

Université Echahid Hamma Lakhdar-

Faculté de Technologie



Département: génie des procédés et pétrochimique

2^{ème} Année GP et RAFF

COURS ET EXERCICES DE CHIMIE DES SOLUTIONS

Chapitre III: LA SOLUBILITE

Chapitre IV: LES COMPLEXES

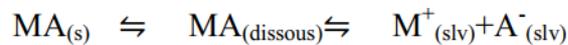
Chapitre V : REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

2020 /2019

Chapitre :III LA SOLUBILITE**.1 Définition du produit de solubilité**

Soit un électrolyte peu soluble en solution saturée,
on a :

- Un excès de MA solide;
- Une faible quantité de MA dissous;
- Les ions M^+ et A^- solvatés $M^+(\text{slv})+A^-(\text{slv})$



$K = \frac{(M^+)(A^-)}{(MA)_{\text{dissous}}}$ en présence MA_{solide} , la quantité de MA dissous reste constante, d'où:

$$P_s = k(MA)_{\text{dissous}} = (M^+)(A^-)$$

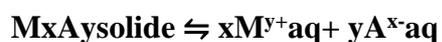
(M^+) et (A^-) sont les activités des ions M^+ et A^- respectivement

$$P_s = \gamma_+[M^+]\gamma_-[A^-] \text{ d'où } P_s/\gamma_+\gamma_- = [M^+][A^-]$$

tel que γ_+ et γ_- sont les coefficients d'activité de M^+ et A^- respectivement

$$K_s = [M^+][A^-] \text{ produit de solubilité de l'électrolyte MA}$$

En générale: pour un électrolyte M_xA_y ;



tel que x et y sont les charges positive et négative d'une façon générale de M et de A respectivement.

$$K_s = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

$pK_s = -\log K_s$ Pour des raisons de commodité, on utilise souvent l'opérateur p

III.2 Règles de Précipitation

Soit l'équilibre :



La comparaison du produit ionique $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$ et K_s permet de savoir s'il y a précipitation ou non :

1er cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y < K_s$; le seuil de solubilité n'est pas atteint (solution insaturée) ; pas de précipitation.

2eme cas: $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y > K_s$; précipitation (solution sursaturée) jusqu'à l'équilibre :

$$[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$$

3eme cas : $[M^{y+}]^x [A^{x-}]^y = K_s$; l'équilibre (solution saturée)

III.3 Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité

Soit: $MA \rightleftharpoons M^{++} + A^{-}$ avec $[M^{++}] = [A^{-}]$

Si l'on appelle S solubilité de MA en mole/l:

$$K_s = [M^{++}][A^{-}] = S^2 \dots S = \sqrt{K_s}$$

En général: $M_x A_y \rightleftharpoons x M^{y+} + y A^{x-}$

$$[M^{y+}] = x S \quad \text{et} \quad [A^{x-}] = y S$$

$$K_s = (x S)^x (y S)^y = x^x y^y S^{x+y}$$

$$S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

III.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
- pH

III.4.1 Influence de la Température

K_s dépend de la température :

$$\log K_s = - \Delta H^\circ_{\text{dissolution}} / RT^2$$

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:
- K_s diminue si T augmente lorsque la réaction de dissolution est exothermique.

On sait que la réaction de dissolution peut être décomposée en deux processus, l'un endothermique, la dispersion des ions à partir du solide, l'autre exothermique, l'hydratation des ions en solution. La dissolution pourra donc globalement être exothermique (c'est le cas de CaCO_3 par exemple). Dans ce cas, la solubilité diminue quand T augmente (c'est pour cette raison que le « calcaire » se dépose dans les parties chaudes d'un circuit d'eau). Au contraire, la solubilité augmente quand T augmente dans le cas de NaCl .

III.4.2 Effet 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 mol.L⁻¹ de nitrate d'argent AgNO₃. L'équilibre :



est alors déplacé dans le sens inverse.

La solubilité du chlorure d'argent dans la solution, qui vérifie la relation $S = [\text{Cl}^-]$ régresse donc. La quantité de précipité augmente. En conclusion, par effet d'ion commun, la solubilité diminue.

