Pour de nombreuses substances solides mises en solution dans un volume connu de solvant, tel que l'eau, il existe à température donnée une limite de solubilité au-delà de laquelle la substance ne peut être dissoute. Ainsi, la solution aurait atteint une solubilité maximale et elle est dite solution saturée. Le système résultant est alors composé de deux phases en équilibre :

- ☞ une phase aqueuse contenant du soluté dissout (ions solvatés)
- ☞ une phase solide (soluté non dissout formant un précipité)

II- Solubilité et produit de solubilité

1- Définition

- La solubilité molaire notée « S » d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en $mol.L^{-1}$
- Le produit de solubilité (ou la constante de solubilité) noté « K_s » d'un solide ionique correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide.

Soit, dans le cas général, la réaction de dissolution suivante :

	$M_qX_{n(s)}$	⇆	qM^{n+}	+	nX^{q-}
t = 0	x mol		0		0
$t_{équilibre}$	(x – S) mol		q.S mol		n.S mol

Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre : $K_{eq} = \dfrac{[M^{n+}]^q \,.\, [X^{q-}]^n}{[M_qX_n]_{(s)}}$

La concentration d'un solide étant une constante, essentiellement indépendante de la température et de la pression, on peut écrire :

$$K_{eq} \,.\, [M_qX_n]_{(s)} = [M^{n+}]^q \,.\, [X^{q-}]^n = constante$$

Cette constante est nommée **produit de solubilité**, représentée par le symbole $\mathbf{K_s}$

Par ailleurs, les concentrations molaires des ions s'écrivent : $[M^{n+}] = q.S$ et $[X^{q-}] = n.S$

le produit de solubilité s'écrit alors : $\mathbf{K_s = (q.S)^q \,.\, (n.S)^n}$

le K_s ainsi exprimé permet de calculer la solubilité **S**. Celle-ci est égale à la molarité de la partie dissoute du corps pur.

On obtient : $$S^{n+q} = \frac{K_s}{q^q \,.\, n^n}$$

Important et à retenir :

☞ K_s est une constante sans dimension pour une température donnée. Si cette dernière varie, alors la valeur de K_s change. Entre autre, K_s ne dépend pas de l'origine des ions présents dans la solution.

☞ Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-X}, ce qui justifie l'emploi fréquent du $pK_s = -\log K_s$

☞ K_s est une constante d'équilibre pour laquelle, les concentrations sont exprimées en $mol.L^{-1}$

Exemple :

- Sachant que le produit de solubilité de Ag_2CrO_4 est égal à $2{,}6.10^{-12}$ à 25°C, calculer sa solubilité « S » en $mol.L^{-1}$

Procédures à suivre :

a) Ecrire la réaction d'équilibre et l'expression de K_s :

$$Ag_2CrO_4 \leftrightarrows 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_s = [Ag^+]^2 \,.\, [CrO_4^{2-}]$$

b) Exprimer K_s en fonction de la solubilité du solide :

	Ag_2CrO_4	$\leftrightarrows$	$2\,Ag^+$	+	CrO_4^{2-}
t = 0	x		0		0
$t_{équilibre}$	x – S		2 S		S

$$K_s = [Ag^+]^2 \,.\, [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 \,.\, S = 4S^3$$

c) Calculer la valeur de « S » à partie de K_s

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2{,}6.10^{-12}}{4}} = 8{,}66.10^{-5} \ \ mol.L^{-1}$$

- La solubilité de AgCl est $1{,}815.10^{-4}$ g/100mL à 25°C. Calculer le produit de solubilité « K_s » de la solution.

Étapes à suivre :

a) écrire l'équation d'équilibre :

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

b) Transformer les unités de la solubilité en $mol.L^{-1}$, l'unité de concentration utilisée, par convention, dans les expressions des produits de solubilité.

