

CHAPTER I

SOLUBILITY of SOLIDS IN LIQUIDS

SOLUBILITY

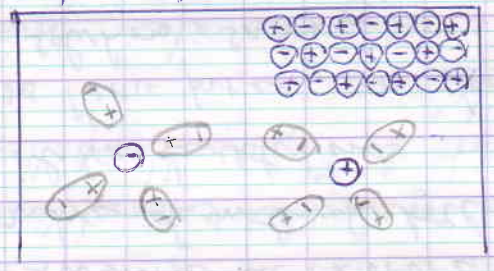
I - Aspect qualitatif de la solubilité

I-1 Notion de solubilité - saturation

On constate un solide toujours dans l'eau.

L'eau est le solvant par excellence des sels toujours à cause de sa constante diélectrique et de son moment dipolaire élevé.

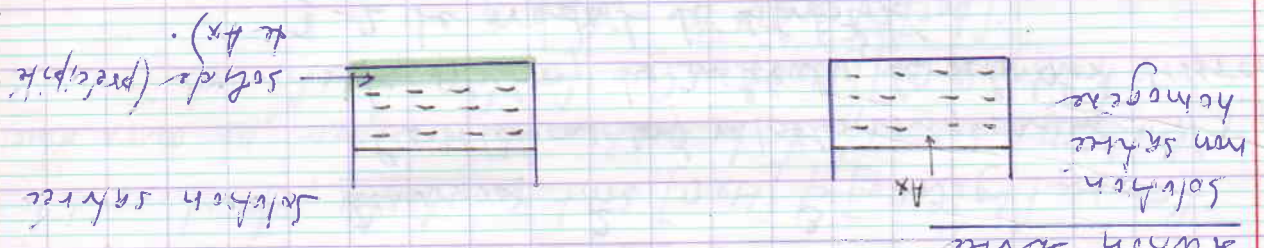
Laque l'eau tend à se combiner avec un cristal ionique, elle s'étend peu à peu au tour de cristal et les cristallites dans le solvant en les ions se trouvent solvées par un certain nombre de molécules d'eau.



Pour tout solide mis en contact (article) mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée, une limite de concentration au delà de laquelle le corps ne peut plus être dissous, c'est la solubilité maximale.

de ce corps pouvant être dissous dans un certain volume de solvant à une température donnée. On obtient alors une solution saturée.

Le liquide à une température donnée, on aura alors un équilibre le système devient hétérogène, on aura alors un équilibre



entre le solide et les ions de la solution, provenant de la fonte du solide dissout dans le solvant.

Remarque la solubilité dépend beaucoup du composé dissout et du solvant, en plus de la température, la présence d'autres ions dans la solution interviennent, il peut en outre se former des complexes.

II - Aspect graphique de la solubilité

II-1. Définition de la solubilité

La solubilité d'un cristal/ionique dans l'eau est le nombre de moles du composé ionique capable de se dissoudre dans un litre de solution.

Exemples:

La solubilité du chlorure d'argent AgCl est égale au nombre de moles de AgCl pouvant se dissoudre dans un litre de solution, on écrit: $s = [Ag^+] = [Cl^-]$ dans la solution saturée.

Pour une solution saturée de Ag_2CrO_4 on écrit: $s = [Ag^+] = 2s = [CrO_4^{2-}]$

Pour une solution saturée de Hg_2SO_4

$$Hg_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2Hg^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$$

