

## D – INFLUENCE DU PH

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

### 1 – GENERALITES

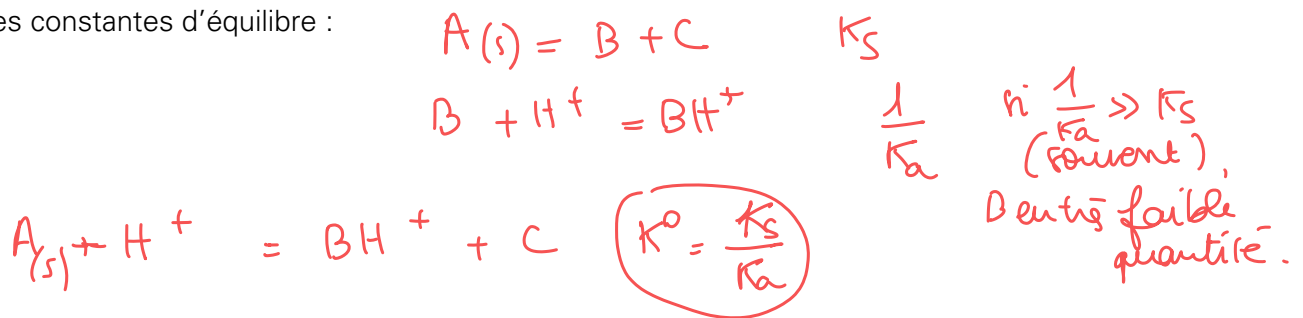
Soit un équilibre de solubilité :  $A (s \text{ ou } g) = B + C$

Imaginons que B est une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions  $H^+$ , le pH diminue et B est consommé par réaction A/B :  $B + H^+ = BH^+$

**Conséquences qualitatives** (liées à loi de modération) :

- la consommation de l'espèce B déplace l'équilibre de solubilisation du solide (ou du gaz) A vers la droite : **la solubilité de A (s ou g) augmente si le pH diminue** (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes).
- A l'inverse, si B est acide, une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde  $HO^-$  par exemple) provoquera la disparition de B et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de A (s ou g)).

Avec les constantes d'équilibre :



### 2 – EXEMPLES

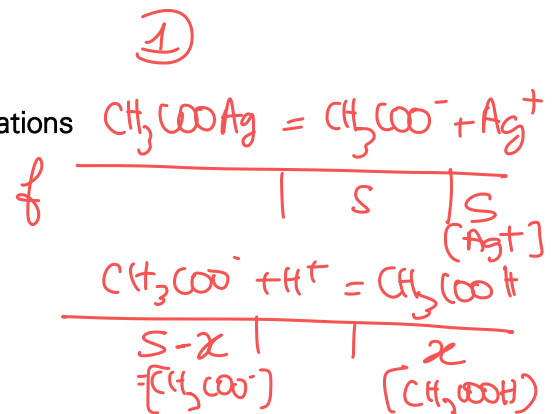
#### • Solubilité de $CH_3COOAg$

Cet exemple nous donnera le raisonnement général à mettre en place pour exprimer la solubilité s de  $CH_3COOAg (s)$  en fonction de la concentration en  $H_3O^+$ , puis du pH :

Données :  $pK_S = 2,7$        $pK_a (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

Etape 1 : exprimer s en fonction de la concentration en anions et en cations

$$S = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$



Etape 2 : utiliser  $K_S$  et  $K_a$  pour exprimer s en fonction de h

$$K_S = [Ag^+] [CH_3COO^-] \quad [CH_3COO^-] = \frac{K_S}{s}$$

$$K_a = \frac{R[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{R \frac{K_S}{s}}{s - [CH_3COO^-]} = \frac{R \frac{K_S}{s}}{s - \frac{K_S}{s}} = \frac{R K_S}{s(s - \frac{K_S}{s})} = K_a$$

