

CHAPITRE I-3 – EQUILIBRES DE SOLUBILITE

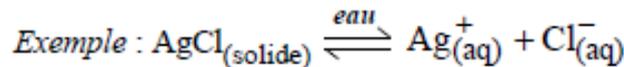
1. Solubilité et produit de solubilité.

- Certains sels ou hydroxydes sont peu solubles dans l'eau :

AgCl ; PbCl_2 ; BaSO_4 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Ag}(\text{OH})$...

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.

- Solubilité s (en mol.L^{-1}) : nombre maximal de moles d'un sel pouvant être dissoutes dans un litre d'eau. On obtient alors une solution saturée \Rightarrow si on ajoute du solide : la solubilité reste inchangée.



La constante de cet équilibre s'écrit :

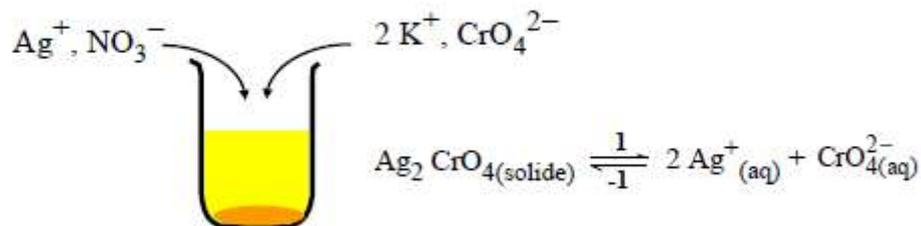
$$K_s = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}(\text{solide})}} \quad \text{d'où : } K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \text{car } a_{\text{AgCl}(\text{s})} = 1$$

soit $K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}}$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ K_s }

- produit de solubilité
- constante de l'équilibre de dissolution
- varie uniquement avec T (loi de Van t'Hoff)

$K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ à 25°C 2

- Condition de formation d'un précipité :



$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq.}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

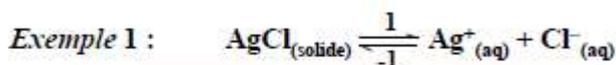
- Si : $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] < K_s$

\Rightarrow pas de formation de précipité

- Si : $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_s$

$\Rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ précipite

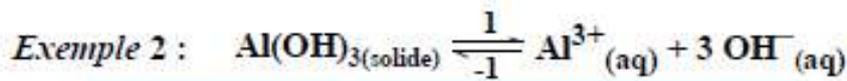
2. Relation entre K_s et s



| | | | | |
|------------------------|-----------------------------|-----|-----|---------------------------|
| $t = 0$ | n_0 | 0 | 0 | dans un litre de solution |
| $t_{\text{équilibre}}$ | $(n_0 - s)_{\text{solide}}$ | s | s | |

↓
 ξ

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \quad \text{soit} \quad s = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

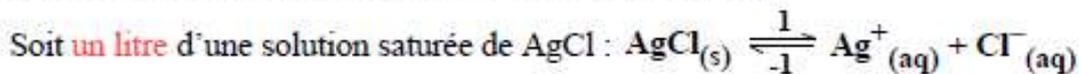


| | | | | |
|------------------------|-------------|---|----|---------------------------|
| t = 0 | n_0 | 0 | 0 | dans un litre de solution |
| t _{équilibre} | $(n_0 - s)$ | s | 3s | |

$$K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq.}} [\text{OH}^{-}]_{\text{éq.}}^3 = s (3s)^3 = 27 s^4 = 3.10^{-34}$$

$$s = \left(\frac{K_s}{27} \right)^{1/4} = \left(\frac{3.10^{-34}}{27} \right)^{1/4} = 1.8.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Effet de l'addition d'un ion commun sur la solubilité.



A cette solution on ajoute des ions Cl^{-} sous forme de NaCl solide (le volume reste 1 L).
D'après le principe de modération de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens $-1 \Rightarrow$ vers la formation de $\text{AgCl}_{(\text{s})} \Rightarrow$ la solubilité de AgCl en présence de NaCl va **DIMINUER**.

