

## II .1 .5. Influence des facteurs physico-chimiques

### II.1.5.1. La solubilité

- **Solubilité d'une espèce chimique dans un solvant**

Lorsqu'on introduit un produit chimique (chlorure de sodium, sulfate de cuivre....etc) dans un liquide (eau, alcool, cyclohexane,...etc) et que l'on agite le mélange hétérogène obtenu, on obtient parfois un liquide homogène (propriétés identiques en tout point) tandis que le produit chimique disparaît à la vue.

On dit que le produit chimique, appelé **soluté**, s'est dissout dans le liquide, appelé **solvant**. On appelle **solubilité** d'une espèce chimique dans un solvant donné la masse maximale de cette espèce chimique que l'on peut dissoudre par litre de solvant.

**Exemples :** On peut dissoudre au maximum  $m=10\text{g}$  de sulfate de cuivre dans  $V=50\text{ mL}$  d'eau, soit  $V=50 \cdot 10^{-3}\text{L}$  d'eau. La solubilité du sulfate de cuivre dans le solvant « eau » est donc  $s=m(\text{soluté})/V(\text{solution})=10/50 \cdot 10^{-3}=200\text{g.L}^{-1}$

Mais le sulfate de cuivre est pratiquement insoluble dans le cyclohexane.

- La solubilité du soluté « diiode » dans le solvant « eau » est :  $0,34\text{g/L}$  à  $20^\circ\text{C}$  mais augmente à  $0,60\text{g/L}$  à  $40^\circ\text{C}$ .
- La solubilité du soluté « diiode » dans le solvant « cyclohexane » est :  $28\text{g/L}$  à  $20^\circ\text{C}$  soit 80 fois plus que dans l'eau.

#### a. Définition de la solubilité:

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée **soluté**, à se dissoudre dans une autre substance, appelée **solvant**, pour former un mélange homogène appelé **solution**. En thermodynamique, la solubilité est une grandeur physique notée **S** désignant la concentration molaire **maximale** du soluté dans un solvant, à une température donnée ; la solution ainsi obtenue est alors **saturée**.

La solubilité s'exprime le plus souvent en  $\text{g/L}$  ou en  $\text{mole/L}$ .

Par convention, un composé est dit :

- soluble si sa solubilité est supérieure à  $0,1$  mole par litre de solution.
- "peu-soluble" si sa solubilité est inférieure à  $0,1$  mole par litre de solution.
- Le terme "insoluble" sera utilisé pour des composés très peu solubles.

#### b. Facteurs influençant la solubilité

La solubilité d'un corps pur dépend principalement de :

- la structure du composé,
- la nature du solvant.

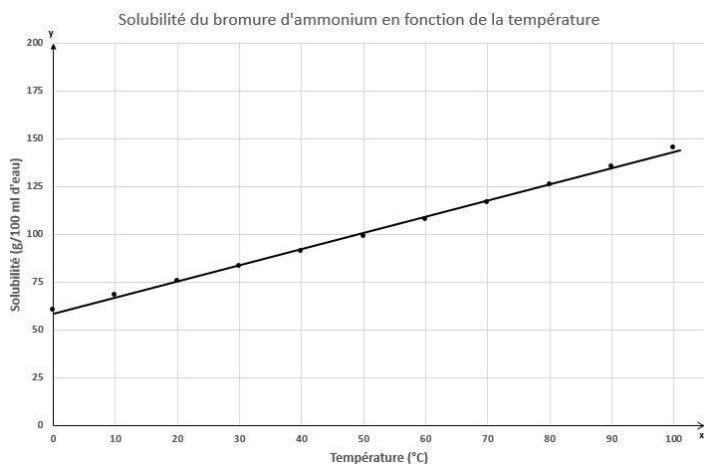
Les principaux facteurs qui peuvent l'influencer sont :

## 1. La température

La solubilité d'une substance dépend de la température du solvant. Lorsqu'un soluté solide est utilisé, la solubilité augmente si la température de la solution augmente. En effet, il sera plus facile de dissoudre du sel de table dans 100 ml d'eau chaude que dans 100 ml d'eau froide.

