# LC27 - Solubilité (CPGE)

# Clément (de la Salle et Colléaux )

18 juin 2020

# Niveau: CPGE

# Bibliographie

\land J'intègre Chimie MPSI - PTSI	→ Structure du cours, il existe un chapitre entie	er ni-
	ckel là-dessus (chap. 8 p.460)	
\land Porteu-de-Buchère	$\longrightarrow$ Comprend la quasi-totalité de la leçon (e	expé-
	riences!)	
△ JFLM	→ Expérience de la pluie d'or p.229	
🔼 Vidéo	→ Pluie d'or	

# Prérequis

# Expériences

Équilibres chimique (constante de réaction, quotient réactionnel)

>

# Table des matières

Ta	able (	des matières	1
1	Équ	uilibre hétérogène en solution aqueuse	2
	1.1	Solubilité	2
	1.2	Produit de solubilité	3
	1.3	Condition d'existence du précipité	5
<b>2</b>		amètre influençant la solubilité	6
		Effet d'ion commun	
	2.2	Température	7
	2.3	pH	8

### **Programme**

#### Réactions de dissolution ou de précipitation

- constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité Ks;
- solubilité et condition de précipitation ;
- domaine d'existence ;
- facteurs influençant la solubilité.

dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.

Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.

FIGURE 1 – Programme de MPSI (rien en MP)

### Introduction

Le tarte il casse les couilles dans la vie quotidienne en entartrant (bah oui) les apparreils (montrer la bouilloire)... Pourtant on le voit pas dans l'eau qui sort du robinet, ohlala!

On se restreint pour cette leçon à l'étude de la solubilité en solution aqueuse de solides ioniques.

Idée de fil rouge le corail (CaCO<sub>3</sub>).

# 1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

#### 1.1 Solubilité

Tout le monde sait que certains solides dans l'eau se dissolvent (en fait on dervait dire se "solubilisent"). Prenons l'exemple du sel. Il est facile de constater de plus, que l'on ne peut pas dissoudre une quantité aussi grande que l'on veut dans de l'eau.

#### Manip': Dissolution de NaCl et AgCl

Dans un bécher agité (20 mL ou moins), ajouter petit à petit du NaCl dans l'eau jusqu'à ce que la dissolution soit difficile. Choisir un petit volume d'eau car la solubilité est grande (350 g·L $^{-1}$ ). Faire pareil avec du AgCl (même volume d'eau!). Et remarquer qu'il faut ajouter moins de solide avant de voir que celui-ci reste en solution.

#### **Discussion**

On veut montrer deux choses à travers cette manip :

- Il existe une quantité de matière seuil à partir de laquelle, le solide ajouté ne se dissoud plus
- Cette quantité de matière dépend du solide choisit (et du solvant mais là on ne travaille que dans l'eau!)

On signale que cette manip n'a de sens que si la stoechiométrie des solides mis en jeu est la même! Insister sur la notion d'équilibre entre les phases acqueuse et solide du sel.

Ceci nous amène à définir une grandeur qui quantifie cette quantité que l'on peut dissoudre :

#### Définition : Solubilité

On définit la **solubilité** d'un solide dans un solvant (ici l'eau), comme la quantité de matière (ou parfois la masse) de solide que l'on peut dissoudre complètement dans 1L de ce solvant. On l'exprime donc en  $\operatorname{mol} \cdot \operatorname{L}^{-1}$  ou en  $\operatorname{g} \cdot \operatorname{L}^{-1}$ . Notons qu'il peut également s'agir de la dissolution d'un gaz dans un liquide.

#### Définition: Précipité et solution saturée

Lorsque le solide persiste en solution, on parle de **précipité** en désignant la phase solide et de **solution saturée** dans la phase acqueuse.

#### Utilité

La présence d'un précipité permet d'affirmer que la solution est saturée, et donc de connaître la concentration exacte du composé dissoud. On s'en sert par exemple dans les électrodes au calomel saturé.

