

1 Solubilité et produit de solubilité

Définition 1 - Solubilité et produit de solubilité

La **solubilité** est la capacité d'une substance à se dissoudre dans un solvant. On définit S_m la solubilité molaire (en mol/L), ou s la solubilité massique (en g/L), comme étant la quantité maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant à une température donnée et pour une **solution saturée**.

Une solution à l'**équilibre thermodynamique** dans laquelle un soluté coexiste avec les ions qu'il produit lors de sa dissolution est dite **saturée**.

Le **produit de solubilité**, noté K_s , est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un soluté dans un solvant (généralement l'eau).



Exemple

La réaction $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ est écrite **dans le sens de la dissolution** du chlorure d'argent solide (soluté) dans l'eau (les produits sont dans un état solubilisé en milieu aqueux).

Données : le produit de solubilité vaut $K_s = 1,77 \times 10^{-10}$ à température ambiante et la masse molaire du chlorure d'argent est de 143,32 g/mol.

Le produit de solubilité s'écrit en fonction des activités des différentes espèces à l'équilibre (d'après la L.A.M.), ce qui donne, après avoir exprimé les activités de chaque espèce :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]_{eq} [\text{Cl}_{(aq)}^-]_{eq}}{C^{\circ 2}}$$

Prenons le cas d'une expérience de dissolution : on introduit une certaine quantité de chlorure d'argent dans de l'eau pure. Prenons l'exemple de 1g de chlorure d'argent pour 1L d'eau. Quel sera la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau? Le solide sera-t-il entièrement dissout?

Pour répondre à cette question, dressons le tableau d'avancement molaire de la réaction de dissolution :

	$\text{AgCl}_{(s)}$	=	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
É.I.	présent		0		0
É.F. : Équilibre	supposé présent		x_{eq}		x_{eq}
É.F. : Hors équilibre	0		x_f		x_f

Quelques remarques concernant la case "supposé présent" :

- ★ Le solide est supposé coexister à l'équilibre avec les ions qu'il produit : la solution est donc supposée **saturée**. x_{eq} correspond donc à la solubilité molaire du chlorure d'argent dans l'eau par définition : $x_{eq} = S_m$.
- ★ Le calcul de x_{eq} ne peut pas conduire à une quantité de matière d'un des ions à l'équilibre plus grande que la quantité de matière du soluté introduit. Dans le cas contraire, il faudra calculer la concentration x_f des ions en supposant le soluté entièrement dissout.

Supposons que le soluté ne soit pas entièrement dissout : l'expression du K_s en fonction des concentrations des différents ions donne : $x_{eq} = S_m = C^{\circ} \sqrt{K_s}$. L'application numérique donne : $S_m = 1,3 \times 10^{-5}$ mol/L.

Le calcul ne s'arrête pas là puisqu'il faut vérifier que cette quantité est bien réalisable avec 1g de chlorure d'argent introduit dans 1L d'eau. La quantité d'eau étant de 1L, il est supposé y avoir eu $1,3 \times 10^{-5}$ mol/L \times 1 L de soluté consommé sur les 1g introduits. Or le nombre de moles que représente 1g de chlorure d'argent vaut : masse / masse molaire = $1/143,32 = 6,98 \times 10^{-3}$ mol.

La quantité de solide restant à l'équilibre par rapport à la quantité introduite est de $(6,98 \times 10^{-3} - 1,3 \times 10^{-5}) / (6,98 \times 10^{-3}) = 99,8 \%$.

La solubilité massique est la solubilité molaire multiplié par la masse molaire du composé $s = 1,9 \times 10^{-3}$ g/L. Multiplié par le volume, cela donne la masse de soluté dissoute (correspond aux 0,2% de la masse initiale).

La solubilité dans l'eau de la même masse de fluorure d'argent de $K_s = 170$ à 20° est très différente. En reprenant $S_m = C^{\circ} \sqrt{K_s}$, $S_m = 13,3$ mol/L. La masse molaire du soluté étant de 126,9 g/mol, cela représente une quantité de solide ayant réagi de 1,65 kg pour 1L d'eau, bien plus que la quantité introduite de 1 g. L'hypothèse du soluté supposé présent à l'équilibre n'est plus valable, **il faut considérer que la totalité du soluté est dissout** soit : l'avancement vérifie $x_f = (1 \text{ g} / 126,9 \text{ g/mol}) / 1 \text{ L} = 7,88 \times 10^{-3}$ mol/L et ne correspond pas à la définition de la solubilité (la solution n'est pas saturée).

