

Précipitation et solubilité

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

Vendredi 11 mars 2022

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :
 - ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du $\text{Cl}_{2(g)}$ (☠ très toxique) selon : $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :
 - ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du $\text{Cl}_{2(g)}$ (☠ très toxique) selon : $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ de l'acide sur un calcaire produit du $\text{CO}_{2(g)}$ selon
$$\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :
 - ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du $\text{Cl}_{2(g)}$ (☠ très toxique) selon : $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ de l'acide sur un calcaire produit du $\text{CO}_{2(g)}$ selon
$$\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$
 - ▶ la réaction inverse permet d'identifier CO_2 :
$$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$$
 (test à l'eau de chaux)

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :
 - ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du $\text{Cl}_{2(g)}$ (☠ très toxique) selon : $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ de l'acide sur un calcaire produit du $\text{CO}_{2(g)}$ selon
$$\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$$
 - ▶ la réaction inverse permet d'identifier CO_2 :
$$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$$
 (test à l'eau de chaux)
 - ▶ un mélange de deux solutions peut former un solide :
$$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}_{(s)} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$$

- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :
 - ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du $\text{Cl}_{2(g)}$ (☠ très toxique) selon : $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - ▶ de l'acide sur un calcaire produit du $\text{CO}_{2(g)}$ selon $\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}$
 - ▶ la réaction inverse permet d'identifier CO_2 : $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_{2(aq)} \longrightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$ (test à l'eau de chaux)
 - ▶ un mélange de deux solutions peut former un solide : $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}_{(s)} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
 - ▶ quand il y a formation d'un solide, c'est une **précipitation**

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée
 - ▶ $\text{NaCl}_{(s)}$ est dissout dans une eau salée

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée
 - ▶ $\text{NaCl}_{(s)}$ est dissout dans une eau salée
- ▶ la quantité totale qu'on peut dissoudre est limitée :

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée
 - ▶ $\text{NaCl}_{(s)}$ est dissout dans une eau salée
- ▶ la quantité totale qu'on peut dissoudre est limitée :
 - ▶ il faut une pression en $\text{CO}_{2(g)}$ importante pour garder du $\text{CO}_{2(aq)}$:
effervescence quand on diminue la pression en $\text{CO}_{2(g)}$ en ouvrant la bouteille

- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_{2(g)}$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée
 - ▶ $\text{NaCl}_{(s)}$ est dissout dans une eau salée
- ▶ la quantité totale qu'on peut dissoudre est limitée :
 - ▶ il faut une pression en $\text{CO}_{2(g)}$ importante pour garder du $\text{CO}_{2(aq)}$: **effervescence** quand on diminue la pression en $\text{CO}_{2(g)}$ en ouvrant la bouteille
 - ▶ si la concentration en Na^+ et Cl^- devient trop importante, on observe une **précipitation** de $\text{NaCl}_{(s)}$



- ▶ on peut envisager le processus inverse : la dissolution d'une espèce en phase aqueuse :
 - ▶ du $\text{CO}_2(\text{g})$ est dissout dans une eau gazeuse embouteillée
 - ▶ $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ est dissout dans une eau salée
- ▶ la quantité totale qu'on peut dissoudre est limitée :
 - ▶ il faut une pression en $\text{CO}_2(\text{g})$ importante pour garder du $\text{CO}_2(\text{aq})$: **effervescence** quand on diminue la pression en $\text{CO}_2(\text{g})$ en ouvrant la bouteille
 - ▶ si la concentration en Na^+ et Cl^- devient trop importante, on observe une **précipitation** de $\text{NaCl}_{(\text{s})}$



- ▶ on caractérisera la dissolution des **solides ioniques peu solubles** par leur constante de réaction (**produit de solubilité**) qui permet de calculer leur **solubilité**.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

1. Solubilité

1.1 Dissolution

1.2 Définition

2. Produit de solubilité

3. Applications

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* (CaSO_4 non dissous)

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* (CaSO_4 non dissous)
- ▶ $\text{filtrat} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{BaSO}_{4(s)}$

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* (CaSO_4 non dissous)
- ▶ $\text{filtrat} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{BaSO}_{4(s)}$
- ▶ $\text{filtrat} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{CaCO}_{3(s)}$

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* (CaSO_4 non dissous)
- ▶ $\text{filtrat} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{BaSO}_{4(s)}$
- ▶ $\text{filtrat} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{CaCO}_{3(s)}$

Dissolution

- ▶ la dissolution de $\text{CaSO}_{4(s)}$ n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* (CaSO_4 non dissous)
- ▶ $\text{filtrat} + \text{Ba}^{2+} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{BaSO}_{4(s)}$
- ▶ $\text{filtrat} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow$ précipité blanc $\text{CaCO}_{3(s)}$

Il y a eu dissolution *partielle* de CaSO_4 en Ca^{2+} et SO_4^{2-} .