#### Explication

Les molécules sont amenées à se séparer, et le solvant va les entourer :

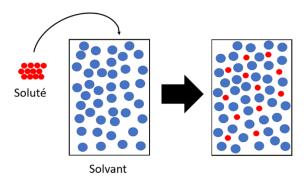


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du mécanisme de dissolution

#### Attention

La solubilité s'exprime peut-être en  $\operatorname{mol} \cdot \operatorname{L}^{-1}$ , mais il s'agit bien d'une quantité de matière et non d'une concentration! En effet, ça n'a pas de sens de parler de la concentration d'un solide... Le programme est très strict à ce niveau là, ne jamais s'amuser à sommer une solubilité et une concentration sauf si on précise qu'on est dans 1L.

On peut donc donner un critère d'existence du solide à partir de la solubilité... Essayons de relier cette notion aux grandeurs thermodynamiques chimiques.

### 1.2 Produit de solubilité

### Définition : Produit de solubilité

Le **produit de solubilité** (souvent noté  $K_s$ ) est défini comme la constante d'équilibre de la réaction de dissolution d'un solide, en prenant 1 comme coefficient stoechiométrique pour le solide.

#### Exemples

Quelques exemples et valeurs données à 298 K :

On est souvent amenés à définir le  $pK_s$ :

$$pK_s = -\log K_s$$

On peut alors tenter de relier cette constante à la solubilité :

$$\begin{array}{c|cccc} & \operatorname{AgCl}_{(s)} \rightleftarrows \operatorname{Ag}^+_{(aq)} + \operatorname{Cl}^-_{(aq)} \\ \text{État initial} & \operatorname{excès} & 0 & 0 \\ \text{Équilibre} & \operatorname{excès} & s & s \\ \end{array}$$

Ainsi, a la relation

$$K_s = \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \implies s = c^{\circ} \sqrt{K_s} = 1.4 \cdot 10^{-5} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On retrouve qu'on ne peut dissoudre que très peu d'AgCl dans l'eau comme observé dans l'expérience!

#### Cas d'une stoechiométrie moins triviale

Dans le cas de  $Fe_2S_3$  par exemple, la solubilité est définie comme l'avancement volumique de la réaction de dissolution :

Donc ici  $s=c^{\circ}\sqrt[5]{\frac{10^{-85}}{2^23^3}}=3.9\cdot 10^{-18}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$  c'est à dire quelques millions de molécules dans 1L seulement!

#### Expérience : Détermination d'un pKs

**△**?

Ce serait bien de foutre une détermination de pKs ici... Genre par méthode de mesure unique de conductivité ou bien par dosage.

Tout ça c'est très bien, mais cette relation ne s'utilise que si le solide est vraiment en excès! Autrement il ne peut pas y avoir d'équilibre ...

### 1.3 Condition d'existence du précipité

#### Rappels

Un équilibre chimique est caractérisé par la relation

$$Q_{eq} = K$$

Si cette relation ne peut pas être vérifiée, on parle alors de **rupture d'équilibre** (terme pas au programme de MPSI - PTSI!) : faute de réactifs, la réaction ne se déroule plus. C'est ce qu'il se passe tant qu'on ajoute le sel dans l'eau mais que celui-ci se continue à se dissoudre.

Ce qui fait la particularité des réactions de solubilisation, c'est qu'elle ne peuvent atteindre un équilibre (défini en sens de  $Q = K_s$ ) que si on a vraiment mis le solide en excès.

Par exemple, si on insère 1 mol de  $\operatorname{AgCl}_{(s)}$  dans 1L d'eau, on ne pourra jamais avoir les 1.4 mol attendus à l'équilibre.

