnent des ions, c'est à dire des particules chargées électriquement. Il existe des électrolytes solides et liquides comme les sels, les acides et les bases qui, en se dissociant dans l'eau acquièrent la capacité de conduire un courant électrique.

3- Un solide ionique

Nommé plus communément en chimie « un sel ». C'est un solide électriquement neutre constitué d'anions et de cations fortement liés par des forces électrostatiques (les charges positives attirent les charges négatives et inversement). Sa dissolution dans l'eau conduit à une solution aqueuse ionique ou électrolytique. Bien qu'elle soit électriquement neutre celle-ci conduit le courant.

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

Le sel de table (NaCl) est un solide ionique constitué d'ions de sodium Na^+ et d'ions chlorures Cl^- . Il est appelé **électrolyte** et l'eau salée est une **solution électrolytique**.

Formules de quelques solides ioniques

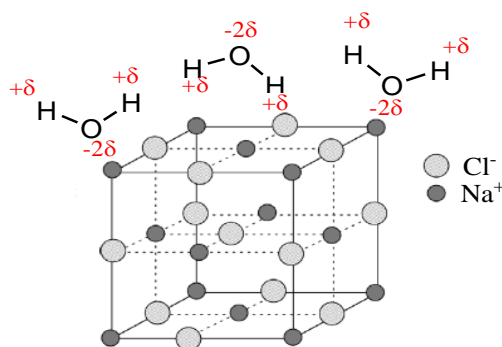
| Solide ionique | Formule |
|-----------------------|-----------------|
| Chlorure d'argent | AgCl |
| Chlorure de magnésium | MgCl_2 |
| Chlorure de baryum | BaCl_2 |
| Sulfate de cuivre II | CuSO_4 |
| Nitrate d'argent | AgNO_3 |

I-1 Dissolution d'un solide ionique dans l'eau

La dissolution d'un solide ionique dans l'eau se fait en trois étapes: dissociation, solvation et dispersion.

1- Dissociation des ions du solide

Le solide ionique est mis dans un solvant polaire (eau), celui-ci est susceptible de le dissoudre progressivement. Par exemple, du chlorure de sodium NaCl versé dans de l'eau: Les molécules d'eau sont électriquement neutres mais leur géométrie font qu'elles sont polarisées ($+\delta$ sur l'atome d'hydrogène H et $-\delta$ sur l'atome d'oxygène O), il va donc y avoir apparition de forces d'attraction électrostatiques entre les molécules d'eau et les ions du solide ionique (Na^+ , Cl^-). Les charges partielles positives de l'eau (atomes H) s'orientent vers les anions Cl^- tandis que les charges partielles négatives (atomes O) s'orientent vers les cations Na^+ . Attirés par les molécules d'eau, la structure ionique est fragilisée, les ions du solide se séparent.



$+\delta$: charge partielle positive

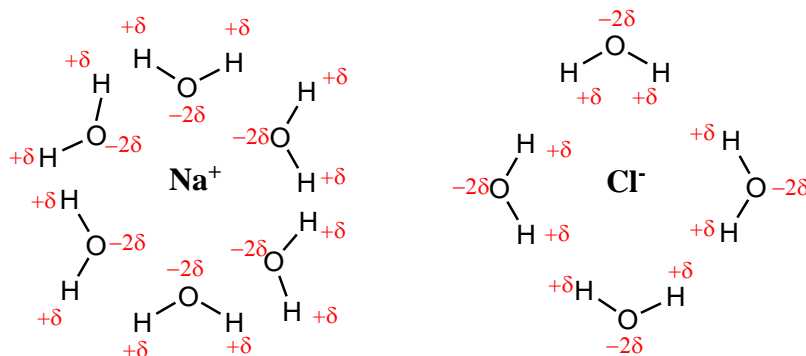
$-\delta$: charge partielle négative

2- Solvatation des ions

Les molécules du solvant (l'eau) entourent les ions dissociés en formant avec eux des liaisons électrostatiques. Notons que chaque ion s'entoure d'un nombre bien déterminé de molécules d'eau.

Le nombre de molécules d'eau est d'autant plus grand que l'ion est plus petit et que sa charge est plus élevée. On parle aussi d'**hydratation** si le solvant est l'eau.

Dans le cas de NaCl: un ion sodium Na^+ est entouré par 6 molécules d'eau et un ion Cl^- est entouré par 4 molécules d'eau.

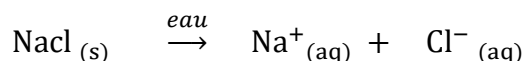


3- Dispersion des ions dans l'eau

Sous l'effet de l'agitation thermique (agitation naturelle des molécules), les ions hydratés s'éloignent peu à peu du solide ionique: ils sont alors désormais libre dans la solution.

D'une manière générale: on peut dire que les corps se dissolvent dans les solvants qui ont une parenté de structure avec eux. La dissolution d'un solide ionique est impossible lorsqu'un solvant n'est pas polaire. En effet, les molécules d'eau pouvaient solvater les ions du cristal grâce à leur charges partielles. Un solvant apolaire n'aurait rien donné: le sel de cuisine n'est pas soluble dans du cyclohexane par exemple.

L'équation de dissolution de NaCl s'écrit sous cette forme:



Remarques

- L'eau n'apparaît pas dans l'équation de dissolution, sinon on peut éventuellement l'écrire au-dessus de la flèche (nous admettrons que les ions ne réagissent pas avec l'eau).
- Pour rappeler que les ions Na^+ et Cl^- sont hydratés (liés à des molécules d'eau) on les écrira souvent Na^+ (aqueux) et Cl^- (aqueux).

I.2 Notion de solubilité-saturation

On appelle solubilité notée « s » (en miniscule), la quantité maximale d'un soluté "en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1 litre de solution saturée à une température donnée. La solubilité peut s'exprimer en différentes unités: g/L (gramme de soluté dissous par litre de solution), mol/L, mg/ml.....

Le chlorure de sodium NaCl a une grande solubilité dans l'eau qui varie très peu avec la température. La solubilité s est de 357g par litre d'eau à 0 °C, reste stable à 25 °C puis augmente avec la température, elle est de 391 g/L à 100 °C.

$$s \text{ (g/L)} = \frac{\text{m solide dissous à saturation}}{\text{Volume de la solution}}$$

$$s \text{ (mol/L)} = \frac{\text{n solide dissous à saturation}}{\text{Volume de la solution}}$$

❖ Lien entre solubilité massique et molaire

Pour passer de la solubilité molaire à la solubilité massique, il faut déterminer la masse molaire **M** de l'espèce chimique et employer la relation:

$$S_m = M \times S$$

Application

La solubilité du sulfate de magnésium MgSO₄ est de 255 g/L à 20°C

Une solution de 200 mL pourra donc contenir une masse maximale de:

$$s = \frac{m_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{\text{MgSO}_4} = s \times V_{\text{solution}}$$

$$m = 255 \times 0,2 = 51 \text{ g de sulfate de magnésium}$$

❖ Exemple de dissolution du chlorure d'argent (AgCl) dans l'eau:

AgCl est un électrolyte. Lorsqu'on ajoute une petite quantité de AgCl dans l'eau, AgCl se dissout totalement (séparation de Ag⁺ et Cl⁻ vers la phase aqueuse).

Lorsqu'on a atteint le taux maximum de sel que l'eau peut dissoudre et contenir, on est arrivé à la saturation (apparition du premier grain de solide), à partir de ce moment toute nouvelle quantité de solide ajoutée n'est pas dissoute et se dépose au fond du récipient (recombinaison entre les ions Ag⁺ et Cl⁻). Dans ces cas, deux réactions inverses se produisent simultanément: la réaction de dissolution (sens direct) et celle de cristallisation (sens inverse). La quantité

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

maximale dissoute est appelée **solubilité**. Elle est de l'ordre de $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C et la constante de cet équilibre, appelée **produit de solubilité**.



Remarque:

- le volume de la solution n'est pas tout à fait identique à celui du solvant. Au cours d'une dissolution, le volume de la solution n'est pas conservé, il diminue

$$V_{\text{soluté seul}} + V_{\text{eau seul}} \neq V_{\text{solution}}$$

En revanche, **la masse est conservée**:

Lorsque l'on mélange différents constituants d'une solution, la masse totale de ce mélange est égale à la somme des masses du solvant et du (ou des) soluté(s). C'est ce qu'on appelle **la conservation de masse**.

$$M_{\text{soluté}} + M_{\text{solvant}} = M_{\text{solution}}$$

Application: pour une solution de 0,05 kg de sel dans un litre d'eau, la masse de la solution est de $0,05 \text{ kg (sel)} + 1 \text{ kg (eau)} = 1,050 \text{ kg (solution d'eau salée)}$.

I.3 Soluble ou insoluble

Par convention un solide est dit:

soluble: $s > 10 \text{ g/L}$

Moyennement soluble: $1 \text{ g/L} < s < 10 \text{ g/L}$

Très faiblement soluble: $s < 1 \text{ g/L}$

$s_{\text{NaCl}} = 357 \text{ g/L}$ à 25°C ; NaCl est un composé très soluble.

$s_{\text{AgCl}} = 0,002 \text{ g/L}$ à 25°C ; AgCl est un composé très peu soluble.

Application: Classer les solides ioniques suivants, par ordre de solubilité croissante

- Le sulfate de cuivre (II) CuSO_4 $s = 14,3 \text{ g / 100mL}$
- Le chlorure de cobalt (II) CoCl_2 $s = 45 \text{ g / 100mL}$
- Le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $s = 4,9 \text{ g / 100 mL}$

Réponse

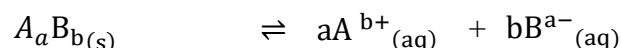
$s_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} < s_{\text{CuSO}_4} < s_{\text{CoCl}_2}$

I.4 Relation entre solubilité et constante du produit de solubilité

I.4.1 Le produit de solubilité

Le produit de solubilité K_s du solide A_aB_b (s) correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide. Il est le produit des concentrations des ions présents dans une solution saturée. Le produit de solubilité permet de calculer la solubilité d'un composé.