Définition (Solution saturée)

Une solution est dite *saturée* en l'espèce X si, à l'équilibre chimique, X coexiste sous les formes dissoute et non-dissoute (solide ou liquide).

Dissolution

Définition (Solution saturée)

Une solution est dite *saturée* en l'espèce X si, à l'équilibre chimique, X coexiste sous les formes dissoute et non-dissoute (solide ou liquide).

- ▶ dissolution sans dissociation : $X_{(s)}$ ou $X_{(l)}$ et $X_{(aq)}$
- ▶ dissolution avec dissociation : Ca^{2+} et SO_4^{2-} .
- ▶ CaSO_4 est très peu soluble, NaCl est très soluble ($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mais si le volume d' H_2O diminue, on finit par observer la précipitation (marais salants).

1. Solubilité

1.1 Dissolution

1.2 Définition

2. Produit de solubilité

3. Applications

Définition

La quantité d'une espèce X liquide ou solide que l'on peut dissoudre est limitée :

Définition

Définition (Solubilité)

La solubilité d'une espèce X à l'état solide ou liquide est la quantité n_X maximale de X dissoute dans 1 L d'une solution saturée de X .

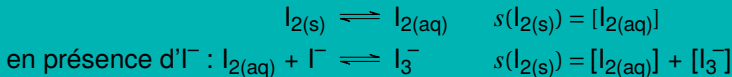
- ▶ elle croît en règle générale avec la température
- ▶ parfois exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Définition

Définition (Solubilité)

La solubilité d'une espèce X à l'état solide ou liquide est la quantité n_X maximale de X dissoute dans 1 L d'une solution saturée de X .

Exemples d'expression de la solubilité s



On doit prendre en compte toutes les formes sous lesquelles peut se retrouver l'espèce dissoute

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

2.1 Solide ionique

2.2 Définition

2.3 Exercice : lien avec la solubilité

2.4 Condition de précipitation

3. Applications

Solide ionique peu soluble

Définition (Solide ionique peu soluble)

Un *solide ionique* est un solide neutre formé de cations et d'anions liés par des forces électrostatiques.

Un solide ionique formé de C^{p+} et A^{q-} a pour formule C_xA_y avec $px = qy$ pour assurer la neutralité. Il se dissocie en C^{p+} et A^{q-} lors de sa dissolution.

Il est dit *peu soluble* si sa solubilité dans l'eau pure est faible (typiquement $\leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Solide ionique peu soluble

Définition (Solide ionique peu soluble)

Un *solide ionique* est un solide neutre formé de cations et d'anions liés par des forces électrostatiques.

Un solide ionique formé de C^{p+} et A^{q-} a pour formule C_xA_y avec $px = qy$ pour assurer la neutralité. Il se dissocie en C^{p+} et A^{q-} lors de sa dissolution.

Il est dit *peu soluble* si sa solubilité dans l'eau pure est faible (typiquement $\leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

On se limite aux espèces peu solubles pour pouvoir observer leur saturation en solution diluée, *ie* pour des concentrations négligeables devant $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

2.1 Solide ionique

2.2 Définition

2.3 Exercice : lien avec la solubilité

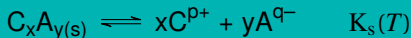
2.4 Condition de précipitation

3. Applications

Définition

Définition (Produit de solubilité)

Le produit de solubilité, noté $K_s(T)$, du solide ionique peu soluble $C_xA_{y(s)}$ est la constante de sa réaction de dissolution :



On définit également : $pK_s(T) = -\log K_s(T)$.