Ceci nous permet de donner un critère d'existence du précipité :

- Si  $Q_{eq} < K_s$  alors le solide est totalement dissoud, le système est hors-d'équilibre
- Si  $Q_{eq} = K_s$  il y a équilibre solide / espèces dissoutes. La solution est saturée et l'ajout de solide ne changera pas les concentrations dissoutes.
- Si  $Q_{eq} > K_s$  c'est qu'il y a un problème... On peut dépasser  $Q > K_s$  un moment, mais alors le système va évoluer en précipitant afin de rejoindre l'équilibre  $Q_{eq} = K_s$ .

#### Remarque

On a jusque là toujours écrit les équations dans le sens de la dissolution, mais d'après le dernier point, on peut très bien raisonner dans l'autre sens : Il est possible que l'ajout d'espèces dissoutes fasse dépasser  $Q>K_s$  et alors on observe une précipitation.

On peut alors tracer des diagrammes d'existence du solide, en fonction de la concentration en espèce dissoute. Supposons par exemple que l'on dispose d'une solution contenant  $c=0.1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$  de Ag<sup>+</sup> (avec AgI par exemple) et que l'on ajoute petit à petit du  $Cl^-$  (avec HCl par exemple). Le critère d'existence du solide s'écrit :

$$Q_{ini} = c[Cl^-]_{ini} \ge K_s \implies pCl \le pK_s + \log c = 8.2$$

FIGURE 1.2 – Diagramme d'existence du solide ionique  $AgCl_{(s)}$  pour une concentration initiale en  $Ag^+$  de  $c = 0.1 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$ .

#### Pédagogie

On considère un bécher d'eau, on se situe à droite sur l'échelle de pCl. On ajoute des ions Cl<sup>-</sup>, rien ne se passe au début... On se déplace vers la gauche. Au bout d'un moment, on voit apparaître un précipité ce qui nous permet de définir un pCl critique et donc un domaine d'existence du solide.

Maintenant que nous avons bien défini le phénomène de solubilité, voyons quelques paramètres l'influencant. Notamment dans ce qu'on vient de dire sur les diagrammes d'existence, on remarque que la concentration initiale  $Ag^+$  c joue un rôle sur la frontière...

### 2 Paramètre influençant la solubilité

### 2.1 Effet d'ion commun

Premièrement, il convient de noter que les calculs de solubilité menés précédemment étaient réalisés dans le cadre d'une solution initiale ne contenant aucun ion qui pourrait précipiter. Par exemple, dans la dissolution de AgCl, l'eau du bécher est la solution aqueuse initiale) et ne contenait ni ion  $Ag^+_{(aq)}$  (j'arrête immédiatement avec les  $_{text(aq)}$  mais il faut les mettre à chaque fois au tableau) ni ion  $Cl^-$ .

On peut donc se demander comment varie la solubilité si dans la solution il y a initialement des ions  $Cl^-$ . Mais ni le jury ni les élèves ne sont bêtes et s'attendent bien à ce que, comme il y a déjà des ions  $Cl^-$  en solution, il y ait moins de place pour les ions  $Cl^-$  apportés par le solide  $NaCl_{(s)}$  et que donc la solubilité diminue. Vérifions ça par le calcul! Notons encore une fois que le tableau d'avancement est réalisé en nombre de moles pour 1 L de solution.

 $c_0$ 

Ici, les ions Cl<sup>-</sup> suppélémentaires sont rajoutés initialement par ajout d'une solution d'acide chlorydrique pour obtenir une concentration initiale en  $Cl^-$  de  $c_0 = 0.01 \text{ M}$ . On considère que les ions H<sup>+</sup> n'impactent aucunement l'équilibre de solubilité.

$$\begin{array}{c|cccc} & \operatorname{AgCl}_{(s)} \rightleftarrows \operatorname{Ag}^+_{(aq)} + \operatorname{Cl}^-_{(aq)} \\ \text{État initial} & \operatorname{excès} & 0 & \operatorname{c}_0 \\ \text{Équilibre} & \operatorname{excès} & \operatorname{s} & \operatorname{c}_0 + s \\ \end{array}$$

