

Solubilité 1

Le produit de solubilité

Soluble ou insoluble ?

Tous les sels ne se dissocient pas de la même façon dans l'eau. Certains sont très solubles, d'autres moins et d'autres pas du tout.

En première année, on a défini un test simple pour savoir si un sel est soluble dans l'eau ou pas : « est-ce que chaque ion a deux charges ou plus ? » Si la réponse est « oui », le composé est insoluble, et si la réponse est « non », le composé est soluble. Mais ce test n'est pas toujours applicable, car il y a des limitations et des exceptions.

Sur la base de ce test, prédire si les sels ci-dessous sont solubles ou pas :

NaCl	<input type="checkbox"/> soluble	<input type="checkbox"/> insoluble
CaO	<input type="checkbox"/> soluble	<input type="checkbox"/> insoluble
Al ₂ O ₃	<input type="checkbox"/> soluble	<input type="checkbox"/> insoluble
AgNO ₃	<input type="checkbox"/> soluble	<input type="checkbox"/> insoluble
AgCl	<input type="checkbox"/> soluble	<input type="checkbox"/> insoluble

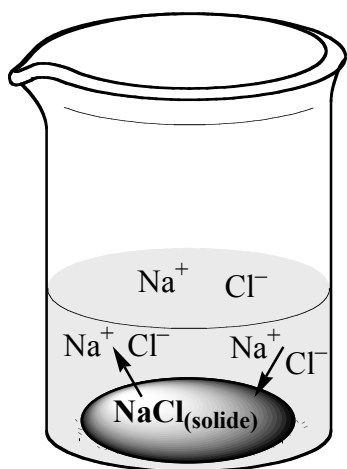
Trop d'exceptions ne permettent pas de prédire de façon satisfaisante si le sel est soluble ou non.

D'autre part, le chimiste veut **quantifier** la solubilité : combien peut-on dissoudre de tel ou tel sel dans l'eau ?

La réaction de dissolution est aussi un équilibre chimique

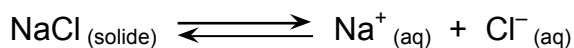
Lorsqu'on veut trouver expérimentalement la solubilité maximale d'un composé ionique dans l'eau, on ajoute plus de sel que le solvant peut dissoudre.

Exemple : dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.



Il restera alors au fond du récipient une quantité de NaCl qui ne peut plus passer en solution, car cette dernière est saturée.

Comme vu précédemment, la réaction ne s'arrête pas : du sel dissous précipite (redevient solide) pendant que du sel solide passe en solution. C'est à nouveau un problème d'équilibre :



A l'équilibre, la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de cristallisation.

Produit de solubilité K_s

Puisque nous sommes à l'équilibre, on peut utiliser la loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waage) :

$$K = \frac{C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}}{C_{\text{NaCl}}}$$

L'expression de la loi d'action de masse peut être simplifiée car la concentration de NaCl cristallisé ne varie pas. En plaçant à gauche de l'égalité tout ce qui est constant, on obtient l'expression suivante :

$$K \cdot C_{\text{NaCl}} = C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}$$

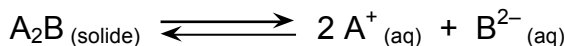
Comme pour les acides bases, on définit une nouvelle constante $K_s = K \cdot C_{\text{NaCl}}$. K_s est appelée la **constante de solubilité** :

$$K_s = C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}$$

Pour un sel quelconque AB, on obtient donc la relation suivante :

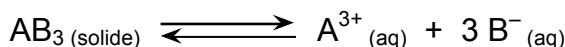
$$K_s = C_{\text{A}^+} \cdot C_{\text{B}^-}$$

Mais l'expression du K_s n'est pas toujours aussi simple que le cas ci-dessus. Pour un sel A_2B (par exemple Li_2O), on aura la situation suivante :



$$K_s = C_{\text{A}^+}^2 \cdot C_{\text{B}^{2-}}$$

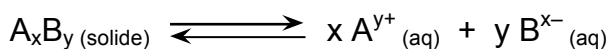
Pour un sel AB_3 (par exemple AlBr_3), on aura :



$$K_s = C_{\text{A}^{3+}} \cdot C_{\text{B}^-}^3$$

Généralisation

Pour un sel A_xB_y , on aura l'expression suivante :



$$K_s = C_{\text{A}^{y+}}^x \cdot C_{\text{B}^{x-}}^y$$

Solubilité 2

La solubilité des corps ioniques

Comparer les K_s ?