La réaction de dissolution est par ailleurs hors équilibre :

$$\frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]_f [\text{F}_{(aq)}^-]_f}{C^{\circ 2}} = \frac{x_f^2}{C^{\circ 2}} \simeq 6,2 \times 10^{-5} < K_s.$$

Le sens direct, sens de formation des produits, est favorisé pour atteindre l'équilibre. L'élévation de la concentrations des ions produits nécessitant la dissolution du soluté, l'absence de ce dernier fige la réaction hors équilibre.

2 Précipitation

La précipitation est le contraire d'une dissolution. L'augmentation de la concentration d'une des espèces produite par la dissolution d'un soluté peut être à l'origine de l'apparition d'un précipité.



Exemple

Prenons 1L de solution de chlorure de sodium à $C_0 = 10^{-2}$ mol/L ($K_s = 35,9$ à 20°) à laquelle on ajoute progressivement du fluorure d'argent solide produisant une concentration C d'ions argent. La réaction de dissolution de fluorure d'argent est totale pour des faibles quantités introduites (moins d'1 kg pour 1L comme vu dans l'exemple précédent).

La réaction pouvant se produire est la précipitation du chlorure d'argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$. La constante d'équilibre est l'inverse du produit de solubilité ($K = 1/1,77 \times 10^{-9} = 5,65 \times 10^9$ à 20°). Le quotient de réaction vérifie : $\frac{C^{\circ 2}}{C_0 C}$.

Trois cas :

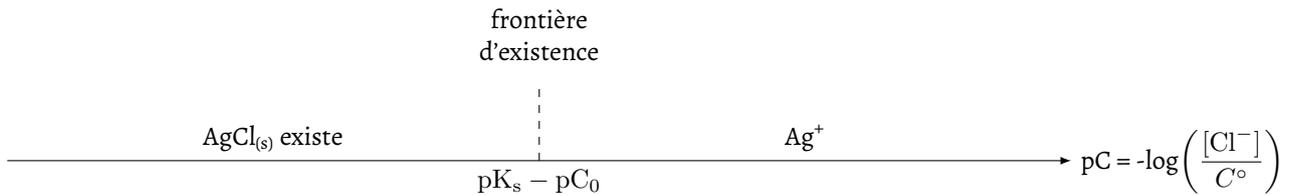
- ★ La réaction est bloquée hors équilibre si la valeur de ce quotient dépasse la constante d'équilibre K : la réaction est favorable dans le sens indirect mais il n'y a pas encore de solide en solution ce qui empêche l'équilibre d'être atteint. Cette situation est obtenue pour une concentration initiale faible d'ions argent vérifiant $\frac{C^{\circ 2}}{C_0 C} > \frac{1}{K_s}$ soit $C < \frac{K_s C^{\circ 2}}{C_0}$ ou bien

$$pC > pK_s - pC_0.$$

Le solide n'existe pas en solution pour ces valeurs de concentration.

- ★ L'égalité $pC = pK_s - pC_0$ correspond à la limite d'apparition/disparition du précipité
- ★ Le cas $pC < pK_s - pC_0$ permet d'atteindre un équilibre entre le chlorure d'argent sous forme solide et ses ions produits dans l'eau : la solution est saturée.

Un diagramme dit d'existence, similaire au diagramme de prédominance pour les solutions acido-basiques, peut être tracé :



3 Influence sur la précipitation

3.1 Température

Généralement la solubilité augmente lorsque la température augmente. Comme la solubilité augmente lorsque le produit de solubilité augmente, cela veut dire que la constante d'équilibre augmente avec la température. Autrement dit les réactions de dissolution sont généralement exothermiques¹.

Ce n'est pas le cas du carbonate de calcium CaCO_3 en partie responsable des dépôts calcaires (tartre) dans les chaudières :

Exercice 10.1

couple acide / base : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ $pK_{a1} = 6,4$; $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ $pK_{a2} = 10,3$. Le pH d'une solution saturée de carbonate de calcium CaCO_3 dans l'eau pure vaut 10.