D'après ce qui a déjà été fait, l'équilibre est défini par  $Q=K=K_s=\left(\frac{1}{c^{\circ}}\right)^2s\left(c_0+s\right)$ . Ce qui implique

$$\frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ M}$$

En comparant ce résultat avec celui obtenu plus tôt pour une solution sans ions  $Cl^-$ , on se rend compte que

- 1. rajouter initialement des ions Cl<sup>-</sup> a bien diminué la solubilité comme attendu
- 2. mais elle a diminué d'un facteur 1 000 ! C'est quand même beaucoup pour une concentration initiale de  $0.01~\mathrm{M...}$

Cet effet est appelé effet d'ions communs et diminue toujours la solubilité d'un solide ionique.

Autre petite expérience possible :

#### Expérience: Mise en évidence de l'effet d'ions communs

△ Porteu, p.266

 $\Theta$  1/2 min

— Préparer une solution saturée de chlorure de sodium (ça marche avec NaCl, autant essayer avec AgCl pour la logique pédagogique) saturée dans  $\sim 50$  ml d'eau.

- Filtrer la solution saturer obtenue et, sous hotte, verser quelques gouttes de HCl concentré (d'où la hotte). On observe alors la formation du précipité qui traduit bien la diminution de solubilité. On utilise du HCl concentré (combien?) pour limiter les effets de dillution qui augmente le volume et donc augmente la quantité de NaCl qu'on peut dissoudre.
- D'après le Porteu c'est assez lent donc ne pas hésiter à lancer la manip et revenir dessus plus tard.

#### Graph

Il est intéressant de visualiser ps en fonction de p $C_0$  et de montrer l'existence d'une concentration critique à partir de laquelle s diminue par ajout de ions (augmentation de  $C_0$ ). Programme pyhton?

Ainsi, avec les concentrations initiales en ions on peut jouer sur la solubilité d'un solide ionique. Mais des fois on a pas la main sur la solution aqueuse initiale.. Alors que la températrue on peut toujours la modifier! Tiens, est-ce que la température a un effet sur la solubilité?

On notera la transition claquée au sol qui témoigne d'un manque d'inspiration criant.

# 2.2 Température

#### Expérience : Rôle de la température sur la solubilité

△ Porteu, p.266

❷ ?

- Dans un tube à essai plongé dans un mélange eau-glace (50/50 avec un thermomètre pour vérifier la température) préparer une solution aqueuse saturée en nitrate de potassium KMnO<sub>3</sub> avec du solide
- Prendre ce tube à essais et le tremper dans un bac d'eau chaude (avec un thermomètre pour vérifier la température)
- On observe alors la dissolution du solide restant, c'est ouf!

On observe ici que  $KMnO_3$  est plus soluble à chaud qu'à froid, sa solubilité augmente avec T. Mais attention, contrairement à l'effet d'ions communs, ce résultat n'est pas généralisable.

La variation de la solubilité avec la température est directement liée à l'évolution de  $K_s$  avec la température (remember  $s=c^{\sqrt{n}K_s}$ ). Et l'évolution d'une constante d'équilibre avec T est donnée par la loi de Van't Hoff, toujours le même! Il apparaît alors que l'évolution de la solubilité avec la température est donnée par l'enthalpie de réaction. La solubilité peut donc augmenter ou diminuser avec T selon le caractère endothermique ou exothermique de la réaction de dissolution.

Par exemple, pour  $KMnO_3$ , s augmente avec T ce qui veut dire que  $K_s$  augmente avec T et que donc la réaction de dissolution de  $KMnO_3$  est endothermique, ce qui est le cas de la majorité des réactions de dissolution. L'expérience montre que la solubilité du tartre diminue avec la température, ce qui en fait un des principaux contre-exemples.