Sur la base des K_s , peut-on comparer la capacité plus ou moins grande d'un sel à se dissoudre dans l'eau ? La réponse est non.

Si on regarde les unités de K_s , on constate qu'elles changent selon les coefficients stoechiométriques du composé ionique.

Exemples :

- $\text{NaCl} : K_s = C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} \Rightarrow$ Les unités de K_s sont des $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.
- $\text{Li}_2\text{O} : K_s = C_{\text{Li}^+}^2 \cdot C_{\text{O}^{2-}} \Rightarrow$ Les unités de K_s sont des $\text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$.
- $\text{AlBr}_3 : K_s = C_{\text{Al}^{3+}} \cdot C_{\text{Br}^-}^3 \Rightarrow$ Les unités de K_s sont des $\text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$.

En généralisant, on voit que pour un sel A_xB_y , les unités de K_s seront des $\text{mol}^{(x+y)} \cdot \text{L}^{-(x+y)}$!

On ne peut donc comparer que ce qui est comparable. Pour savoir si un sel est moins soluble qu'un autre, on ne peut pas faire de classement selon le K_s . Il faut trouver autre chose. C'est pourquoi on travaille plutôt avec la concentration maximale de sel qu'on peut dissoudre dans la solution.

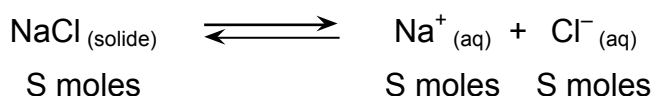
Définition

La solubilité S est la quantité maximale de sel (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) qui peut se dissoudre dans la solution.

Exemples :

➤ NaCl

Si S moles de NaCl peuvent se dissoudre, il y aura dans la solution S moles de Na^+ et S moles de Cl^- , selon les coefficients de l'équation chimique :

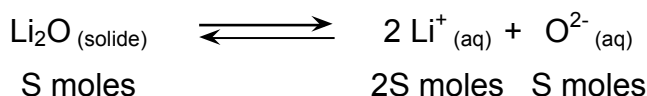


On remplace dans l'équation du produit de solubilité : $K_s = S \cdot S = S^2$

$$\text{La solubilité sera : } S = \sqrt{K_s}$$

➤ Li_2O

Si S moles de Li_2O peuvent se dissoudre, il y aura dans la solution 2S moles de Li^+ et S moles de O^{2-} , selon les coefficients de l'équation chimique :

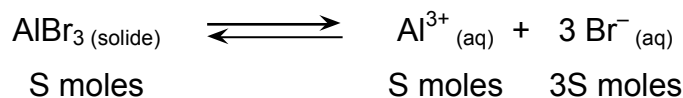


On remplace dans l'équation du produit de solubilité : $K_s = (2S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3$

$$\text{La solubilité sera : } S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

➤ **AlBr₃**

Si S moles de AlBr₃ peuvent se dissoudre, il y aura dans la solution S moles de Al³⁺ et 3S moles de Br⁻, selon les coefficients de l'équation chimique :



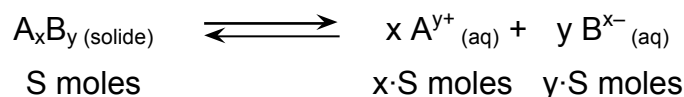
On remplace dans l'équation du produit de solubilité : $K_s = S \cdot (3S)^3 = 27 \cdot S^4$

$$\text{La solubilité sera : } S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$$

Généralisation

Pour un sel A_xB_y, on a la situation suivante :