Toutefois, lorsqu'un soluté gazeux est utilisé, la solubilité diminue si la température de la solution augmente. La quantité de dioxygène sera plus grande si le solvant est l'eau froide.

Pour connaître la solubilité d'une substance, il faut utiliser des graphiques de solubilité. Le graphique suivant représente la solubilité du bromure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) en fonction de la température.



En consultant le graphique, on remarque qu'à 80 °C, il est possible de dissoudre 126 g de bromure d'ammonium dans 100 ml d'eau. Par contre, à une température moins élevée, par exemple à 20 °C, seulement 75,5 g de soluté pourrait être dissous.

## 2. La pression

La pression a une influence notable sur la solubilité des solutés gazeux:

- Lorsque la pression augmente leur solubilité augmente
- Lorsque la pression diminue leur solubilité diminue

## 3. Le pH

Le pH d'une solution peut avoir une influence lorsque le soluté est un acide ou une base ou bien lorsqu'il s'agit d'un composé ionique qui inclut un acide ou base. D'une manière générale (mais il y a des exceptions):

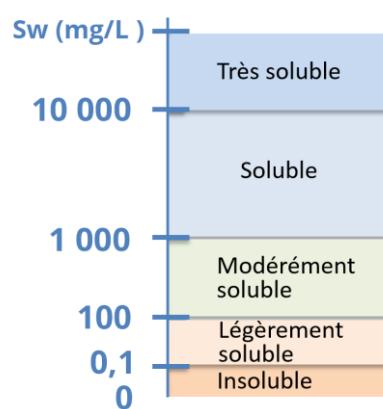
- La solubilité d'un acide est plus importante dans une solution basique c'est à dire de pH supérieur à 7.
- La solubilité d'une base est plus élevée dans une solution acide c'est à de pH inférieur à 7.

- **Hydrosolubilité**

On distingue principalement les substances hydrosolubles des substances liposolubles. Les premières se dissolvent dans l'eau, les secondes dans les graisses.

L'hydrosolubilité ou la liposolubilité n'ont pas la même importance quant au comportement des polluants dont l'importance écotoxicologique est avérée. En effet, les polluants hydrosolubles sont considérés comme potentiellement très mobiles dans les écosystèmes alors que les polluants liposolubles auront plutôt tendance à s'accumuler dans les graisses des animaux.

-Echelle de l'hydrosolubilité :



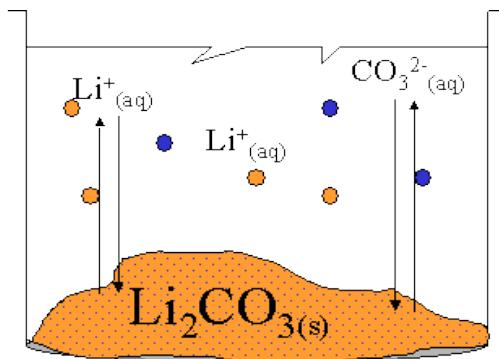
-**La lipophilie** : cette caractéristique peut être déterminée *in vitro* en calculant le coefficient de partage d'une molécule dans un mélange solvant aqueux + solvant organique (octanol), c'est-à-dire le rapport des concentrations respectives dans la phase organique et la phase aqueuse.

- **Une solution saturée**, à une température donnée, est une solution qui contient la quantité maximum de soluté qu'elle peut dissoudre. Une solution saturée est, par définition, une solution en équilibre dynamique avec du soluté non dissout.

- **Équilibre dynamique d'une solution saturée avec excès :**

Tous les solutés ont une solubilité maximale. Dépassé ce point de saturation, le soluté ne se dissout plus et se dépose plutôt au fond de la solution. Il est alors facile de penser que rien ne se déroule puisque le soluté ne se dissout plus. Au contraire, la solution a alors atteint un état d'équilibre. Le soluté en excès est continuellement en train de se dissoudre dans le solvant alors que la partie dissoute redevient à l'état solide. Ces deux processus opposés se déroulent à la même vitesse et simultanément, ce qui entraîne un état d'équilibre.