Petite expérience de la pluie d'or pour montrer que l'ouverture aux Internets n'a pas été intuile : Une petite vidéo bien faite je crois pour la pluie d'or

La réaction étudiée ( $\triangle$  *JFLM*, p.229-230 ) est la dissolution du précipité jaune PbI<sub>2 (s)</sub>. Le solide est formé immédiatement par mélange de deux solutions de iodure de potassium KI et de nitrate de plomb NO<sub>3</sub>Pb.

$$PbI_{2(s)} = 2I^{-}_{(aq)} + Pb^{2+}_{(aq)}$$

On chauffe la solution (malheur c'est un bec Bunzen!) On en profite pour étaler sa science et préciser qu'on sait que c'est désormais interdit au lycée et qu'on peut le remplacer par un bain-Marie) et hop le précipité disparait (logique car on a dit que c'était le cas pour la majorité des précipités)

Quand on arrête le chauffage et qu'on laisse tranquillement la solution revenir à température ambiante le précipité réapparaît lors d'un phénomène vachement joli qu'on appelle pluie d'or (même si c'est du plomb) Vidéo : ça !

### 2.3 pH

Supposons que l'une des espèces dissoute soit une base, prenons l'exemple suivant :

$$Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3HO^{-}_{(aq)}$$
  $K = K_s$ 

Considérons que l'équilibre de dissolution est atteint... Si on ajoute un acide (genre HCl), celui-ci va réagir avec la base et donc tirer l'équilibre de dissolution vers la droite. Ce qui a pour conséquence direct d'augmenter la solubilité.

$$H_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^- = H_2O_{(l)}$$
  $K = K_e$ 

$${\rm Al}({\rm OH})_{3({\rm s})} + 3{\rm H}^+_{({\rm aq})} = {\rm Al}^{3+}_{({\rm aq})} + 3{\rm H}_2{\rm O}_{({\rm l})} \qquad K = \frac{K_s}{K_s^3} > K_s$$

#### Disparition du corail

Le corail  $CaCO_3$  (calcaire) a une solubilité qui diminue en milieu acide. L'acidification des océans (dissolution de  $CO_{2(g)}$  d'ailleurs...) est à l'origine de la disparition du corail.

#### Manip': Influence du pH sur la solubilité de Al(OH)<sub>3(s)</sub>

On peut faire ce que je viens de décire vite fait ou bien suivre le protocole de  $\triangle$  *Porteu p.266* avec l'aspégic dans l'eau...

Si on veut quelque chose de plus quantitatif et si on a le temps, on peut s'amuser à faire une titrage avec précipitation

#### Expérience: Suivi pH-métrique de la réaction de précipitation de Al(OH)<sub>3(8)</sub>

#### △ Porteu p.83-86

∅ 5 min

Dans un bécher de 250 mL, introduire  $V_0 = 10$  mL de chlorure d'aluminium AlCl<sub>3</sub> à  $c_0 = 0$ ,  $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 5 mL d'acide chlorhydrique HCl à 0,1 mol  $\cdot \text{L}^{-1}$ . Compléter à  $V_{tot} = 100$  mL avec de l'eau distillée. Doser la solution avec de la soude NaOH à c = 0,  $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et suivre l'évolution de la réaction par pH-métrie. Verser au maximum 30 mL de soude (penser à reremplir

la burette!). Les points d'équivalenceauront lieu vers 3 mL, 17 mL et 22 mL, donc ne perdez pas de temps entre 5 et 15 mL. Vérifier l'apparition puis la disparition du précipité en solution.

#### Attention

La deuxième réaction provoquant la redissolution du précipité  $Al(OH)_3$  en solution est une réaction de complexation

$$Al(OH)_{3(s)} + HO^{-}_{(aq)} = Al(OH)_4^{-}_{(aq)}$$

La complexation n'étant pas au programme des MPSI, elle n'est PAS A PRESENTER A L'ORAL! De toute façon, ça arrive en fin de burette et vous aurez pas le temps de reremplir votre burette donc gardez ça de côté pourles questions. Au pire faire juste le début jusqu'au point anguleux...