1. Que signifie " solution saturée ".
2. Quelles sont les formes prédominantes de l'élément carbone à $\text{pH} = 10$?
3. Quelle est la solubilité s du carbonate de calcium? Calculer la constante K_s du carbonate de calcium.
4. Expliquer la formation de tartre dans les chaudières sachant que la réaction de dissolution du carbonate de calcium est endothermique.

3.2 Effet d'ions communs

Si des ions pouvant être produits par la dissolution d'un soluté sont déjà présents en solution (par exemple la dissolution de chlorure

1. le réacteur transfère de l'énergie thermique à l'extérieur lors d'une augmentation de la température extérieure (loi de modération)

d'argent dans de l'eau salée), la solubilité du soluté diminue.

Exemple



Soit un litre d'eau contenant des ions chlorure en concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$. La réaction de dissolution d'un gramme de chlorure d'argent s'écrit :

	$\text{AgCl}_{(s)}$	=	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
É.I.	présent		0		C_0
É.F. : Équilibre	supposé présent		S_m		$S_m + C_0$

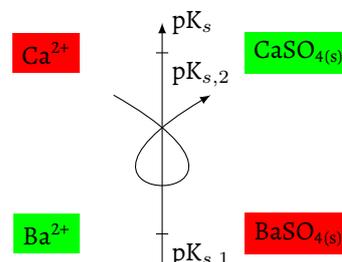
La solubilité vérifie une équation du second degré : $S_m^2 + C_0 S_m - C_0^2 K_s = 0$. Dans le cas où $C_0 \gg 2C_0 K_s$ (ce qui est le cas dans cet exercice), la solubilité peut se calculer par l'approximation $S_m \ll C_0$ dans l'expression du produit de solubilité $C_0^2 K_s = S_m(S_m + C_0) \simeq S_m C_0$ soit :

$$S_m \simeq K_s \frac{C_0^2}{C_0}$$

L'application numérique donne une solubilité de $1,77 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, quatre ordre de grandeur en dessous de la solubilité dans l'eau pure (seul $0,025 \mu\text{g}$ a été dissout).

3.3 Précipitations compétitives

La réactivité des précipitations et dissolutions faisant intervenir un même ion peuvent être comparées entre elles avec une échelle des produit de solubilité similaire à l'échelle d'acidité du chapitre sur les couples acido-basiques.



4 Dissolution, précipitation et pH

4.1 Effet du pH sur la solubilité

Les métaux sont susceptibles de s'oxyder en milieu aqueux pour former des complexes, des oxydes et des hydroxydes solides. Ces derniers sont de la forme $\text{X}(\text{OH})_{n(s)}$ avec n le nombre de groupe hydroxyde comme par exemple $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. La condition pour qu'ils se forment est la présence suffisante d'ions hydroxydes, c'est à dire à pH suffisamment élevé.

La valeur du pH à laquelle existe un précipité dépend du pKs (même technique que le diagramme d'existence) : $n \text{ pOH} < \text{pKs} - \text{pC}$ soit $\text{pH} > \text{pKe} + (\text{pC} - \text{pKs})/n$ avec C la concentration de l'ion $\text{X}_{(aq)}^{n+}$ présent en solution.

Ces oxydes peuvent à leur tour se transformer en complexes si les ions hydroxydes sont suffisamment présents et que l'élément métallique le permet (ions comportant plusieurs ligands ici des groupes hydroxydes). Avec un ion métallique $\text{X}_{(aq)}^{n+}$, le complexe aura pour forme $\text{X}(\text{OH})_q^{(q-n)-}_{(aq)}$ avec $q > n$. Généralement l'énoncé donne la constante de complexation notée β traduisant la réaction $\text{X}_{(aq)}^{n+} + q \text{HO}_{(aq)}^- \rightleftharpoons \text{X}(\text{OH})_q^{(q-n)-}_{(aq)}$. Il est alors simple d'exprimer la constante d'équilibre K de la réaction $\text{X}(\text{OH})_{n(s)} + (q-n) \text{OH}_{(aq)}^- \rightleftharpoons \text{X}(\text{OH})_q^{(q-n)-}_{(aq)}$ en fonction de β et pKs : $\text{pK} = \text{pKs} + \text{p}\beta$.

Ainsi, pour un pH élevé, le solide disparaît pour : $\text{pH} > \text{pKe} - (\text{pC} - \text{pKs} - \text{p}\beta)/(q-n)$.

