

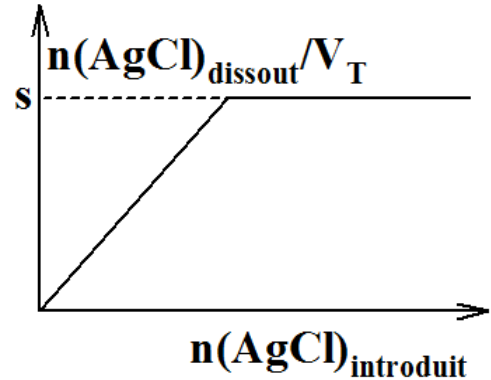
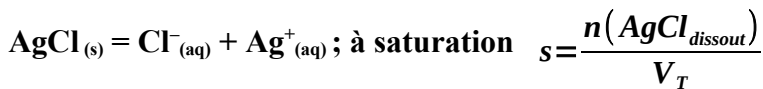
Cours S2 B.2 : Solubilité des composés ioniques

Dissolution partielle d'un composé ionique

Condition de saturation

Lorsqu'on ajoute un solide ionique dans l'eau pure, tant que le quotient de la réaction de dissolution est plus petit que le produit de solubilité, le composé ionique se dissout et la solution aqueuse n'est pas saturée.

Dès qu'il y a égalité des deux valeurs, on atteint la limite de saturation et le solide ajouté ne se dissout plus ; les concentrations à l'équilibre sont telles que $Q_{eq} = K_s$. On définit alors la solubilité, notée s , comme le quotient de la quantité de solide dissout par le volume de solution :



Calcul de la solubilité dans l'eau pure

- Dans le cas de chlorure d'argent AgCl :

RP	$\text{AgCl}_{(s)}$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{Cl}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgCl})_{dissout}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{Cl}^-]_{eq}$$

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{eq}}{C^\circ} \right) = 1,6 \cdot 10^{-10} ; [\text{Ag}^+]_{eq} = s ; [\text{Cl}^-]_{eq} = s \text{ et } M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } s_m = s \times M(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Dans le cas du chromate d'argent Ag_2CrO_4 :

RP	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$	$= 2 \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$	$K^\circ = K_s' = 1,6 \cdot 10^{-12}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	2ξ	ξ	à saturation

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{C^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{eq} = 2 s' ; [\text{CrO}_4^{2-}]_{eq} = s' \text{ et } M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_s' = 4 \times \frac{(s')^3}{(C^\circ)^3} \Leftrightarrow s' = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s'}{4}} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } s'_m = s' M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

N.B. 1 : CrO_4^{2-} est en fait une base faible de $\text{pK}_a = 6,5$: on calcule un $\text{pH} = 8,2$ (solution basique).

N.B. 2 : On ne peut pas comparer la solubilité de deux sels à partir des valeurs des produits de solubilité, seul le calcul de la solubilité de chacun d'eux pourra permettre de conclure ; c'est le cas ici où $K_s > K_s'$, mais $s < s'$, donc $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ est le composé ionique le plus soluble des deux.

Calcul de la solubilité avec effet d'ion commun

Reprenons le cas de $\text{AgCl}(s)$ et calculons sa solubilité dans l'eau de mer où il existe déjà des ions chlorure tel que $[\text{Na}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ici on fait le calcul pour 1,0 L d'eau de mer :

RP	$\text{AgCl}(s)$	$= \text{Ag}^+_{(aq)}$	$+ \text{Cl}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$
EI (en mol)	n	0	0,5	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	$(0,5 + \xi)$	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{AgCl})_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V \quad ; \quad [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s \quad ; \quad [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ si } \xi \ll 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{Donc : } K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{(C^\circ)^2} = \left(\frac{s}{C^\circ} \right) \times 0,5 \Rightarrow s = C^\circ \times \frac{K_s}{0,5} = 2 \times C^\circ \times K_s = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : la solubilité diminue lorsqu'un des ions du sel est déjà en solution, c'est ce que l'on appelle l'effet d'ion commun.

Comment calculer la solubilité des hydroxydes métalliques ?

Solubilité dans 1L d'eau neutre : $\text{pH} = 7,0$ avant dissolution

- Dans le cas d'une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ dans l'eau pure de volume $V = 1,0 \text{ L}$:

RP	$\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$	$= \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$+ 2 \text{HO}^-_{(aq)}$	$K^\circ = K_s = 6,3 \cdot 10^{-6}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	2ξ	à saturation

$$\text{Or : } s = \frac{n(\text{Ca}(\text{OH})_2)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{2}$$

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 = 6,3 \cdot 10^{-6}, \quad s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2s$$

$$\Rightarrow K_s = 4 \times \left(\frac{s}{C^\circ} \right)^3 \text{ et } s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow 2s = 2,4 \cdot 10^{-2} \gg 10^{-7}$$

N.B. : $\text{pH} = \text{pK}_e + \log([\text{HO}^-]_{\text{eq}}) = 14,0 + \log(2s) = 12,4$

\Rightarrow la solution devient basique, le composé ionique se comporte comme une base faible.

