



Pitié-Salpêtrière

**Université Pierre-et-Marie-Curie**

**Faculté de Médecine  
Pierre-et-Marie-Curie  
PCEM 1**

Support de cours

**CHIMIE GENERALE**

**CHAPITRE VII - EQUILIBRES  
DE SOLUBILITE**

*Professeur Antoine GEDEON*

*Professeur Ariel de KOZAK*

(mise à jour : 28/5/2007)

# CHAPITRE VII – EQUILIBRES DE SOLUBILITE

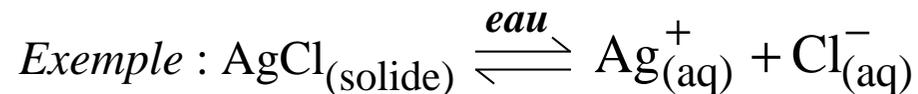
## 1. Solubilité et produit de solubilité.

- 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<sup>-1</sup>)** : 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.



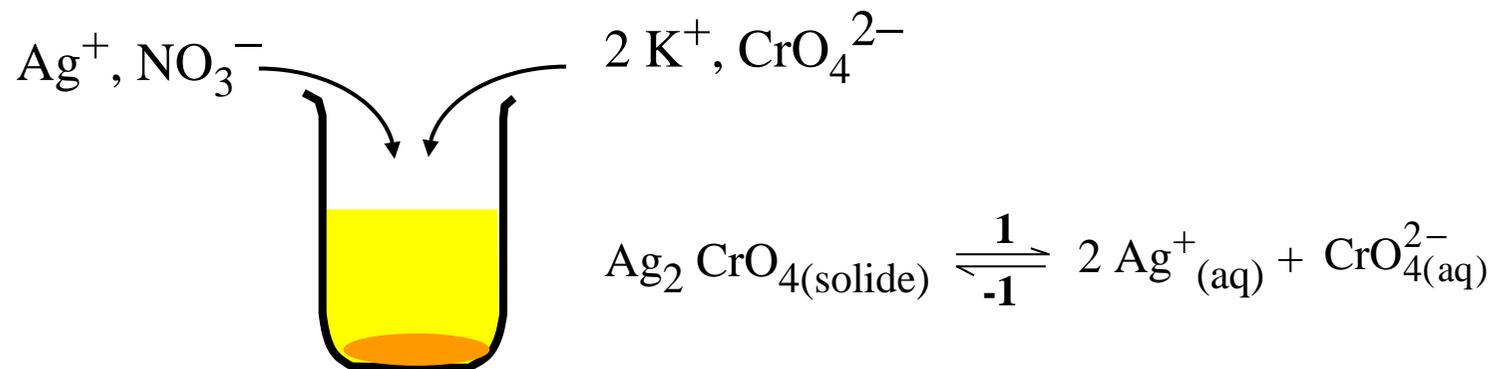
La constante de cet équilibre s'écrit :

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

soit  $K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}}$  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 :**



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

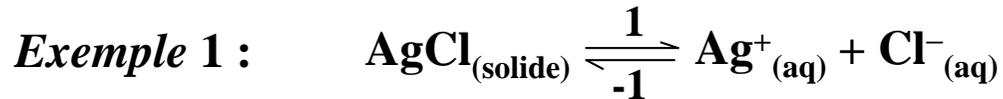
- Si :  $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] < K_s$

$\Rightarrow$  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 $s$

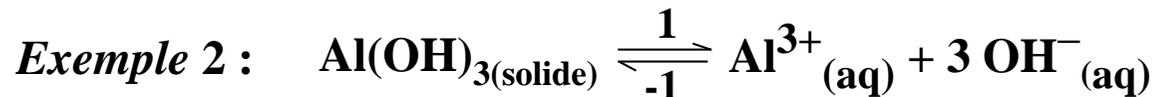


$t = 0$	$n_o$	0	0
$t_{\text{équilibre}}$	$(n_o - s)_{\text{solide}}$	$s$	$s$

dans un litre de solution



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



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

dans un litre de solution

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

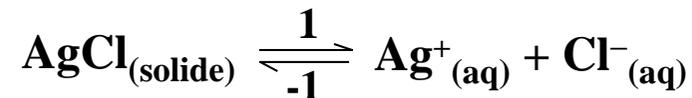
$$s = \left( \frac{K_s}{27} \right)^{1/4} = \left( \frac{3 \cdot 10^{-34}}{27} \right)^{1/4} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

### 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  $\text{Cl}^-$  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*



<b>t = 0</b>	<b><math>n_0</math></b>	<b>0</b>	<b><math>10^{-2}</math></b>
<b>t<sub>équilibre</sub></b>	<b><math>(n_0 - s')</math></b>	<b>s'</b>	<b><math>(10^{-2} + s')</math></b>

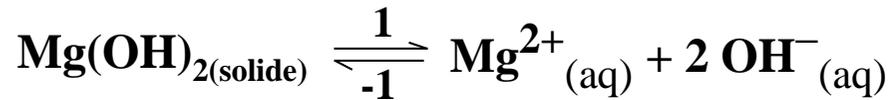
$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq.}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq.}} = s' (10^{-2} + s')$$

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

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

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

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

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

Le milieu est basique (présence d'ions  $\text{OH}^{-}$ ).

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  et  $\text{OH}^{-}$  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.

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

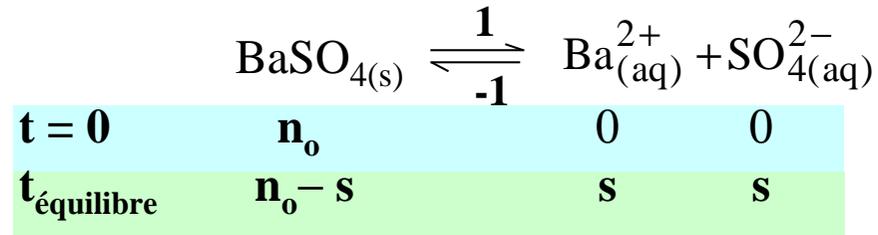
A  $\text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-5} \Rightarrow K_s = s' \cdot (10^{-5})^2$   
d'où  $s' = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

*Autre exemple :*

- Calculer la solubilité du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  solide dans 1 L d'eau.
- Comment évolue la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  dans une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ?

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

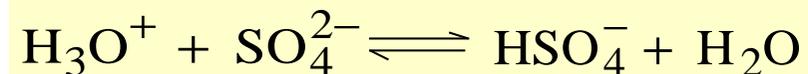
• Dans l'eau :



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

•  $\text{BaSO}_4$  dans  $\text{HCl}$  :  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  vont réagir avec  $\text{SO}_4^{2-}$  (base faible) selon la réaction :



$\Rightarrow$  La concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue  $\Rightarrow$  déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens 1  $\Rightarrow$  **la solubilité augmente  $\Rightarrow s' > s$**