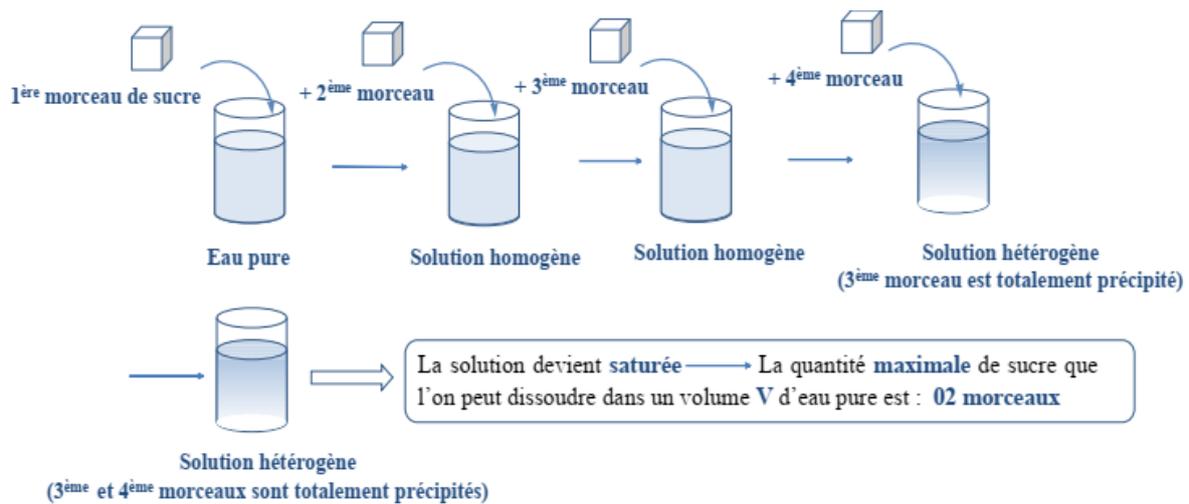


## Chapitre III : Solubilité

Dans ce chapitre, nous allons voir des notions sur la solubilité ainsi que le produit de solubilité des sels peu soluble, nous abordons également quelques facteurs qui influencent la solubilité d'un sel comme le pH, l'ion commun, la complexation et nous allons voir à la fin, la solubilité compétitive.

### III.1. Généralités sur la solubilité

#### III.1.1. Expérience



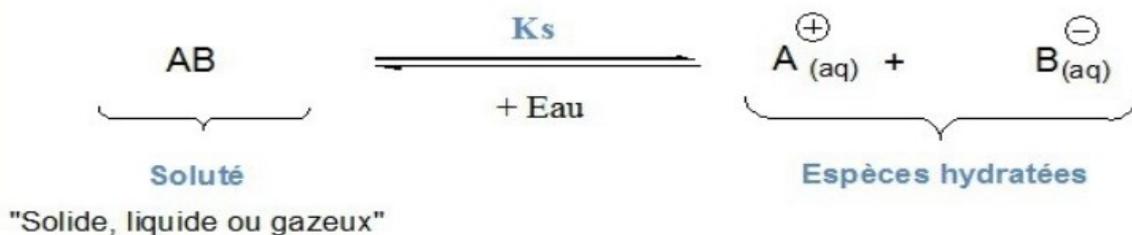
#### III.1.2. Définition

La quantité maximale d'un soluté " en mol ou en gramme" que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant à une température donnée est appelée **solubilité**, notée **s**.

Elle s'exprime en : mol/L (ou g/L).

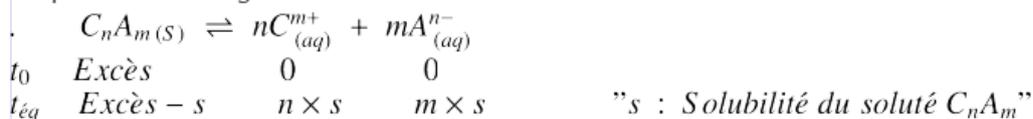
#### III.1.3. Constante de solubilité

La constante de solubilité  $K_s$  est la constante d'équilibre liée la réaction de mise en solution aqueuse du soluté (solide, liquide ou gazeux) et l'obtention d'espèces chimiques hydratées.