Exemple : si on ajoute 10^{-2} mole de NaCl solide

$$\text{AgCl}_{(\text{solide})} \xrightleftharpoons[-1]{1} \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$$

| | | | |
|------------------------|--------------|----|------------------|
| t = 0 | n_0 | 0 | 10^{-2} |
| t _{équilibre} | $(n_0 - s')$ | s' | $(10^{-2} + s')$ |

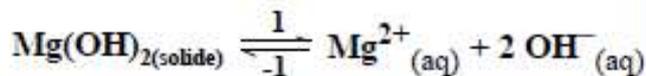
$$K_s = [\text{Ag}^{+}]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^{-}]_{\text{éq.}} = s' (10^{-2} + s')$$

Or on a vu que dans l'eau la solubilité s de (AgCl) = $1.3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Puisque $s' < s$, on peut négliger s' devant 10^{-2}

$$\text{D'où : } K_s = s'.10^{-2} \Rightarrow s' = \frac{K_s}{10^{-2}} = \frac{1.8.10^{-10}}{10^{-2}} = 1.8.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

4. Influence du pH

Solubilité de $Mg(OH)_2$ dans un litre d'eau.



| | | | |
|------------------------|-------------|---|----|
| $t = 0$ | n_0 | 0 | 0 |
| $t_{\text{équilibre}}$ | $(n_0 - s)$ | s | 2s |

$$K_s = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} [OH^{-}]_{\text{éq}}^2 = 1,5 \cdot 10^{-11}$$

$$K_s = [Mg^{2+}]_{\text{éq}} [OH^{-}]_{\text{éq}}^2 = s (2s)^2 = 4 s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [OH^{-}] \simeq 2s = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le milieu est basique (présence d'ions OH^{-}).

Les ions H_3O^{+} et OH^{-} provenant de l'autodissociation de l'eau sont en quantités négligeables ($K_e = [H_3O^{+}][OH^{-}] = 10^{-14}$)

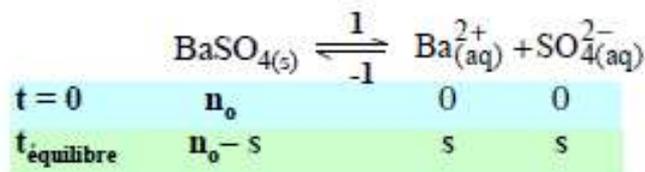
$$\text{Soit : } pH = 14 + \log [OH^{-}] = 10,5$$

Autre exemple :

- Calculer la solubilité du sulfate de baryum $BaSO_4$ solide dans 1 L d'eau.
- Comment évolue la solubilité de $BaSO_4$ dans une solution d'acide chlorhydrique HCl ?

$$K_s (BaSO_4) = 10^{-10}$$

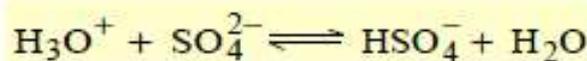
• Dans l'eau :



$$K_s = [Ba^{2+}]_{\text{éq}} [SO_4^{2-}]_{\text{éq}} = s^2 = 10^{-10} \Rightarrow s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

• $BaSO_4$ dans HCl : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^{+} + Cl^{-}$

Les ions H_3O^{+} vont réagir avec SO_4^{2-} (base faible) selon la réaction :



\Rightarrow La concentration des ions SO_4^{2-} diminue \Rightarrow déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens 1 \Rightarrow la solubilité augmente $\Rightarrow s' > s$

A toute variation du pH

variation de $[OH^{-}]$

modification de la solubilité de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$

Comment évolue la solubilité de $Mg(OH)_2$ dans un milieu moins basique ?

Si $pH \searrow \Rightarrow [OH^{-}] \searrow \Rightarrow$ l'équilibre de dissolution de $Mg(OH)_2$ se déplace dans le sens 1 \Rightarrow vers la dissolution de $Mg(OH)_2 \Rightarrow$ la solubilité augmente.

$$pH \searrow \Rightarrow [OH^{-}] \searrow \Rightarrow s' > s$$

$$\text{A } pH = 9 \Rightarrow [OH^{-}] = 10^{-5} \Rightarrow K_s = s' \cdot (10^{-5})^2$$

d'où $s' = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

6

7