$S = 1{,}815.10^{-4}$ g/100 mL $= 1{,}815.10^{-3}$ $g.L^{-1}$; $M(AgCl) = 143{,}5$ $g.mol^{-1}$

$\Rightarrow$ $S = 1{,}26.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$

c) Ecrire l'expression du K_s de l'équation d'équilibre

$$K_s = [Ag^+_{(aq)}] \,.\, [Cl^-_{(aq)}]$$

d) trouver les valeurs de $[Ag^+_{(aq)}]$ et $[Cl^-_{(aq)}]$, et calculer la valeur de K_s

	$AgCl_{(s)}$	$\leftrightarrows$	$Ag^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	
$t_{équilibre}$			S	S	$\Rightarrow$ $S = [Ag^+_{(aq)}] = [\,Cl^-_{(aq)}]$

$$\Rightarrow K_s = [Ag^+_{(aq)}] \,.\, [Cl^-_{(aq)}] = S \,.\, S = S^2 = (1{,}26.10^{-5})^2 = 1{,}59.10^{-10}$$

2- Précipitation et non précipitation d'un composé ionique peu soluble

Considérant une solution de concentration C_i en ions métalliques M^{n+}, à laquelle on ajoute, progressivement, l'anion X^{q-}. Dans ce cas on peut distinguer deux situations :

- ☞ la solution reste limpide ; il n'y a donc pas de précipité ⇒ la solution n'est pas saturée
  Donc condition de non précipitation est : $[M^{n+}]^q . [X^{q-}]^n < K_s$

- ☞ la solution est saturée ; il y a formation d'un précipité.
  Donc condition de précipitation est : $[M^{n+}]^q . [X^{q-}]^n > K_s$

A noter, que dans ces deux cas le produit $[M^{n+}]^q . [X^{q-}]^n$ est désigné par le terme de **produit ionique** noté « $\mathbf{P_i}$ » : produit des concentrations molaires des ions en solution d'un composé peu soluble.

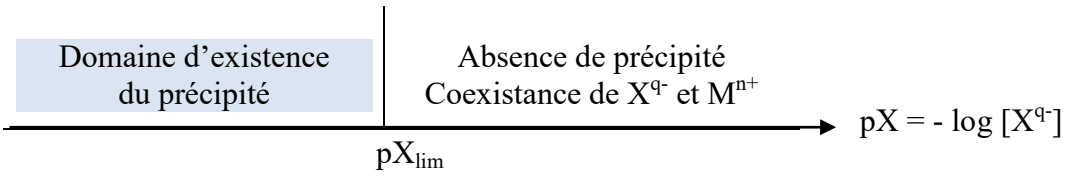
En conclusion :

- ☞ si $P_i < K_s$ ⇒ pas de précipitation
- ☞ si $P_i > K_s$ ⇒ existante de précipitation
- ☞ si $P_i = K_s$ ⇒ limite de précipitation (apparition du précipité)

Dans ce cas limite de précipitation, on considère que $[M^{n+}] \approx C_i$. On aura donc $C_i{}^q . [X^{q-}]^n \approx K_s$

$$\Rightarrow [X^{q-}]^n_{lim} = \frac{K_s}{C_i^q} \Rightarrow - n \log[X^{q-}]_{lim} = - \log K_s - q \log C_i \Leftrightarrow pX_{lim} = \frac{1}{n}(pK_s + q \log C_i)$$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient simplement le long d'un axe croissant en $pX = -Log [X^{q-}]$



Exemple :

On mélange dans un bécher 20 mL d'une solution 0,1 M de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) à 20 mL d'une solution 0,1 M d'iodure de potassium (KI). Aura-t-on la formation d'un précipité PbI_2

Pour savoir s'il y a précipitation de PbI_2 il faut :

- Ecrire l'équation globale de la réaction : $Pb(NO_3)_2 + 2\,KI \rightarrow 2KNO_3 + PbI_{2(s)}$
- Ecrire l'équation ionique de formation du précipité : $Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow PbI_{2(s)}$
  l'inverse de cette équation ionique, donne l'équation de la réaction de dissociation de PbI_2 :
  $PbI_{2(s)} \leftrightarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$ avec $K_s = [Pb^{2+}].[I^-]^2 = 1{,}4.10^{-9}$ à 25°C
- Calculer les concentrations molaires des ions Pb^{2+} et I^- après mélange

$$[Pb^{2+}_{(aq)}] = [Pb(NO_3)_2] = \frac{\text{moles ajoutées}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,1 . 2.10^{-2}}{2.10^{-2} + 2.10^{-2}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[I^-_{(aq)}] = [KI] = \frac{\text{moles ajoutées}}{\text{volume du mélange réactionnel}} = \frac{0,1 . 2.10^{-2}}{2.10^{-2} + 2.10^{-2}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