2bis

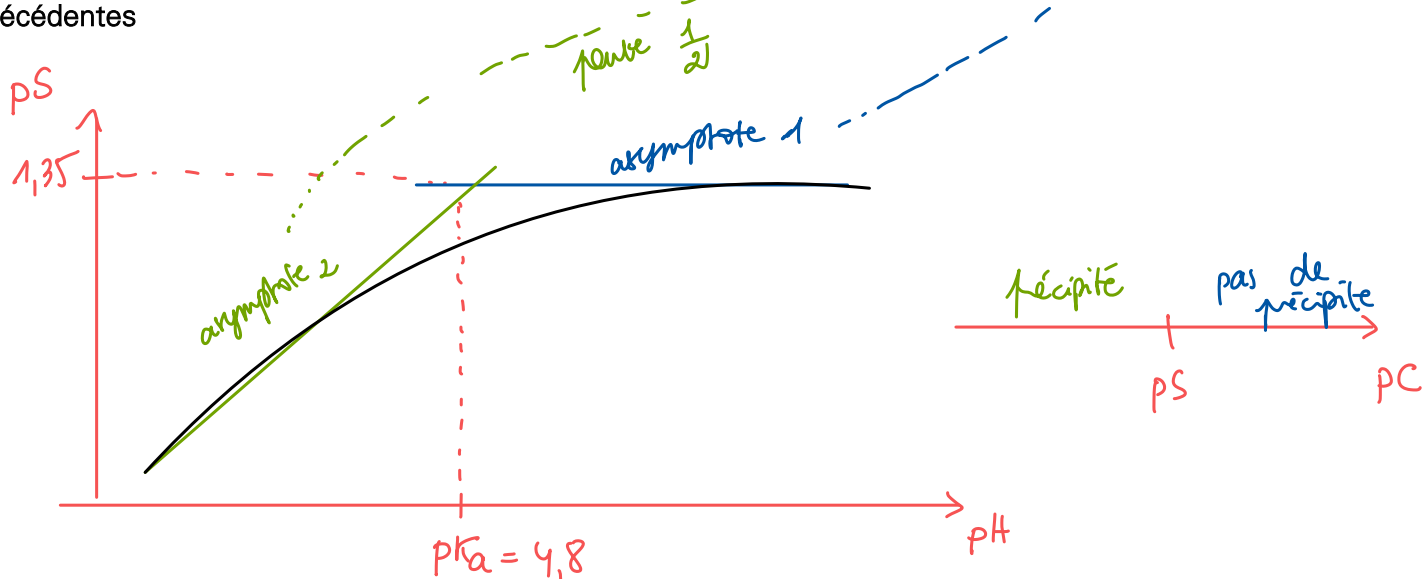
$$S = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} h + K_s}$$

Etape 3 : simplifier le problème pour  $pH > pK_a + 1$  et  $pH < pK_a - 1$

•  $pH > pK_a + 1$   $[CH_3COO^-] \gg [CH_3COOH]$ , l'équilibre s'écrit :  $CH_3COOAg = Ag^+ + CH_3COO^-$   
 $S \approx [CH_3COO^-]$   $S = \sqrt{K_s}$   $pS = \frac{1}{2} pK_s = 1,35$

•  $pH < pK_a - 1$   $[CH_3COOH] \gg [CH_3COO^-] \Rightarrow CH_3COOAg(s) + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + Ag^+$   
 $S \approx [CH_3COOH]$   $S = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} h}$   $pS = \frac{1}{2} (pK_s - pK_a) + \frac{1}{2} pH$

Etape 4 (si demandée) : tracer pS en fonction du pH en passant par le tracé des deux asymptotes précédentes



**Interprétation :**

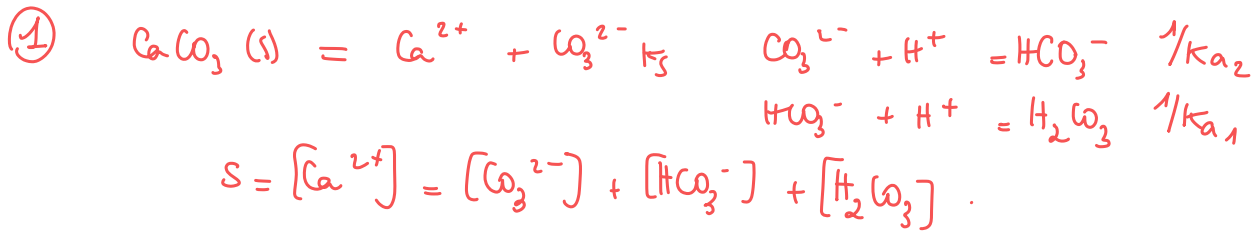
- Si pour un pH donné la concentration  $c$  en espèces dissoutes (en ions  $Ag^+$  ou en espèces acétiques  $CH_3COOH$  ou  $CH_3COO^-$ ) est telle que  $p_c > p_s$  (nous sommes au-dessus de la courbe), la solution n'est pas saturée, le solide n'existe pas.
- Si la concentration  $c$  est telle que  $p_s = p_c$ , la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité.
- Le domaine situé au-dessous de la courbe est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Remarque : Si cette courbe est fournie, on peut l'exploiter pour retrouver les constantes d'équilibre  $K_s$  et  $K_a$  par détermination des ordonnées à l'origine des évolution affines observées.