on écrit: $s = [Hg^{2+}] = \frac{[Hg_2SO_4]}{2} = [CrO_4^{2-}]$

Remarque

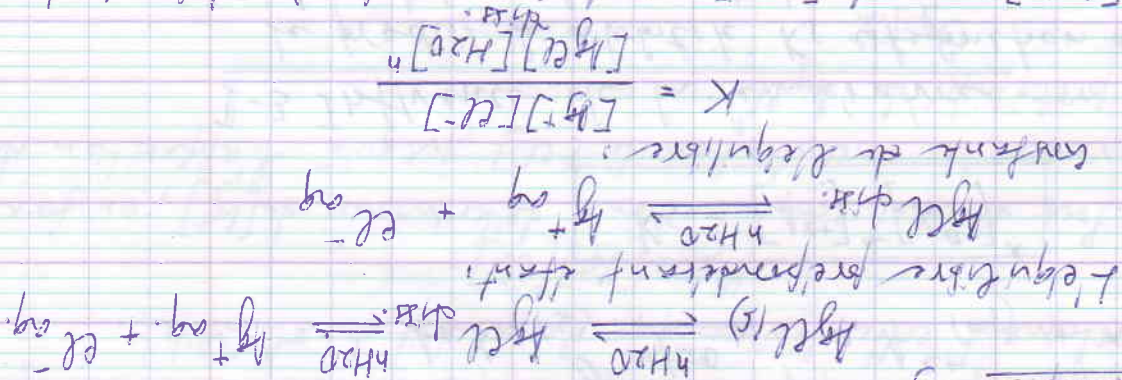
$$s = \frac{[Hg^{2+}]}{2} = \frac{[SO_4^{2-}]}{3}$$

Ces relations sont valables uniquement s'il n'y a pas dans la solution des molécules de sels non dissociés.

II-2 le produit de solubilité

II-2-1 cas d'un électrolyte simple type AX

Exemple AgCl



La constante de l'équilibre:

$[\text{AgCl (aq)}]$ est la constante de dépendance de I
 of the la nature du composé dissout.
 $\rightarrow K \cdot [\text{AgCl (aq)}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n = \text{constante} = K_s$

Donc on aura:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

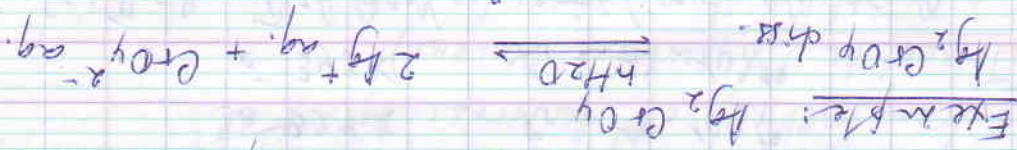
K_s : est une constante caractéristique du solide et dépendant de T, on l'appelle produit de solubilité.

De même générale, soit un composé AX, or aura:

$$AX \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{A}^+ \text{aq.} + \text{X}^- \text{aq.}$$

$$K_s = [\text{A}^+][\text{X}^-]$$

I-2-2 Cas d'un électrolyte de type A_nX_m



$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n}$$

Comme $[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$ sont constants, fonction de la température et de la nature du composé, on aura alors:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_s$$

D'une manière générale, pour un composé du type $Ax_2 + xX^{a-}$

$$K_s = [A^{x+}]^a [X^{a-}]^x$$

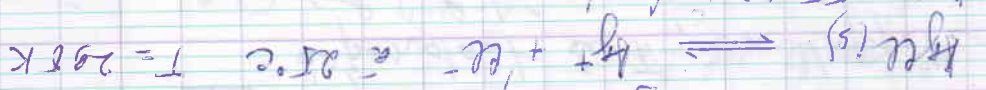
II-3 Influence de la température
 Le produit de solubilité K_s est fonction de la température
 T. Les relations thermodynamiques suivantes permettent de
 préciser l'influence de ce facteur :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_s \quad \text{comme} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\rightarrow \frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Exemple Sol de composé AgCl

Les données thermodynamiques sont :



$\Delta G^\circ = 55,66 \text{ kJ/mole}$
 $\Delta H^\circ = 65,00 \text{ kJ/mole}$
 $\Delta S^\circ = 32,98 \text{ J.K/mole}$

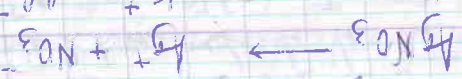
On obtient alors :

$K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$ à 298 K
 $K_s = 19 \cdot 10^{-10}$ à 328 K
 $K_s = 77 \cdot 10^{-10}$ à 348 K

II-4. Infraction graphique du produit de solubilité

Exemple

Sol le système AgCl - H₂O obtenu en dissolvant AgNO₃ (très soluble) et KCl (très soluble).

