

CHAPITRE II

Equilibres de solubilité et de complexation

I-Equilibre de solubilité

I-1-Solubilité

I-2- Produit de solubilité

I-3-Expression du produit de solubilité K_s

I-4-Effet d'ions communs

I-5-Précipitations successives

I-6-Influence du pH sur la solubilité

I-6-1- Sels d'acides faibles

I-6-2- Hydroxydes métalliques

I-7-Effet de la température sur la solubilité

II-Equilibres de complexation

II-1-Définition d'un complexe

II-2-Constante de formation et de dissociation d'un complexe

II-3-Equilibres successifs de complexation

II-4 - Complexations compétitives

II-5- Solubilité et complexation

II-6- Domaines de prédominance complexe — ion central libre:

Equilibres de solubilité et de complexation

I-Equilibre de solubilité

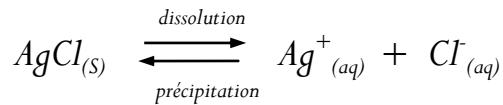
I-1-Solubilité

La solubilité molaire (ou massique) d'un composé est le nombre de moles (ou masse) maximal que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

$$s \text{ (mol/L)} = n / V$$

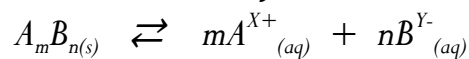
$$s_{\text{mass}} \text{ (g/L)} = m / V$$

Lorsqu'un équilibre hétérogène s'établit entre le solide et ses ions en solution, la solution est dite saturée.



I-2- Produit de solubilité- Condition thermodynamique de précipitation

On considère une solution saturée de l'électrolyte $A_mB_n(s)$:



L.A.M. : la constante de cet équilibre K_s est appelée produit solubilité :

$$K_s = [A^{X+}]^m [B^{Y-}]^n$$

On prépare une solution d'ions A^{X+} et B^{Y-} :

Trois cas se présentent :

1- $Q_c = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n < K_s$, la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide, l'équilibre n'est pas atteint.

2- $Q_c = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n = K_s$: l'équilibre est établi : début d'apparition du solide, la solution est saturée.

3- $Q_c = [A^{X+}]_i^m [B^{Y-}]_i^n > K_s$: le système évolue dans le sens de la précipitation : l'excès d'ions forme le solide et la solution est saturée.

Exemple:

On veut réaliser l'équilibre:



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3$$

On laisse couler

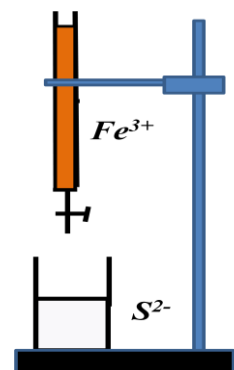
progressivement une

solution de nitrate de fer III

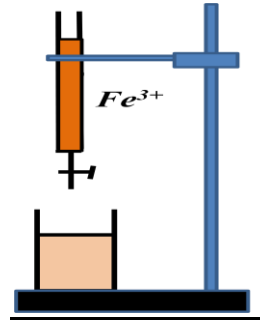
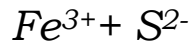
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans une solution

de sulfure de potassium

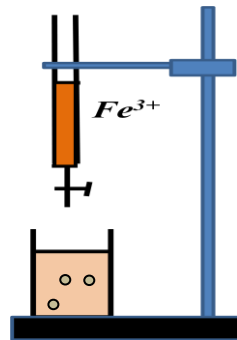
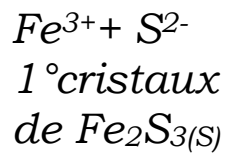
K_2S



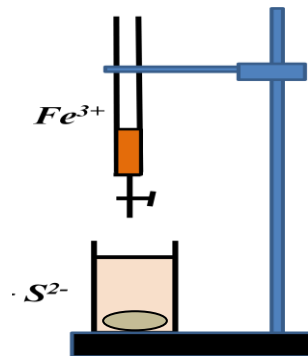
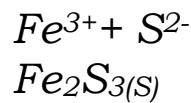
- Si $[Fe^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 < K_s$,
la solution n'est pas saturée,
il n'y a pas de solide,
l'équilibre n'est pas atteint.