### Exemple : Constante de solubilité $K_s$

La mise en solution d'un soluté solide  $C_nA_m$  peu soluble dans l'eau se fait selon l'équilibre hétérogène :



Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_{\text{éq}} = K_s = [C^{m+}]_{(aq)}^n \times [A^{n-}]_{(aq)}^m \dots\dots\dots(*)$$

On définit aussi le  $pK_s$  :

$$pK_s = -\log K_s$$

Remplaçons  $[C^{m+}]_{(éq)} = n \times s$  ;  $[A^{n-}]_{(éq)} = m \times s$  dans la relation (\*)

Nous obtenons :

$$K_s = (n \times s)^n \times (m \times s)^m = (n \times m)^{n+m} (s)^{n+m}$$

Nous pouvons généraliser cette relation sur les différents sel peu solubles dans l'eau :

- $AgCl_{(s)} \implies K_s = s \times s = s^2$
- $Ca(OH)_{2(s)} \implies K_s = (s) \times (2s)^2 = 4s^3$
- $Al(OH)_{3(s)} \implies K_s = (s) \times (3s)^3 = 27s^4$
- $Ca_3(PO_4)_{2(s)} \implies K_s = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5$

### Fondamental : Constante de solubilité $K_s$

- Si  $K_s$  est grand  $\implies pK_s$  est petit  $\implies$  la dissolution du composé ionique est importante "**solide soluble**".
- Si  $K_s$  est petit  $\implies pK_s$  est grand  $\implies$  la dissolution du composé ionique est faible "**solide insoluble**".

### Exemple : Constante de solubilité $K_s$

A 25°C , on a :

Électrolyte	$Ag_2CrO_4$	$PbI_2$	$PbCl_2$
$K_s$	$10^{-12}$	$10^{-8.2}$	$10^{-4.6}$
$pK_s$	12	8.2	4.6

**Solubilité croissante (s ↗)**



### Attention : Remarque importante

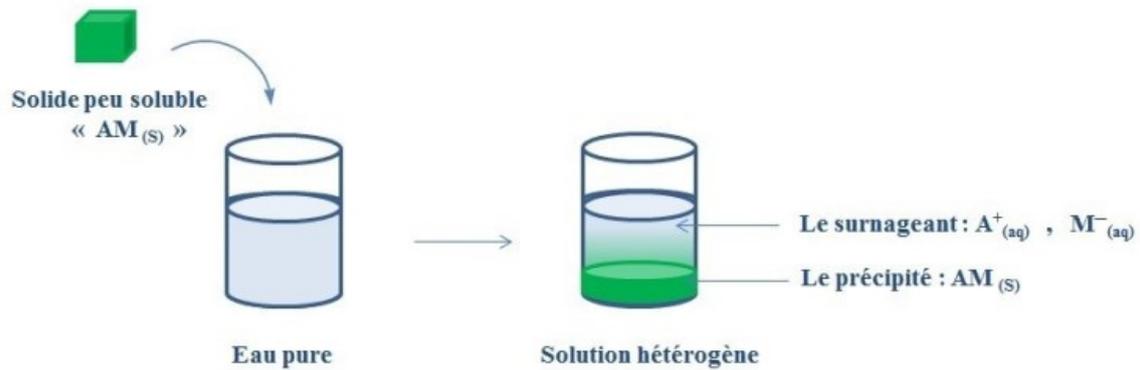
$K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  mais  $s_{(\text{AgCl})} < s_{(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$  donc  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est plus soluble que  $\text{AgCl}$ .

⇒ De deux composés, le plus soluble n'est pas toujours celui qui a le plus grand  $K_s$  car dépendance à la stoechiométrie.

## III.2. Conditions de précipitation

Pour avoir un précipité, il existe deux méthodes :

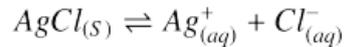
- **1<sup>ère</sup> méthode** : Dissolution d'un solide peu soluble dans l'eau.



### Exemple : Dissolution d'un solide peu soluble dans l'eau

Le chlorure d'argent **AgCl** est un sel peu soluble dans l'eau. Sa constante de solubilité  **$K_s = 10^{-10}$** .