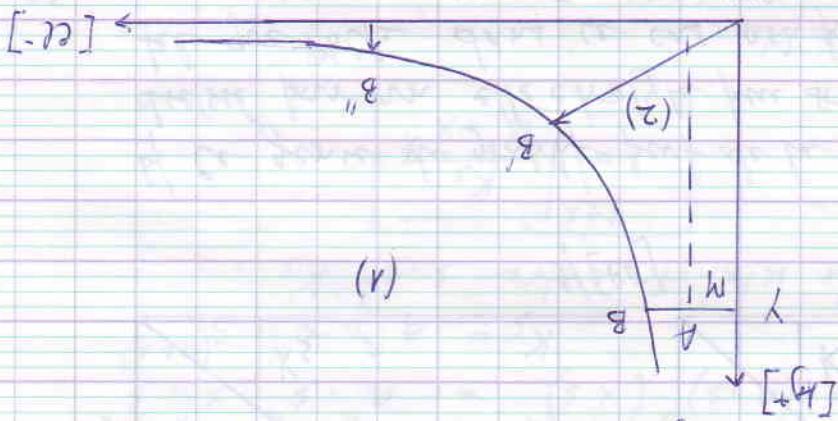


A un moment, il arrive que $[Ag^+]$ et $[Cl^-]$ atteignent une valeur à partir de laquelle AgCl précipite : ceci est

une justification qualitative de l'affaiblissement de la limite par rapport à celle obtenue par le produit de solubilité.

$$K_s = [Mg^{2+}][Cl^-]$$

Pour diverses concentrations déterminées de $[Mg^{2+}]$, on fera varier la concentration de $[Cl^-]$ jusqu'à l'apparition du précipité de $MgCl_2$.



Domaine (2)

Il correspond aux solutions homogènes (non saturées en $MgCl_2$). Dans ce domaine $[Mg^{2+}][Cl^-] < K_s$

Domaine (1)

Il existe équilibre entre $MgCl_2$ et la solution ne peut appartenir au domaine (1).

La courbe (hyperbole) représente l'ensemble des équilibres entre $MgCl_2$ et les ions Mg^{2+} et Cl^- .

Trace de l'hyperbole (courbe).

On définit un point A par lequel $[Mg^{2+}] = Y$ et $[Cl^-] = X$

Augmentant progressivement $[Cl^-]$ tout en maintenant fixe $[Mg^{2+}]$ au point B : On obtient la saturation et :



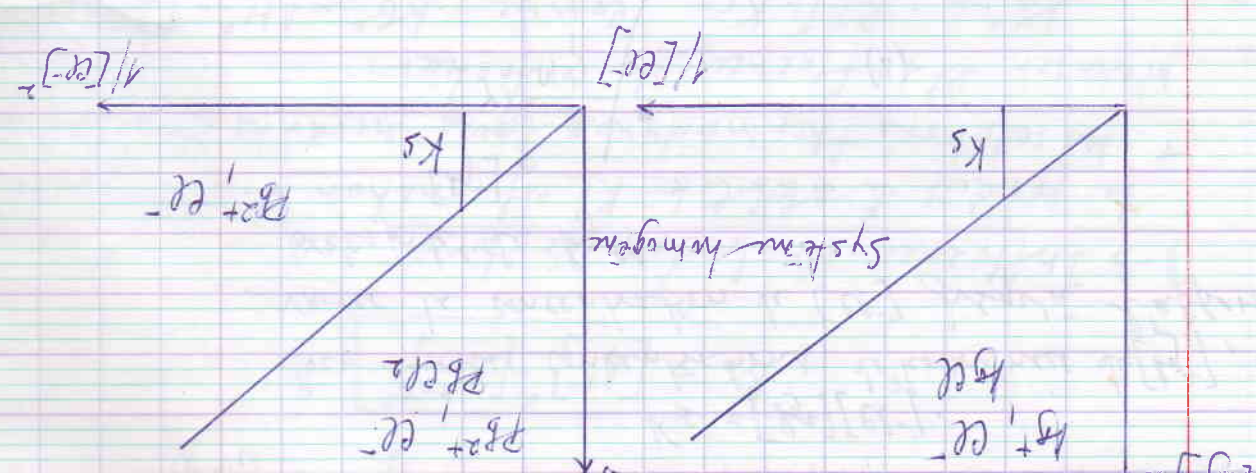
Le segment MB représente la phase homogène et

