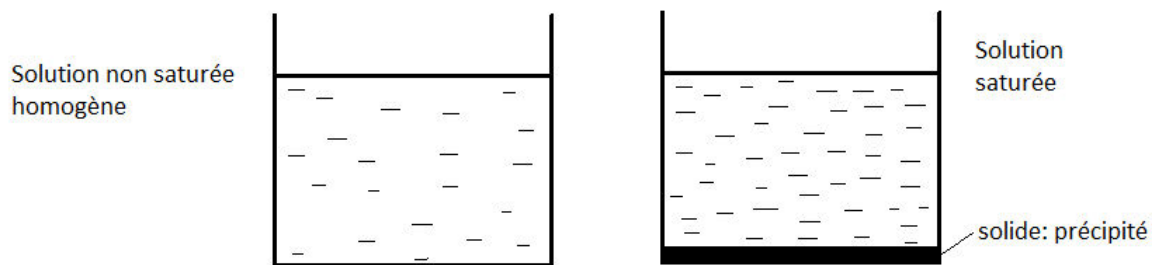


Chapitre 3 : La solubilité

Pour tout soluté mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée une limite de concentration, au-delà de laquelle le corps ne peut plus être dissous, c'est la **solubilité** maximale : c'est-à-dire la quantité maximale de ce corps pouvant être dissoute dans un certain volume de liquide à une température donnée : on obtient alors une **solution saturée**.



Le système devient hétérogène : on aura alors un équilibre entre le solide et les ions de la solution, provenant de la partie du solide dissout dans le solvant.

Certains sels ou hydroxydes sont peu solubles dans l'eau (AgCl , PbCl_2 , BaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ag}(\text{OH})\dots$). Dans une solution saturée de chlorure d'argent, AgCl solide coexiste avec AgCl dissous (sous forme Ag^+ et Cl^-) : $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

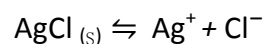
On parle alors d'un équilibre de dissolution où deux phases coexistent : la phase aqueuse qui contient les ions solvatés dissous et la phase solide.

1- Définition de la solubilité

On appelle solubilité molaire s d'un solide, sa quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre de solution ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$).

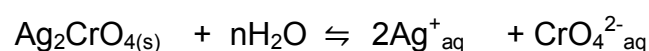
Exemples :

Solubilité de AgCl = nombre de mole de AgCl pouvant se solubiliser dans un litre de solution.



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ dans la solution saturée}$$

Pour une solution saturée de Ag_2CrO_4

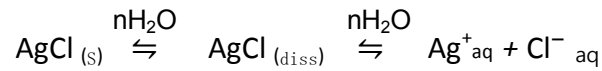


$$s = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

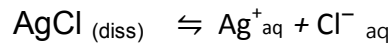
2- Produit de solubilité

a- Cas d'un électrolyte simple (type AX)

Exemple : AgCl



L'équilibre prépondérant étant :



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}][\text{H}_2\text{O}]^n}$$

$[\text{AgCl}]_{\text{diss}}$ et $[\text{H}_2\text{O}]$ sont des constantes dépendants que de T et de la nature du composé dissout.

$$K \cdot [\text{AgCl}][\text{H}_2\text{O}]^n = \text{constante} = K_s$$

Donc on aura :

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

K_s est une constante caractéristique du solide et dépendant de T on l'appelle **produit de solubilité**.

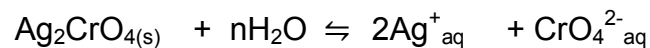
D'une manière générale : pour un composé AX on aura :



$$K_s = [\text{A}^+][\text{X}^-]$$

b- Cas d'un électrolyte simple (type AaXx)

Exemple : Ag_2CrO_4



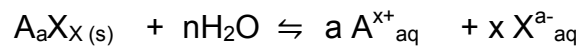
$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4][\text{H}_2\text{O}]^n}$$

Comme $[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$ sont constantes fonctions de la température et de la nature du composé, on aura alors :

$$K \cdot [\text{Ag}_2\text{CrO}_4][\text{H}_2\text{O}] = \text{constante fonction de T}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s$$

D'une manière générale, pour un composé du type A_aX_x :



$$K_s = [A^{x+}]^a [X^{a-}]^x$$

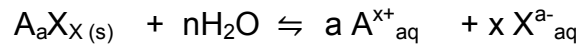
3- Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité

Soit: $AX \rightleftharpoons A_{aq}^+ + X_{aq}^-$ avec $[A^+] = [X^-]$

Si l'on appelle s solubilité de AX en mole/l:

$$K_s = [A^+][X^-] = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_s}$$

En général:



$$K_s = [A^{x+}]^a [X^{a-}]^x$$

et
$$s = \frac{1}{a} [A^{x+}] = \frac{1}{x} [X^{a-}]$$

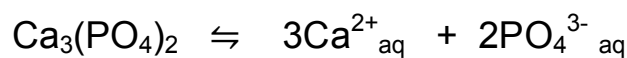
soit $[A^{x+}] = a s$, $[X^{a-}] = x s$

$$K_s = (as)^a (xs)^x = a^a x^x s^{a+x}$$

D'où la relation entre s et K_s :

$$s = \sqrt[a+x]{\frac{K_s}{a^a x^x}}$$

Exemple :



$$[Ca^{2+}] = 3s \quad \text{et} \quad [PO_4^{3-}] = 2s$$

On obtient
$$K_s = (3s)^3 (2s)^2 = 108 s^5 \rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

4- Les facteurs qui affectent la solubilité

Plusieurs facteurs peuvent modifier la solubilité :

- La température ;
- L'effet d'ion commun ;
- La formation d'un autre précipité
- Le pH.