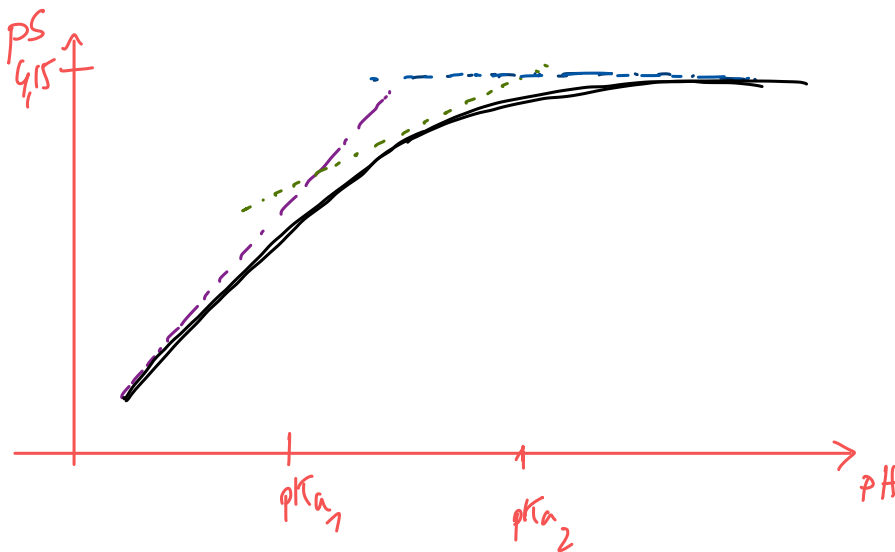
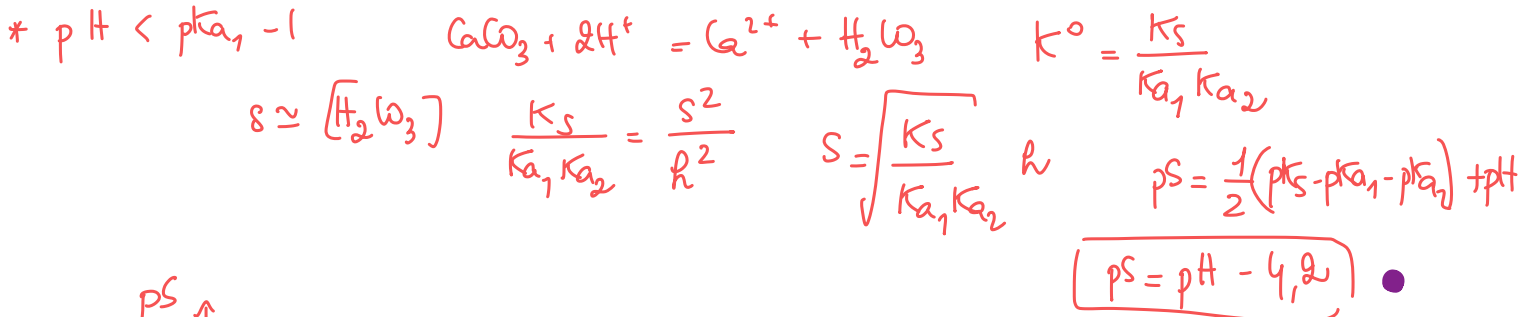
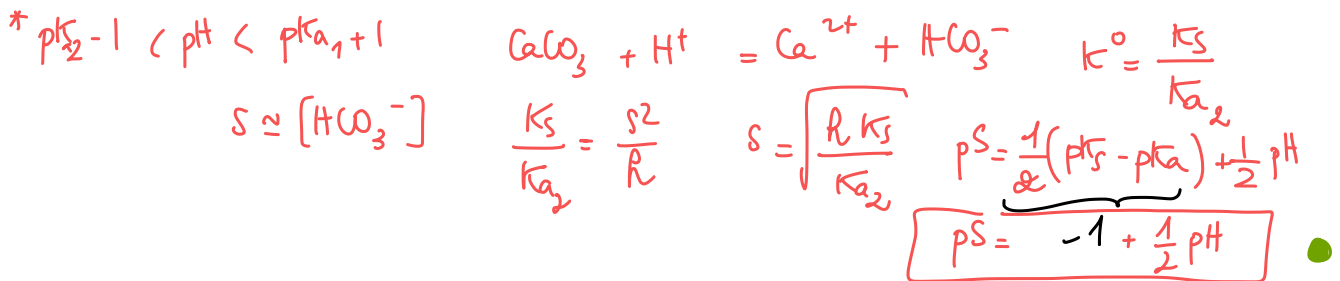
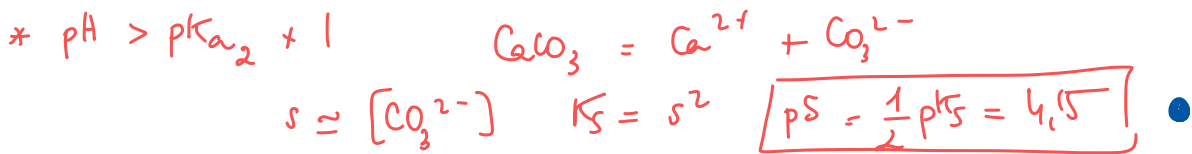
• Solubilité des carbonates