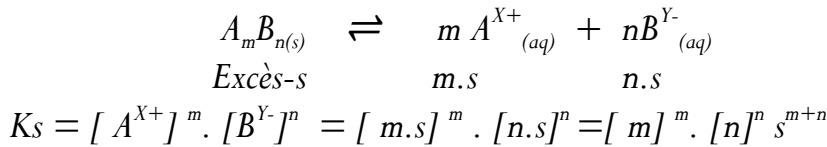
- Si $[Fe^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = K_s$:
Apparition des premiers
cristaux de Fe_2S_3
l'équilibre est établi.



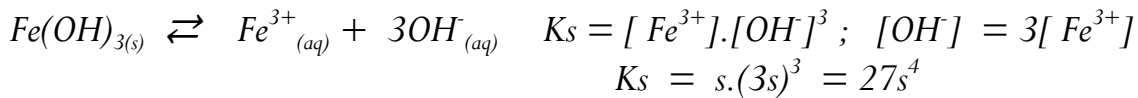
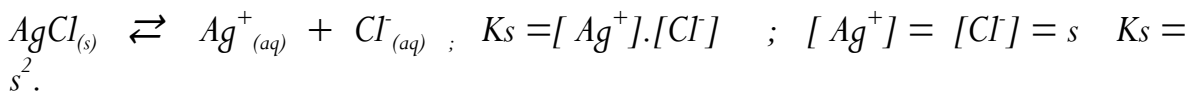
- Si $[Fe^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 > K_s$:
le système évolue dans le
sens de la réaction de
précipitation (formation du
solide)



I-3-Expression du produit de solubilité Ks (solubilité dans l'eau pure)



Exemples:



Exercice 1

On considère une solution aqueuse 0,1 M de nitrate d'argent $AgNO_3$. On y ajoute, sans variation de volume, une solution d'iodure de potassium KI.

Quelle doit être la concentration de la solution en iodure de potassium pour que le solide AgI commence à précipiter ?

Donnée à 25°C : $pK_s(AgI) = 16,2$

$AgNO_3$ et KI sont des sels totalement solubles dans l'eau.

Exercice 2

On mélange 50 mL d'une solution 0,05 M d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$, et 50 mL d'une solution 0,02 M de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$. Les deux sels sont totalement solubles en solution aqueuse.

1°) Montrer que l'on observe la formation d'un précipité d'oxalate de calcium.

2°) Quelle est la masse de précipité obtenue ?

Données à 25°C: $pK_s(Ca(C_2O_4)) = 8,6$; $M(Ca(C_2O_4)) = 128,1 \text{ g.mol}^{-1}$

I-4-Effet d'ions communs

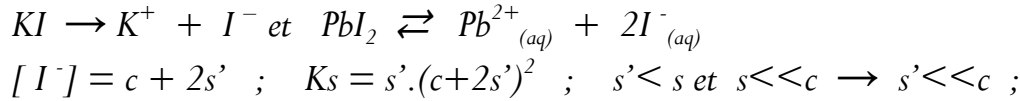
La présence, dans la solution d'un ion commun apporté par un autre composé, entraîne la diminution de la solubilité.



Solubilité dans l'eau pure : $s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$

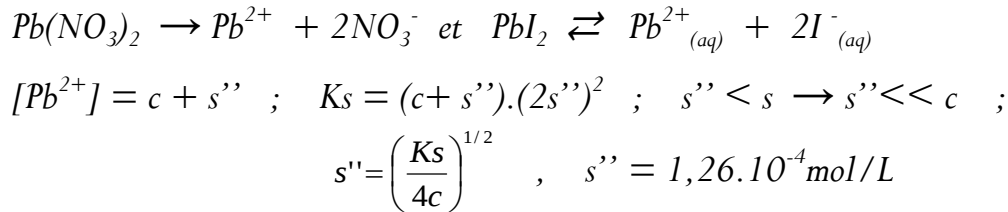
A 25°C $pK_s = 8,2$; $K_s = 10^{-pK_s} = 6.31.10^{-9}$; $s = 1.17.10^{-3} \text{ mol/L}$.

Solubilité dans une solution de concentration $c = 0,1 \text{ M}$ en iodure de potassium KI :



$$s' = \left(\frac{K_s}{c^2} \right)^{1/3} , \quad s' = 6,31 \cdot 10^{-7} M$$

Solubilité dans une solution de concentration $c = 0,1 M$ en nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$:



s' et $s'' < s$: la solubilité a diminué car l'introduction d'un ion intervenant dans l'équilibre déplace celui-ci dans le sens de sa consommation, donc dans le sens de la précipitation.