Si S moles de A_xB_y peuvent se dissoudre, il y aura dans la solution x·S moles de A^{y+} et y·S moles de B^{x-}, selon les coefficients de l'équation chimique :



On remplace dans l'équation du produit de solubilité : $K_s = (x \cdot S)^x (y \cdot S)^y = x^x \cdot y^y \cdot S^{(x+y)}$

$$\text{La solubilité sera : } S = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

Echelle logarithmique

Comme pour le pH et le pK_a, on définit un pK_s par l'utilisation de l'échelle logarithmique :

$\text{pK}_s = -\log K_s$	$K_s = 10^{-\text{pK}_s}$
---------------------------	---------------------------

Soluble ou insoluble ?

Comme chaque composé ionique a une solubilité caractéristique dans l'eau, il est possible de définir un classement des sels :

- Les sels avec $S < 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont insolubles.
- Les sels avec $0,01 < S < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont peu solubles.
- Les sels avec $S > 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont solubles.

Influence de la température

Comme le K_s est régi par la loi d'action de masse, le produit de solubilité change si la température change. La solubilité S va donc aussi varier avec la température :

- Si la dissolution est endothermique, la solubilité augmente si la température augmente.
- Si la dissolution est exothermique, la solubilité diminue si la température augmente.

Règles empiriques de solubilité à 25 °C

Les règles empiriques ci-dessous permettent de déterminer la solubilité d'un sel dans l'eau pour des solutions diluées ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et à température ambiante.

Ces règles doivent être appliquées dans l'ordre donné.

En cas de conflit, la règle avec le plus petit numéro l'emporte.

1. Tous les sels des métaux alcalins et d'ammonium sont solubles.
2. Tous les nitrates, acétates et perchlorates sont solubles.
3. Tous les sels d'argent, de plomb et de mercure (I) sont insolubles.
4. Tous les chlorures, bromures et iodures sont solubles.
5. Tous les carbonates, sulfures, oxydes et hydroxydes sont insolubles.
6. Tous les sulfates sont solubles, exceptés CaSO_4 et BaSO_4 .

Exemples :

Composé	Prédiction	Règle utilisée
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
CaCO_3		
Al_2O_3		
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		
Na_2S		
PbSO_4		

Solubilité 3

Réactions de précipitation

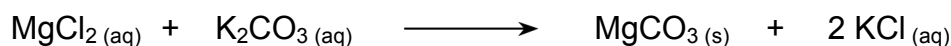
Lorsqu'on mélange deux solutions d'électrolytes, il peut se former un précipité selon la nature des électrolytes et selon leurs concentrations.

A une température donnée, une solution saturée contient des concentrations bien précises en ions. Ces concentrations peuvent être calculées d'après le K_s du sel dissous, comme nous l'avons vu précédemment.

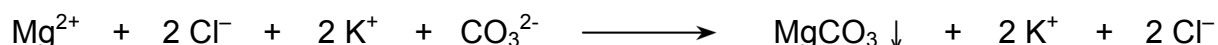
La formation d'un précipité au cours d'une réaction indique que la solution résultant du mélange de deux électrolytes est saturée en certains ions et que l'excès précipite sous forme solide.

Mélange de deux sels en solution concentrée

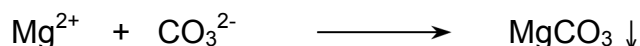
On mélange des volumes égaux de solutions de MgCl_2 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et K_2CO_3 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il se formera MgCO_3 peu soluble et KCl très soluble.



Dans une réaction de précipitation, on préfère écrire l'équation chimique sous la forme ionique :



Les ions K^+ et Cl^- restent en solutions : on les appelle souvent des ions spectateurs. Ils n'apparaissent d'ailleurs pas dans l'équation chimique car elle peut être simplifiée :



Comme on a mélangé deux volumes égaux, les concentrations des deux sels sont divisées par deux :

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On calcule une valeur appelée Q_s (monôme des activités) qui est la même expression mathématique que le K_s , mais calculé avec les concentrations initiales du système :

$$Q_s = C_{\text{initiale de } A^{y+}}^x \cdot C_{\text{initiale de } B^{x-}}^y$$

Dans l'exemple, $Q_s = 0,25 \cdot 0,25 = 0,0625 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

On compare Q_s et K_s :

$$Q_s = 0,0625 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Le monôme des activités Q_s est beaucoup plus grand que le produit de solubilité K_s , ce qui n'est pas possible !