Etude de la solubilité du carbonate de calcium (calcaire) :  $\text{CaCO}_3 (s)$

Données :  $pK_s = 8,3$        $pK_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$        $pK_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$



② bis



### 3 - CAS DES HYDROXYDES ET HYDROXYDES AMPHOTERES

- Domaine d'existence d'un hydroxyde

Hydroxydes types  $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$  peuvent apparaître pour certains pH.

EX: solution  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{NO}_3^-$  de  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . pH fixé à valeur tampon:  $\text{pH} = 10$ . Ajout solution soude.

pH limite d'existence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ?

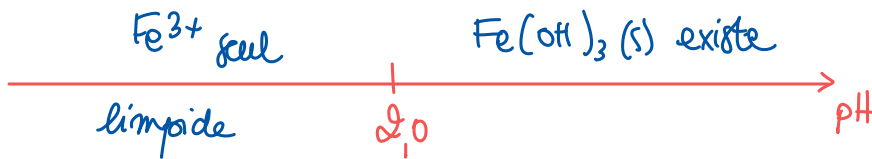


Apparition solide quand  $Q = K_S$ , c'est à dire  $K_S = [\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}]$

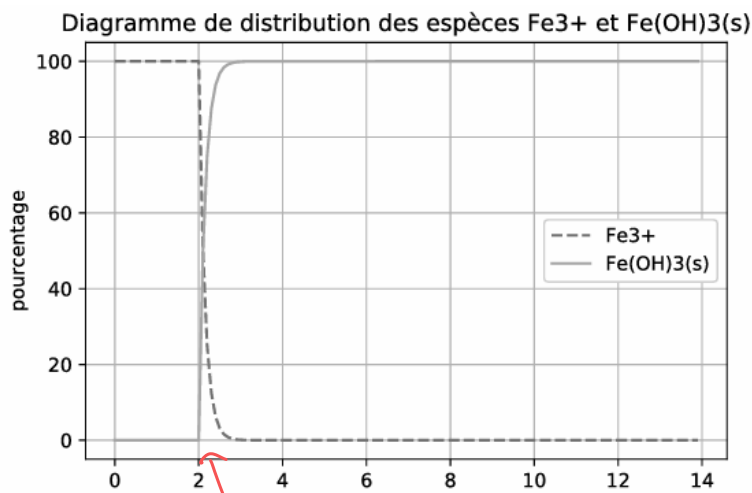
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{R}$$

$$K_S = \frac{K_e^3}{R^3} [\text{Fe}^{3+}] \Leftrightarrow R = \sqrt[3]{\frac{K_e^3}{K_S} [\text{Fe}^{3+}]}$$