La mise en solution de AgCl dans l'eau se fait selon l'équilibre :



La constante de solubilité de AgCl dans l'eau est donnée par la relation :

$$K_s = [Ag^+]_{(éq)} \times [Cl^-]_{(éq)} = s \times s = s^2 \implies s = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\implies$  La quantité maximale de AgCl dissous dans un litre d'eau est  **$10^{-5} \text{ mol}$**

Lorsque on dissout une quantité  **$n_0$**  de AgCl dans un litre d'eau , trois situations sont possibles :

- **1<sup>ère</sup> Situation** : Si

$$\frac{n_0}{V} < s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 < s^2 = K_s$$

$$\implies P_i < K_s \text{ Pas de précipitation de AgCl} \implies [Ag^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq} = \frac{n_0}{V}$$

- **2<sup>ème</sup> Situation** : Si

$$\frac{n_0}{V} = s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [Ag^+]_{(éq)} \times [Cl^-]_{(éq)} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 = s^2 = K_s$$

$$\implies P_i = K_s \text{ La solution est saturée} \implies \text{Apparition du premier grain de AgCl}$$

$$\implies [Ag^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq} = s$$

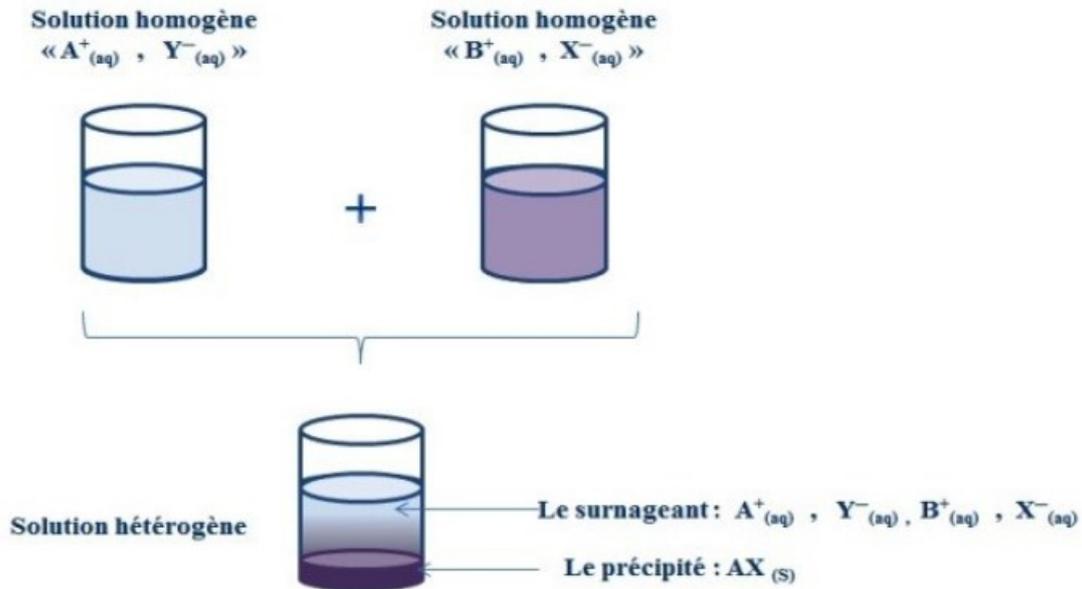
- **3<sup>ème</sup> Situation** : Si

$$\frac{n_0}{V} > s \implies \text{Le produit ionique } P_i = [Ag^+]_{(éq)} \times [Cl^-]_{(éq)} = \left(\frac{n_0}{V}\right)^2 > s^2 = K_s$$

$$\implies P_i > K_s \text{ Il existe un précipité de AgCl} \implies [Ag^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq} = s$$

$$n^{bre} \text{ de moles de précipité } n_{AgCl} = n_0 - (s \times V)$$

**2<sup>ème</sup> méthode :** Formation d'un sel peu soluble par mélange de deux solution homogènes.



*Exemple : Formation d'un sel peu soluble par mélange de deux solution homogènes*

On mélange une solution (**C<sub>1</sub>** , **V<sub>1</sub>**) du nitrate d'argent (Ag<sup>+</sup> ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et une solution (**C<sub>2</sub>** , **V<sub>2</sub>**) du chlorure de potassium (K<sup>+</sup> , Cl<sup>-</sup>).

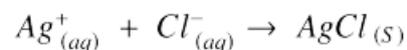
Les nouvelles valeurs de concentrations dans le mélange sont :

$$[Ag^+]_0 = [NO_3^-]_0 = C'_1 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$[K^+]_0 = [Cl^-]_0 = C'_2 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

**Donnée :** K<sub>s</sub> (AgCl) = 10<sup>-10</sup>

L'équation de la réaction de précipitation susceptible de se produire :