Soit une solution saturée d'un sel A_aB_b (s), obtenue en ajoutant une certaine quantité de ce sel dans l'eau jusqu'à saturation, on arrive à l'équilibre suivant :



Initialement solide en excès 0 0 (concentrations en mol.L⁻¹)

Après dissolution solide en excès as bs (concentrations en mol.L⁻¹)

$$K_s = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

Le dénominateur (A_aB_b) n'intervient pas dans le calcul du produit de solubilité, il est égal à 1 car il s'agit d'un solide.

$$\begin{cases} [A^{b+}] = as \\ [B^{a-}] = bs \end{cases} \Rightarrow K_s = (as)^a (bs)^b \quad (1)$$

A^{b+} : le plus souvent est un cation métallique; B^{a-} : un anion

On a: $pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un pK_s très grand.

Application: Comparer la stabilité des sels $BaSO_4$ et $PbSO_4$ de pK_s 9,9 et 7,8

Réponse: $BaSO_4$ est le moins soluble

Quelques valeurs de K_s à 25°C

| Composé | K_s |
|----------------------------------|------------------------|
| AgCl | $1,77 \times 10^{-10}$ |
| AgBr | $5,35 \times 10^{-13}$ |
| AgI | $8,52 \times 10^{-17}$ |
| Ag ₂ CrO ₄ | $1,12 \times 10^{-12}$ |
| Fe(OH) ₃ | $2,7 \times 10^{-39}$ |
| PbI ₂ | $9,8 \times 10^{-9}$ |

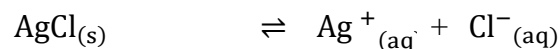
CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

Application

Pour les systèmes suivants, écrire l'expression du produit de solubilité en fonction des concentrations à l'équilibre et en fonction de la solubilité: AgCl , Zn(OH)_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Corrigé

Dès qu'un solide est présent, faire les tableaux d'avancement en mol ou à la rigueur en mol.L^{-1} mais dans ce cas ne pas donner de valeur pour le solide (écrire solide).

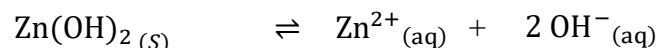


Initialement solide en excès 0 0 (concentrations en mol.L^{-1})

Après dissolution solide en excès s s (concentrations en mol.L^{-1})

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] = s \\ [\text{Cl}^-] = s \end{cases} \Rightarrow K_s = s \cdot s = s^2$$

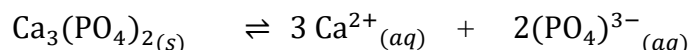


Initialement solide en excès 0 0 (concentrations en mol.L^{-1})

Après dissolution solide en excès s 2s (concentrations en mol.L^{-1})

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$\begin{cases} [\text{Zn}^{2+}] = s \\ [\text{OH}^-] = 2s \end{cases} \Rightarrow K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$



Initialement solide en excès 0 0 (concentrations en mol.L^{-1})

Après dissolution solide en excès 3s 2s (concentrations en mol.L^{-1})

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$\begin{cases} [\text{Ca}^{2+}] = 3s \\ [\text{PO}_4^{3-}] = 2s \end{cases} \Rightarrow K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5$$

Remarques

- Le produit de solubilité est un nombre sans dimensions, il n'a pas donc d'unité.
- Le produit de solubilité dépend de la température.
- pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées, dans le cas contraire il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions.
- plus la valeur du K_s est grande $> 10^{-3}$ plus il y'a de produits (cations et anions) formés et plus le composé est plus soluble dans l'eau.

Application

Classer par ordre décroissant de solubilité les solides ioniques suivants:

- $K_s \text{ CaCO}_3 (s) \approx 3,36 \times 10^{-9}$
- $K_s \text{ AgCl} (s) \approx 1,77 \times 10^{-10}$
- $K_s \text{ AgI} (s) \approx 8,52 \times 10^{-17}$

Corrigé

$$s \text{ CaCO}_3 > s \text{ AgCl} > s \text{ AgI}$$

Remarque: La relation entre K_s et s dépend des coefficients stoechiométriques de la réaction.

Exemple

AgCl

$$K_s = 1,77 \times 10^{-10}$$

$$s = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ag₂CrO₄

$$K_s = 1,12 \times 10^{-12}$$

$$s = 7,16 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s (\text{AgCl}) > K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \text{ mais } s (\text{AgCl}) < s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

De deux composés, le plus soluble n'est pas toujours celui qui a le plus grand K_s car dépendance à la stoechiométrie. C'est la valeur de la solubilité qui le détermine, donc Ag_2CrO_4 est plus soluble que AgCl .

I.4.2 Le rapport entre la solubilité et le produit de solubilité

I.4.2.1 Calcul de K_s connaissant la solubilité

Application

La solubilité de ZnS est $3,3 \times 10^{-11}$ g /100 mL à 25 °C. Que vaut K_s de ZnS?

Données: $M(\text{ZnS}) = 97,4$ g/mol

Corrigé

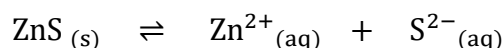
1. Transformer les unités de la solubilité en mol/L, l'unité de concentration utilisée, par convention, dans les expressions des produits de solubilité.

$$s = 3,3 \times 10^{-11} \text{ g /100 mL}$$

$$s = 3,3 \times 10^{-10} \text{ g/L}$$

$$s = \frac{3,3 \times 10^{-10}}{97,4} = 3,38 \times 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

2. Ecrire l'équation de l'équilibre concerné et écrire l'expression du K_{ps} .



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

3. Trouver les valeurs de $[\text{Zn}^{2+}]$ et de $[\text{S}^{2-}]$, puis calculer la valeur de K_{ps} .

$$\begin{cases} [\text{Zn}^{2+}] = s \\ [\text{S}^{2-}] = s \end{cases} \Rightarrow K_s = s \times s = s^2 = (3,3 \times 10^{-12})^2$$

$$K_s = 1,09 \times 10^{-23}$$

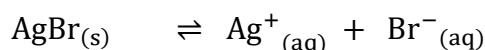
I.4.2.2 Calcul de la solubilité (s) connaissant le produit de solubilité

Le produit de solubilité K_s permet de calculer la solubilité s

Application

K_s de AgBr vaut $7,7 \times 10^{-13}$ à 25 °C. Quelle est sa solubilité s en g/100 mL?

Corrigé



$$K_s = [\text{Ag}^{+}][\text{Br}^{-}]$$

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] = s \\ [\text{Br}^-] = s \end{cases} \Rightarrow K_s = s \times s = s^2 = s = \sqrt{K_s} = \sqrt{7,7 \times 10^{-13}}$$

$s = 8,78 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

Transformation de s en g/100 mL: $M(\text{AgBr}) = 188 \text{ g/mol}$

$m(\text{AgBr}) = 8,78 \times 10^{-7} \times 188 = 1,65 \times 10^{-4} \text{ g}$

$s = 1,65 \times 10^{-4} \text{ g/L} = 1,65 \times 10^{-5} \text{ g/100 mL}$

On peut donc dissoudre au maximum **$1,65 \times 10^{-5} \text{ g}$** de AgBr dans 100 ml d'eau pure à 25 °C.

Tout ce qu'on met en plus tombe au fond: on dit que le sel en surplus "précipite".

I.4.3 Règles de solubilité

Du point de vue de leur solubilité dans l'eau, les sels se regroupent plus ou moins en différentes catégories, suivant la nature des cations alcalins, alcalino-terreux, et dérivés de métaux lourds. On considère qu'un sel est soluble lorsque sa solubilité est supérieure à 0,1 mol.L⁻¹ et faiblement soluble lorsque sa solubilité est inférieure à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Les règles de solubilité qui permettent de prévoir si un composé est soluble ou insoluble sont:

| Les composés qui contiennent ces ions sont solubles | Excepté ceux contenant les ions |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NH ₄ ⁺ ; K ⁺ ; Na ⁺ ; Li ⁺ | |
| NO ₃ ⁻ ; ClO ₃ ⁻ ; CH ₃ COO ⁻ | |
| I ⁻ ; Br ⁻ ; Cl ⁻ | Ag ⁺ ; Hg(I); Pb ²⁺ ; Hg(II) |
| SO ₄ ²⁻ | Hg(I) ; Ba ²⁺ ; Ca ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Sr ²⁺ ; Ag ⁺ |
| Les composés qui contiennent ces ions sont insolubles | Excepté ceux contenant les ions |
| CO ₃ ²⁻ ; PO ₄ ³⁻ ; SiO ₃ ²⁻ | NH ₄ ⁺ ; K ⁺ ; Na ⁺ ; Li ⁺ |
| S ²⁻ | NH ₄ ⁺ ; K ⁺ ; Na ⁺ ; Li ⁺ ; Ca ²⁺ ; Sr ²⁺ |
| OH ⁻ | K ⁺ ; Na ⁺ ; Li ⁺ ; Ba ²⁺ ; Ca ²⁺ ; Sr ²⁺ |

Exemple: Prédire la solubilité dans l'eau des composés suivants:

| Composé | Solubilité |
|-------------------------------------------------|------------|
| CaCl ₂ | soluble |
| Pb(NO ₃) ₂ | soluble |
| PbSO ₄ | insoluble |
| Na ₂ CO ₃ | soluble |
| Ba(NO ₃) ₂ | soluble |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | soluble |
| CaSO ₄ | insoluble |
| CaCO ₃ | insoluble |
| (NH ₄) ₂ CO ₃ | soluble |
| Ca(OH) ₂ | soluble |

I.5 Facteurs influençant la solubilité

I.5.1 Effet d'ions communs

Nous savons calculer la solubilité d'un sel dans l'eau pure. Mais que se passe-t-il lorsque l'eau contient un autre sel?

Si l'on ajoute, à la solution saturée d'un composé peu soluble, un sel fortement soluble qui contient l'un des ions de la solution aqueuse, le système évolue donc dans le sens inverse c'est-à-dire vers la formation du précipité (principe de le Châtelier). On constate alors que la nouvelle solubilité, en présence d'ion commun, diminue comparativement à la solubilité dans l'eau pure. Cet ion appelé ion commun, puisqu'il existe à la fois dans le solide et dans la solution.

Rappel du principe de le Châtelier

Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

Application 1

Solubilité d'une solution de AgCl dans une solution de KCl 0,01 mol.L⁻¹

Soit une solution qui contient déjà la quantité maximale de chlorure d'argent AgCl qui peut s'y dissoudre; Si nous ajoutons un sel fortement soluble contenant un ion commun, soit KCl, la concentration en ions Cl⁻ augmente ce qui perturbe l'équilibre. Pour que la relation du produit de solubilité reste vérifiée, il faudra consommer des ions Ag⁺, en précipitant

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

partiellement AgCl. Puisque l'équilibre est déplacé vers la gauche par l'addition du chlorure (principe de Le Chatelier), la nouvelle solubilité s_1 du chlorure d'argent sera nécessairement plus faible que la solubilité dans l'eau pure (s).