- Calculer le produit ionique P_i et le comparer à la constante de solubilité K_s

  $P_i = [Pb^{2+}].[I^-]^2 = (0,05)^3 = 1,25.10^{-4}$

  Il en résulte que $P_i > K_s \Rightarrow$ il y a précipitation de PbI_2

3- Facteurs influençant la solubilité

3-1 Effet de l'ion commun

Dans certains cas il arrive de calculer la solubilité d'une solution contenant déjà un des ions qui composent le solide. Cette situation illustre l'effet de l'ion commun qui se caractérise par la diminution de la solubilité.

Exemple :

- Soit une solution saturée de $K_2Cr_2O_7$, à l'équilibre on a :

$$K_2Cr_2O_{7\,(s)} \underset{①}{\overset{②}{\leftrightarrows}} 2\,K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$$

A cette solution on ajoute des ions K^+ sous forme de KCl ou des ions $Cr_2O_7^{2-}$ sous forme de $Na_2Cr_2O_7$. D'après le principe de Le Châtelier, l'équilibre se déplace dans le sens ② $\Leftrightarrow$ le système évolue dans le sens qui tend à faire diminuer la concentration en ions K^+ ou ($Cr_2O_7^{2-}$), donc vers la formation du précipité $K_2Cr_2O_{7\,(s)}$ en diminuant la solubilité du composé insoluble.

- Soit la solution saturée de sulfate de calcium dans l'eau pure ($pK_s = 4,6$) :

$$CaSO_{4\,(s)} \leftrightarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$S = [Ca^{2+}_{(aq)}] = [SO_4^{2-}{}_{(aq)}]$

$K_s = [Ca^{2+}_{(aq)}] . [SO_4^{2-}{}_{(aq)}] \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = (2,5.10^{-5})^{1/2} = 5.10^{-3}$ M

On ajoute à cette solution 0,2 M de Na_2SO_4, dans ce cas on peut négliger la concentration des ions SO_4^{2-} provenant de la dissolution de $CaSO_{4\,(s)}$ dans l'eau pure et poser : $[SO_4^{2-}{}_{(aq)}] \approx 0,2$ M

La nouvelle solubilité du sulfate de calcium devient alors :

$S = [Ca^{2+}_{(aq)}] = K_s / [SO_4^{2-}{}_{(aq)}] = 2,5.10^{-5}/0,2 = 1,25.10^{-4}$ M

On conclu de ce résultat que la molarité des ions $[SO_4^{2-}{}_{(aq)}]$ donc la solubilité S du sulfate de calcium, ne peut pas dépasser $1,25.10^{-4}$. C'est environ 10^{-3} fois moins que sa solubilité dans l'eau pure. Donc l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du précipité.

NB/ même si on ne néglige pas $[SO_4^{2-}{}_{(aq)}] = 1,25.10^{-4}$ M, on l'aurait perdue lors de l'arrondi de $[SO_4^{2-}{}_{(aq)}]_{total} = 1,25.10^{-4} + 0,2 = 0,200125 \approx 0,2$ M

3-2 Effet du pH de la solution

La solubilité de certains produits ioniques peut être influencée par le pH. Ceci arrive si un des ions libérés par le solide, au cours de la dissolution, réagit avec les ions H^+ (ou OH^-).

En règle générale, la résolution des problèmes relatifs à l'effet du pH sur la solubilité d'un solide ionique repose sur les étapes suivantes :

1/ Ecriture de l'équation chimique de la réaction de solubilisation
2/ Identification de l'ion participant à l'équilibre de protonation (ou avec OH^-)
3/ Application qualitative du principe de Le Chatelier à la réaction de solubilisation

Exemple :

Comment évolue la solubilité du sulfate de baryum ($BaSO_4$) dans une solution d'acide chlorhydrique HCl. K_s ($BaSO_4$) = 10^{-10}

1/ Ecriture de la réaction de solubilisation :