La constante de précipitation **K<sub>p</sub>** de AgCl est donnée par la relation :

$$K_p = \frac{1}{K_s}$$

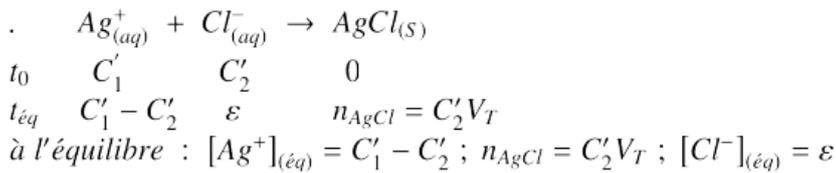
Application numérique :

$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{10^{-10}} = 10^{+10} > 10^4 \quad (\text{La réaction de précipitation est totale})$$

Lorsque on mélange les deux solutions , trois situations sont possibles :

- **1<sup>ère</sup> situation :** Si  $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 < K_s$   
 $\Rightarrow$  Pas de précipitation de  $AgCl \Rightarrow \begin{cases} [Ag^+]_0 = [Ag^+]_{\acute{e}q} = C'_1 \\ [Cl^-]_0 = [Cl^-]_{\acute{e}q} = C'_2 \end{cases}$
- **2<sup>ème</sup> situation :** Si  $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 = K_s$   
 $\Rightarrow$  La solution est saturée  $\Rightarrow$  Apparition du premier grain de  $AgCl$   
 $\Rightarrow \begin{cases} [Ag^+]_0 = [Ag^+]_{\acute{e}q} = C'_1 \\ [Cl^-]_0 = [Cl^-]_{\acute{e}q} = C'_2 \end{cases}$
- **3<sup>ème</sup> situation :** Si  $P_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 > K_s \Rightarrow$  Il existe un précipité de  $AgCl$   
 La composition du mélange à l'équilibre dépend aux concentrations initiales  $C'_1$  et  $C'_2 \Rightarrow$  Trois cas de figure sont possibles :

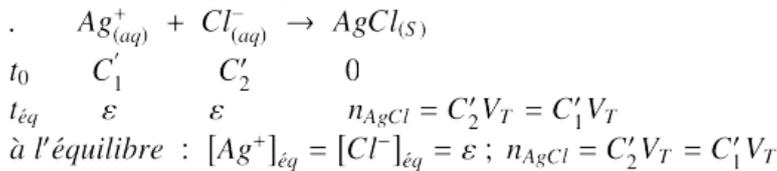
**1<sup>ère</sup> Cas :** Si  $C'_1 > C'_2$  :



On applique :

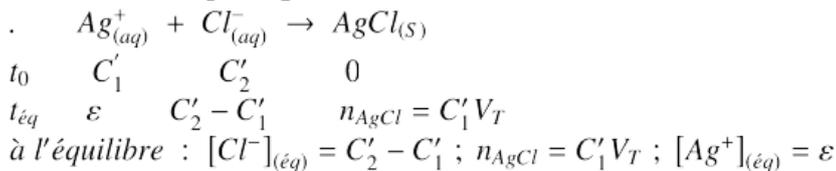
$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{(C'_1 - C'_2) \varepsilon} \Rightarrow \varepsilon = [Cl^-]_{\acute{e}q} = \frac{K_s}{(C'_1 - C'_2)}$$

**2<sup>ème</sup> Cas :** Si  $C'_1 = C'_2$  :



$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = [Cl^-]_{\acute{e}q} = [Ag^+]_{\acute{e}q} = \sqrt{K_s}$$

**3<sup>ème</sup> Cas :** Si  $C'_1 < C'_2$  :

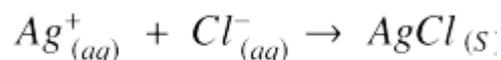


On applique :

$$K_p = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}} = \frac{1}{\varepsilon (C'_2 - C'_1)} \Rightarrow \varepsilon = [Ag^+]_{\acute{e}q} = \frac{K_s}{(C'_2 - C'_1)}$$

### III.3. Diagramme d'existence d'un précipité

Soit la réaction de précipitation de  $AgCl$  ( $K_s = 10^{-10}$ )



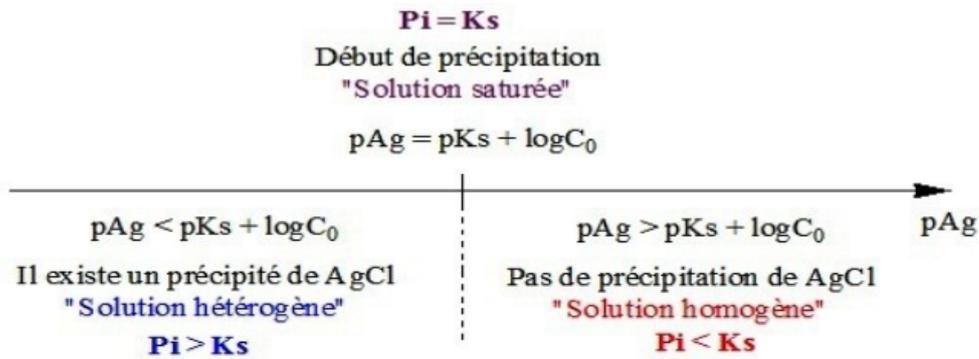
On fixe la concentration en  $[Cl^-] = C_0$  (à l'équilibre).