Questions

1. Déterminer la solubilité de AgCl dans l'eau.
2. Que devient la solubilité de AgCl dans une solution de chlorure de potassium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données: $K_s \text{ AgCl} = 1,77 \times 10^{-10}$

Corrigé

1. La solubilité de AgCl dans l'eau.

| | | | |
|-------------------|-----------------|---|--------------------------------------------|
| Initialement | solide en excès | 0 | 0 (concentrations en mol.L^{-1}) |
| Après dissolution | solide en excès | s | s (concentrations en mol.L^{-1}) |

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (1)$$

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] = s \\ [\text{Cl}^-] = s \end{cases} \Rightarrow K_s = s^2$$

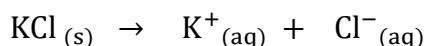
$$s = \sqrt{K_s} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$s = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{solubilité dans l'eau})$$

2. La solubilité s_1 dans la solution de KCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$):

Il faut tenir compte dans le tableau d'avancement qu'il y a déjà des ions Cl^- apportés par le KCl avant l'équilibre de saturation. Cl^- est un ion commun aux deux sels.

KCl s'est complètement dissout: si on met 0,01 mole de ce sel dans 1 litre d'eau alors la concentration de Cl^- est égale à 0,01 mole par litre: on note $[\text{KCl}] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



| | | | | | |
|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------|------------------------------------------|
| | $\text{AgCl}_{(s)}$ | \rightleftharpoons | $\text{Ag}^+ +$ | $\text{Cl}^-_{(aq)}$ | |
| Initialement | solide en excès | | 0 | 0,01 | (concentrations en mol.L ⁻¹) |
| Après dissolution | solide en excès | | s_1 | $0,01 + s_1$ | (concentrations en mol.L ⁻¹) |

L'excès de Cl⁻ apporté par le KCl va déplacer l'équilibre de manière à consommer une partie des ions chlorure ajoutés, selon le principe de le Chatelier, et à former du AgCl.

- Dans la solution de KCl :

$$K_s = s_1(s_1 + [\text{Cl}^-])$$

$$K_s = s_1(s_1 + 0,01) \quad (2)$$

Dans le cas **d'un sel très peu soluble et d'une concentration en Cl⁻ suffisamment élevée**, on peut, plutôt que de résoudre l'équation du second degré en s_1 , on peut faire donc l'hypothèse suivante

$s_1 \ll [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ l'équation (2) peut être simplifiée comme suit:

$$K_s = s_1 [\text{Cl}^-]$$

$$s_1 = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$s_1 = 1,77 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. L'hypothèse est validée, il était possible de faire l'approximation.

Remarque: dans le cas contraire, si l'approximation n'est pas justifiée c'est-à-dire si les deux termes (solubilité dans l'eau s et concentration ajoutée) sont plus ou moins du même ordre de grandeur, il faut résoudre l'équation du deuxième degré afin de déterminer la solubilité.

En conclusion, la solubilité de AgCl s_1 diminue dans une solution contenant initialement des ions chlorures comparativement à la solubilité s dans l'eau pure.

Application 2:

Solubilité d'une solution de chlorure de plomb PbCl₂ dans une solution de NaCl

(0,1 mol.L⁻¹):

Sachant qu'à 25 °C le produit de solubilité du PbCl₂ est $K_s = 1,6 \times 10^{-5}$.

1. Calculer la solubilité du chlorure de plomb PbCl₂ dans l'eau
2. Que devient cette solubilité dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 0,1 mol.L⁻¹ ?

Corrigé

1. La solubilité dans l'eau

| | | | | | | |
|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---|-------------------------|------------------------------------------|
| | $\text{PbCl}_{2(s)}$ | \rightleftharpoons | $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ | + | $2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ | |
| Initialement | solide en excès | | 0 | | 0 | (concentrations en mol.L ⁻¹) |
| Après dissolution | solide en excès | | s | | 2s | (concentrations en mol.L ⁻¹) |

$$K_s = [\text{pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2$$

$$K_s = 4s^3$$

$$s = \mathbf{0,016 \text{ mol.L}^{-1}}$$

2. La solubilité s₁ dans une solution de NaCl 0,1 mol L⁻¹

| | | | | | | |
|-------------------|----------------------|----------------------|------------------|---|-------------------------|------------------------------------------|
| | $\text{PbCl}_{2(s)}$ | \rightleftharpoons | Pb^{2+} | + | $2\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ | |
| Initialement | solide en excès | | 0 | | 0,1 | (concentrations en mol.L ⁻¹) |
| Après dissolution | solide en excès | | s ₁ | | 0,1+2s ₁ | (concentrations en mol.L ⁻¹) |

$$K_s = [\text{pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2$$

$$[\text{pb}^{2+}] = s_1 \quad ; \quad [\text{Cl}^{-}] = 0,1 + 2s_1$$

$$K_s = s_1(0,1 + 2s_1)^2$$

On remarque que la **concentration en Cl⁻ ajoutée est du même ordre que la solubilité de PbCl₂ dans l'eau pure** on ne peut pas donc négliger 2s₁ devant 0,1, on résout alors l'équation du 3^{ème} degré

$$4s_1^3 + 0,4 s_1^2 + 0,001s_1 - 1,6 \times 10^{-5} = 0$$

résolution à la calculatrice: $s_1 = \mathbf{0,005 \text{ mol.L}^{-1}}$

On peut donc en conclure que la solubilité d'un sel peu soluble diminue en présence d'un électrolyte possédant un **ion commun** avec ce sel. Cette situation est mise à profit pour éliminer d'une solution des sels peu solubles (de métaux lourds, par exemple Hg, Pb, Cd ...), par addition de sels très solubles à ion commun (sels alcalins le plus souvent).

I.5.2 Influence de la température

La solubilité d'un sel dans un solvant déterminé varie avec la température. Suivant la loi générale des équilibres, si la dissolution se fait avec absorption de chaleur (phénomène dit endothermique), une élévation de température provoquera une augmentation de solubilité. C'est ce que l'on observe le plus souvent: la solubilité de nombreux corps solides augmente avec la température.

La solubilité d'un composé dépend de la valeur du produit de solubilité K_s du composé et la valeur de K_s dépend de la température T selon la loi de Van t'Hoff.

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}}{RT^2}$$

Après integration:

$$\ln \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = \frac{\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Où $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ (à T 298K) représente l'enthalpie standard de dissolution du composé ionique que l'on considère généralement indépendante de la température.

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui détermine le sens de l'évolution de la solubilité s avec la température T .

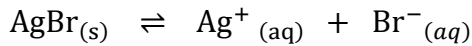
- Si $\Delta H > 0$ (dissolution endothermique), la solubilité augmente avec la température.
- Si $\Delta H < 0$ (dissolution exothermique), la solubilité diminue avec une augmentation de la température.

Dans une grande majorité des cas, la solubilité d'un solide ionique augmente lorsque la température de la solution augmente. Il existe cependant quelques électrolytes dont la solubilité décroît quand la température augmente, comme le calcaire par exemple (le carbonate de calcium CaCO_3). C'est pourquoi le calcaire dépose plus facilement sur les tuyaux d'eau chaude (saturation plus vite atteinte dans l'eau chaude).

| Electrolyte | s (g/100 mL d'eau) | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|
| Oxyde de calcium CaO | 0,131 à 10 °C | 0,07 à 80 °C |
| Sulfate de calcium hydrate (gypse) CaSO ₄ ·2H ₂ O | 0,241 à 0 °C | 0,222 à 100 °C |
| Sulfate de cerium (III) Ce ₂ (SO ₄) ₃ | 10,1 à 0 °C | 60,8 à 100 °C |
| Sulfate de cadmium CdSO ₄ | 75,5 à 0 °C | 0,222 à 100 °C |

Application 1: Influence de la température sur la solubilité de AgBr

Calculer le K_s de AgBr et la solubilité dans l'eau pure à 25 °C et 40 °C



Données: $\Delta G_{298}^0 = 70,1 \text{ KJ/mol}$; $\Delta H_{298}^0 = -84,4 \text{ KJ/mol}$ $R = 8,314 \text{ J/mol.k}$

Corrigé

1- Calcul de K_s à 25 °C

$$\text{à } T = 25 \text{ °C} \quad \Delta G^0 + RT \ln K_s = 0$$

$$\ln K_s = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$\ln K_s = -\frac{70,1}{8,314 \times 298 \times 10^{-3}}$$

$$K_s = e^{\frac{70,1}{8,314 \times 298 \times 10^{-3}}}$$

$$K_s = 5,08 \times 10^{-13} \quad \text{à } T = 25 \text{ °C}$$

$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = 7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$s = 7 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{à } T = 25 \text{ °C}$$

2- Calcul de K_s à 40 °C

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diss}}^0}{RT^2}$$

$$\int_{K_{s1}}^{K_{s2}} d \ln K_s = \frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_{s2} - \ln K_{s1} = -\frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = -\frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$K_{s2} = K_{s1} e^{-\frac{\Delta H_{\text{dis}}^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

$$K_{s2} = 9,33 \times 10^{-14} \quad \text{à } T = 40 \text{ °C}$$

$$s = 3,1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{à } T = 40 \text{ °C}$$

On s'attendait à ce que la solubilité diminue vue la charge négative de ΔH

Application 2

Calculer la solubilité de PbI_2 à 60°C

Données : $\Delta H_{\text{dis}}^\circ = 90 \text{ KJ / mol}$; $R = 8,314 \text{ J / mol K}$; $s = 0,29 \text{ g / L}$ à 25°C

Corrigé

1- Calcul de K_s à 25°C

$$s = \frac{0,29}{461} = 6,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{s1} = 4s^3 = (6,2 \times 10^{-4})^3 \Rightarrow \quad \mathbf{K_{s1} = 9,95 \times 10^{-10} \text{ à } T = 25^\circ\text{C}}$$

2- Calcul de K_s à 60°C

$$\frac{d\ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diss}}^\circ}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = -\frac{\Delta H_{\text{dis}}^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$K_{s2} = K_{s1} e^{-\frac{\Delta H_{\text{dis}}^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

$$\mathbf{K_{s2} = 4,52 \times 10^{-8} \text{ à } T = 60^\circ\text{C}}$$

Calcul de s à 60°C

$$K_s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \quad \mathbf{s = 2,24 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Exercice

On dissout 96 g de chlorure de sodium NaCl (s) dans de l'eau à 80°C . La solution obtenue est saturée; elle a pour volume: 250 mL

1. Sachant que la solubilité s d'un corps (appelé soluté) est la masse de soluté que l'on peut dissoudre dans un solvant pour obtenir un litre de solution saturée, quelle est la solubilité du chlorure de sodium à 80°C .
2. Quelle est, à 80°C la concentration volumique molaire en chlorure de sodium de la solution saturée ?
3. Sachant que la solubilité du chlorure de sodium à 20°C est de 360 g/L quelle est la masse de chlorure de sodium qui précipite lors du refroidissement, à 20°C de la solution précédente ?