Equations:

$$[\text{NO}_3^-] = C$$

$$[\text{Cl}^-] = S$$

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

$$\text{D'où: } [\text{Ag}^+] = C+S. \quad K_s = (C+S)S = CS+S^2$$

$$\text{Solution de l'équation du second ordre:} \quad S = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_s}}{2}$$

III.4.3 Précipitation de deux ou plusieurs ions par un même ion (effet de formation d'un autre précipité)

Formation de AgCl et de AgBr

Soit une solution contenant des ions Cl⁻ et Br⁻ à des concentrations [Cl⁻] et [Br⁻] (respective). A cette solution on ajoute AgNO₃ (sans variation de volume). Dans quel sens vont apparaître les deux précipités AgBr et AgCl; sachant que $K_{s\text{AgCl}} = 2,10^{-10} = K_1$ et $K_{s\text{AgBr}} = 4,10^{-13} = K_2$

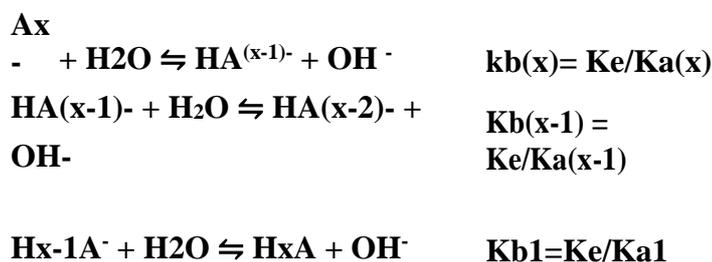
A un certain moment, les 2 sels insolubles vont coexister à l'état solide :

$$K_1 = [Ag^+][Cl^-] \text{ et } K_2 = [Ag^+][Br^-] \quad \text{---} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 500$$

- $[Cl^-] = 500[Br^-]$; Cl^- et Br^- précipitent simultanément dès l'ajout de la 1ère goutte de $AgNO_3$
- $[Cl^-] < 500[Br^-]$; $AgBr$ précipite seul, jusqu'à ce que $[Br^-]$ ait diminuée pour vérifier $[Cl^-] = 500[Br^-]$
- $[Cl^-] > 500[Br^-]$; $AgCl$ précipite le premier, jusqu'à vérification de l'égalité $[Cl^-] = 500[Br^-]$

III.4.4 Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble

Le pH de la solution dans laquelle s'effectue la réaction de dissolution du sel peu soluble M_xA_y influence sa solubilité si les ions M^{y+} et A^{x-} ont des propriétés acido-basiques. A l'équilibre hétérogène $M_xA_y \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-}$; s'ajoute, par exemple, les équilibres de protonation successifs de A^{x-} , base faible ;



La solubilité s'écrit alors:

$$[M^{y+}] = x S \text{ et } \sum_i [H_i A^{(x-i)-}] = y S$$

$$K_S = [M^{y+}]^x [A^{x-}]^y$$

- Application au cas de la dissolution d'un sel d'acide faible en milieu

acide Exemple1 : cas de nitrite d'argent $AgNO_2$



Dans l'eau pure $[Ag^+] = [NO_2^-]$

En milieu acide : $[Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$

et $[HNO_2] = [NO_2^-][H_3O^+]/K_a$

$[Ag^+] = [NO_2^-](1 + [H_3O^+]/K_a)$ en multipliant les 2 termes par $[Ag^+]$

$$[Ag^+]^2 = [NO_2^-][Ag^+]$$

$$(1 + [H_3O^+]/K_a) S^2 = K_s$$

$$(1 + [H_3O^+]/K_a)$$

$$S = \sqrt{K_s (1 + [H_3O^+]/K_a)}$$

$$\text{Soit } S = \sqrt{K_s (1 + 10^{-pH})/K_a}$$

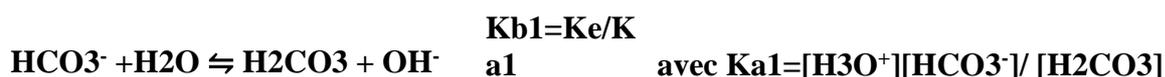
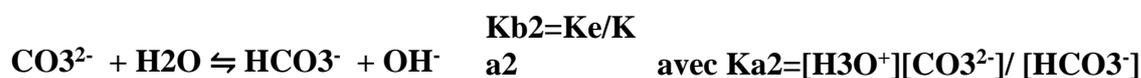
$$S = \sqrt{K_s (1 + [H_3O^+]/K_a)}$$

$$\text{Soit } S = \sqrt{K_s (1 + 10^{-pH})/K_a}$$

S est grand $[H_3O^+]$ est grand (pH est petit) \Rightarrow au fur et à mesure que l'on ajoute des ions