On s'intéresse à l'existence du précipité en fonction de la concentration  $[Ag^+]$  à l'équilibre.

Il existe 03 Cas :

- **1<sup>ère</sup> Cas** : si  $P_i < K_s \Rightarrow P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 < K_s \Rightarrow [Ag^+] < \frac{K_s}{C_0}$   
 $\Rightarrow -\log [Ag^+] = pAg > pK_s + \log C_0 \Rightarrow$  Pas de précipitation de AgCl
- **2<sup>ème</sup> Cas** : si  $P_i = K_s \Rightarrow P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 = K_s \Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_s}{C_0}$   
 $\Rightarrow -\log [Ag^+] = pAg = pK_s + \log C_0 \Rightarrow$  La solution est saturée  
 $\Rightarrow$  Apparition du premier grain de AgCl
- **3<sup>ème</sup> Cas** : si  $P_i > K_s \Rightarrow P_i = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]C_0 > K_s \Rightarrow [Ag^+] > \frac{K_s}{C_0}$   
 $\Rightarrow -\log [Ag^+] = pAg < pK_s + \log C_0 \Rightarrow$  Il existe un précipité de AgCl

Résumons les trois cas sur une échelle de pAg :



### III.4. Facteurs influençant la solubilité

#### III.4.1. Effet de la température

La solubilité d'une espèce chimique dépend de la valeur de constante de solubilité  $K_s$  de et la valeur de  $K_s$  dépend de la température  $T$  selon la loi de Van t'Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_{diss} H^0}{RT^2}$$

- $\Delta_{diss} H^0$  : Enthalpie standard de dissolution de l'espèce chimique considérée à 298 K.

$\Rightarrow$  Dans une grande majorité des cas, la dissolution d'un électrolyte est endothermique ( $\Delta_{diss} H^0 > 0$ )

Donc, nous pouvons considérer que la constante  $K_s$  est une fonction croissante de température  $T$ .

*La solubilité augmente ( $s \nearrow$ ) usuellement avec la température ( $T \nearrow$ )*

### Exemple : Effet de température

à T = **10°C**, la solubilité d'acide benzoïque C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH est **s = 1.4 g/L** .

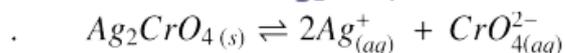
à T = **25°C**, la solubilité d'acide benzoïque C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH est **s = 2.4 g/L** .

### III.4.2. Effet d'ion commun

Le **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** est un sel peu soluble dans l'eau. (**K<sub>s</sub> = 5,4. 10<sup>-12</sup>**)

- **1<sup>ère</sup> Cas :**

Si on solubilise le **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** dans l'**eau pure**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



*t<sub>0</sub>*    Excès            0            0

*t<sub>éq</sub>*    Excès            2s            s

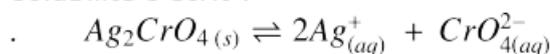
A l'équilibre :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = [2s]^2 [s] = 4s^3$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,35 \cdot 10^{-4} M$$

- **2<sup>ème</sup> Cas :**

Si on solubilise le **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** dans une solution 0.1 M de **K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



*t<sub>0</sub>*    Excès            0            0.1

*t<sub>éq</sub>*    Excès            2s'            s' + 0.1

Voyons l'effet de la présence en solution d'un autre composé contenant l'ion **CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** sur la solubilité du sel Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. D'après la loi de Chatelier, l'ajout d'un ion commun **CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** à un équilibre de solubilité déplace ce dernier dans le sens de disparition de cet ion  $\Rightarrow$  Sens de formation de précipité **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>** et diminution de solubilité

$\Rightarrow$  La nouvelle valeur de solubilité **s' < s** .

