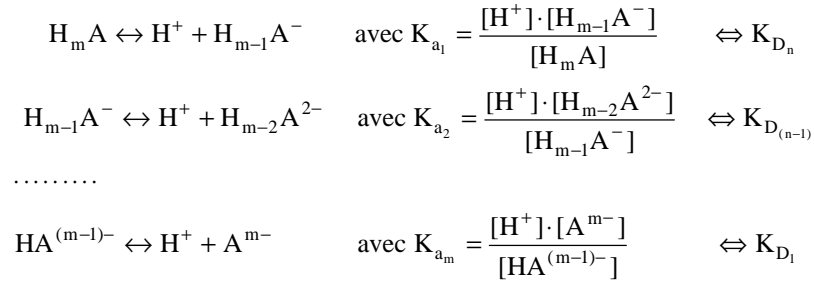


III - Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble.

Si les espèces résultant de la dissolution du sel peu soluble ont des propriétés acido-basiques, la solubilité dépendra du pH. Dans le cas d'un sel $M_m A_n \leftrightarrow mM^{n+} + nA^{m-}$, si A^{m-} est la base conjuguée d'un acide faible, les équilibres acido-basiques vont participer :

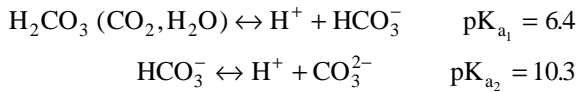


La solubilité du sel peut alors s'écrire : $S = \frac{[M^{n+}]^m}{n} = \frac{\sum_{i=0}^{i=m} [H_i A^{(m-i)-}]}{n}$ avec $K_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$ tant que la solution est saturée. On remarquera l'analogie avec la complexation décrite au II (la particule est ici H^+).

Exemple des carbonates alcalino-terreux

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
pK _s	5.0	8.32	10.0	8.30

Eau pure : on obtient l'expression de la solubilité en négligeant la formation du complexe $Ca(HCO_3^-)^+$:



$$S = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2, H_2O]$$

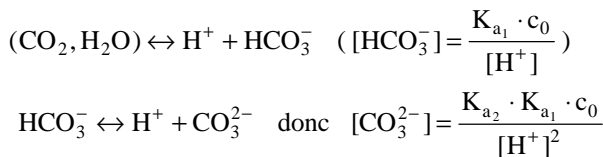
$$\log S = \frac{1}{2} (\log(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}) - pK_s^0)$$

On trace $\log S = f(\text{pH})$ pour Ca^{2+}

Valeurs de S aux pK_a et au pH d'une eau carbonatée normale (non saturée en CO₂).

pH	5.5	6.4	10.3
S (mole/l)	0.05	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$
S (CaCO ₃ g/l)	5.2	0.87	$9.8 \cdot 10^{-3}$

Eau saturée en CO₂ ; la concentration est imposée : $c_0 \approx [CO_2, H_2O] = 3.0 \text{ mole} \cdot l^{-1}$, pH=2.72.

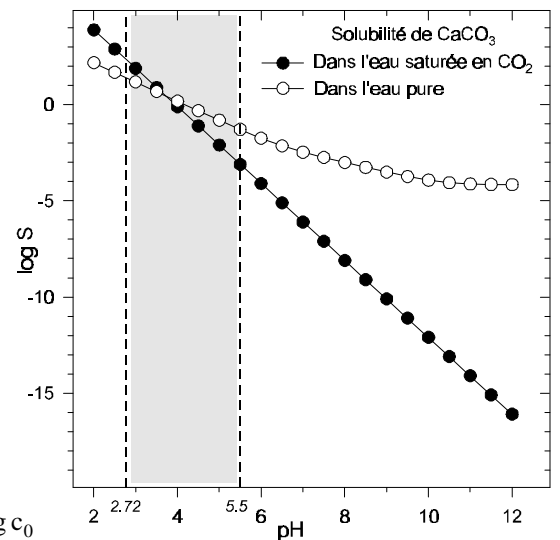
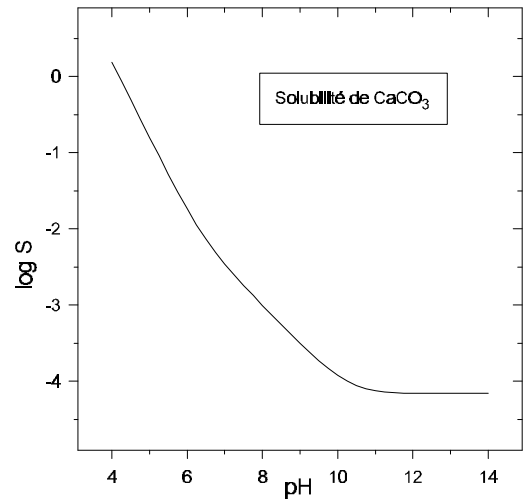
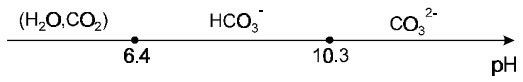


la solubilité s'écrit : $S = [Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3^-)^+]$; si on néglige le complexe $Ca(HCO_3^-)^+$ alors :

$$S = [Ca^{2+}] = \frac{[H^+]^2 \cdot K_s}{K_{a_2} \cdot K_{a_1} \cdot c_0} \quad \text{et } \log S = -2\text{pH} - pK_s + pK_{a_2} + pK_{a_1} - \log c_0$$

$$\log S = -2\text{pH} + 7.90 \quad \text{on trace } \log S = f(\text{pH})$$

La courbe de solubilité de CaCO₃ dans l'eau pure a été reportée avec celle obtenue en solution saturée en CO₂.



L'eau pure carbonatée naturellement par le gaz carbonique de l'air a un $\text{pH} \approx 5.5$, la zone grisée représente le domaine de pH des eaux qui ont dissous du CO_2 (par barbotage de gaz) ou des ions HCO_3^- ou/et CO_3^{2-} en traversant des sols riches en carbonates minéraux. On peut faire les remarques suivantes :

- ◇ la dissolution de CO_2 dans l'eau provoque la diminution de la solubilité du calcaire (si on fait barboter du CO_2 dans une solution contenant des ions Ca^{2+} , on précipite CaCO_3).
- ◇ les eaux pétifiantes correspondent à l'intersection à $\text{pH} = 2.72$ avec la courbe noire ; du CO_2 se dégageant (pour des raisons d'équilibre avec l'atmosphère, ou par choc) la concentration en CO_2 diminue, le pH augmente, la solubilité de CaCO_3 diminue : le calcaire se dépose.
- ◇ Pour dissoudre du calcaire, il faut diminuer le pH (attaque acide).

IV - La solubilité des sels.

	Solubilité	Exceptions
NO_3^-	Tous solubles, très hydratés	
Cl^-	solubles	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2
SO_4^{2-}	souvent solubles	sulfates alcalino-terreux et de plomb
CO_3^{2-}	insolubles	carbonates alcalins et d'ammonium
OH^-	insolubles	hydroxydes alcalins, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est peu soluble,
S^{2-}	insolubles	sulfures alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un $\text{p}K_s$ très grand.