Cela signifie qu'il y a trop de ions en solutions : ils vont précipiter pour diminuer la concentration de Mg^{2+} et CO_3^{2-} jusqu'à ce que $Q_s = K_s$.

Mélange de deux sels en solution très diluée

On réalise le mélange des mêmes sels que précédemment, mais avec des concentrations beaucoup plus faibles : MgCl_2 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et K_2CO_3 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Comme on a mélangé deux volumes égaux, les concentrations des deux sels sont comme avant divisées par deux :

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule le Q_s (monôme des activités) :

$$Q_s = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

On compare Q_s et K_s :

$$Q_s = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Le monôme des activités Q_s est cette fois-ci plus petit que le produit de solubilité K_s , ce qui est parfaitement possible.

Cela signifie simplement que la solution n'est pas saturée en Mg^{2+} et CO_3^{2-} et qu'on pourrait donc augmenter la concentration des ions en ajoutant du carbonate de magnésium jusqu'à ce que Q_s soit égal à K_s .

Généralisation

Lorsqu'on calcule le monôme d'activité Q_s , trois cas peuvent se présenter :

1. **$Q_s < K_s$** : le système n'est pas à l'équilibre. Pour qu'il y parvienne, Q_s doit augmenter : **il y aura une dissolution.**
2. **$Q_s = K_s$** : le système est à l'équilibre. **Il ne se passe rien.**
3. **$Q_s > K_s$** : le système n'est pas à l'équilibre. Pour qu'il y parvienne, Q_s doit diminuer : **il y aura un précipité.**

Exemple

Si on mélange du NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, observe-t-on un précipité ? Si oui, quel est la formule chimique du sel qui précipite ?

Les deux sels de départ sont très solubles. Tous les sels possédant un cation alcalin sont solubles, donc ce n'est pas NaNO_3 qui pourrait précipiter. Le seul candidat possible, c'est l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pour $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'expression du K_s est :

$$K_s = C_{\text{Al}^{3+}} \cdot C_{\text{OH}^-}^3$$

Calculons le Q_s :
$$Q_s = C_{\text{Al}^{3+} \text{ initial}} \cdot C_{\text{OH}^- \text{ initial}}^3 = 0,01 \cdot 0,1^3 = 10^{-5} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$$

On compare avec le K_s de l'hydroxyde d'aluminium : $K_s = 3,0 \cdot 10^{-34} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$

$Q_s \gg K_s$! Conclusion, il y aura un précipité de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

APPLICATIONS

Analyse qualitative

Les réactions de précipitation sont utilisées pour l'identification des ions.

Par exemple, pour savoir si des ions Cl^- se trouvent dans une solution, il suffit d'ajouter un peu de solution d' AgNO_3 . AgCl ayant un petit K_s , on observera un précipité blanc de chlorure d'argent dès que Q_s dépassera le K_s .

Analyse quantitative

➤ **Par gravimétrie :**

C'est une méthode basée sur la transformation de l'élément à doser en composé insoluble de composition connue. On sépare le précipité par filtration, puis on le sèche pour le peser très précisément.

On détermine ainsi la masse de substance à doser.

➤ **Par volumétrie :**

C'est une méthode équivalente au titrage acide-base. Dans un volume de la solution à analyser, on ajoute à la burette un volume de solution dont on connaît la concentration.

L'analyse est basée sur une réaction de précipitation. L'indicateur utilisé est un sel coloré qui précipite lorsque le ion à analyser n'est plus présent en solution.

