

# Variation de la solubilité d'un sel avec le pH

## Cas où l'acide et la base peuvent être masqués

par Jean-François VERCHÈRE  
Faculté des Sciences, B.P. 118,  
76134 Mont-Saint-Aignan Cedex

---

L'étude de systèmes chimiques dans lesquels entrent en compétition deux réactions équilibrées inclut généralement le cas d'une réaction acido-basique déplaçant l'équilibre de dissolution d'un sel. Au niveau Classe Préparatoire ou DEUG, ce sujet est généralement illustré par l'exemple du masquage de l'anion par les protons. L'application traditionnelle porte sur l'étude des variations de la solubilité de divers sulfures métalliques en fonction du pH. On envisage parfois le cas d'autres sels d'acides faibles (notamment le phosphate d'argent). *Mais il est frappant d'observer que le cas où l'équilibre acide-base affecte le cation au lieu de l'anion n'est jamais traité.*

Dans un souci de rétablir la symétrie entre les deux ions dérivant du sel, nous nous proposons d'examiner de manière à la fois théorique et pratique l'influence du pH sur la solubilité d'un sel dont l'anion et le cation sont *tous deux* susceptibles d'échanger un proton. Le problème ci-dessous permet une approche guidée de la question. Une solution détaillée est exposée ensuite, accompagnée de quelques commentaires.

### 1. PROBLÈME

La réaction entre un acide faible HA et une base faible B conduit à un sel AHB très peu soluble dans l'eau. On notera  $K_1$  la constante d'acidité de l'acide AH,  $K_2$  la constante d'acidité de l'acide conjugué  $HB^+$  de la base et  $K_s$  le produit de solubilité du sel.

Les valeurs numériques correspondantes sont à 25°C :

$$pK_1 = 4,50 ; pK_2 = 10,00 \quad \text{et} \quad pK_s = 8,00$$

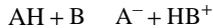
Dans tout le problème, on assimilera activités et concentrations.

1°) Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  du sel AHB.

2°) Exprimer et calculer la constante d'équilibre de la réaction :



Comparer à la valeur correspondante pour la réaction :



qui serait observée si le sel AHB était soluble.

3°) Exprimer la concentration analytique  $c_B$  de la base B :

- en fonction de (B) et d'un terme fonction de ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ),
- en fonction de ( $\text{HB}^+$ ) et d'un terme fonction de ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

4°) Soit S la solubilité du sel AHB dans l'eau.

Exprimer S en fonction de  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_s$  et ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

5°) Étudier les variations de  $\text{pS} = -\log S$  en fonction du pH.

En déduire que S passe par un minimum que l'on déterminera.

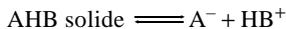
Tracer le diagramme de solubilité  $\text{pS} = f(\text{pH})$  correspondant.

6°) Déterminer graphiquement les valeurs du pH limitant la zone dans laquelle on observera une précipitation dans une solution aqueuse contenant  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de sel AHB.

## 2. SOLUTION

1°) On remarquera que les valeurs des  $\text{pK}_a$  sont telles que l'acide AH est beaucoup plus fort que l'acide  $\text{BH}^+$ . La réaction entre AH et B est donc quasi-totale (on le vérifiera par le calcul au 2°).

En solution aqueuse, le sel se dissout (faiblement) en formant les deux ions  $\text{A}^-$  et  $\text{BH}^+$ . L'équilibre s'écrit :



Le produit de solubilité correspondant est  $K_s = (\text{A}^-)(\text{BH}^+)$ .

2°) Soit  $K$  la constante d'équilibre cherchée. L'activité du sel solide (corps pur) est égale à l'unité, d'où :  $K = 1/(AH)(B)$  qu'on peut exprimer en fonction des constantes d'acidité et du produit de solubilité :

$$K = K_1/K_2 \cdot K_s \quad \text{A.N. : } K = 10^{13,5}$$

Si le sel était soluble, on aurait classiquement :

$$K' = K_1/K_2 \quad \text{A.N. : } K' = 10^{5,5}$$

On vérifie ainsi que la réaction entre  $AH$  et  $B$  est quasi-totale dans les 2 cas. L'insolubilité du sel ne fait que déplacer davantage l'équilibre acide-base vers les produits.

3°) La concentration analytique d'une espèce est égale à la somme des concentrations des différentes formes sous lesquelles elle peut être rencontrée en solution. Par exemple, la base  $B$  se trouve, selon le  $pH$ , à l'état moléculaire ou protoné. On écrira donc :

$$c_B = (B) + (BH^+)$$

Les concentrations des 2 formes se déduisent l'une de l'autre au moyen de la constante d'acidité  $K_2 = (B)(H_3O^+) / (BH^+)$ , d'où :

$$c_B = (B) [1 + (H_3O^+) / K_2]$$

$$c_B = (BH^+) [1 + K_2 / (H_3O^+)]$$

4°) Le sel  $AHB$  se dissout en donnant des ions  $A^-$  et  $BH^+$  qui, à un  $pH$  imposé, vont se mettre en équilibre acido-basique avec leurs formes conjuguées. La solubilité  $S$  du sel sera donc égale aux concentrations analytiques des espèces dérivées de  $A$  et de  $B$ , ce qui entraîne :

$$S = c_A = c_B.$$

En raisonnant comme au 3°) on peut écrire pour  $c_A$  :

$$c_A = (A^-) (1 + (H_3O^+) / K_1)$$

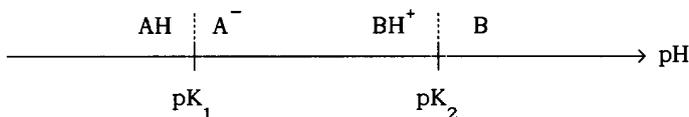
et d'après l'expression de  $K_s$  :

$$K_s = \frac{S}{1 + \frac{(H_3O^+)}{K_1}} \times \frac{S}{1 + \frac{K_2}{(H_3O^+)}}$$

$$S^2 = K_S \left( 1 + \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)}{K_1} \right) \left( 1 + \frac{K_2}{(\text{H}_3\text{O}^+)} \right)$$