Exercice 10.2

Dans une solution d'ions Zn^{2+} , de concentration $C_0 = 10 \text{ mmol/L}$ acidifiée, on ajoute des cristaux de soude pour faire varier progressivement le pH de 0 à 14 : les variations de volume seront négligées lors de cet ajout. On constate l'apparition d'un précipité $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ ($\text{pKs} = 16,3$) puis sa dissolution en forme complexe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$. On donne la constante d'équilibre $\text{p}\beta = -15,3$ de l'équation bilan $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

1. Écrire les réactions de formation et de dissolution de l'hydroxyde de zinc. Justifier l'appellation « hydroxyde amphotère ».
2. Établir le diagramme de prédominance ou d'existence des espèces dérivées du zinc citées.
3. Dans le cas d'une solution saturée (le précipité existe), donner l'expression de la solubilité en fonction du pH.
4. Donner la valeur de pH pour une solubilité minimale.

4.2 Titrage

Le titrage d'une solution rendant possible l'apparition ou la disparition d'un précipité fait apparaître un **point anguleux** au niveau de la courbe de pH. L'apparition d'un précipité peut être souhaitée par exemple pour augmenter le caractère acide (ou basique) d'un acide faible (ou d'une base faible).

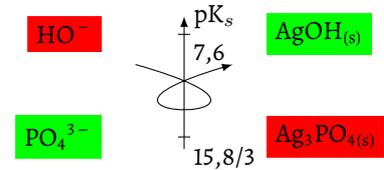
Exemple



Le titrage de $V_a = 10\text{mL}$ d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (un triacide) de concentration $C_a = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ par un volume V d'hydroxyde de sodium à $C_b = 0,1 \text{ mol/L}$ ne permet pas de visualiser la troisième acidité. En ajoutant l'espèce $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ à une concentration $C_s = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ dans la solution titrée, la troisième acidité sera plus marquée. En effet les ions argent forment avec les ions phosphates le précipité $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$. Si la solution est saturée par ce solide, alors la concentration des ions phosphates est fixé par la valeur de la constante de dissolution et la quantité d'ions argent introduits. La concentration des ions phosphates peut alors être beaucoup plus faible qu'en absence d'ions argent ce qui provoque un déplacement de l'équilibre de la réaction peu avancée $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ vers la droite, rendant l'acidité apparente de HPO_4^{2-} plus élevée.

En continuant d'ajouter de la soude, un autre solide peut apparaître AgOH . Les réactions compétitives de précipitations peuvent être étudiées sur une échelle des produit de solubilité. Comme l'ion argent est l'espèce commune des deux solides, il faudra faire attention à traiter des nombres stoechiométriques égaux pour cette espèce (d'où le $\text{pKs}/3$ pour le solide $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$).

	$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$
pKa	$\text{pKa}_3 = 12,32$	$\text{pKa}_2 = 7,09$	$\text{pKa}_1 = 2,15$
	$\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$	$\text{AgOH}_{(\text{s})}$	
pKs	$\text{pKs}_1 = 15,8$	$\text{pKs}_2 = 7,6$	



Calculons le pH du premier point anguleux correspondant à l'apparition de $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$:

