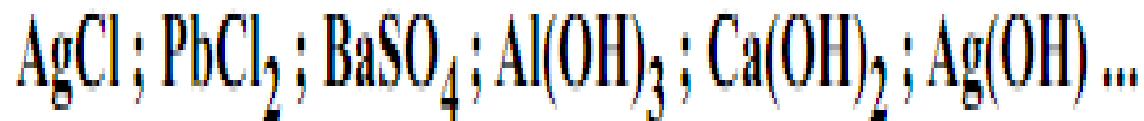


Solubilité & produit de solubilité

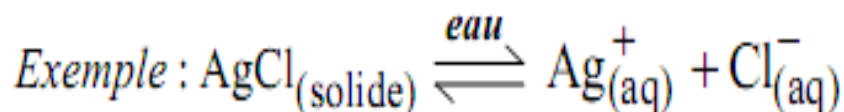
1. Solubilité et produit de solubilité.

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



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.



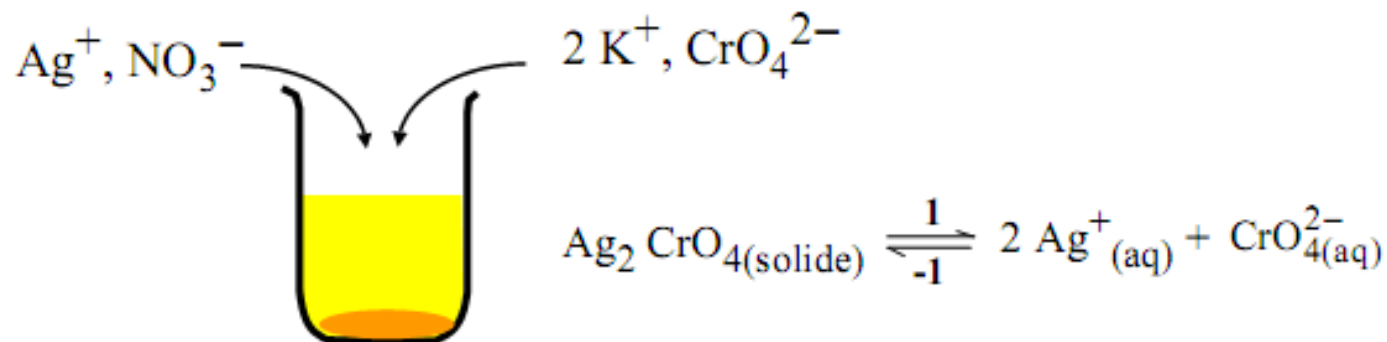
La constante de cet équilibre s'écrit :

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

soit $K_s = [\text{Ag}^{+}]_{\text{éq.}} \cdot [\text{Cl}^{-}]_{\text{éq.}}$ avec $C^{\circ} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ K_s $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ produit de solubilité} \\ \bullet \text{ constante de l'équilibre de dissolution} \\ \bullet \text{ varie uniquement avec T (loi de Van t'Hoff)} \end{array} \right.$

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

• Condition de formation d'un précipité :



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

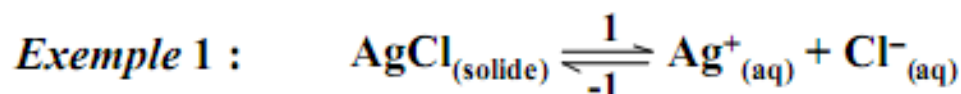
- Si : $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] < K_s$

\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

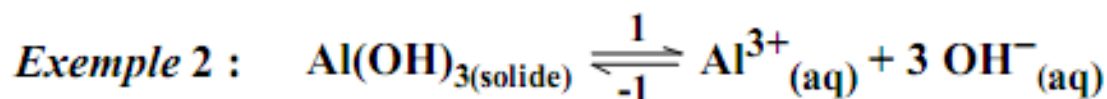


$t = 0$	n_0	0	0
$t_{\text{équilibre}}$	$(n_0 - s)_{\text{solide}}$	s	s

dans un litre de solution

↓
 s

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



$t = 0$	n_0	0	0
$t_{\text{équilibre}}$	$(n_0 - s)$	s	$3s$

dans un litre de solution

$$K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{éq.}} [\text{OH}^-]_{\text{éq.}}^3 = s (3s)^3 = 27 s^4 = 3 \cdot 10^{-34}$$