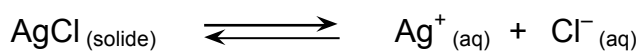
Solubilité 4

Effet d'ion commun et du pH

EFFET D'ION COMMUN

Lorsqu'on ajoute une solution de NaCl à une solution saturée de AgCl, la solubilité du AgCl va être modifiée par effet du ion commun Cl^- .

En effet, dans une solution de AgCl saturée, on a l'équilibre :



Le K_s et la solubilité S sont :

$$K_s = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'addition de solution de NaCl va augmenter la concentration en Cl^- , obligeant la concentration en Ag^+ à diminuer. La conséquence est que le chlorure d'argent encore dissous va précipiter jusqu'à ce que la concentration en Ag^+ corresponde à :

$$C_{\text{Ag}^+} = S = \frac{K_s}{C_{\text{Cl}^-}}$$

Exemple

Si on ajoute une solution de NaCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à une solution saturée en AgCl, on aura :

$$S' = C_{\text{Ag}^+} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

($C_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car la concentration en Cl^- provenant de AgCl est négligeable par rapport à celle qui vient de NaCl).

Si on compare S' et S, on voit que le chlorure d'argent est environ 10'000 fois moins soluble dans une solution de NaCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ que dans l'eau pure.

EFFET DU pH

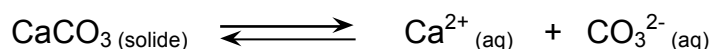
La protolyse d'un des ions du sel va également influencer la solubilité dudit sel. Les sels avec des anions basiques sont particulièrement sensibles au pH.

Exemples

➤ Carbonate de calcium CaCO_3

Le carbonate de calcium CaCO_3 (calcaire) est peu soluble dans l'eau. Son produit de solubilité est $K_s = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

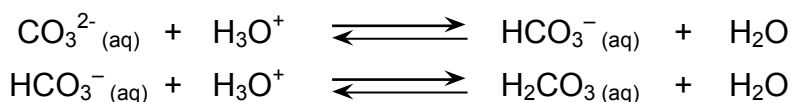
Dans une solution saturée, on a l'équilibre :



Mais si on ajoute un peu d'acide, on constate que CaCO_3 se dissout.

Pourquoi ?...

En fait, les ions H_3O^+ provenant de l'acide vont réagir avec les ions CO_3^{2-} basiques selon les deux équilibres successifs :



Mais H_2CO_3 est instable : il se décompose en H_2O et CO_2 gazeux qui quitte la solution.

Cette réaction est utilisée pour caractériser la présence d'ions CO_3^{2-} dans un sel ou une solution.

Ainsi, lorsqu'on ajoute un acide à une solution ou à un précipité contenant des carbonates (ou des hydrogénocarbonates), on observe un dégagement de CO_2 .

➤ Hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$

L'hydroxyde de fer(III) est très peu soluble dans l'eau. Son produit de solubilité est $K_s = 4,0 \cdot 10^{-40} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$.

On peut calculer sa solubilité dans l'eau pure :

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{4,0 \cdot 10^{-40}}{27}} = 6,204 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on ajoute un acide, il y aura un équilibre qui s'établira entre H_3O^+ et les ions OH^- .

Calculons l'influence de la modification de la concentration en OH^- sur la solubilité de l'hydroxyde de fer(III) :

$$S' = C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{K_s}{C_{\text{OH}^-}^3}$$

Exprimons la concentration C_{OH^-} puis la solubilité S à l'aide du produit ionique de l'eau :

$$K_e = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad \text{donc } C_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$S' = C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{K_s}{\left(\frac{10^{-14}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right)^3} = \frac{K_s \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^3}{(10^{-14})^3}$$

Conclusion : **la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dépend du pH.**

Calculons la solubilité de ce sel pour un $\text{pH} = 3,5$:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 3,162 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$S = C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{K_s \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^3}{(10^{-14})^3} = \frac{4,0 \cdot 10^{-40} \cdot (3,162 \cdot 10^{-4})^3}{(10^{-14})^3} = 1,265 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En comparant S' avec la solubilité dans l'eau pure, on voit que l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est extrêmement plus soluble dans une solution acide à $\text{pH} = 3,5$.