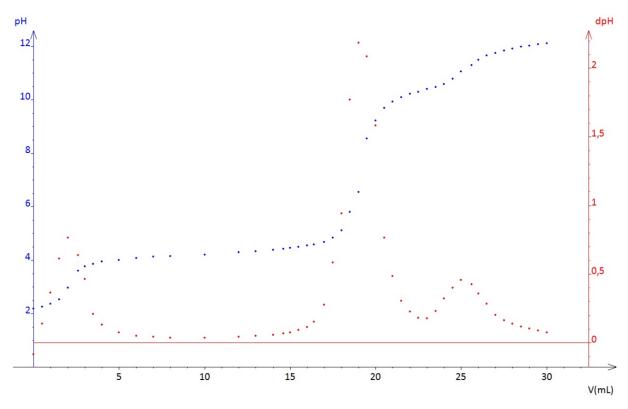


FIGURE 2.1 – Résultat du titrage de Benjamin et Vincent dans l'année

On interprète ainsi ce titrage :

- Jusqu'à 3 mL, on dose les H<sup>+</sup> apportés par le HCl
- À 3 mL, il y a formation du précipité, c'est là qu'on explique l'influence du pH sur la solubilité. Théoriquement, on doit avoir un truc bien anguleux, mais les retards cinétiques dus à la première réaction peuvent ralentir le processus.
- Jusqu'à 19.5 mL, on créer du solide selon :

$$Al_{(aq)}^{3+} + 3OH_{(aq)}^{-} = Al(OH)_{3(s)}$$

- À 19.5 mL, on a consommé tout le Al<sup>3+</sup> donc l'ajout de soude a pour conséquence d'augmenter brusquement le pH (équivalence).
- À 25 mL, on a redissolution du précipité selon la réaction donnée précédemment.

Ce titrage nous permet notamment de remonter au produit de solubilité  $K_s$  : à l'apparition du solide, on a

$$Q = K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^{\circ 4}} = \frac{1}{c^{\circ 4}} \frac{c_0 V_0}{V_{tot} + V} \cdot 10^{3(\text{pH}-14)}$$

Donc avec les valeurs  $c_0=0,1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH}=3.8$  et  $V_{eq}=3 \text{ mL}$  (il vaut mieux rendre après le point d'inflexion car l'angle devait apparaître après normalement), on obtient  $K_s=2.4\cdot 10^{-33}$  donc p $K_s=32.6$  contre une valeur de 33.5 trouvée dans la littérature.

## Conclusion

Si vous voulez enlever votre tartre, brossez vous des dents avec de l'acide chlorhydrique.

### Questions

Question sur l'effet d'ions communs : (la manip de NaCl saturée avec des ions Cl- n'ayant pas marchée) sur pourquoi ça n'avait pas marché, comment aurait-on pu faire, quelles conditions choisir pour être sûr que ça marche?

Les domaines de prédominance des acides : Quand peut-on considérer qu'une espèce est prédominante ? À quel pH cela correspond-il (autour du pKa) ?

Influence de la température au niveau microscopique?

D'où vient le fait que la solubilité augmente ou diminue parfois avec la température ? Existe-t-il une loi pour décrire ce genre d'évolution ?

L'activité d'un solide est-elle toujours 1?

Un élève plonge l'électrode au calomel dans une solution d'Ag+, comment nettoyer l'électrode?

Le sucre est-il plus ou moins soluble que le sel? Formule brute du glucose? OdG de la solubilité du glucose à froid? à chaud? Peut-on toujours considérer l'eau comme un solvant et le sucre comme un soluté?

Comment expliquer à un élève que le système va évoluer jusqu'au Ks?

Sur quel principe repose la purification par recristallisation?

Expliquer à quelle étape intervient le moment dipolaire du solvant dans la dissolution. Expliquer à quelle étape intervient la permittivité relative du solvant. Existe-t-il d'autres façons de catégoriser les solvants?

Y a t-il une utilisation des solutions saturées en chimie?

Différence entre précipité et cristal ? (L'un est amorphe, l'autre non.) Vraiment amorphe ? (Non, microcristallin : localement organisé.)