A l'équilibre :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = [2s']^2 [s' + 0.1]$$

Approximation :  $s' < s \ll 0.1 \text{ M} \Rightarrow (s' + 0.1) \approx 0.1$ . Ainsi :

$$\Rightarrow K_s = [2s']^2 [0.1] \Rightarrow s' = \sqrt{\frac{K_s}{4 \times 0.1}} = \sqrt{\frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{4 \times 0.1}} = 1,35 \cdot 10^{-5} M$$

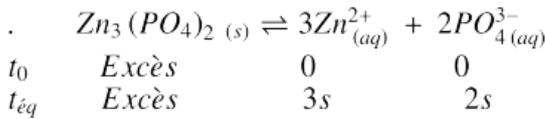
$s' \ll 0.1 \Rightarrow$  l'approximation est vérifiée.

*La solubilité diminue (s ↘) usuellement avec l'ajout d'un ion commun à l'équilibre de solubilité*

### III.4.3. Effet de pH

- Le  $Zn_3(PO_4)_2$  est un sel peu soluble dans l'eau.

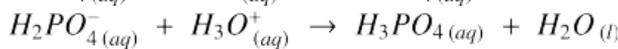
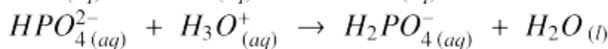
Si on solubilise le  $Zn_3(PO_4)_2$  dans l'eau pure, l'équilibre de solubilité s'écrit :



La présence des ions  $H_3O^+$  en solution influe sur la solubilité de sel  $Zn_3(PO_4)_2$ , D'après la loi de chatelier, l'ajout des ions  $H_3O^+$  à un équilibre de solubilité provoque la consommation des ions  $PO_4^{3-}$ , ce qui favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation de  $PO_4^{3-}$  et disparition de précipité  $Zn_3(PO_4)_2 \Rightarrow$  Sens d'augmentation de solubilité.

$\Rightarrow$  La nouvelle valeur de solubilité  $s' > s$ .

La réaction de  $H_3O^+$  avec l'ion  $PO_4^{3-}$  est donnée par les équations :



A l'équilibre :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}} + [H_2PO_4^-]_{\text{éq}} + [H_3PO_4]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{array} \right.$$

Et :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [H_2PO_4^-]_{\text{éq}}}{[H_3PO_4]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (3) \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}}{[H_2PO_4^-]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (4)$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{[HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (5)$$

Injectons (3), (4) et (5) dans (1) :

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HPO_4^{2-}]_{\text{éq}}}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [H_2PO_4^-]_{\text{éq}}}{K_{a1}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3 [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2s' = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}} \left[ 1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right] \dots\dots\dots (1) \\ 3s' = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots (2) \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (2s')^2 = [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}^2 \left[ 1 + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2 \dots\dots\dots (1) \\ (3s')^3 = [Zn^{2+}]_{\text{éq}}^3 \dots\dots\dots (2) \end{array} \right.$$

$$(1) \times (2) \Rightarrow 108s'^5 = [Zn^{2+}]_{\acute{e}q}^3 [PO_4^{3-}]_{\acute{e}q}^2 \left[ 1 + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2$$

Avec :  $K_s = [Zn^{2+}]_{\acute{e}q}^3 [PO_4^{3-}]_{\acute{e}q}^2$

$$\Rightarrow s' = \sqrt[5]{\frac{K_s \left[ 1 + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^2}{K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right]^2}{108}}$$

$$\text{ou } s' = \sqrt[5]{\frac{K_s \left[ 1 + 10^{(pK_{a3}-pH)} + 10^{(pK_{a2}+pK_{a3}-2pH)} + 10^{(pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}-3pH)} \right]^2}{108}}$$

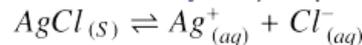
La solubilité d'un sel peu soluble augmente ( $s \nearrow$ ) usuellement par l'ajout des ions  $H_3O^+$  ( $pH \searrow$ )

### III.4.4. Effet de complexation

Soit la réaction de précipitation de **AgCl** ( $K_s = 10^{-10}$ )

- **1<sup>ère</sup> Cas :**

Si on solubilise le **AgCl** dans l'**eau pure**, l'équilibre de solubilité s'écrit :

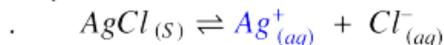


A l'équilibre :  $K_s = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q} = [s][s] = s^2$

$$\Rightarrow s = \sqrt{k_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} M$$

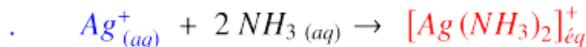
- **2<sup>ème</sup> Cas :**

Si on solubilise le **AgCl** dans une solution 0.1 M d'ammoniaque **NH<sub>3</sub>**, l'équilibre de solubilité s'écrit :