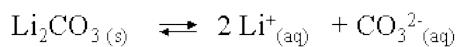
La solution représentée ci-après est saturée avec un excès de solide. Elle constitue un système à l'état d'équilibre. En effet, la température est constante et l'évaporation est considérée comme négligeable.



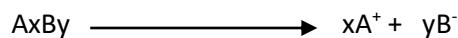
Comme dans tout système, deux réactions inverses se produisent simultanément :

- la réaction de dissolution et
- celle de cristallisation.

Il s'agit d'un système à l'état d'équilibre dynamique, dont l'équation s'écrira :



L'on peut généraliser ceci pour toute solution électrolyte saturée avec présence d'un excès.



#### - Le produit de solubilité

En se basant sur la concentration des ions obtenus lors de la dissociation électrolytique, on peut établir la constante du produit de solubilité (Kps).

$$K_{ps} = [\text{Li}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Les crochets [] signifient la concentration d'ions de  $\text{Li}^+$ , de  $\text{CO}_3^{2-}$  ou de tout autre ion se trouvant entre ces crochets.

Cette constante se nomme produit de solubilité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et s'écrit :  $K_{ps} \text{ Li}_2\text{CO}_3$ . De nouveau, ceci est valable pour toutes les solutions électrolytes saturées avec excès.

$$K_{ps} = [\text{A}^+]^x \cdot [\text{B}^-]^y$$

#### • Relation entre la solubilité S et Kps

La table des produits de solubilité est une liste des constantes obtenues pour différents composés à une température donnée. Le produit de solubilité permet de retrouver la solubilité d'un composé.

Le tableau suivant donne quelques constantes du produit de solubilité :

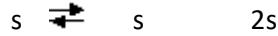
Bromures	$PbBr_2$	$6.3 \times 10^{-6}$
( $Br^-$ )	$AgBr$	$3.3 \times 10^{-13}$
Carbonates	$BaCO_3$	$8.1 \times 10^{-9}$
( $CO_3^{2-}$ )	$CaCO_3$	$3.8 \times 10^{-9}$
	$CoCO_3$	$8.0 \times 10^{-13}$
	$CuCO_3$	$2.5 \times 10^{-10}$
	$FeCO_3$	$3.5 \times 10^{-11}$
	$PbCO_3$	$1.5 \times 10^{-13}$
	$MgCO_3$	$4.0 \times 10^{-5}$
	$MnCO_3$	$1.8 \times 10^{-11}$
	$NiCO_3$	$6.6 \times 10^{-9}$
	$Ag_2CO_3$	$8.1 \times 10^{-12}$
	$ZnCO_3$	$1.5 \times 10^{-11}$
Chlorures	$PbCl_2$	$1.7 \times 10^{-5}$
( $Cl^-$ )	$AgCl$	$1.8 \times 10^{-10}$
Chromates	$BaCrO_4$	$2.0 \times 10^{-10}$
( $CrO_4^{2-}$ )	$CaCrO_4$	$7.1 \times 10^{-4}$
	$PbCrO_4$	$1.8 \times 10^{-14}$
	$Ag_2CrO_4$	$9.0 \times 10^{-12}$
Cyanures	$Ni(CN)_2$	$3.0 \times 10^{-23}$
( $CO_3^{2-}$ )	$AgCN$	$1.2 \times 10^{-16}$
	$Zn(CN)_2$	$8.0 \times 10^{-12}$
Fluorures	$BaF_2$	$1.7 \times 10^{-6}$
( $F^-$ )	$CaF_2$	$3.9 \times 10^{-11}$
	$PbF_2$	$3.7 \times 10^{-8}$
	$MgF_2$	$6.4 \times 10^{-9}$
Hydroxydes	$AgOH$	$2.0 \times 10^{-8}$
( $OH^-$ )	$Al(OH)_3$	$1.9 \times 10^{-33}$
	$Ca(OH)_2$	$7.9 \times 10^{-6}$
	$Cr(OH)_3$	$6.7 \times 10^{-31}$