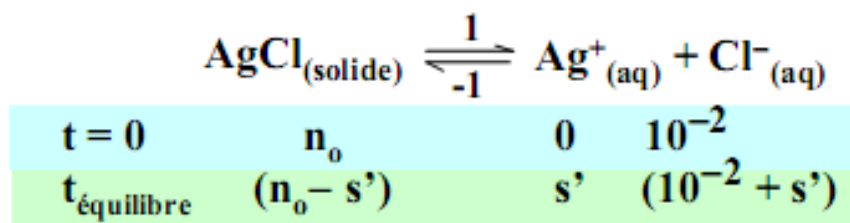
$$s = \left(\frac{K_s}{27} \right)^{1/4} = \left(\frac{3 \cdot 10^{-34}}{27} \right)^{1/4} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Soit un litre d'une solution saturée de AgCl : $\text{AgCl}_{(s)} \xrightleftharpoons[-1]{1} \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

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 $\text{AgCl}_{(s)} \Rightarrow$ la solubilité de AgCl en présence de NaCl va **DIMINUER**.

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



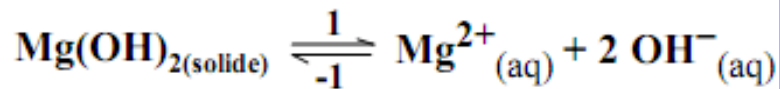
$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} = s'(10^{-2} + s')$$

Or on a vu que dans l'eau la solubilité s de (AgCl) = $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
Puisque $s' < s$, on peut négliger s' devant 10^{-2}

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

4. Influence du pH

Solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans un litre d'eau.



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

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

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

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

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

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 ($K_e = [\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}] = 10^{-14}$)

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

A toute variation du pH



variation de $[\text{OH}^{-}]$



modification de la solubilité
de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$

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

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

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

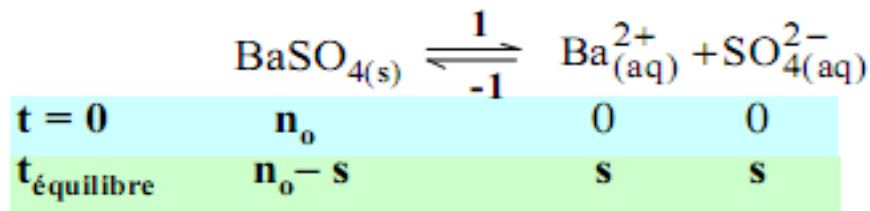
A $\text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-5} \Rightarrow K_s = s' \cdot (10^{-5})^2$
d'où $s' = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

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 ?

$$K_s (\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$$

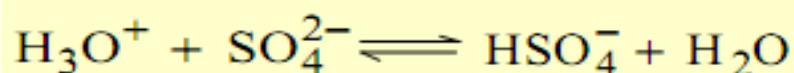
- Dans l'eau :



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = s^2 = 10^{-10} \Rightarrow s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- BaSO_4 dans HCl : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

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 $\Rightarrow s' > s$**

Exercice d'application :

Le composé $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ est faiblement dissous dans l'eau pure, en donnant des ions Cu^{2+} et IO_3^- . Sa solubilité est $1,35 \text{ g.L}^{-1}$.

Calculer le produit de solubilité K_s de ce composé.

Masse atomique molaires (en g.mol^{-1}) :

Cu : 63,5 I : 127 O : 12

Exercice d'application :

La solubilité de CaF_2 dans l'eau pure est $S=2.10^{-4}$ mol.L⁻¹. Calculer la solubilité S' de ce sel dans une solution de nitrate de calcium (sel entièrement dissocié) de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

Un malade souffre d'un calcul rénal (oxalate de calcium CaC_2O_4) dont la masse est de 0,768 g, sachant que le produit de solubilité du CaC_2O_4 est de $3,6 \cdot 10^{-9}$, quel est le volume minimal d'eau pure pour dissoudre ce calcul ?

0,1 L

1 L

10L

100 L

1000L