4. Quel volume minimum d'eau faut-il rajouter à la solution précédente pour dissoudre, à 20°C le chlorure de sodium en excès ?

Masses molaires (g/mol): Na : 23 ; Cl : 35,5

Corrigé

1. solubilité du chlorure de sodium à 80°C :

$$s \text{ (g/L)} = \frac{m_{\text{solide dissous à saturation}}}{\text{Volume de la solution}}$$

$$s \text{ (g/L)} = \frac{96}{0,25}$$

$$s = 384 \text{ g/L}$$

2. La concentration volumique molaire en NaCl en (mol.L⁻¹)

$$C = s = \frac{S \text{ (g/L)}}{M}$$

$$s = \frac{384}{23 + 35,5}$$

$$s = 6,6 \text{ mol. L}^{-1}$$

3. La masse de chlorure de sodium qui précipite lors du refroidissement:

384-360 = 24 g (à partir d'un litre de solution)

à partir de 0,25 L de solution :

$$\begin{cases} 24\text{g (NaCl)} & \rightarrow 1\text{L (H}_2\text{O)} \\ m \text{ (NaCl)} & \rightarrow 0,25\text{L (H}_2\text{O)} \end{cases} \quad \text{soit: } m_{\text{NaCl}} = 24 \times 0,25 = 6 \text{ g}$$

4. Volume minimum d'eau à ajouter pour dissoudre le NaCl en excès

s_{NaCl} à 20 °C = 360 g/L ; dans 250 mL il y a 96 g de chlorure de sodium

$$\begin{cases} 360\text{g (NaCl)} & \rightarrow 1\text{L (H}_2\text{O)} \\ 96 \text{ (NaCl)} & \rightarrow v \text{ (H}_2\text{O)} \end{cases}$$

$$v = \frac{96}{360} \quad \text{soit: } v = 0,267\text{L (volume d'eau nécessaire pour dissoudre 96g de NaCl)}$$

Le volume d'eau qui peut dissoudre 6 g de NaCl à 20 °C est: 267 - 250 = 17 mL.

I.5.3 Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble

Lorsqu'un des ions d'un composé ionique possède des propriétés acides ou basiques (un des ions libérés par le composé réagit avec H_3O^+ ou OH^-), la solubilité dépendra du pH. Cela explique la redissolution de certains précipités quand on ajoute une petite quantité d'acide ou de base au milieu dans lequel ils se trouvent:

Exemples de composés dont la solubilité varie avec le pH

- ❖ **Exemples d'anions:** hydroxyde OH^- , éthanoate CH_3COO^- , sulfure S^{2-} ; nitrite NO_2^- , carbonate CO_3^{2-} , hydrogénocarbonate HCO_3^- ...etc. Tous ces anions possèdent des propriétés basiques ou amphotères.
- ❖ **Exemples de cations:** ammonium NH_4^+ , éthyl-ammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ etc, cations ayant un caractère acide.

Application 1:

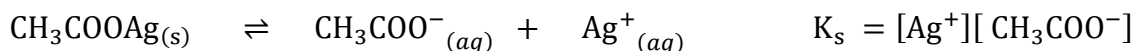
Solubilité de l'éthanoate d'argent CH_3COOAg en fonction du pH

1. Déterminer la solubilité du solide CH_3COOAg en fonction du pH
2. Tracer $\log s = f(\text{pH})$

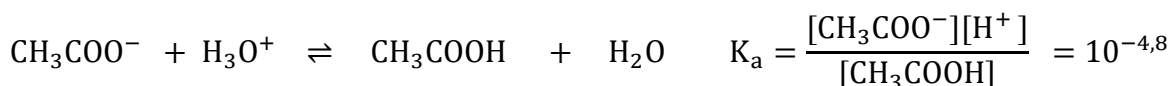
Données: $K_s \text{ CH}_3\text{COOAg}(s) = 2 \times 10^{-3}$ à 25 °C ; $\text{p}K_a \text{ CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- = 4,8$.

Corrigé

L'éthanoate d'argent CH_3COOAg se dissocie dans l'eau en ions éthanoate (base faible) et argent (sans propriété acido-basique dans l'eau)



En milieu acide, l'acétate CH_3COO^- est mené à réagir avec H_3O^+ pour produire l'acide éthanoïque (acétique) selon l'équation :



On peut noter que, si le pH diminue, la concentration en ions H_3O^+ augmente, donc $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ diminue, et par conséquent il y'aura un déplacement de l'équilibre de dissolution de la gauche vers la droite ce qui aboutit à une augmentation de la solubilité d'éthanoate d'argent.

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

La solubilité de l'éthanoate d'argent est égale à la concentration en Ag^+ libre à l'équilibre (pour une solution saturée).

$$s = [\text{Ag}^+]$$

En ce qui concerne les ions acétate, une fraction se protonera pour former l'acide acétique CH_3COOH . La loi de conservation de la matière imposera donc, quel que soit le pH :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_t = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{restant}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

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

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

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_a}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_a}$$

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

Sachant que $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

Pour simplifier le problème nous allons distinguer deux cas limites en envisageant deux domaines de pH

Si $\text{pH} < \text{pKa} - 1 = 3,8$ dans ce domaine de pH, CH_3COOH prédomine

$$s^2 = K_s \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$-\log s = \frac{1}{2}(\text{pK}_s + \text{pH} - \text{pK}_a)$$

$$-\log s = 0,5 \text{pH} - 1,05$$

$$\text{pH} < 3,8 \Rightarrow -\log s = 0,5 \text{ pH} - 1,05$$

Si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1 = 5,8$ dans ce domaine de pH, CH_3COO^- prédomine

$$S^2 = K_s$$

$$-\log s = \frac{1}{2} \text{pK}_s$$

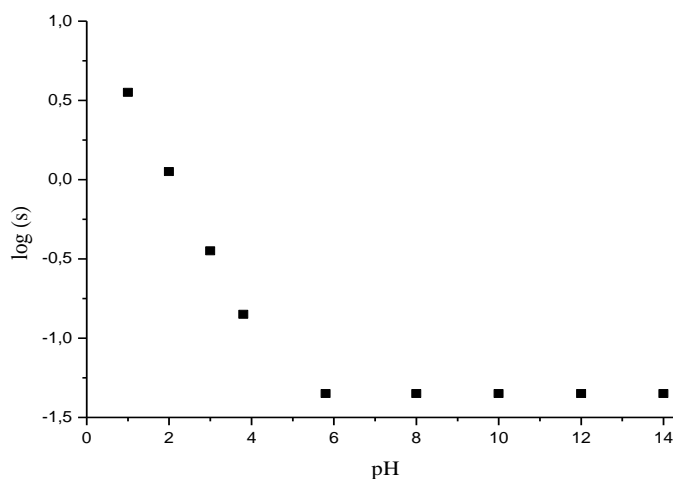
$$-\log s = -1,35$$

$$\text{à } \text{pH} > 5,8 \Rightarrow -\log s = -1,35$$

La solubilité est indépendante du pH.

A noter que dans la zone $\text{pK}_a - 1$ à $\text{pK}_a + 1$ (3,8 à 5,8), la fonction n'est pas affine, il convient d'utiliser la relation exacte.

On peut ainsi tracer l'évolution de la solubilité en fonction du pH. (Il ne faut pas oublier que s a une évolution inverse de ps)

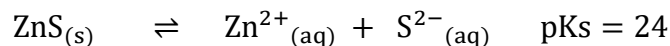


Evolution de la solubilité en fonction du pH

Sur le graphique, on peut constater que la solubilité de CH_3COOAg est bien plus importante en milieu acide; on observera donc la redissolution de ce sel en ajoutant de l'acide nitrique au milieu.

En conclusion, lorsque l'anion impliqué dans le précipité est basique, la solubilité augmente lorsque le pH diminue.

Application 2: Etude de la solubilité de sulfure de zinc $ZnS(s)$ en fonction du pH.



Questions:

1. Pourquoi la solubilité dépend-elle du pH.
2. Tracer le diagramme de prédominance.
3. Déterminer la solubilité du solide ZnS en fonction du pH.
4. Tracer $\log s = f(\text{pH})$.