- Dans le cas d'une solution saturée de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans l'eau pure de volume $V = 1,0 \text{ L}$:

RP	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$= \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	$K^{\circ} = K_s' = 3.10^{-34}$
EI (en mol)	n	0	0	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	3ξ	à saturation

$$\text{Or : } s' = \frac{n(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{3}$$

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right) \left(\frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right)^3 = 3.10^{-34} \quad s' = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 3s'$$

$$\Rightarrow K_s' = 27 \times \left(\frac{s'}{C^{\circ}} \right)^4 \text{ et } s' = C^{\circ} \times \sqrt[4]{\frac{K_s'}{27}} = 1,8.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 3s' = 5,4.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} < 10^{-7} \text{ impossible}$$

Il faut considérer que les ions HO^{-} de l'eau ne sont pas négligeables (effet d'ion commun) :

RP	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$= \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	$K^{\circ} = K_s' = 3.10^{-34}$
EI (en mol)	n	0	10^{-7}	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	ξ	$10^{-7} + 3 \xi$	à saturation

$$\text{si } 10^{-7} \gg 3\xi \Rightarrow s'' = \frac{n(\text{Al}(\text{OH})_3)_{\text{dissout}}}{V_T} = \frac{\xi}{V} = \xi_V = [\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_s' = \left(\frac{[\text{Al}^{3+}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right) \left(\frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}}{C^{\circ}} \right)^3 = 3.10^{-34} = s'' \times 10^{-21} \Rightarrow s'' = 3.10^{-13} \text{ mol.L}^{-1} \ll 10^{-7} \text{ et } s'' \ll s'$$

N.B. : $\text{pH} = 7,0 \Rightarrow$ la solution reste neutre, le composé ionique se comporte comme une base indifférente.

Solubilité dans 1 L de solution tampon à pH fixé

Dans tous les cas si le pH est fixé **la solubilité ne se calcule plus comme dans l'eau pure** :

$$\text{M}(\text{OH})_{n(\text{s})} = \text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n \text{HO}^{-}_{(\text{aq})} \text{ avec } K_s = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{eq}} [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^n}{(C^{\circ})^{n+1}} < 1$$

$$\text{Si le pH est fixé } \Rightarrow [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = K_e/h \text{ et } s = [\text{M}^{n+}]_{\text{eq}} : K_s = s \times \left(\frac{K_e}{h} \right)^n \Leftrightarrow s = K_s \times \left(\frac{h}{K_e} \right)^n$$

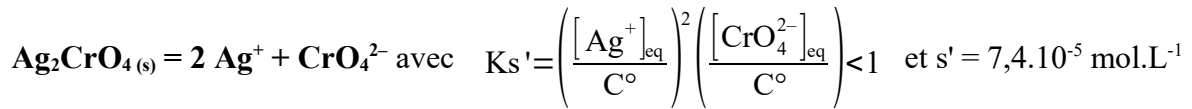
$$\Rightarrow \log(s) = n \times (\text{p}K_e - \text{pH}) - \text{p}K_s = (n \times \text{p}K_e - \text{p}K_s) - n \times \text{pH}$$

\Rightarrow la solubilité diminue quand le pH de la solution tampon augmente.

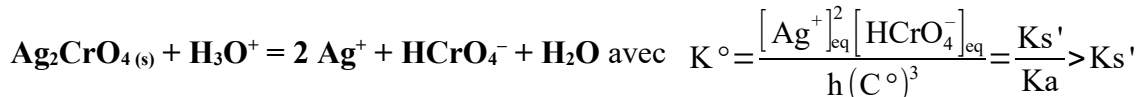
Facteurs influençant la solubilité

Dissolution et pH

Soit une solution saturée de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$; l'ion CrO_4^{2-} est en fait une base faible de $\text{pK}_a = 6,5$:
si $\text{pH} > (\text{pK}_a + 1)$ (vérifié précédemment), CrO_4^{2-} est majoritaire dans le milieu et on peut écrire :



Si on acidifie la solution tel que $\text{pH} < (\text{pK}_a - 1)$, on doit écrire une nouvelle réaction de dissolution où l'ion hydrogénochromate HCrO_4^- est majoritaire dans le milieu, on utilise les ions H_3O^+ :



Donc l'acidification de la solution augmente la constante d'équilibre de dissolution de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

Calculons la solubilité en milieu tampon à $\text{pH} = 3,0$ pour $V_T = 1,0\text{L}$:

RP	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$= 2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$+ \text{HCrO}_4^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$K^\circ = K_{s'}/K_a = 5,1 \cdot 10^{-6}$
EI (en mol)	n	cst	0	0	–	très limitée
Eq (en mol)	$(n - \xi) > 0$	cst	2ξ	ξ	–	à saturation

$$\frac{K_{s'}}{K_a} \times h = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right)^2 \left(\frac{[\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) ; [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2 s'' ; [\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}} = s''$$

$$\Rightarrow \frac{K_{s'}}{K_a} \times h = 4 \times \frac{(s'')^3}{(C^\circ)^3} \Leftrightarrow s'' = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_{s'}}{4 K_a} \times h} \text{ soit } s'' = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > s' = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc l'acidification de la solution augmente la solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

N.B. : Il est important d'écrire la RP de dissolution qui utilise les espèces majoritaires introduites et forme des espèces majoritaires à l'équilibre.

Si le pH est compris entre $(\text{pK}_a - 1)$ et $(\text{pK}_a + 1)$ il faut écrire une relation de conservation de la matière :

$$s = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HCrO}_4^-]_{\text{eq}} = \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} \text{ et } [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2s$$

$$\Rightarrow K_{s'} = \frac{4 \times s^3}{(C^\circ)^3 \times \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)} \Leftrightarrow s = C^\circ \times \sqrt[3]{\frac{K_{s'}}{4} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)}$$

N.B. : en fait, cette dernière relation est vraie quel que soit le pH.