Conclusion : La solubilité diminue en présence d'un ion commun.

Exercice 3

Calculer les solubilités s et s' du chlorure d'argent $AgCl$ respectivement dans l'eau pure et dans une solution contenant déjà des ions chlorure Cl^- à la concentration $c = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée à $25^\circ C$: $K_s(AgCl) = 10^{-9,8}$.

I-5-Précipitations successives

Considérons une solution $0,1 M$ de bromure de potassium et $0,1 M$ d'iodure de potassium. On y verse progressivement, sans variation de volume, une solution concentrée de nitrate de plomb. Quel est le sel qui précipite en premier ?

$$K_s(PbBr_2) = 3,98 \cdot 10^{-4} ; K_s(PbI_2) = 6,31 \cdot 10^{-9}.$$

$$K_s(PbBr_2) = [Pb^{2+}] [Br^-]^2 \quad [Pb^{2+}]_1 = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

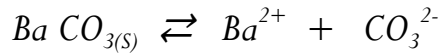
$$K_s(PbI_2) = [Pb^{2+}] [I^-]^2 \quad [Pb^{2+}]_2 = 6,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$[Pb^{2+}]_2 < [Pb^{2+}]_1$: on peut conclure que PbI_2 précipite avant $PbBr_2$ puisque la concentration en Pb^{2+} nécessaire pour sa précipitation est la plus faible.

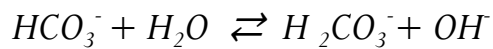
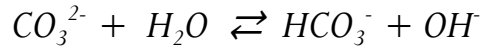
I-6-Influence du pH sur la solubilité

I-6-1- cas de sels d'acides faibles

Le carbonate de barium est un sel peu soluble, il se dissocie faiblement en solution aqueuse :



L'ion carbonate CO_3^{2-} réagit avec l'eau :



L.A.M. : $K_s = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]$

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

C.M. $s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$s = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_3^{2-}])$$

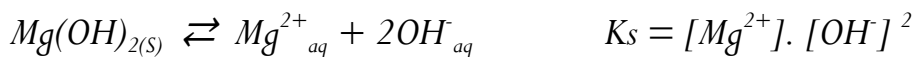
$$s = (K_s / [\text{Ba}^{2+}]) (1 + [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_3^{2-}])$$

$$s = (K_s (1 + [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 / K_{a1} \cdot K_{a2}))^{1/2}$$

Conclusion : s augmente lorsque la concentration en ions H_3O^+ augmente (pH diminue).

La solubilité de BaCO_3 augmente en milieu acide et diminue en milieu basique.

I-6-2- Cas d'hydroxydes métalliques



Dans ce cas la solubilité dépend de la concentration en ions OH^- et donc du pH.

$$[\text{OH}^-] = (K_s / [\text{Mg}^{2+}])^{1/2}$$

Exercice 4

$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ a un produit de solubilité $K_s = 1.8 \cdot 10^{-11}$.

1- On ajoute une base à une solution contenant 0,5 mol/L de chlorure de magnésium MgCl_2 (Sel totalement soluble dans l'eau), à quelle valeur de pH commencera la précipitation de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

2- Calculer la solubilité $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans une solution de pH = 9 ?

I-7-Effet de la température sur la solubilité

Comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité K_s dépend de la température respectant la loi de VAN'T HOFF: $d\ln K_s / dT = \Delta_{\text{diss}} H^\circ / RT^2$

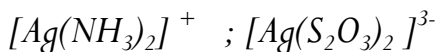
Avec $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ est l'enthalpie standard de dissolution.

II-Equilibres de complexation

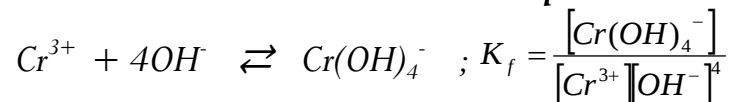
II-1-Définition d'un complexe

Un complexe est une espèce chimique (M_qLn ou MLn) constituée d'un cation métallique auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands L par des liaisons de coordinations..

- Le cation métallique (M^{z+}) est appelé ion central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.



II-2-Constante de formation et de dissociation d'un complexe



La constante de formation ou de stabilité K_f , notée β , est la constante liée à l'équilibre écrit dans le sens de la formation du complexe.