	$\text{Co(OH)}_2$	$2.5 \times 10^{-16}$
	$\text{Cu(OH)}_2$	$1.6 \times 10^{-19}$
	$\text{Fe(OH)}_2$	$7.9 \times 10^{-15}$
	$\text{Fe(OH)}_3$	$6.3 \times 10^{-38}$
	$\text{Pb(OH)}_2$	$2.8 \times 10^{-16}$
	$\text{Mg(OH)}_2$	$1.5 \times 10^{-11}$
	$\text{Mn(OH)}_2$	$4.6 \times 10^{-14}$
	$\text{Ni(OH)}_2$	$2.8 \times 10^{-16}$
	$\text{Zn(OH)}_2$	$4.5 \times 10^{-17}$
Iodures	$\text{PbI}_2$	$8.7 \times 10^{-9}$
( $\text{I}^-$ )	$\text{AgI}$	$1.5 \times 10^{-16}$

-Exemple 1 :



remplaçons le nombre de moles par "s", nous obtenons :



Or, le produit de solubilité de ce composé est :  $K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$

Remplaçons par "s" :  $K_{ps} = s \cdot (2s)^2$

$$K_{ps} = s \cdot 4s^2$$

$$K_{ps} = 4s^3$$

Nous savons, grâce à la table des produits de solubilité, que celui-ci vaut  $4,5 \cdot 10^{-17}$  à  $25^\circ\text{C}$  pour ce composé.

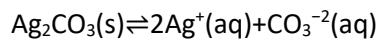
$$4,5 \cdot 10^{-17} = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

$$s = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mole/L}$$

**Exemple 2 :** Si la solubilité du carbonate de diargent ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) dans l'eau est de  $3,6 \times 10^{-3} \text{ g/100ml}$  à  $25^\circ\text{C}$ , quelle est sa constante de produit de solubilité?

1. Équation de dissociation et expression du  $K_{ps}$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

## 2. Calcul de la solubilité en mol/L

$$n=m/M$$

$$n=3,6 \times 10^{-3} \text{ g} / 275,8 \text{ g/mol}$$

$$n=1,3 \times 10^{-5} \text{ mol pour 100mL}$$

$$\text{Solubilité} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

## 3. Calcul de la concentration de chacun des ions à l'équilibre

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times [\text{Ag}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ag}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

## 4. Calcul de Kps

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

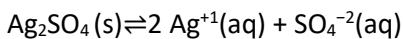
$$K_{\text{ps}} = (2,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L})^2 \times (1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$$

$$K_{\text{ps}} = 8,8 \times 10^{-12}$$

La valeur de la constante du produit de solubilité du carbonate de diargent est de  $8,8 \times 10^{-12}$ .

**Exemple 3.** Quelle est la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  d'une solution saturée de sulfate de diargent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) si sa constante du produit de solubilité est de  $1,4 \times 10^{-5}$ ?

### 1. Équation de dissociation et expression du Kps



### 2. Calcul de la concentration de chaque ion à l'équilibre

À partir de l'équation de dissociation, on trouve qu'à l'équilibre, la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  est deux fois plus grande que celles des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ainsi:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$1,4 \times 10^{-5} = (2s)^2 \times (s)$$

$$1,4 \times 10^{-5} = 4s^3$$

En isolant le  $s$ , on trouve que sa valeur est de  $0,0152 \text{ mol/L}$ .

$$[\text{Ag}^+] = 0,0304 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,0152 \text{ mol/L}$$

**Exemple 4.** Le Kps du bromure d'argent (AgBr) vaut  $7,7 \cdot 10^{-13}$  à 25 °C. Quelle est sa solubilité S en g/100 mL ?

**A)** Ecrire l'équation de l'équilibre concerné et l'expression de Kps.



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

**B)** Exprimer Kps en fonction de la solubilité du solide.



$$S \qquad \qquad \qquad S \qquad \qquad S$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = S \cdot S = S^2$$

**C)** Calculer la valeur de S à partir de Kps.

$$K_{ps} = S^2 \quad S = \sqrt{K_{ps}} \quad \sqrt{7,7 \times 10^{-13}} = 8,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

**D)** Transformation de S en g/100 mL  $M(\text{AgBr}) = 188 \text{ g/mol}$

$$m(\text{AgBr}) = 8,78 \cdot 10^{-7} \cdot 188 = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g} \longrightarrow S = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ g/L} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ g/100 mL}$$