	$BaSO_{4\,(s)}$	⇆	$Ba^{2+}_{(aq)}$	+	$SO_4^{2-}{}_{(aq)}$
t = 0	x		0		0
$t_{équilibre}$	x – S		S		S

$K_s = [Ba^+]^2 . [SO_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow S = 10^{-5}$ M

2/ $BaSO_4$ dans HCl : Identification de l'ion participant à l'équilibre de protonation

Les principales espèces chimiques, présentes en solution à l'équilibre, sont Ba^{2+} ; SO_4^{2-} ; H_3O^+ et Cl^-. Les deux derniers ions proviennent de la réaction : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
Sans oublier l'auto-protonation de l'eau : $2H_2O$ ⇆ $H_3O^+ + OH^-$

Ainsi, le milieu se trouve enrichi avec les ions H_3O^+ qui vont régir avec les ions SO_4^{2-} (base faible). Donc ces ions sont consommés dans un équilibre supplémentaire (de protonation) de manière à former l'acide conjugué HSO_4^-

$$H_3O^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrows HSO_4^- + H_2O$$

3/ Application du principe de Le Chatelier à la réaction de solubilisation

La consommation des ions SO_4^{2-} dans un équilibre supplémentaire induit une perturbation de l'équilibre de solubilisation. Cette perturbation est concentrée par le déplacement de l'équilibre dans le sens de la production des ions SO_4^{2-}. On en déduit que le solide ionique, $BaSO_{4\,(s)}$, se dissout davantage. En d'autres termes, la solubilité du solide ionique est augmentée dans le milieu HCl.

3-3 Effet de la température

Dans la plupart des cas, la solubilité d'un composé est fonction de la température. Le fait de dissoudre quotidiennement des substances, le sucre par exemple, peut nous inciter à penser que la solubilité augmente toujours avec la température. Or ce n'est pas toujours le cas. La dissolution d'un solide a en effet lieu plus rapidement à une température plus élevée, mais la quantité de solide qui peut être dissout peut soit augmenter, soit diminuer avec l'augmentation de la température.
La solubilité étant fonction du produit de solubilité K_s qui lui dépend de la température selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d\,lnK_s}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2}$$

ΔH_d : enthalpie standard de dissolution du composé ionique que l'on considère indépendant de la température.

C'est le signe de l'enthalpie standard de dissolution qui déterminera le sens d'évolution de la solubilité S avec la température T :

- ☞ si $\Delta H_d < 0$ (dissolution endothermique) $\Rightarrow K_s$ et S augmentent quand T augmente.
- ☞ si $\Delta H_d > 0$ (dissolution exothermique) $\Rightarrow K_s$ et S diminuent quand T augmente

3-4 Effet de la complexation

L'augmentation de la solubilité d'un composé peu soluble est due au déplacement de l'équilibre vers la droite (principe de Le Châtelier). Une des raisons conduisant à ce déplacement est liée à l'existence d'un ion commun dans la solution. La réaction de complexation est, elle aussi capable de produire le même effet.

Considérons un sel MB peu soluble mis en présence d'un ligand noté L. Deux équilibres sont en compétition :

1- la solubilisation du sel MB décrit par la constante de solubilité K_s

$$MB \leftrightarrows Mn^+ + B^{n-} \quad ; \quad K_s = [Mn^+] \,.\, [B^{n-}]$$

$$S = [Mn^+] = [B^{n-}] = \sqrt{K_s}$$

2- la formation d'un complexe ML_n, décrit par la constante de complexation noté K_f (ou β_n)

On définit un complexe comme un édifice polyatomique, constitué d'un atome ou d'un cation métallique central (M) entourés de molécules ou ions appelés ligands (L : une base de Lewis neutre ou chargé négativement).

$$M + n\,L \leftrightarrows ML_n \qquad \boxed{K_f = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n}}$$

A retenir que plus K_f est grand plus le complexe est stable

Exemple :

Soit une solution saturée de AgCl à l'équilibre :

$$AgCl_{(s)} \leftrightarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad (1) \qquad K_s = 1{,}6.10^{-10}$$

En présence d'ammoniac NH_3, les quelques ions $Ag^+_{(aq)}$ existant dans la solution saturée se combinent avec NH_3 et forment ainsi un complexe :

$$Ag^+_{(aq)} + 2\,NH_3 \leftrightarrows [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$$