Données

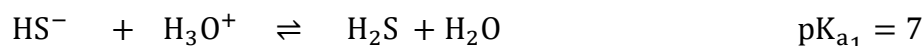
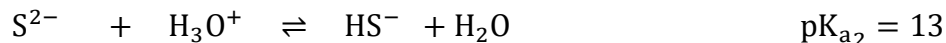
$$pK_{a1} (H_2S/HS^-) = 7$$

$$pK_{a2} (HS^-/S^{2-}) = 13$$

Corrigé

1. La solubilité dépend du pH car l'ion S^{2-} est une base qui réagit avec les ions H_3O^+ et dont la forme majoritaire varie selon le pKa

2. Diagramme de prédominance:



Sachant qu'une forme est majoritaire lorsque sa concentration est au moins dix fois supérieure à celle de l'autre forme:

la forme acide est majoritaire si $\text{pH} < \text{pKa}-1$

la forme basique est majoritaire si $\text{pH} > \text{pKa}+1$

dans le cas de H_2S, HS^-, S^{2-} cela donne:

H_2S est majoritaire pour $\text{pH} < 7-1$ soit $\text{pH} < 6$

HS^- est majoritaire pour $8 < \text{pH} < 12$

S^{2-} est majoritaire pour $\text{pH} > pK_{a2} + 1$ soit $\text{pH} > 14$ (pas réalisable en solution aqueuse diluée)

Lorsque $pK_{a1} + 1 < \text{pH} < pK_{a2} - 1$, soit $6 < \text{pH} < 8$ les formes H_2S, HS^- sont toutes deux présentes

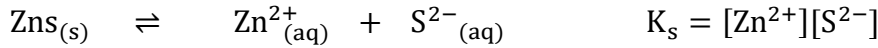
Lorsque $pK_{a2} - 1 < \text{pH} < pK_{a2} + 1$, soit $12 < \text{pH} < 14$ les formes HS^-, S^{2-} sont toutes deux présentes

Diagramme de prédominance:



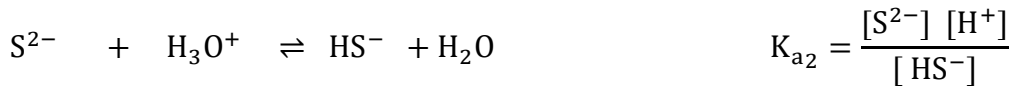
3. La solubilité du ZnS en fonction du pH

Le solide ZnS se dissout en ions S²⁻ (dibase faible) et zinc dans l'eau:



$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]_t$$

En milieu acide les sulfures vont entrer en équilibre acido-basique avec les protons



Une fraction de l'ion S²⁻ se protonera pour former HS⁻ et H₂S. La loi de conservation de la matière est donc :

$$[\text{S}^{2-}]_t = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]_t$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}}$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$s = [\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

On peut distinguer 2 domaines de pH

pH < pKa₁ - 1 = 6 : H₂S prédomine et le terme $\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}$ est grand devant tous les autres.

$$s_1^2 = K_s \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$\log s_1 = 0,5 \log K_s \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)$$

$$\log s_1 = 0,5 (pK_{a1} + pK_{a2} - pK_s) - pH$$

| |
|------------------------------------------------|
| pH < 6 ⇒ log s₁ = -2 - pH |
|------------------------------------------------|

pKa₁ + 1 < pH < pKa₂ - 1:

8 < pH < 12 HS⁻ prédomine et le terme $\frac{[H^+]}{K_{a2}}$ est grand devant tous les autres.

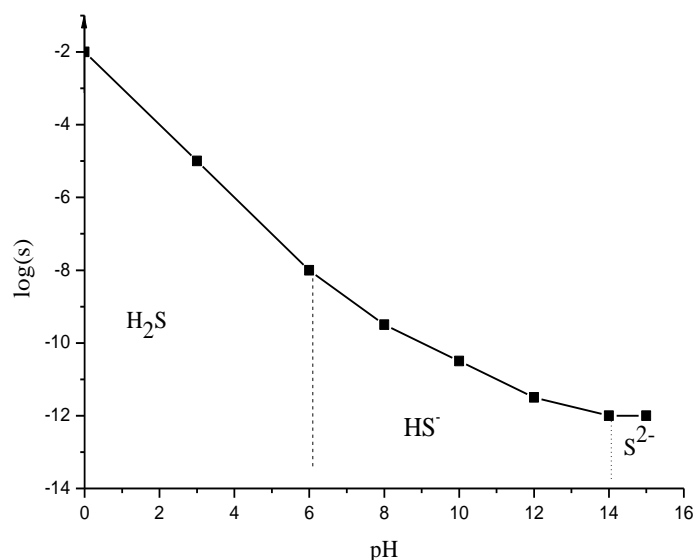
$$s_2^2 = K_s \frac{[H^+]}{K_{a2}}$$

$$\log s_2 = 0,5 (pK_{a2} - pK_s) - 0,5pH$$

$$\log s_2 = -5,5 - 0,5 pH$$

| |
|--------------------------------------------------------------|
| 8 < pH < 12 ⇒ log s₂ = -5,5 - 0,5 pH |
|--------------------------------------------------------------|

4. Tracer log s = f (pH)



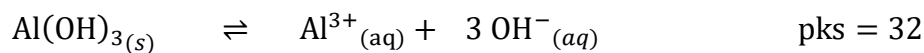
Evolution de solubilité de Zns en fonction du pH

Application 3: Solubilité des hydroxydes amphotère

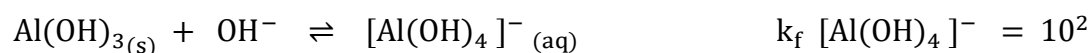
De nombreux cations métalliques M^{n+} forment en présence d'ions hydroxydes OH^- des précipités d'hydroxydes métalliques $M(OH)_n(s)$. Certains hydroxydes présentent un caractère amphotère acidobasiques : ils se comportent comme un acide dans un couple $M(OH)_n(s)/[M(OH)_{n+p}]^{p-}$ et comme une base dans un autre couple $M^{n+}/M(OH)_n(s)$. Dans la majorité des cas, ces hydroxydes peuvent produire des réactions de complexation. L'existence de ce type d'hydroxyde **dépend du pH**.

Application: Etude de la solubilité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ en fonction du pH

Par ajout d'ions OH^- à une solution d' Al^{3+} ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), il apparaît l'hydroxyde amphotère $Al(OH)_3 (s)$ dès lors que l'équilibre ci-dessous est vérifié:



Par ajout d'un excès d'ions OH^- , l'hydroxyde amphotère se redissout par formation du complexe tétrahydroxoaluminate (III)



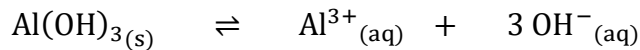
K_f : constante de formation du complexe

Questions

- 1- Calculer la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- 2- Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- 3- Calculer le pH de disparition totale de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sous quelle forme se retrouve-t-il ?
- 4- Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde.
- 5- exprimer la solubilité s de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction de Al^{3+} et de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Exprimer en fonction de H^+ .
- 6- Quelle est la valeur de p_s pour $\text{pH} < 4$ et $\text{pH} > 10$
- 7- Pour quel domaine de pH l'espèce Al^{3+} est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de p_s dans ce domaine.
- 8- Pour quel domaine de pH l'espèce $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de p_s dans ce domaine.
- 9- Calculer le pH pour lequel la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est minimale. Calculer cette solubilité
- 10- tracer $\log (C_{\text{aluminium dissous}}) = \log ([\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-])$ en fonction du pH pour une concentration totale en aluminium $c_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Corrigé

1- Calculer la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$



$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{Al}^{3+}] = s \quad [\text{OH}^-] = 3s$$

$$K_s = s(3s)^3 = 27 s^4$$

$$s = 2,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

2- Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3 (s)$ apparait dès que :

$$Q_i \geq K_s; \quad Q_i = [\text{Al}^{3+}]_0 [\text{OH}^-]_0^3$$

$$\text{Soit : } [\text{Al}^{3+}]_0 [\text{OH}^-]_0^3 \geq K_s$$

Au début de la précipitation: le tout premier cristal se dépose, et cela ne modifie pas la concentration de l'ion Al^{3+} , donc $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi : $0,01[\text{OH}^-]^3 \geq K_s$

$$0,01[\text{OH}^-]^3 \geq 10^{-32}$$

$$[\text{OH}^-] \geq 10^{-10}$$

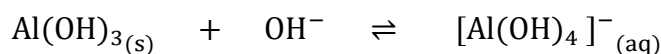
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 10^{-4}$$

pH ≥ 4

3- Calculer le pH de disparition totale de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sous quelle forme se retrouve-t-il ?

Lorsque le dernier cristal de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ disparaît, l'équilibre (2) n'est pas encore rompu, mais est sur le point de l'être :



A cet instant, tout l'aluminium(III) est sous la forme $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ donc :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- = [\text{Al}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$$

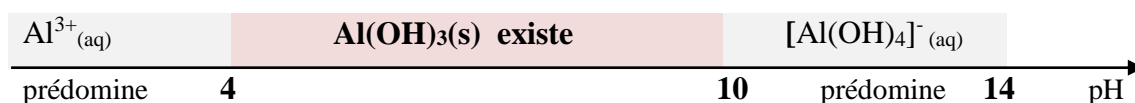
$$K_f = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_f}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_f K_e}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]} = \frac{10^2 \times 10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-10}$$

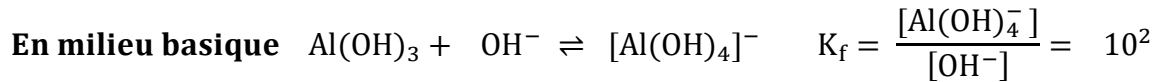
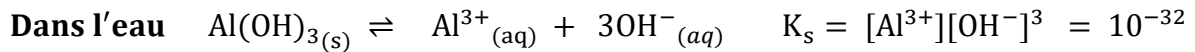
pH ≥ 10

4- Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde



5- exprimer la solubilité s de Al(OH)₃ en fonction de Al³⁺ et de [Al(OH)₄]⁻

Les ions Al(III) passant en solution se retrouvent sous la forme Al³⁺ ou [Al(OH)₄]⁻ selon le pH de la solution



$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4]^{-}$$

Exprimer s en fonction de H₃O⁺

$$s = \frac{k_s}{[\text{OH}^{-}]^3} + K_f [\text{OH}^{-}]$$

$$s = \frac{k_s [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3} + \frac{K_e K_f}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$s = \frac{10^{-32}}{10^{-42}} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$s = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} 10^{-12}$$

6- Quelle est la valeur de ps pour pH<4 ? pH>10

Pour pH < 4 seule l'espèce Al³⁺ est présente à la concentration 10⁻² mol.L⁻¹

$$s = [\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \log s = -2$$

Pour pH > 10, seule l'espèce [Al(OH)₄]⁻ est présente à la concentration mol.L⁻¹

$$s = [\text{Al(OH)}_4]^{-} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \log s = -2$$

7- Pour quel domaine de pH l'espèce Al³⁺ est-elle majoritaire ? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4]^{-}$$

$$s = 10^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} 10^{-12}$$

❖ **Domaine de prédominance de Al^{3+} :**

$$[Al^{3+}] \geq 10[Al(OH)_4]^-$$

$$10^{10}[H_3O^+]^3 \geq 10 \frac{1}{[H_3O^+]} 10^{-12}$$

$$[H_3O^+]^4 \geq 10^{-20}$$

$$[H_3O^+] \geq 10^{-5}$$

$$\mathbf{pH \leq 5,25}$$

dans ce cas « s » s'écrit :

$$s \approx \frac{K_s}{[OH^-]^3} = \frac{K_s}{k_e^3} [H_3O^+]^3$$

$$\log s = \log K_s + \log [H_3O^+]^3 - \log k_e^3$$

$$ps = 3pH - (pK_s - 3pK_e)$$

$$ps = 3pH - 10$$

$$\mathbf{pH \leq 5,25 \Rightarrow ps = 3pH - 10}$$

8- Pour quel domaine de pH l'espèce $[Al(OH)_4]^-$ est-elle majoritaire? Donner l'expression de s puis de ps dans ce domaine