que $[Mg^{2+}][Cl^-] < K_s$, sur la courbe on aura $[Mg^{2+}][Cl^-] = K_s$

Remarque

et on peut également faire apparaître la relation

$[Ag^+] \cdot [e^-] = K_s$ en faisant le graphe suivant

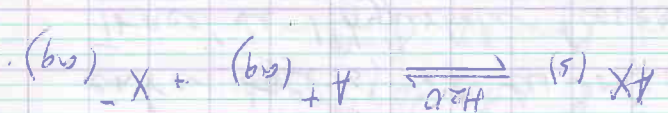


b/ Ce genre de graphe sert de la même façon, être dressé par un électrolyte peu stable plus complexe, tel que $PbCl_2$, dans ce cas on pourra $[Pb^{2+}] = f(1/[e^-]^2)$

II-5 La relation entre la stabilité molaire et le produit de stabilité

Il existe une relation entre la stabilité et le produit de stabilité K_s que nous définirons ici dans le cas d'un électrolyte simple et dans le cas général.

a/ Cas d'un électrolyte simple

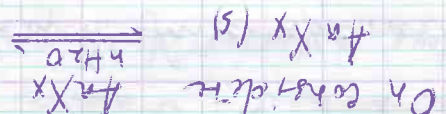


$$K_s = [A^+] \cdot [X^-]$$

et la stabilité molaire s étant le nombre de moles de AX dissoutes par litre de solution.

où en $s = \sqrt{K_s}$

b/ Cas général





Solution:

dans un système de chlorure de sodium de concentration initiale $C_0 = 10^{-4}$ mole/l.

Exemple Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans AgNO_3 ou dans NaCl que dans l'eau pure. Ainsi le chlorure d'argent par exemple est moins soluble. Ce phénomène est appelé effet d'ion commun.

de LECHATELIER

Si un ion présent dans un sel est également présent dans le système, il diminue la solubilité du sel. Principe

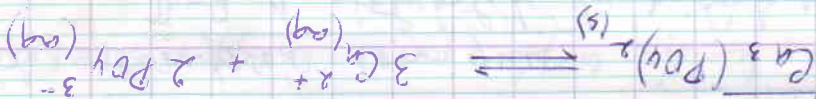
II-6. Effet de masse des ions communs

$$s = \sqrt{\frac{5K_s}{108}}$$

$$K_s = (3s)^2 (2s)^2 = 108 s^5 \rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{5K_s}{108}}$$

On obtient:

$$[\text{Ag}^+] = 3s \quad \text{et} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2s$$



e/ Exemples.

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{a \cdot x}}$$

dans la relation entre s et K_s

$$K_s = a \cdot x \cdot s \cdot (a+x)$$

$$K_s = (a \cdot s)^a (x \cdot s)^x = a^a \cdot s^a \cdot x^x \cdot s^x = a^a \cdot x^x \cdot s^{a+x}$$

$$s \text{ et } [A^{a+}] = a \cdot s \quad \text{et} \quad [X^{x-}] = x \cdot s$$

$$s = \frac{1}{a} \cdot [A^{a+}] = \frac{1}{x} \cdot [X^{x-}]$$

$$K_s = [A^{a+}]^a \cdot [X^{x-}]^x$$

avec

T=0

Ag⁺

Cl⁻ (provenant de NaCl)

Or a $K_5 = [Ag^+][Cl^-] = s'(s' + c_0)$

$\Rightarrow s' = \frac{K_5}{s' + c_0}$

Supposons $s' \ll c_0 \rightarrow s' + c_0 \approx c_0$

et $c_0 = 0,1 \text{ mole/l}$ $\rightarrow s' = \frac{10^{-10} \cdot 1,6}{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}} = 10^{-11}$

Réapproximation $s' \ll c_0$ est

justifiée.

Remarque: cet effet dans certains est à éviter lorsqu'on cherche à dissoudre un sel peu soluble en phase aqueuse.

II-7 Influence du pH sur la solubilité de certains composés ternaires.