Dont l'expression de la constante de complexation est $K_f = \dfrac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+].[NH_3]^2}$

L'addition de NH_3 conduit au remplacement des molécules d'eau qui hydratent l'ion $Ag^+_{(aq)}$ par des molécules de NH_3. Ainsi, la réaction (1) est donc fortement déplacée vers la droite, ce qui entraine une diminution de la concentration en ions Ag^+ ce qui implique une augmentation de la solubilité de $AgCl_{(s)}$

En conclusion la complexation augmente la solubilité d'un composé peu soluble en la présence d'un ligand.

Les réactions de complexation ont de très nombreuses applications et permettent d'expliquer bon nombre de phénomènes biologiques. Par exemple la formation de l'oxyhémoglobine, par fixation d'une molécule d'oxygène avec le fer (II) de l'hémoglobine, sert de véhicule à l'oxygène. De sorte que ce complexe se chargera d'échanger le dioxygène contre le dioxyde de carbone pour ramener ce dernier vers le poumon ou le cycle se renouvèle.

Exercices d'auto-évaluation

1- Calculer la solubilité du chlorure d'argent, à 25°C, dans les deux cas suivants :

a- Dans l'eau pure

b- Dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration C = 1 mol.L^{-1}

Comparer les deux solubilités et conclure. On donne : pK_s (AgCl) = 9,8

2- Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule $Mg(OH)_{2\ (s)}$, en fonction du pOH, dans une solution de concentration initiale en ions magnésium C = $[Mg^{2+}]$ = 10^{-2} mol.L^{-1}. On donne $Ks(Mg(OH)_{2\ (s)}) = 10^{-11}$

3- Calculer la solubilité du $Pb(OH)_{2(s)}$ ($K_s = 1{,}2.10^{-15}$) dans :

a- L'eau pure

b- Une solution de KOH de pH = 9

c- Une solution tampon de pH = 9

d- Une solution acide de pH = 9

4- La solubilité du carbonate d'argent Ag_2CO_3 dans l'eau à 25 °C est de 10^{-4} mol L^{-1}. Calculer le produit de solubilité de ce sel. Quelle est la solubilité de Ag_2CO_3 dans une solution à 0,1 mol L^{-1} de carbonate de sodium Na_2CO_3 ? On considérera que l'acide carbonique est un diacide fort.

5- Lorsque l'on ajoute de la soude à une solution à 0,01 mol L^{-1} de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ commence à précipiter à partir de pH = 7,5. Calculer le produit de solubilité de $Pb(OH)_2$. Quelle est la solubilité de l'hydroxyde de plomb dans l'eau ? Quelle serait la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution initiale dont le pH aurait été amené et maintenu à 9 ?

6- On étudie la solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4$ dans une solution d'acide sulfurique. L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte, la constante d'acidité de la seconde $K_a = 10^{-2}$. Le produit de solubilité de $PbSO_4$ est $K_s = 2.10^{-8}$.

a- Exprimer la solubilité S de $PbSO_4$ en fonction de la concentration en protons H_3O^+ de la solution acide. On admettra que s'est négligeable devant $[H_3O^+]$.

b- Calculer cette solubilité à pH = 2.

En milieu H_2SO_4 4 mol L^{-1}.

c- Exprimer la concentration en ions Pb^{2+} en équilibre avec le solide $PbSO_4$.

d- Calculer le pH de début de précipitation de $Pb(OH)_2$. ($Ks\ (Pb(OH)_2) = 10^{-14,4}$)

7- On mélange 100 mL de $AgNO_{3\ (aq)}$ 2.10^{-2} M avec 100 mL de $NaCl_{\ (aq)}$ 2 M.

a- Prédire s'il y aura formation d'un précipité de $AgCl_{\ (s)}$ dans la solution ainsi obtenue

b- Si oui, calculer le nombre de moles de $AgCl_{\ (s)}$ qui précipite

c- Calculer les concentrations à l'équilibre dans la solution, après la formation du précipité.

Donnée : $K_s\ (AgNO_3) = 1{,}7.10^{-10}$