❖ **Domaine de prédominance de $[Al(OH)_4]^-$**

$$[Al(OH)_4]^- \geq 10[Al^{3+}]$$

$$\frac{1}{[H_3O^+]} 10^{-12} \geq 10 \times 10^9 [H_3O^+]^3$$

$$[H_3O^+] \leq 10^{-5,5}$$

$$\mathbf{pH \geq 5,75}$$

$$s \approx K_f [OH]^- = K_f \frac{k_e}{[H_3O]^+}$$

$$\log s = \log k_f + \log k_e - \log [H_3O]^+$$

$$ps = -pH + 12$$

$$\text{pH} \geq 5,75 \Rightarrow \text{ps} = -\text{pH} + 12$$

$$\diamond \text{ domaine où } [\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$

$$10^{10}[\text{H}_3\text{O}^+]^3 = \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{pH} = 5,75$$

9- Calculer le pH pour lequel la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est minimale. Calculer cette solubilité

Pour déterminer le pH du min de la solubilité s, on calcule la dérivée de s par rapport au pH

$$\frac{ds}{dpH} = 0$$

$$s = 10^{10}[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{ds}{dpH} = 0 \Rightarrow 3 \cdot 10^{10}[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \frac{10^{-12}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^4 = \frac{10^{-12}}{3 \times 10^{10}}$$

la dérivée s'annule pour $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

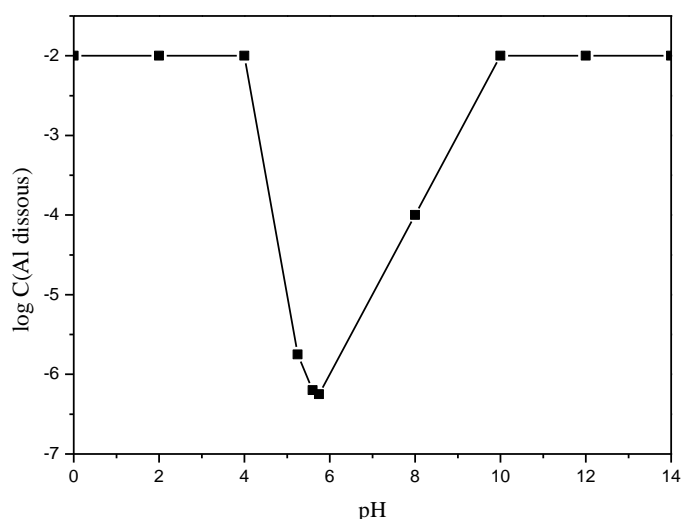
soit pour un $\text{pH}_{\text{min}} = 5,6$

Lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow s = 5,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\log s = -6,25$$

On rappelle que si « s » est minimale alors « ps » est maximale).

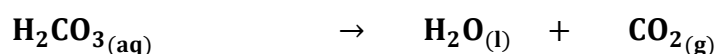
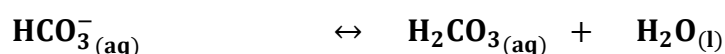
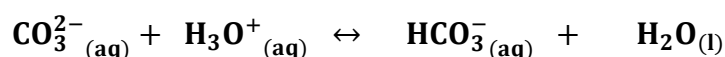
10- tracer $\log (C_{\text{aluminium dissous}}) = \log ([\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-])$ en fonction du pH pour une concentration totale en aluminium $c_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Evolution de solubilité de Al(OH)₃ en fonction du pH

❖ Exemple de solubilité des calcaires

Dans le cas des calcaires (produits qui contiennent l'ion CO₃²⁻), ils sont généralement insolubles dans l'eau (on ne peut pas dissoudre le calcaire des tuyaux avec de l'eau). Toutefois, en milieu acide, ils sont plus solubles car l'ion carbonate forme l'ion hydrogénocarbonate (HCO₃⁻) et éventuellement l'acide carbonique qui se décompose en eau et en gaz carbonique.



Puisque le CO_{2(g)} s'échappe du milieu réactionnel, la réaction est complète vers la droite. Donc, pour dissoudre le calcaire des tuyaux, on utilise une solution acide, habituellement HCl relativement dilué.

1.5.4 Influence de la complexation sur la solubilité d'un sel peu soluble

La formation de complexes successifs avec des ions entrant dans divers précipités, augmente la solubilité de ces sels.

Exemple

Dans un tube à essai, on introduit une solution de sulfate de zinc Zn(SO₄)₂ puis on verse goutte à goutte une solution de soude NaOH 1 mol.L⁻¹. On observe tout d'abord la formation

d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc (II) $Zn(OH)_2$. Si on continue à ajouter de la soude le précipité se redissout ensuite pour former l'ion complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

1.5.4.1 Etude de la dissolution du chlorure d'argent AgCl, en milieu ammoniacal

Le chlorure d'argent, AgCl, est un sel ionique peu soluble dont la solubilité dans l'eau pure est $s = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. L'objectif ici est d'étudier la variation de la solubilité de AgCl avec la concentration en NH_3 . Il est à noter que NH_3 est un ligand qui peut complexer l'ion argent pour former le complexe diammine argent (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ de constante de dissociation globale $K_d = 10^{-7,2}$

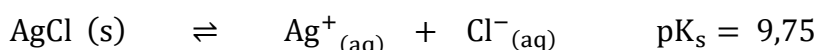
Questions

- 1 Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de AgCl dans l'eau.
- 2 Ecrire l'équation de la réaction de complexation.
- 3 En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lorsqu'on ajoute du chlorure d'argent dans la solution d'ammoniaque.
- 4 Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 5 Déterminer la valeur de la solubilité s_1 de AgCl en milieu ammoniacal.

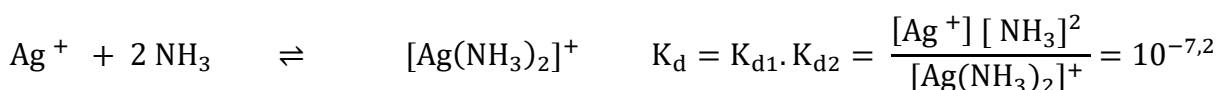
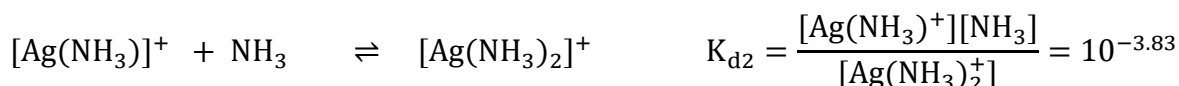
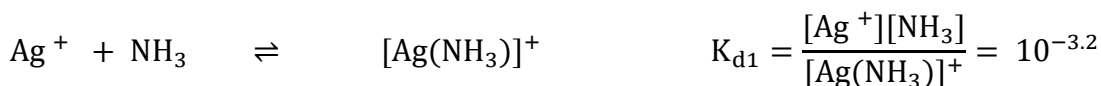
Données: $K_{d1} [Ag(NH_3)]^+ = 10^{-3,2}$; $K_{d2} [Ag(NH_3)_2]^+ = 10^{-3,83}$; $K_s = 10^{-9,7}$; $[NH_3]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Corrigé

1. La réaction de dissolution de AgCl dans l'eau est



2. Si on ajoute dans le milieu une quantité suffisante de NH_3 aqueux, le précipité AgCl disparaît avec la formation d'ions complexes solubles selon les réactions



3. L'équation de la réaction qui a lieu lorsqu'on ajoute du chlorure d'argent dans la solution d'ammoniac



4. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \Rightarrow K = K_s \cdot K_f = \frac{K_s}{K_d} \Rightarrow K = 10^{-2,5}$$

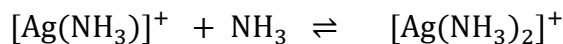
En présence d'un excès d'ammoniac, la constante K étant faible, l'équilibre est peu déplacé vers la droite; Il y a redissolution de AgCl suite à la formation du complexe diammineargent (I). On dit que le complexe masque la présence de AgCl.

5. Déterminer la valeur de la solubilité s₁ de AgCl en milieu ammoniacal

Dans l'eau:



En milieu ammoniac :



Lorsqu'un ion Cl⁻ passe en solution, un ion Ag⁺ y passe aussi et se retrouve en solution, soit sous forme d'ions Ag⁺, soit sous forme d'ions [Ag(NH₃)]⁺ et [Ag(NH₃)₂]⁺, d'où la solubilité en présence de NH₃ est égale à [Ag⁺]_t (concentration d'argent non précipité sous toute ses formes) et /ou à [Cl⁻]:

$$s_1 = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]_t$$

$$[\text{Ag}^+]_t = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$s_1 = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]_t = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

$$s_1 = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]}{K_{d1}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+]} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{d1} \cdot K_{d2}}$$

$$s_1 = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{d1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{d1} \cdot K_{d2}} \right)$$

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$$

$$s_1 = [Cl^-] = \frac{K_s}{[Cl^-]} \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{d1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{d1} \cdot K_{d2}} \right)$$

$$s_1^2 = [Cl^-]^2 = K_s \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{d1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{d1} \cdot K_{d2}} \right)$$

$$s_1 = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{d1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{d1} \cdot K_{d2}} \right)}$$

$$s_1 = 4,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

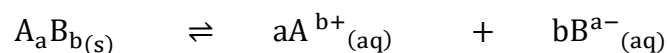
Nous pouvons déduire que la solubilité molaire du chlorure d'argent AgCl dans NH₃ (1 mol.L⁻¹) est de 4,6 × 10⁻² mol.L⁻¹ plus de 1000 fois la solubilité molaire de du chlorure d'argent dans l'eau pure 1,4 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹. **Le chlorure d'argent est donc bien plus soluble en milieu ammoniacal.**

1.6 Précipitation d'un composé ionique peu soluble

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, dans ce cas la constante du produit de solubilité K_s n'est pas vérifiée. Le but ici est de savoir si il y a ou non formation de précipités quand on met en solution des espèces ioniques.

Lors d'une réaction de précipitation, il y aura seulement formation d'un précipité si le produit ionique **Q_i est supérieur au K_s du composé**, à la même température.