$[H_3O^+]$, le $AgNO_2$ se dissous,

Exemple 2: cas du carbonate de Strontium $SrCO_3$



$$S = [Sr^{2+}] = [CO_3^{2-}]_{\text{totale}}$$

$$[CO_3^{2-}]_{\text{totale}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

$$[HCO_3^-] = [H_3O^+][CO_3^{2-}]/K_{a2}$$

$$[H_2CO_3] = [H_3O^+][HCO_3^-]/K_{a1}$$

$$[H_2CO_3] = ([H_3O^+]/K_{a1})([H_3O^+][CO_3^{2-}]/K_{a2})$$

$$[CO_3^{2-}]_{\text{totale}} = [CO_3^{2-}](1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$S = [Sr^{2+}] = [CO_3^{2-}](1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$S^2 = [Sr^{2+}][CO_3^{2-}](1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

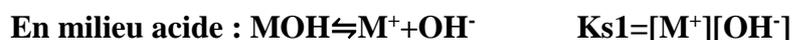
$$S^2 = K_s(1 + [H_3O^+]/K_{a1} + [H_3O^+]^2 / K_{a1} K_{a2})$$

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}}\right)}$$

b) cas de dissolution d'un hydroxyde

amphotère Soit MOH: hydroxyde insoluble

amphotère;



$S = [M^+] + [MO^-]$; solubilité molaire globale

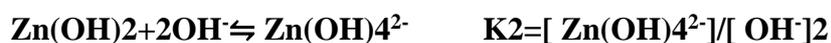
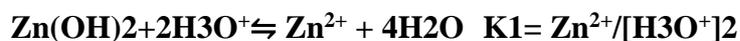
$$S = K_{s1}/[OH^-] + K_{s2}/[H^+]$$

$$S = [H_3O^+]K_{s1}/K_e + K_{s2}/[H_3O^+]$$

En milieu acide; la solubilité augmente avec formation de M^+

En milieu basique ; la solubilité augmente avec formation de MO^-

Exemple : hydroxyde de zinc: $Zn(OH)_2$



$$S = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}]$$

$$S = K_1/[H_3O^+]^2 + K_2/[OH^-]^2$$

$$S = K_1/[H_3O^+]^2 + K_2K_e/[H_3O^+]^2$$

III.4.5 Stabilité relative d'un précipité

Exercice :

1. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$ et celle d'iodure d'argent $pK_s(\text{AgI}) = 16,20$ dans l'eau pur, puis en déduire le composé le plus soluble.
2. Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures I^- à une solution contenant un précipité AgCl . Conclure.
3. Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$, La comparer à celle de AgCl . Que peut-on conclure ?
4. Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de Ag_2CrO_4 .

Réponse :

- Chlorure d'argent : $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

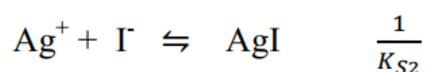
$$K_{s1} = S_1^2 \Rightarrow S_1 = \sqrt{K_{s1}} \quad \text{A.N.: } S_1 = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- Iodure d'argent: $\text{AgI} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$

$$K_{s2} = S_2^2 \Rightarrow S_2 = \sqrt{K_{s2}} \quad \text{A.N.: } S_2 = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Remarque : La comparaison des pK_s pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est-à-dire même nombre de cations d'anions.

$$2. \text{ On a : } \text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K_{s1}$$



$$\text{Avec } K_1 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{pK_{s2} - pK_{s1}} \quad \text{A.N.: } K_1 = 10^{6,45} = 2,82 \cdot 10^6$$

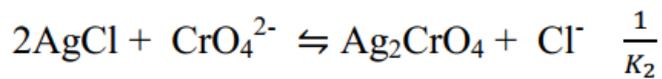
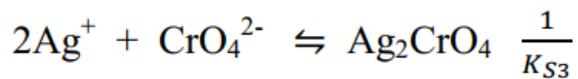
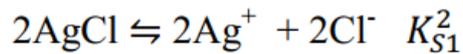
Conclusion: AgI moins soluble mais plus stable que AgCl .

3. La solubilité du chromate d'argent :

On a : $K_{a3}=(2S_3)^2 S_3$ $K_{S3}= 4$ donc $S_3=\sqrt[3]{\frac{K_{S3}}{4}}$ A.N: $S_3=6,3.10^{-5}\text{mol/L}$

Comparaison; On a $\frac{K_{a3}}{K_{S3}}=4,77$ donc le chromate d'argent Ag_2CrO_4 est 4,66 fois plus soluble que le chlorure d'argent AgCl

5. Détermination de la constante de réaction :



$$\text{On tire } K_2 = \frac{K_{S3}}{K_{S1}^2} \Rightarrow K_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est-à-dire le sens de formation du chlorure d'argent AgCl , donc AgCl est plus stable que le bichromate d'argent.

