

Cours n°4

Solubilité

I Solubilité dans l'eau

Soit la réaction : $A_N B_O = \tilde{N}A + \hat{O}B$

Alors on a :

$$K_S = [B]^{\hat{O}} * [A]^{\tilde{N}} = (\hat{O} * s)^{\hat{O}} * (\tilde{N} * s)^{\tilde{N}} = \hat{O}^{\hat{O}} * \tilde{N}^{\tilde{N}} * s^{\hat{O}\tilde{N}}$$

Et s est la **solubilité** (= la quantité qui va s'électrolyser).

Ex : $Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3 OH^-$

$$\hat{e} \quad K_S = [Al^{3+}] * [OH^-]_3 = s * (3s)^3 = 27 * s^4$$

Ex : $AgCl = Ag^+ + Cl^-$

$$K_S = 3 * 10^{-10}$$

\hat{e} On obtient donc : $K_S = [Ag^+][Cl^-] = s^2$

$$d'o\grave{u} \quad s = (K_S)^{1/2} = 1,732 * 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Généralement, plus K_S est petit, plus la solution est soluble (\hat{h} on ne peut comparer que des espèces ayant les mêmes quotients stœchiométriques).

Composés ioniques fortement solubles dans l'eau :

Lorsque $s > 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on dit que le composé est très soluble.

à alcalins : Li^+, Na^+, K^+

à cation ammonium : NH_4^+

à anion nitrate : NO_3^-

Ce qui veut dire : soit Na^+ , alors quelque soit l'anion, les composés ioniques contenant Na^+ seront solubles dans l'eau.

Soit Q le quotient réactionnel \hat{o} quand $Q > K_S$, il y a précipitation jusqu'à ce que $Q = K_S$.

1.Recul de solubilité / effet d'ion commun

La solubilité d' Ag_2CrO_4 ne sera pas la même dans l'eau pure ou dans une solution d' $AgNO_3$ de concentration C .

\hat{Z} Dans l'eau pure : $K_S = [Ag^+]^2 * [CrO_4^{2-}] = 1,1 * 10^{-12}$ et $s = 6,54 * 10^{-5}$

\hat{Z} Dans une solution d' $AgNO_3$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

$Ag_2CrO_4 =$	$2 Ag^+ +$	CrO_4^{2-}
E	0,1	0
E - s'	0,1 + 2 s'	s'

$$K_S = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} = (0,1 + 2s')^2 \cdot s' = 4s'^3 + 0,2s'^2 + 0,01s'$$

Hypothèse : on néglige $2s'$ devant $0,1$

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

et on a bien $2s'$ négligeable devant $0,1$: $0,1 + 2s' \approx 0,1$

2. Précipitation sélective

Soit une solution $[\text{Cl}^-] = [\text{Br}^-] = [\text{I}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
On ajoute AgNO_3 (on néglige la dilution) : $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

à Ag^+ va précipiter par ordre croissant des K_S , puis par ordre stœchiométrique :

$$K_S(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17} \text{ } _ K_S(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ } _ \dots _ K_S(\text{AgCrO}_4) = 1,01 \cdot 10^{-12}$$

Ceci s'explique par le fait que :

$$K_S = 1 / K$$

3. Solubilité d'ions à caractère acido-basique

1) Solubilité d'hydroxydes métalliques

$\text{M}(\text{OH})_n$:

$$K_S = [\text{M}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n = [\text{M}] \cdot (K_e / [\text{H}_3\text{O}^+])^n$$

$$\text{è } \log s = 14n - n \cdot \text{pH} - \text{p}K_S$$

2) Solubilité des hydroxydes amphotères

$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$

$$K_S = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 10^{-33}$$

à Redissolution : $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$

$$K_F = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-] = 100$$

Soit une solution $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 10^{-3}$