La constante de dissociation K_d du complexe est la constante d'équilibre écrit dans le sens de la destruction du complexe et la formation du métal et les ligands libres.

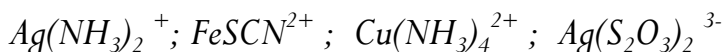
$$K_f = 1 / K_d$$

Lorsque la constante d'équilibre K_f est élevée, la constante de dissociation K_d est faible. Le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.

Un complexe est d'autant plus stable que son $p(K_d)$ est élevé ($pK_d = -\log K_d$).

Exercice 1

Ecrire les équilibres de formation des complexes suivants à partir de molécules ou ions, et donner l'expression de leurs constantes d'équilibre.



II-3-Equilibres successifs de complexation

Constantes de formation globale et Constantes de formations ou dissociations successives ou partielles

L'ion métallique se lie successivement à un nombre croissant de ligands L:



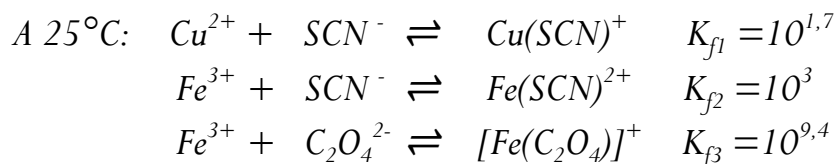
β est la constante de formation globale associée à l'équilibre $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

$k_{f1}, k_{f2} \dots k_{fn}$ sont les constantes de formation ou de stabilité successives ou partielles.

II-4- Complexations compétitives : prévision de réactions

Exemple :

- 1- Dans un bêcher contenant des ions Fer III et Cuivre II à concentrations identiques, on ajoute des ions SCN^- . Quel complexe se forme –t-il le premier?
- 2- Dans un bêcher contenant des ions Fer III, on ajoute des ions SCN^- et $C_2O_4^{2-}$. Quel complexe se forme le premier?



1- On a deux cations et un ligand:

- $K_{f2} > K_{f1}$,
 $\Rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$ est plus stable que $[Cu(SCN)]^+$
 $\Rightarrow$ c'est le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ qui se forme en premier en solution.

2- On a deux ligands et un cation:

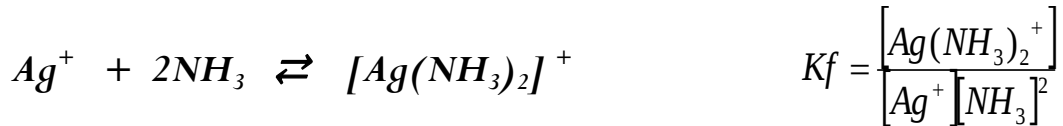
- $K_{f3} > K_{f2}$
 $\Rightarrow [Fe(C_2O_4)]^+$ est plus stable que $[Fe(SCN)]^{2+}$
 $\Rightarrow$ c'est le complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ qui se forme en priorité en solution.

II-5- Solubilité et complexation

A une solution saturée en AgCl, on ajoute une solution de NH₃ de concentration c.
Quelle est la solubilité de AgCl dans la nouvelle solution.



L'ajout de NH₃ provoque la formation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ selon l'équilibre :



$$s' = [Ag^+](1 + [Ag(NH_3)_2]^+ / [Ag^+])$$

$$s' = \frac{K_s}{[Cl^-]}(1 + K_f[NH_3]^2)$$

$$s'^2 = K_s(1 + K_f[NH_3]^2)$$

$$s' = \sqrt{K_s(1 + K_f[NH_3]^2)}$$

La solubilité s' de AgCl dans la solution de NH₃ est supérieure à sa solubilité s dans l'eau.

⇒ La solubilité augmente en présence d'un agent complexant: $s' > s$

⇒ Dans la pratique, pour éviter la précipitation d'un ion en solution, on procède à sa complexation par ajout d'un agent complexant approprié.

II-6- Domaines de prédominance complexe – ion central libre:

$$K_d = \frac{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]}{[Fe(C_2O_4)^+]}$$

$$\frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \leq \frac{1}{10} \Rightarrow pL = -\log[C_2O_4^{2-}] \leq pK_d - 1$$

$$\frac{K_d}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(C_2O_4)^+]} \geq 10 \Rightarrow pL = -\log[C_2O_4^{2-}] \geq pK_d + 1$$