$t_{\acute{e}q}$     Excès     $s'$      $s'$

Le **NH<sub>3</sub>** peut complexer **Ag<sup>+</sup>** selon :



$t_0$      $s'$     0.1    0

$t_{\acute{e}q}$      $\varepsilon$      $0.1 - 2s'$      $s'$

La constante de formation du complexe :  $\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+_{\acute{e}q}}{[Ag^+]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q}^2} = 10^{7.2}$

La constante de formation du complexe est grande : L'équilibre de complexation est fortement déplacée vers la droite. la complexation de  $Ag^+$  par  $NH_3$  entraîne une diminution de la concentration en  $Ag^+$  libre, ce qui a pour effet , d'après le principe d'équilibre de chatelier, de déplacer l'équilibre de précipitation vers le droite

⇒ Sens de disparition de précipité  $AgCl$  et l'augmentation de solubilité.

⇒ La nouvelle valeur de solubilité  $s' > s = 10^{-5} M$

A l'équilibre :  $Ks = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}$

$$\text{Avec : } \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} + [Ag(NH_3)_2^+]_{\acute{e}q} \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} + [Ag^+]_{\acute{e}q} [NH_3]_{\acute{e}q}^2 \beta_2 \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} s' = [Ag^+]_{\acute{e}q} (1 + [NH_3]_{\acute{e}q}^2 \beta_2) \dots \dots \dots (1) \\ s' = [Cl^-]_{\acute{e}q} \dots \dots \dots (2) \end{cases}$$

On applique (1) x (2) :

$$(1) \times (2) \Rightarrow s'^2 = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q} (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)$$

$$\text{On a : } Ks = [Ag^+]_{\acute{e}q} [Cl^-]_{\acute{e}q}$$

$$\Rightarrow s'^2 = Ks (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)$$

$$\Rightarrow s' = \sqrt{Ks (1 + \beta_2 [NH_3]_{\acute{e}q}^2)}$$

**Approximation :**

$$0.1 \gg \gg 2s' \Rightarrow [NH_3]_{\acute{e}q} = 0.1 M$$

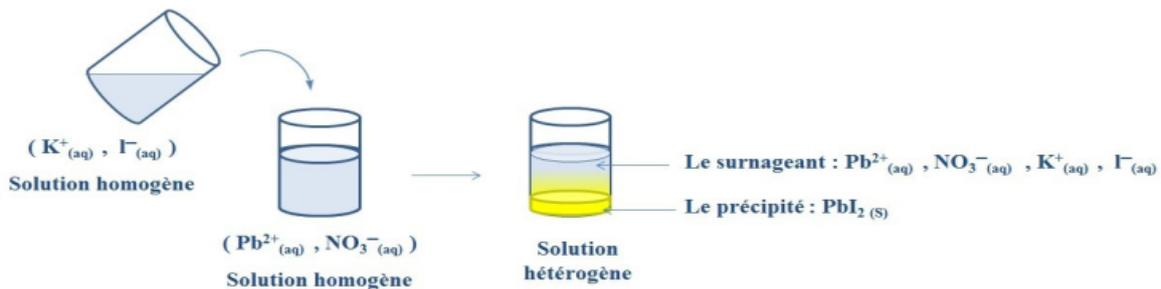
$$\text{Application Numérique : } s' = \sqrt{10^{-10} (1 + 10^{7.2} [0.1]^2)}$$

$$\Rightarrow s' = 4.10^{-3} M \ll 0.1 \text{ (Approximation vérifiée)}$$

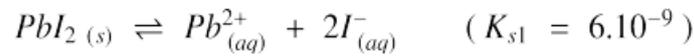
$s' > s \Rightarrow$  La solubilité d'un sel peu soluble augmente par la formation d'un complexe