$_ Q < K_S$ è pas de précipité, soluble $_ s = 10^{-3}$

$_ Q = K_S$ è précipité apparaît

$$[\text{OH}^-]^3 = K_S / [\text{Al}^{3+}] = 10^{-33} / 10^{-3} = 10^{-30}$$

$$\text{à } [\text{OH}^-] = 10^{-10}$$

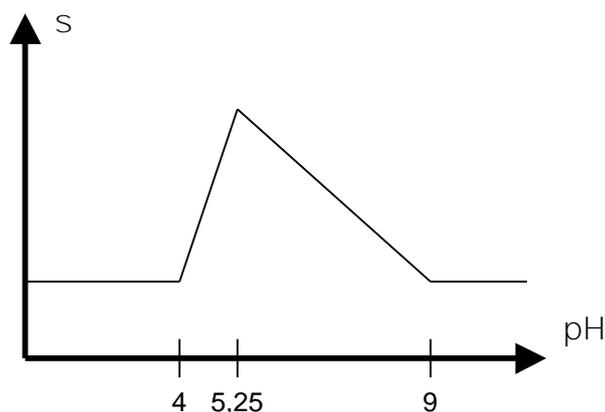
$$\text{à } \text{pH} = \text{p}K_e + \log[\text{OH}^-] = 4$$

$_ \text{Lorsque le pH augmente, il y a redissolution} :$

$$[\text{OH}^-] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / K_F = 10^{-3} / 100 = 10^{-5} \text{ soit } \text{pH} = 9$$

è D'où le domaine d'existence du précipité jusqu'à redissolution complète :

$$4 < \text{pH} < 9 \text{ et } \text{pH optimal à } 5,25$$



4. Influence de la complexation sur la solubilité

Un complexe est un édifice polyatomique formé d'un ion central autour duquel sont coordonnés des ions appelés ligands.

- Complexe positif : $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $K_F = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{Ag}^+] * [\text{NH}_3]^2)$
- Complexe négatif : $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $K_F = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / ([\text{Fe}^{3+}] * [\text{CN}^-]^6)$

Les complexes chargés sont solubles dans l'eau. Il existe des complexes neutres peu solubles dans l'eau.

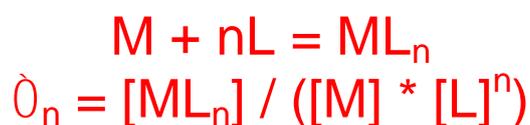
Le ligand donneur d'électron est monodentate :

Neutre : H_2O , NH_3

Chargé : CN^- , Cl^- , SCN^-

Le ligand peut être polydentate.

Ainsi on a :

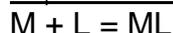


$\hat{\theta}_n$ est la constante de complexation globale

M est l'ion central

L est un ligand

Équation successives de complexation :



...



è $\hat{\theta}_n =$ somme des K_F

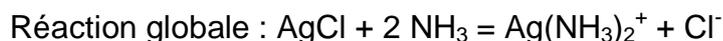
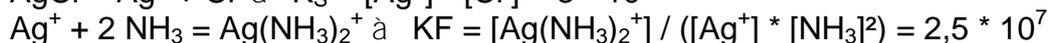
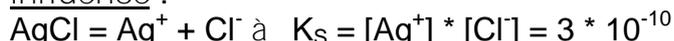
Constante de dissociation : réaction inverse

$$K_D = ([\text{M}] * [\text{L}]^n) / [\text{ML}_n] = 1 / \hat{\theta}_n$$

On dit que le complexe est stable lorsque $\hat{\theta}_n \gg 1$ ou $K_D \gg 1$. Lorsque le complexe est peu stable car la quantité de métal libre n'est plus négligeable.

L'influence du pH devient importante si le ligand a des propriétés acido-basiques à Un ligand basique sera neutralisé en milieu acide.

Influence :



$$K = ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] * [\text{Cl}^-]) / [\text{NH}_3]^2 = K_S * K_F$$

Si on introduit $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

$$s = 7,38 * 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$s = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]_{\text{tot}}$$

La réaction est quantitative car $K \gg 1$.