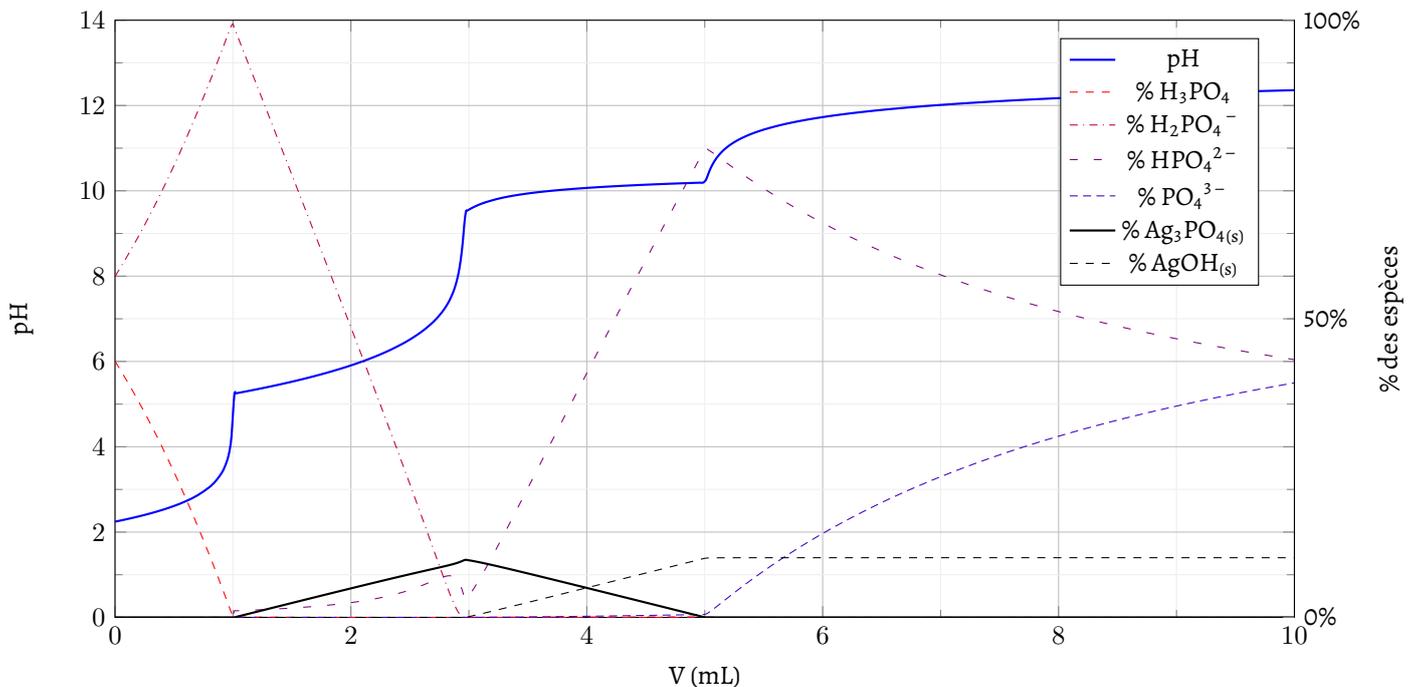
L'apparition du solide indique que la réaction $3 \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$ de constante K est à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2 C^{\circ 2}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^3} \quad K = \frac{K_{a2} K_{a3}}{K_{s1}}$$

Or à la première équivalence ($V = 1 \text{ mL}$), $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} \simeq \alpha C_a$ avec $\alpha = V_a / (V_a + V)$ (ne pas oublier la dilution source d'erreur dans les calculs de titrages) et $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \simeq (\alpha C_s)^3$ ce qui donne la valeur du pH :

$$\text{pH} = \text{pKa}_2 + \text{pKa}_3 - \text{pKs}_1 + \text{pCa} + 3\text{pCs} + 4\text{p}\alpha,$$

et ce qui donne après calcul $\text{pH} \simeq 5,23$.



4.3 Solutions saturées

La présence d'un solide en solution saturée fixe la concentration des ions qu'il produit. Cela permet de créer des solutions de référence comme c'est le cas pour l'électrode au calomel saturé vue dans le chapitre suivant.

4.4 Production de zinc à partir de la blende

La blende est un solide constitué de zinc et de soufre. Ce minéral naturel est utilisé pour obtenir du zinc pur mais plusieurs étapes sont nécessaires pour retirer le soufre et les autres impuretés. L'intérêt de travailler en milieu aqueux est de facilement éliminer les solides qui précipitent par décantation et filtrage.

Le grillage en présence de dioxygène permet d'éliminer le soufre sous forme de gaz SO_2 et de créer un oxyde de soufre.

La lixiviation est une étape qui utilise l'influence du pH sur la dissolution d'oxydes dans l'eau. L'idée est de faire précipiter uniquement l'hydroxyde de fer et le sulfate de plomb par ajout d'acide sulfurique et de dissoudre tous les autres ions en solution.

L'étape suivante se base sur des réactions d'oxydoréductions compétitives : le zinc (réducteur) et les ions cuivres (oxydant) réagissent pour former du cuivre solide (que l'on peut facilement éliminer) et des ions zinc.

A la fin du procédé, les ions zinc restant dans l'eau peuvent facilement se cristalliser sur une surface conductrice par électrolyse.