### III.4.5. Solubilité compétitive

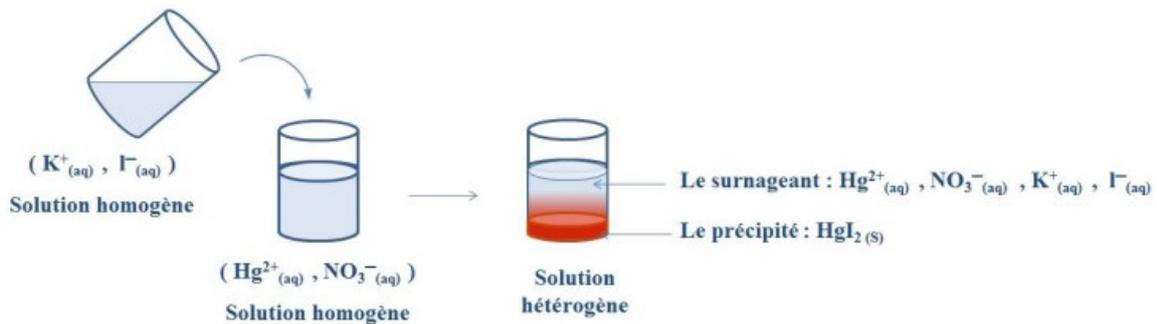
- **1<sup>ère</sup> Cas :** Les ions iodure  $I^-$  peuvent précipiter avec les ions  $Pb^{2+}$  pour donner  $PbI_2$  (jaune)



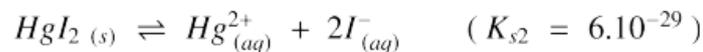
L'équilibre de la réaction est donné par l'équation :



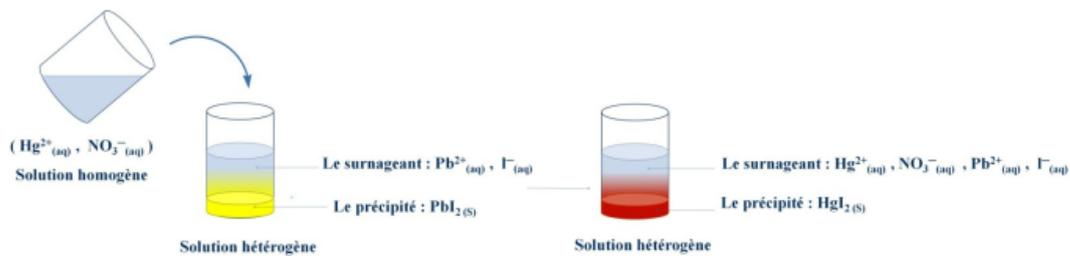
- **2<sup>ème</sup> Cas :** Les ions iodure  $I^{-}$  peuvent précipiter avec les ions  $Hg^{2+}$  pour donner  $HgI_2$  ( rouge-orangé )



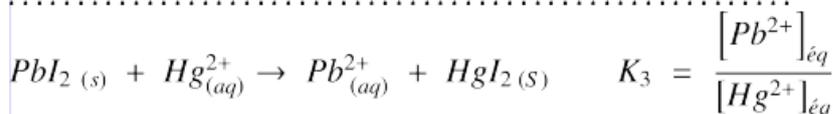
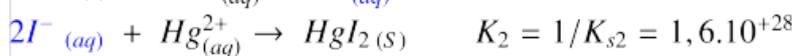
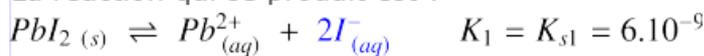
L'équilibre de la réaction est donné par l'équation :



- **3<sup>ème</sup> Cas :** Lorsqu'on introduit des ions mercuriques  $Hg^{2+}$  dans une solution en présence de précipité d'iodure de plomb  $PbI_2$ , la coloration rouge-orangée, caractéristique de  $HgI_2$  apparaît.



La réaction qui se produit est :



D'après la loi de Chatelier, l'ajout des ions  $\text{Hg}^{2+}$  à un équilibre de solubilité provoque la consommation des ions  $\text{I}^-$ , ce qui favorise le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation de  $\text{I}^-$  et disparition de précipité  $\text{PbI}_2$  (jaune) → Apparition de précipité  $\text{HgI}_2$  (rouge-orangé)

A l'équilibre :

$$K_3 = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots (*)$$

Multiplions (\*) par  $\frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}^-]^2}$

$$(*) \Rightarrow K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}}} \times \frac{[\text{I}^-]^2}{[\text{I}^-]^2} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}}$$

Application numérique :  $K = \frac{6.10^{-9}}{6.10^{-29}} = 10^{+20} \gg 10^4 \Rightarrow$  Réaction totale

$\Rightarrow K_s(\text{HgI}_2) > K_s(\text{PbI}_2) \Rightarrow$  Le sel  $\text{HgI}_2$  précipite préférentiellement

• **Conclusion :**

Lorsque deux sels peu solubles entrent en compétition, il y a précipitation **préférentielle** du sel de constante de solubilité **Ks** la plus **petite**.