Q_i: Quotient réactionnel. Il s'écrit de la même forme mathématique que le K_s Mais il se calcule avec les concentrations initiales.



$$Q_i = [A^{b+}]_0^a \cdot [B^{a-}]_0^b$$

$$K_s = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

Donc 3 situations :

Si **Q_i < K_s**, l'équilibre est déplacé vers la droite, et il n'y a pas de précipité formé. Le solide est totalement dissous, la solution n'est pas saturée.

Si **Q_i > K_s**, l'équilibre est déplacé vers la gauche, et la précipitation aura lieu. Et le système évolue jusqu'à ce qu'il y'ait équilibre il y aura précipitation jusqu'à ce que **Q_{eq} = K_s**

Si $Q_i = K_s$ le système n'évolue pas, la solution est juste saturée (limite d'apparition du premier grain)

La méthode de résolution de problème

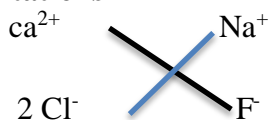
- 1- Écrire les réactions de précipitations
- 2- Calculer les concentrations initiales des ions après le mélange (quand on change le volume, la concentration du mélange change également).
- 3- Évaluer le produit ionique Q_i ;
- 4- Comparer Q_i et K_s pour déterminer s'il y a précipitation ou non.

Application

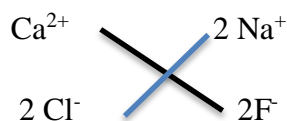
On mélange 400 mL d'une solution $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de calcium CaCl_2 à 100 mL d'une solution $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de fluorure de sodium NaF . Y'aura-t-il un précipité CaF_2 sachant que le K_s de CaF_2 vaut 4×10^{-11}

Corrigé

1- Écriture des réactions de précipitations

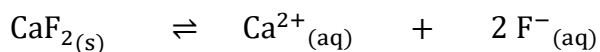
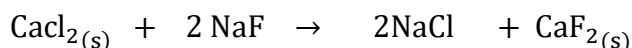


Transfert des ions + pondération afin de respecter la neutralité des charges



D'après les valeurs de K_s , CaF_2 est un composé peu soluble c'est donc lui qui est susceptible de précipiter. Les ions acteurs sont donc : Ca^{2+} et 2F^- . Les deux autres restent dans la solution sous forme d'ions Na^+ et Cl^- qui forment NaCl composé très soluble ne réagissant pas, ils sont appelés ions spectateurs.

L'équation globale de la réaction est donc:



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4 \times 10^{-11} \quad \text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

2- Calcul des concentrations molaires des ions Ca^{2+} et F^- après le mélange

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaCl}_2] = \frac{\text{moles ajoutés}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,4 \times 1,25 \times 10^{-4}}{0,4 + 0,1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = [\text{NaF}] = \frac{\text{moles ajoutés}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,1 \times 1,5 \times 10^{-3}}{0,4 + 0,1}$$

$$[\text{F}^-] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Effectuer le produit ionique (Q_i) et le comparer au K_s

$$Q_i = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{F}^-]_0^2 = 10^{-4} \times (3 \times 10^{-4})^2 = 9 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} < K_s:$$

Les concentrations en Ca^{2+} et F^- sont trop faibles, tout est soluble, la solution n'est pas saturée. Il n'y a pas de précipité de CaF_2

Pour déterminer si la précipitation est complète

On considère que la précipitation est complète si l'ion cible est précipité à environ 99,9% et qu'il en reste donc moins de 1% en solution. Les conditions qui favorisent généralement une précipitation complète sont :

- Une très petite valeur de K_s ;
- Une concentration initiale élevée de l'ion à précipiter ;
- Une concentration de l'ion commun qui excède de beaucoup celle de l'ion à précipiter.

I.6.1 Diagramme d'existence d'un précipité

un précipité étant seul dans sa phase, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens : un précipité existe ou n'existe pas.

Des **diagrammes d'existences** sont alors rencontrés: ils témoignent en fonction d'une grandeur $pX = -\log[X]$ (avec X ion du précipité) de l'existence ou non d'un précipité.

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_{ps} est vérifié pour la première fois).

Application 1: Diagramme d'existence du chlorure d'argent AgCl

Soit une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (Ag^+ , NO_3^-) à $C_t = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ajoutons du chlorure de potassium solide de KCl (K^+ , Cl^-) totalement soluble.

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

Déterminer la valeur de pCl pour laquelle il y'a précipitation de $AgCl$. Tracer le diagramme d'existence de $AgCl$, c'est-à-dire le domaine $pCl = -\log[Cl^-]$ pour lequel le précipité existe, pour une concentration totale en Ag^+ $C_t = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Remarque: $s(AgNO_3, \text{ eau}, 25^\circ C) = 2340 \text{ g.L}^{-1}$: considéré comme totalement soluble.

Données: $pK_s AgCl = 9,75$

Corrigé

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$AgCl$ apparaît dans la solution dès que:

$$[Ag^+]_0 [Cl^-]_0 \geq 10^{-9,75}$$

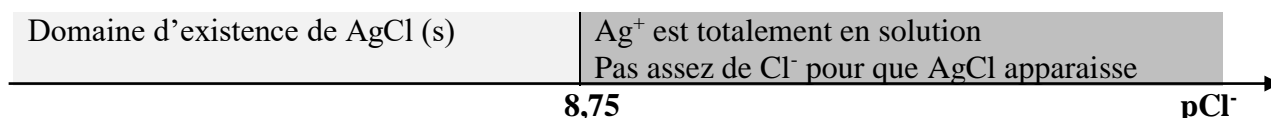
$$0,1 [Cl^-] \geq 10^{-9,75}$$

$$[Cl^-] \geq 10^{-8,75}$$

$$pCl \leq 8,75$$

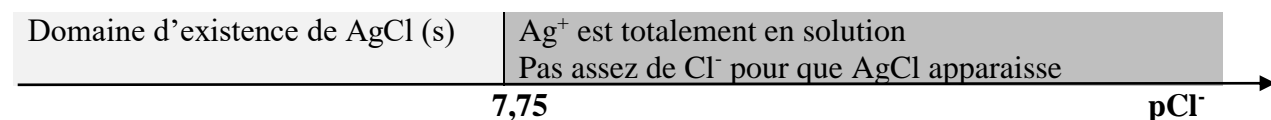
Afin d'obtenir un précipité de $AgCl$ à partir de la solution de $AgNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il faut que

$$pCl \leq 8,75$$



Remarque: la frontière tracée est une frontière mobile qui se déplace suivant la concentration des ions $[Ag^+]_0$

Concentration de Ag^+ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$



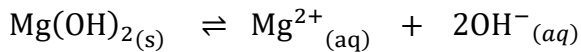
Application 2

Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule $Mg(OH)_2$ en fonction du pOH , dans une solution de concentration initiale en ions magnésium égale à

$$C = Mg^{2+} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s Mg(OH)_2 = 10^{-11}$$

Corrigé



Quand le précipité existe, on a $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$

Plaçons-nous à la limite de précipitation (c'est-à-dire quand le précipité commence à apparaître). La concentration en ions magnésium est alors voisine de C (la dilution est très faible).

Le précipité commence à apparaître pour $K_s < Q_i$

$$K_s \leq [\text{Mg}^{2+}]_0 [\text{OH}^{-}]_0^2$$

$$K_s \leq C \cdot [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}^2$$

$$\log K_s \leq \log C + 2 \log [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}$$

$$-\log K_s \geq -\log C - 2 \log [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}$$

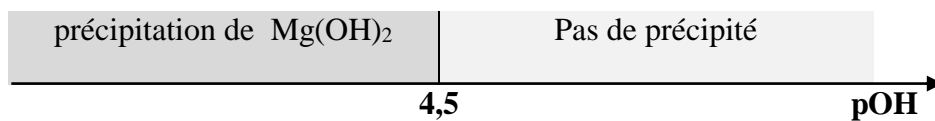
$$\text{p}K_s \geq -\log C - 2 \log [\text{OH}^{-}]_{\text{lim}}$$

$$\text{pOH}_{\text{lim}} \leq \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \log C)$$

$$\text{pOH}_{\text{lim}} \leq \frac{1}{2} (11 + \log 10^{-2})$$

$$\text{pOH}_{\text{lim}} \leq 4,5$$

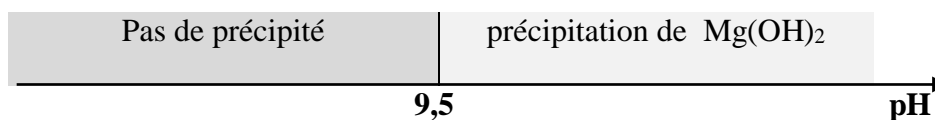
Diagramme d'existence du précipité



Remarque: le domaine d'existence est souvent donné en fonction du pH:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 9,5$$



I.6.2 Précipitation sélective: ne précipiter qu'un seul ion

Elle sert entre autres à se débarrasser d'ions indésirables, et à garder les ions souhaitables (dans le traitement des eaux, par exemple, ou dans l'analyse d'échantillons).

pour faire précipiter les ions sélectivement on peut utiliser les règles de solubilité.

Application

Séparation par précipitation sélective des hydroxydes

On souhaite séparer les ions cobalt Co^{2+} et magnésium Mg^{2+} en réalisant une précipitation sélective de leurs hydroxydes

Données

$$K_s \text{Mg(OH)}_2(\text{s}) = 1,58 \times 10^{-11} ; \quad K_s \text{Co(OH)}_2(\text{s}) = 1,58 \times 10^{-15}$$

Questions

1)

1.1. Ecrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de magnésium

1.2. Donner l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium en fonction des concentrations des ions hydroxyde et magnésium

2)

2.1. Ecrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de cobalt

2.2. Donner l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt en fonction des concentrations des ions hydroxyde et magnésium

3) On dispose d'une solution contenant des ions cobalt à la concentration $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions magnésium à la même concentration, $[\text{Mg}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On souhaite précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

3.1. Calculer $[\text{Co}^{2+}]_f$ la concentration en ion cobalt restant en solution si 99% du cobalt précipite sous forme d'hydroxyde de cobalt $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$. En utilisant la valeur du produit de solubilité K_{s2} , déterminer la concentration en ions hydroxyde dans la solution. Puis en déduire le pH de la solution pour que 99% du cobalt précipite.