II-7-1. Solubilité du nitrate d'argent en fonction du pH



avec $K_5 = [Ag^+][NO_2^-]$

L'ion NO_2^- est un base au sens de BRONSTED, on aura donc en plus l'équilibre suivant:



avec $K_a = \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-][H_3O^+]}$

Dans la réaction globale



donc l'addition d'ions H_3O^+ entraine la dissolution de $AgNO_2$.

En revanche l'addition d'ions H^+ provoquera la

précipitation du sel $AgNO_2$ avec dissémination de HNO_2 .

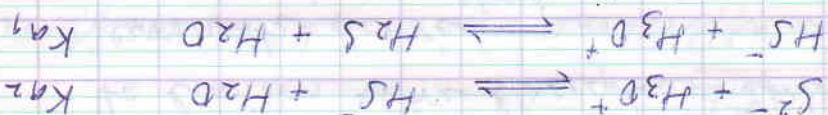
La réaction devient donc plus acide (principale

LECHATLIER).

$$s = [B^{2+}]$$

$$K_1 = \frac{[H_2S]}{[S^{2-}][H_3O^+]^2} = K_{a1} \cdot K_{a2}$$

La réaction globale



l'anion S^{2-} réagit avec H_3O^+ selon :

$$K_1 = [S^{2-}][B^{2+}]$$



Constatons in sel de sulfate BS

II-2-2 Solubilité du sulfate en fonction du pH.
du sel.

Une augmentation de pH provoque une précipitation

est plus petite.

La constante de équilibre acide-base correspondante

d'autant plus faible que K_1 est plus grand et que

Dans un sel faible faible comme $AgNO_2$ est à pH fixe

$$s = [Ag^+] = \frac{K_1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} \quad \text{donc}$$

$$s^2 = [NO_2^-][Ag^+] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right) \quad \text{Méthode la plus facile par } [Ag^+], \text{ en outre.}$$

$$s = [NO_2^-] + [HNO_2] = \frac{K_1}{[H_3O^+]} + [NO_2^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)$$

$$s = [Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2]$$

conservation d'Ag
conservation de NO_2^-

est le nombre de ligands formés par le ion central avec

c. Indice de coordination ou nombre de coordination:

est la somme algébrique des charges des particules qu'il

b. La charge électrique du complexe est égale à la

la liaison entre l'accepteur et le donneur est de type

est une combinaison entre un accepteur de doublet

a. Définition Un complexe en complexé de coordination

II-8-1. Notion sur les complexes.

Une des applications intéressantes des complexes est
 le fait que la formation de complexe fait souvent
 disparaître le précipité et favorise la dissolution des
 composés peu stables.

LA SOLUBILITE

II-8 - INFLUENCE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE SUR

$$S = \left\{ K_5 \left[1 + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right] \right\}^{1/2}$$

$$S^2 = K_5 \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2} \right)$$

$$S^2 = [B_2T][S^{2-}] \left(1 + \frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} + \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} \right)$$

$$S^2 = [B_2T] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

Les ligands en coordination

Exemple

Ion central	Ligands	Complexe	Indice de coordination
Ag^+	NH_3	$[Ag(NH_3)_2]^+$	2
Hg^{2+}	Cl^-	$HgCl_4^{2-}$	4
Co^{3+}	NO_2^-	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	6
Cr^{3+}	H_2O et OH^-	$[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$	6
Pt^{2+}	NH_3 et Cl^-	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^{0}$	4

c. Constante d'instabilité

Un complexe peut être formé en solution aqueuse lorsque nous dissolvons un sel appartenant à un métalique et un composé appartenant le ligand.



Considérons l'ion complexe ML_x^{n+} , il se dissocie selon:



$$K_i = \frac{[M^{n+}][L]^x}{[ML_x^{n+}]}$$

K_i est la constante d'instabilité
en complexe de dissociation
du complexe K_i^{-1} est la
constante de stabilité ou de formation du complexe

Un complexe est d'autant plus parfait, donc d'autant

moins dissocié que la constante d'instabilité est plus

petite

II-8-2. Influence de la formation d'un complexe sur

la stabilité

Une des applications intéressantes des complexes est le fait que la formation de complexe fait souvent disparaître des précipités et favorise la dissolution de composés peu solubles.