4.1- Influence de la Température

Dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé est fonction de la température. Le fait de dissoudre quotidiennement des substances, le sucre par exemple, peut nous inciter à penser que la solubilité augmente toujours avec la température. Or ce n'est pas toujours le cas. La dissolution d'un solide a en effet lieu plus rapidement à une température plus élevée, mais la quantité de solide qui peut être dissout peut soit augmenter, soit diminuer avec l'augmentation de la température. La solubilité étant fonction du produit de solubilité K_s qui lui dépend de la température selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2}$$

ΔH°_{diss} : enthalpie standard de dissolution du composé ionique que l'on considère indépendant de la température.

Dans tous les cas, la solubilité s augmente quand K_s augmente. Pour connaître le sens de variation de s quand T augmente, il suffit donc de connaître celui de K_s .

- K_s augmente avec T si la réaction de dissolution est endothermique $\Delta H > 0$
- K_s diminue si T augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique $\Delta H < 0$

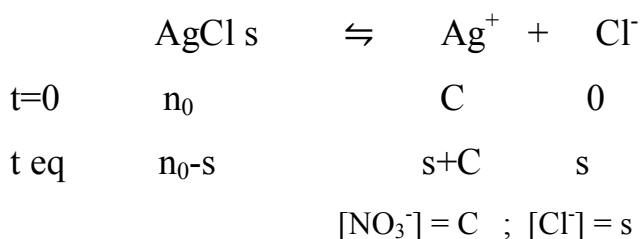
4.2- Effet de l'addition d'ion commun

La solubilité d'un sel peu soluble diminue considérablement en présence d'une substance lorsque ces deux corps ont un ion commun.

Explication: soit une solution saturée de AgCl , à laquelle on ajoute $C \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent AgNO_3 . L'équilibre : $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ est alors déplacé dans le sens inverse.

En effet, d'après le principe de modération de Le Chatelier, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de AgCl s, la solubilité de AgCl en présence de AgNO_3 va donc diminuer.

En conclusion, par **effet d'ion commun**, la solubilité diminue.



Equation de neutralité: $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]$; $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

d'où: $[\text{Ag}^+] = C + s$ $K_s = (C+s) \cdot s = Cs + s^2 \rightarrow S^2 + CS - K_s = 0$

Solution de l'équation du second ordre: $s = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4Ks}}{2}$

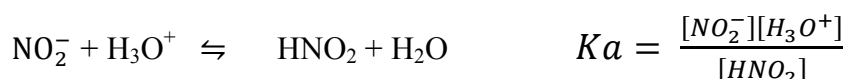
4.3- Effet du pH de la solution

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la réaction de dissolution du sel peu soluble $AaXx$ influence sa solubilité si les ions A^{x+} et X^{a-} ont des propriétés acido-basiques.

- Solubilité du nitrite d'argent en fonction du pH



L'anion NO_2^- est une base au sens de Bronsted, on aura donc en plus l'équilibre suivant :



d'où la réaction globale



Donc l'addition d'ion H_3O^+ entraîne la dissolution de $AgNO_2$.

En revanche, l'addition d'ion Ag^+ provoquera la précipitation du sel $AgNO_2$ avec dissociation de HNO_2 ; la solution devient plus acide (principe de le Chatelier).

- Dans l'eau pure $[Ag^+] = [NO_2^-]$
- En milieu acide : $[Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$

$$s = [Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$$

Ainsi, le milieu se trouve enrichi avec les ions H_3O^+ qui vont réagir avec les ions NO_2^- (base faible).

Donc ces ions sont consommés dans un équilibre supplémentaire (de protonation) de manière à former l'acide conjugué : $NO_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$

$$s = [NO_2^-] + \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{Ka} = [NO_2^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka} \right)$$

multipliant l'égalité par $[Ag^+] = s$

$$s^2 = [NO_2^-][Ag^+] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka} \right)$$

d'où

$$[Ag^+] = s = \sqrt{Ks \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka} \right)}$$

s est grand si $[H_3O^+]$ est grand (pH acide) \Rightarrow au fur et à mesure que l'on ajoute des ions $[H_3O^+]$, le $AgNO_2$ se dissous.

On déduit que la solubilité du solide ionique $AgNO_2$ est augmentée dans le milieu acide.