3.2. Calculer $[\text{Mg}^{2+}]_f$ la concentration en ion magnésium restant en solution si 1% du magnésium précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$. En utilisant la valeur du produit de solubilité K_{ps1} , déterminer la concentration en ions hydroxyde dans la solution. Puis en déduire le pH de la solution pour que 1% du magnésium précipite.

3.3. Montrer qu'il existe donc une zone de pH, que l'on précisera, où il est possible de précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

Corrigé

1-1 Dissolution de l'hydroxyde de magnésium

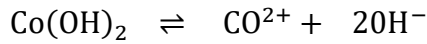


1-2 Produit de solubilité K_{ps1}

$$K_{s1} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2$$

2)

2.1. Dissolution de l'hydroxyde de cobalt



2.2. produit de solubilité K_{ps2}

$$K_{s2} = [Co^{2+}][OH^{-}]^2$$

Si 99% des ions cobalt précipitent, il ne reste plus que 1% des ions en solution. La concentration finale représente 1% de la concentration initiale.

$$[Co^{2+}]_f = \frac{1}{100} [Co]_o$$

$$[Co^{2+}]_f = \frac{10^{-2}}{100} = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration en ions hydroxyde

$$K_{s2} = [Co^{2+}][OH^{-}]^2$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[Co^{2+}]}}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{1,58 \times 10^{-15}}{10^{-4}}}$$

$$[OH^{-}] = 3,97 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration en ion oxonium

$$[H_3O]^{+} = \frac{10^{-14}}{[OH^{-}]} = \frac{10^{-14}}{3,97 \times 10^{-6}} = 2,52 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

pH de la solution

$$pH = -\log[H_3O^{+}]$$

pH = 8,6

Lorsque le pH de la solution devient supérieur ou égal à 8,6 plus de 99% des ions cobalt précipitent

3.2. Calculer $[Mg^{2+}]_f$

Si 1% des ions magnésium précipitent, il reste encore 99% des ions en solution. La concentration finale $[Mg^{2+}]_f$ représente donc 99% de la concentration initiale

$$[Mg^{2+}]_f = \frac{99}{100} [Mg^{2+}]_0$$

$$[Mg^{2+}]_f = \frac{99 \times 10^{-2}}{100} = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}]_f = 9,9 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration en ions hydroxyde

$$K_{s1} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[Mg^{2+}]}}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{1,58 \times 10^{-11}}{9,9 \times 10^{-3}}}$$

$$[OH^{-}] = 3,99 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

Concentration en ion oxonium

$$[H_3O]^{+} = \frac{10^{-14}}{[OH^{-}]} = \frac{10^{-14}}{3,99 \times 10^{-5}}$$

$$[H_3O]^{+} = 2,5 \times 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$$

pH de la solution

$$\text{pH} = -\log[H_3O^{+}]$$

$$\text{pH} = 9,6$$

Lorsque le pH de la solution devient supérieur ou égal à 9,6, plus de 1% des ions magnésium précipitent

3.3. zone de pH, où il est possible de précipiter plus de 99% du cobalt sans précipiter plus de 1% du magnésium.

Lorsque le pH de la solution est supérieur ou égal à 8,6, plus de 99% des ions cobalt précipitent. Lorsque le pH de la solution est supérieur ou égal à 9,6, plus de 1% des ions magnésium précipitent; donc lorsque le pH de la solution est inférieur ou égal à 9,6, moins de

1% des ions magnésium précipitent. Le pH de la solution qui permet de faire précipiter 99% des ions cobalt sans faire précipiter plus de 1% des ions magnésium doit être compris entre 8,6 et 9,6.

I.7 Concentration et activité d'une solution

Comme nous l'avons déjà montré, lorsque l'on dissout un solide (electrolyte) dans un solvant moléculaire, il se dissocie en ions et que ceux-ci sont solvatés.

On divise alors les électrolytes en deux groupes :

Les électrolytes forts: la dissociation est totale. Ils sont bons conducteurs de courant
Ex: NaCl, HCl



Seuls A^+ et B^- existent dès la dissolution

$$[AB]_{eq} \approx 0$$

Les électrolytes faibles: la dissociation n'est que partielle (réversible). Ils sont faiblement conducteurs de courant.

Ex: l'acide éthanoïque CH_3COOH , l'ammoniac NH_3



Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée.

- ✓ Dans le cas d'une solution **idéale** « solution très diluée »: il existe suffisamment de molécules d'eau pour entourer complètement chaque ion. Il y'a solvation complète. La concentration est faible, la distance entre un ion donné et son plus proche voisin est relativement grande (aucune interaction). Ce qui signifie que **la concentration apportée en soluté est réellement la concentration disponible** en vue d'une réaction chimique.
- ✓ à l'inverse, en solution **réelle**: Le nombre de molécules d'eau est insuffisant pour solvater complètement chaque ion. Un ion ne peut plus être complètement isolé de ses voisins, il existe donc des forces d'attraction ou de répulsion qui s'exercent entre les ions de charge opposées ou de même charge (soluté-solvant et soluté-soluté) qui vont rendre le soluté moins disponible en vue d'une réaction chimique. Ainsi, **la concentration disponible en soluté ne sera pas véritablement la concentration du soluté** « libre» en solution capable de réagir.

Cet écart à l'idéalité va nous obliger à introduire une grandeur corrective: **l'activité d'un constituant.**

L'**activité** « **a** » est donc une grandeur de comportement qui prend en compte les interactions entre les différents constituants d'une solution. L'activité « **a** » d'un composé est reliée à sa concentration par la relation :

Pour un ion i :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$$

a_i : l'activité de l'espèce (ion) i, sans unité

γ_i : le coefficient d'activité d'un ion en solution (terme correctif de la concentration) ou $0 < \gamma \leq 1$ (Il est égal à 1 pour les solutions idéales)

C_i : la concentration de l'espèce i, exprimée en mol.L⁻¹

Remarques

C^0 : concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹, donc le plus souvent elle n'est pas mentionnée dans l'expression de a_i

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

- Pour l'eau dans les solutions aqueuses diluées $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$
- pour un solide X ou un liquide X seuls dans leur phase, c'est-à-dire purs: $a(\text{X}) = 1$
- pour les solutions diluées (concentration inférieure ou égale à 10^{-3} mol.L⁻¹), l'activité est proche de la concentration.

Cas des solutions idéales:

Aucun correctif n'est nécessaire, on assimile donc activité et concentration:

$$a_i \equiv C_i \quad \Rightarrow \quad \gamma = 1$$

Cas des solutions réelles:

La concentration disponible est inférieure à la concentration apportée, soit:

$$a_i \leq C_i \quad \Rightarrow \quad \gamma \leq 1$$

- L'activité **a** est toujours inférieure à la concentration molaire. Dans des cas très particuliers de solutions très concentrées **a** peut être supérieur à C

Organisation du calcul: On a

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

CHAPITRE I: Solubilité - Constante du produit de solubilité

Le coefficient d'activité d'un ion (γ_i) est calculé avec le modèle de **DEBYE et HÜCKEL**

$$-\log \gamma_i = \frac{0,5 \times Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{avec} \quad I = 0,5 \sum Z_i^2 C_i$$

Z_i : la charge de l'ion i

C_i : concentration de l'ion i en mol.L⁻¹

I : La force ionique de la solution en mol.L⁻¹

La force ionique permet d'apprécier l'encombrement ionique d'une solution, elle dépend de la charge électrique Z des espèces ioniques en solution et de leur concentration C . Elle s'exprime en mol. L⁻¹, mol.Kg⁻¹ ou sans unité

Equation de Debye – Hückel si $I < 10^{-2,3}$ mol. L⁻¹: $1 + \sqrt{I} \approx 1$, on a alors:

$$\log \gamma_i = -0,5 \times Z_i^2 \sqrt{I}$$

Equation de Güntelberg si $I < 0,1$ mol. L⁻¹: $\log \gamma_i = -\frac{0,5 \times Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

Equation de Davis si $I < 0,5$ mol. L⁻¹: $\log \gamma_i = -\frac{0,5 \times Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I$

Remarque: Il est évident que les substances non ionisables (glucose, saccharose...) ne modifient pas la force ionique.

Application

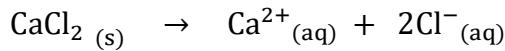
On réalise une solution de chlorure de calcium en dissolvant 0,005 moles de ce sel dans un litre d'eau déminéralisée. On suppose que la dissolution du soluté est totale.

1. Ecrire l'équation bilan correspondant à la réaction de dissolution du chlorure de calcium.
2. Déduire la concentration de chaque espèce en solution.
3. Calculer la force ionique de la solution obtenue.
4. Calculer les coefficients d'activité des ions calcium (Ca²⁺) et chlorure (Cl⁻). Commenter

Corrigé

1. Ecrire l'équation bilan correspondant à la réaction de dissolution du chlorure de calcium

La dissolution d'une mole de CaCl₂ (s) mène à la formation d'une mole d'ions Ca²⁺ et deux moles d'ions Cl⁻



2. Déduire la concentration de chaque espèce en solution.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaCl}_2] = \frac{n_{\text{CaCl}_2}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,005}{1\text{l}} = 0,005 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{CaCl}_2] = 2 \times \frac{0,005}{1\text{l}} = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$$

3. Calcul de la force ionique de la solution obtenue

La force ionique de la solution obtenue ne fait intervenir que les espèces possédant une charge. La charge de (Ca^{2+}) est (+2) tandis que celle de (Cl^-) est (-1).

$$I = 0,5 \sum Z_i^2 C_i = 0,5([Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 [\text{Ca}^{2+}] + Z_{\text{Cl}^-}^2 [\text{Cl}^-])$$

$$I = 0,5[(+2)^2 \times 0,005 + (-1)^2 \times 0,01]$$

$$I = 0,015 \text{ mol. L}^{-1}$$

La valeur de la force ionique permet de calculer le coefficient d'activité de chaque ion.

4. Calculer les coefficients d'activité des ions calcium (Ca^{2+}) et chlorure (Cl^-).

Le coefficient d'activité peut être considéré comme étant le reflet des interactions qui existent entre le soluté et les autres espèces présentes en solution.

$$\log \gamma_i = - \frac{0,5 \times Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Application numérique

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,60$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,88$$

Lorsqu'une solution tend vers l'idéalité (interactions négligeables), les coefficients d'activité sont voisins de 1.

$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,60$: les interactions en solution sont importantes (l'écart à l'idéalité est important).

$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,88$: le coefficient tend vers 1: l'écart à l'idéalité est relativement faible.