Méthodes pour titrer les ions chlorures? Mohr, Charpentier-Vollhardt, Fajans

Couleur de I2 dans l'eau VS dans le cyclohexane? solvatochromie

Évolution de la solubilité des X2 dans l'eau? augmente de F2 à I2 : polarisabilité augmente

Dépendance de la solubilité des gaz avec la température? diminue quand T augmente

Exemple de solide plus soluble à froid? Calcaire

Expérimentalement, on ne retrouve pas la valeur tabulée d'un produit de solubilité, explications? Température, force ionique, présence d'autres ions.

Etapes de la dissolution des composés ioniques ? Dislocation du cristal : cassure des liaisons électrostatiques entre ions de charges opposées (endothermique)

Solvatation (polarité du solvant, création de liaisons entre le solvant et les ions, exothermique) et dispersion (permittivité du solvant)

Diffusion

Donner quelques exemples d'équilibres chimiques dans la nature. Dissolution du sel dans l'eau, échanges gazeux au niveau des alvéoles pulmonaires, transtions de phase.

Procédé physico-chimique qui implique la mise en suspension de particules colloïdales?

Sérum phy : intérêt? Pourquoi on ne se rince pas les yeux avec de l'eau distillée? Permet d'éviter l'osmose (qui se produirait si on rinçait avec de l'eau pure : cellules pas à l'équilibre donc explosion)
Sérum riche en ions (effet d'ions communs : diminution de la solubilité)

★ Qu'est-ce qu'il se passe si le solvant est impur?

★ Quel·s paramètre·s du solvant jouent sur la solvatation?

La permitivité relative et sa polarité qui intervient dans la séparation des charges et dans la solvatation (entourer les molécules : interaction ion-dipôle) 🙇 LC15

★ De quoi dépend la loi de DEBYE-HÜCKEL?

Surtout des charges (charges élevées posent problème) mais aussi de la concentration, c'est la force ionique qui rentre en compte

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} z_i^2 c_i$$

- $\star$  Quelle est l'unité de s et de l'activité?
- ★ Est-ce que ça peut être vu comme une difficulté cette nouvelle notion de "diagramme d'existence"?

  Ce n'est pas analogue à acide-base mais ça peut être introduit naturellement à partir de l'expérience.
- ★ Comment se manifeste la rupture d'équilibre expérimentalement ?

Lors d'un dosage il y a discontinuité.

★ Principe de la cellule conductimétrique?

Régime variable (pour s'affranchir des effets capacitifs), détermination de la constante de cellule pendant l'étalonnage.

 $\star$  Comment avoir une mesure un peu plus précise qu'une mesure unique de conductivité pour en déduire la solubilité?

Dosage conductimétrique et en extrait le point anguleux.

★ Problème quand les concentrations sont trop élevées dans un titrage?

Retard cinétique.

★ Comment quantifier la variation de la solubilité avec la température?

Loi de Van't Hoff

★ Quand est-ce qu'on utilise la précipitation industriellement?

Pour purifier des solides, on solubilise les impuretés ou encore en métallurgie on forme des hydroxydes d'aluminium pour les traiter à part et faire reprécipiter l'aluminium.

- ★ Problèmes du plomb?
- ★ Tu connais une méthode qui permet de faire précipiter des complexes solubles (souvent chargés)?

Utiliser des halogénures (on change des contre-ions)

★ Pourquoi la solubilité des gaz diminue avec la température alors que celle des solides augmente ? (en général, exception du calcaire)

Les interactions stabilisent mieux les espèces en solution qu'en phase gazeuse. Donc  $\Delta_r H^{\circ} < 0$  puis Van't Hoff. Pour les solides c'est l'inverse, les espèces sont plus stables dans la phase solide.

### **Commentaires**

— Pas prendre trop d'exemples différents, et un fil rouge c'est cool (calcaire corail c'est cool, NaCl c'est évident)