AN.  $\boxed{\text{pH} = 2,0}$



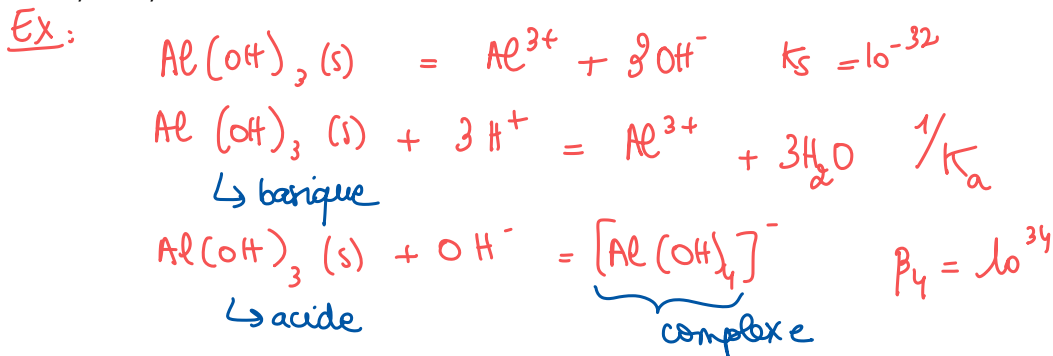
Pour  $\text{pH} > 2$ ,  $s = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_S}{K_e^3} h^3$        $\text{pS} = -\log \frac{K_S}{K_e^3} + 3\text{pH}$ .  
 $s \nearrow$  quand  $\text{pH} \downarrow$



point anguleux: apparition phase solide.

- **Domaine d'existence d'un hydroxyde amphotère**

La situation est moins simple que dans le premier cas de diagramme d'existence étudié précédemment : le problème réside dans la **redissolution** possible du précipité en milieu basique (par ajout d'un excès d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ ).



On a au départ  $\text{Al}^{3+}$  en milieu très acide,  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
On ajoute solution soude sans variat° volume.

① on observe d'abord: format° du précipité  
 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

② continue ajout  $\text{OH}^-$ , on va avoir redissolut° du précipité par:  
 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

On peut calculer le pH d'apparition du solide, puis de sa disparit°.  
 Essayer en exercice!      pH = 4,0      pH = 10,0

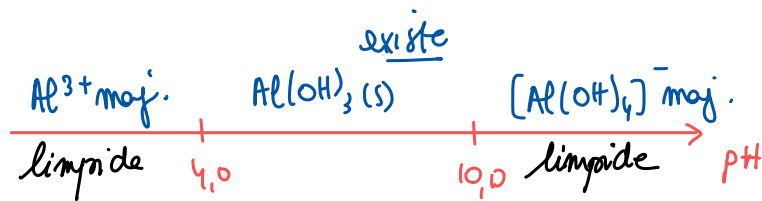
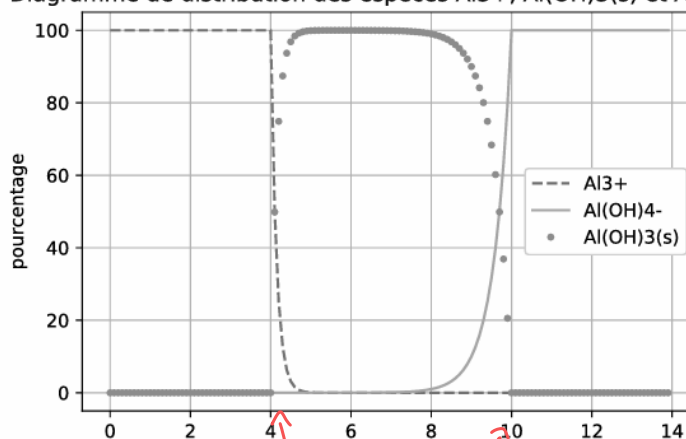


Diagramme de distribution des espèces  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  et  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$



↑ apparaît solide      ↓ disparaît solide

→ Trace du ps en fct pH possible.