

**DETERMINATION DES PRODUITS DE SOLUBILITE
RELATION ENTRE PRODUIT DE SOLUBILITE ET SOLUBILITE**

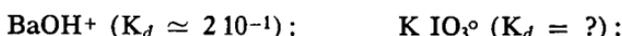
Nous allons indiquer brièvement pourquoi certaines déterminations expérimentales des produits de solubilité ne permettent pas de retrouver les valeurs théoriques et pourquoi on ne peut déduire simplement la solubilité du produit de solubilité (ou vice versa).

1° Détermination des produits de solubilité.

Prenons pour exemple la détermination du produit de solubilité de l'iodate de baryum (article de R. GENER, B.U.P. n° 629, p. 351); on peut tenter d'expliquer les écarts observés par l'auteur entre le K_s théorique et les valeurs trouvées, par le jeu des deux facteurs cités ci-après. Il est difficile d'en tenir compte, malheureusement, ils ont souvent beaucoup d'importance.

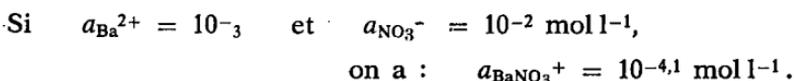
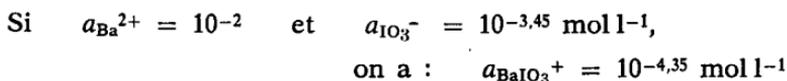
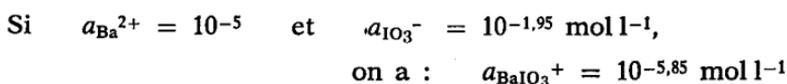
a) PRÉSENCE DE COMPLEXES :

Pour l'exemple choisi, on a notamment :



à cause du CO_2 atmosphérique.

Exemples :



Les dosages de IO_3^- et Ba^{2+} n'atteindront pas que les ions libres car les complexes libéreront IO_3^- et Ba^{2+} au cours du dosage. Les valeurs des concentrations trouvées seront donc trop grandes.

b) INFLUENCE DES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ :

On a :

$$K_s = (a_{\text{Ba}^{2+}}) \times (a_{\text{IO}_3^-})^2 \text{ et non pas } K_s = (C_{\text{Ba}^{2+}}) \times (C_{\text{IO}_3^-})^2.$$

Un dosage des ions qui détermine leurs concentrations ne permet donc pas de calculer directement le produit de solubilité.

Exemple :

Avec une force ionique égale à 0,5, on a :

$$\gamma_{(\text{Ba}^{2+})} = 0,216 \quad \text{et} \quad \gamma_{(\text{IO}_3^-)} = 0,651.$$

Or :

$$K_s = (a_{\text{Ba}^{2+}}) \times (a_{\text{IO}_3^-})^2 = 10^{-8,9} \text{ (valeur de la littérature).}$$

D'où :

$$(a_{\text{Ba}^{2+}}) \times (a_{\text{IO}_3^-})^2 = 0,216 (C_{\text{Ba}^{2+}}) \times (0,651)^2 (C_{\text{IO}_3^-})^2 = 10^{-8,9}.$$

$$\text{On en tire : } (C_{\text{Ba}^{2+}}) \times (C_{\text{IO}_3^-})^2 = 10^{-7,86}.$$

2° Relation entre le produit de solubilité et la solubilité.

Il est très fréquent de trouver dans les manuels (D.E.U.G. ou Maîtrise) des exercices où l'on demande de calculer la solubilité connaissant K_s ou vice versa. Ce genre de calcul ne peut être mené à bien simplement qu'à la double condition :

- que les ions ne donnent pas de complexes ;
- que le corps soit très peu soluble, avec des ions porteurs d'une seule charge, ce qui permet alors de confondre activités et concentrations si aucun autre sel n'est présent en solution.

Exemple :

Pour CaSO_4 , on a : $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

Si l'on néglige les corrections d'activité, on écrit :

$$(C_{\text{Ca}^{2+}}) \times (C_{\text{SO}_4^{2-}}) = 2,5 \cdot 10^{-5},$$

d'où :

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5,10^{-3} \text{ mol l}^{-1}.$$

Si, de plus, on néglige les complexes (ici : paires d'ions CaSO_4^0) on écrit $S = 5,10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ soit $0,86 \text{ g l}^{-1}$ de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Or, l'expérience donne $S = 2,64 \text{ g l}^{-1}$!

Par contre, si l'on tient compte des corrections d'activités, on trouve $S = 1,74 \text{ g l}^{-1}$.

Si, de plus, on tient compte des paires d'ions CaSO_4^0 , on arrive à $S = 1,74 + 0,88 = 2,62 \text{ g l}^{-1}$ exprimé en gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, ce qui est maintenant très proche de la valeur expérimentale $2,64 \text{ g l}^{-1}$.

André TURPIN,
(E.N.F.A. - Castanet).

N.D.L.R. — Nous notons avec satisfaction la réaction de notre collègue à propos de l'article publié dans le B.U.P. n° 629, p. 351 (détermination du produit de solubilité de BaIO_3). Les précisions qu'il apporte sont tout à fait fondées. Nous voudrions cependant ajouter quelques réflexions.

1. L'exemple de l'iodate de baryum a été justement choisi parce que, dans ce cas, les complexes formés sont tout à fait négligeables, comme le montre le calcul de M. TURPIN.

2. Dans les classes du second cycle et les classes préparatoires, la notion d'activité est strictement hors programme. (On peut le regretter pour les classes de spéciales.) Or, pour effectuer les manipulations proposées, on ne peut travailler sur des sels dont le produit de solubilité est très petit, les déterminations expérimentales seraient trop imprécises. Alors effectivement avec des sels dont la solubilité est de l'ordre de 1 g l^{-1} les coefficients d'activité sont très différents de 1 ; les résultats diffèrent donc obligatoirement de ceux trouvés dans les tables,

3. On est placé devant ce dilemme, on trouve des résultats erronés car on confond activité et concentration mais on n'a pas le droit de parler d'activité dans toutes les manipulations de chimie en solution : réactions acide-base (détermination des pK_a), réaction redox (détermination de E^0), etc.

Ph. FLEURY