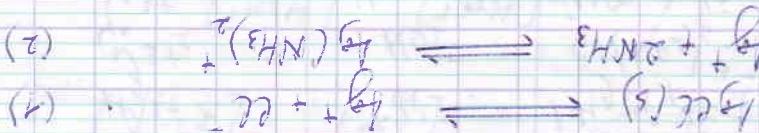
a- Formation de $[Ag(NH_3)_2]^+$ + dissolution apparente de AgCl

On sait que AgCl est peu soluble dans l'eau pure $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $s = 1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

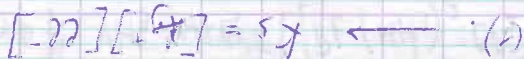
Le complexe formé des ions Ag^+ par NH_3 permet d'augmenter la solubilité.

Exemple: Calculer la solubilité apparente de AgCl dans NH_3

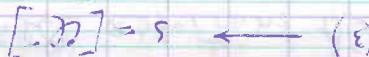
$0,1 \text{ M}$?



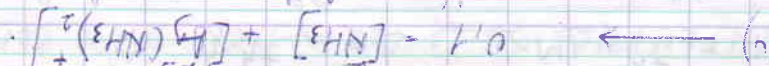
On a



$$K_f = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 10^{-7,2}$$



$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$



Si on suppose que l'argent dissous se trouve surtout sous forme complexe alors:

$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

en reportant dans (2) on a:

$$K_f = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{s} \rightarrow s = \frac{K_f}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (3)$$

donc $s^2 = \frac{K_s}{K_s \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{K_f}{K_s \cdot [\text{NH}_3]^2} \rightarrow s = \left(\frac{K_f}{K_s \cdot [\text{NH}_3]^2} \right)^{1/2}$

Si on suppose que $s \ll 0,1$ alors l'égalité (4) devient:

$$0,1 = [\text{NH}_3]$$

$$s^2 = \frac{K_f}{K_s \cdot [\text{NH}_3]^2} \rightarrow s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

K_f l'approximation est relative

Conclusion: la solubilité de AgCl est notablement accrue

en ajoutant en solution du chlorure d'ammoniac argent (I)

en solution d'argent ammoniacal.

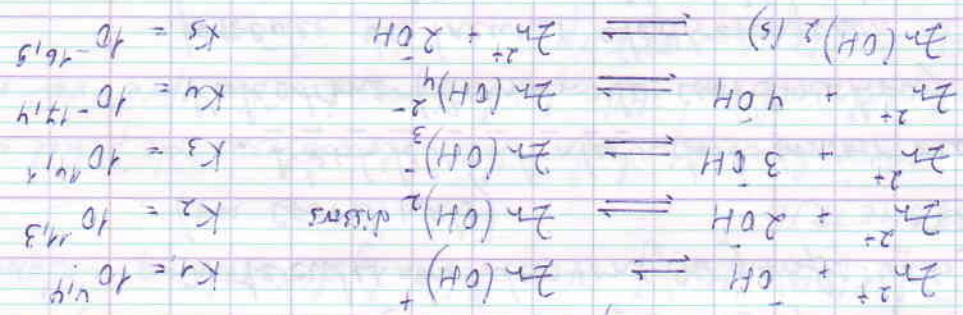
b- Les hydroxydes amphotères

Besoin de cations métalliques donne avec les ions OH^- des

hydroxydes hydratés; en présence de excès de ions OH⁻, certains cations donnent un complexe soluble et le précipité d'hydroxyde se dissout. On dit que les hydroxydes sont amphotères car ils peuvent se dissoudre soit par addition d'un acide, soit par addition d'une base.

Exemple Zn(OH)₂

On considère les équilibres suivants:



$$S = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}]$$

Donc S représente la solubilité de Zn sous toutes les formes. En fonction de [H₃O⁺], on aura:

$$S = \frac{K_5 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_5 [\text{H}_3\text{O}^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_5 [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 \cdot K_5 [\text{H}_3\text{O}^+]} + K_2 \cdot K_5 + \frac{K_3 \cdot K_5 K_1}{K_3 \cdot K_5 K_1} + \frac{K_4 \cdot K_5 K_1^2}{K_4 \cdot K_5 K_1^2}$$