### 5°) Diagramme de solubilité

Sans chercher à développer l'expression de S, on considérera successivement les trois zones de pH figurant sur la droite ci-dessous :



#### a) $pH \ll pK_1$

Les espèces prédominantes sont AH et BH<sup>+</sup>. Seul l'ion A<sup>-</sup> est masqué. Comme (A<sup>-</sup>)  $\ll$  (AH), on peut simplifier l'expression de S :

$$S = [K_S \cdot (\text{H}_3\text{O}^+) / K_1]^{1/2}$$

$$pS = 1/2 [pK_S - pK_1 + pH]$$

$$\text{A.N. : } pS = 1,75 + 0,50 \text{ pH}$$

#### b) $pK_1 \ll pH \ll pK_2$

Les espèces prédominantes sont A<sup>-</sup> et BH<sup>+</sup>. Aucun des ions n'est masqué.

On peut simplifier l'expression de S en :

$$S^2 = K_S \text{ d'où } pS = 1/2 pK_S$$

$$\text{A.N. : } pS = 4$$

#### c) $pH \gg pK_2$

Les espèces prédominantes sont A<sup>-</sup> et B. Seul l'ion BH<sup>+</sup> est masqué.

Comme (BH<sup>+</sup>)  $\ll$  (B), on peut simplifier l'expression de S :

$$S = [K_S \cdot K_2 / (\text{H}_3\text{O}^+)]^{1/2}$$

$$pS = 1/2 [pK_S + pK_2 - pH]$$

$$\text{A.N. : } pS = 9 - 0,50 \text{ pH}$$

Le diagramme ci-dessous fait apparaître ces 3 zones. On observe un *minimum* de solubilité ( $S = 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) pour les pH compris entre  $\text{p}K_1$  et  $\text{p}K_2$ .

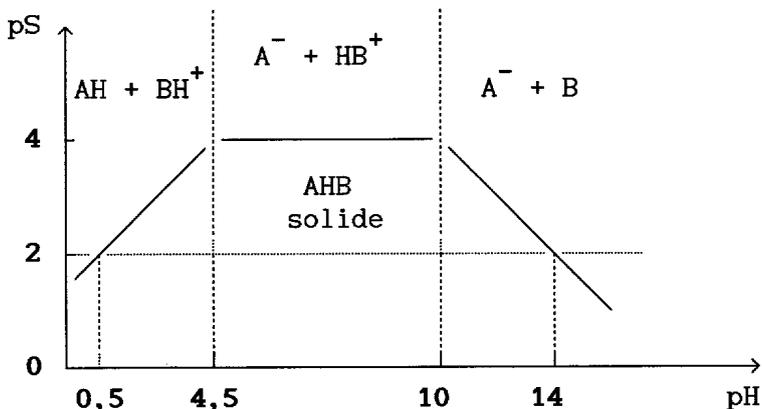


Figure : Diagramme de solubilité du sel AHB en fonction du pH.

6°) La précipitation du sel ne peut avoir lieu que si sa concentration est supérieure à sa solubilité. La question se résout graphiquement en traçant sur le diagramme  $\text{pS}/\text{pH}$  une horizontale d'ordonnée égale à  $-\log c$  (soit 2) et en relevant ses intersections avec le graphe représentant la solubilité (voir Figure). La zone de prédominance du sel solide étant le domaine situé sous le graphe représentatif de la solubilité, on observera la précipitation du sel pour :  $0,5 \leq \text{pH} \leq 14$ .

### 3. COMMENTAIRES

Ce type de problème est fondamental pour la résolution de racémiques par cristallisation fractionnée des sels formés avec un réactif chiral. Par exemple, les sels diastéréoisomères  $A_L\text{HB}_D$  et  $A_D\text{HB}_D$  formés par un acide racémique ( $A_L\text{H}$  et  $A_D\text{H}$ ) et une base chirale  $B_D$  peuvent avoir des solubilités différentes. En revanche, ces solubilités varieront de la même manière avec le pH, puisque les valeurs des constantes d'acidité des énantiomères de l'acide sont identiques. Les deux sels donneront donc des graphes  $\text{pS} = f(\text{pH})$  ayant la même allure, l'un décalé verticalement par rapport à l'autre. En se plaçant dans l'une des zones obliques, on peut alors choisir une valeur de pH telle qu'un des sels soit insoluble et l'autre soluble. La référence [1] décrit des courbes expérimentales de solubilité qui, à l'arrondi près,

sont très semblables au diagramme présenté dans ce problème. Les exemples discutés montrent qu'un choix judicieux du pH permet des économies substantielles de l'agent de dédoublement chiral.

Les valeurs numériques de l'énoncé correspondent à l'ordre de grandeur typique pour une base à fonction amine et un acide comme l'acide tartrique. On notera cependant que pour diminuer la solubilité du sel, il peut être avantageux d'utiliser des solvants autres que l'eau, l'éthanol par exemple. Dans ce cas, la transposition du principe, en utilisant les valeurs de  $pK_a$  convenables, ne présente pas de difficultés particulières.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. LECLERCQ et J. JACQUES, *Nouveau J. Chim.*, 1979, 3, 629-635.