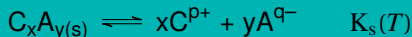
Pour une solution **saturée** (et diluée), on aura donc :

$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{o_{x+y}}}$$

Définition

Définition (Produit de solubilité)

Le produit de solubilité, noté $K_s(T)$, du solide ionique peu soluble $C_xA_{y(s)}$ est la constante de sa réaction de dissolution :



On définit également : $pK_s(T) = -\log K_s(T)$.

Pour une solution **saturée** (et diluée), on aura donc :

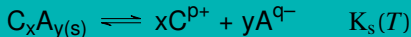
$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{o_{x+y}}}$$

- comme $a(C_xA_y) = 1$, il n'apparaît pas au dénominateur

Définition

Définition (Produit de solubilité)


Le produit de solubilité, noté $K_s(T)$, du solide ionique peu soluble $C_xA_{y(s)}$ est la constante de sa réaction de dissolution :



On définit également : $pK_s(T) = -\log K_s(T)$.

Pour une solution **saturée** (et diluée), on aura donc :

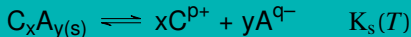
$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{o_{x+y}}}$$

- ▶ comme $a(C_xA_y) = 1$, il n'apparaît pas au dénominateur
- ▶  Le produit $[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y$ peut prendre toute valeur inférieure à $K_s(T)$. Il n'est fixée à K_s que dans une solution saturée.

Définition

Définition (Produit de solubilité)


Le produit de solubilité, noté $K_s(T)$, du solide ionique peu soluble $C_xA_{y(s)}$ est la constante de sa réaction de dissolution :



On définit également : $pK_s(T) = -\log K_s(T)$.

Pour une solution **saturée** (et diluée), on aura donc :

$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{o_{x+y}}}$$

- ▶ comme $a(C_xA_y) = 1$, il n'apparaît pas au dénominateur
- ▶  Le produit $[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y$ peut prendre toute valeur inférieure à $K_s(T)$. Il n'est fixée à K_s que dans une solution saturée.
- ▶ plus pK_s est élevé moins le solide est soluble.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

2.1 Solide ionique

2.2 Définition

2.3 Exercice : lien avec la solubilité

2.4 Condition de précipitation

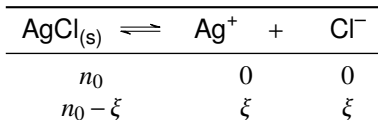
3. Applications

Exercice : lien avec la solubilité

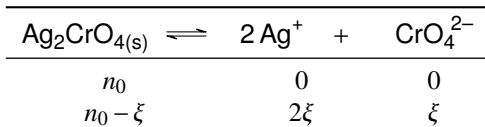
Exprimer la solubilité dans l'eau pure, notée s , des solides ioniques peu solubles suivants en fonction de leur produit de solubilité et donner sa valeur en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

solide	pK_s
$\text{AgCl}_{(s)}$	9,75
$\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$	11,9

Correction



$$K_s = (\xi/V)^2 \rightarrow s = \xi/V = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



$$K_s = 4(\xi/V)^3 \rightarrow s = \xi/V = \sqrt[3]{K_s/4} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

2.1 Solide ionique

2.2 Définition

2.3 Exercice : lien avec la solubilité

2.4 Condition de précipitation

3. Applications

Condition de précipitation

On étudie le problème inverse : l'apparition du précipité quand on introduit le cation et l'anion

Condition de précipitation

On introduit le cation C^{p+} et l'anion A^{q-} du solide ionique peu soluble C_xA_y aux concentrations respectives c_C et c_A .

Si $c_C^x c_A^y \geq K_s$ on observe la précipitation de $C_xA_{y(s)}$ et on obtient une solution *saturée* dans laquelle $[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y / c^{ox+y} = K_s(T)$

Si $c_C^x c_A^y < K_s(T)$, on n'observe pas de précipitation, l'équilibre chimique entre $C_xA_{y(s)}$ et les ions C^{p+} et A^{q-} n'est pas atteint, le système reste avec $[C^{p+}] = c_C$ et $[A^{q-}] = c_A$.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

3.1 Domaines d'existence et diagrammes de distribution

3.2 Effet d'ion commun

3.3 Compétition entre réactions : exemples

Diagramme de distribution

On n'a pas ici des domaines de **prédominance** mais d'**existence** car l'activité du solide est 1 quelle que soit sa quantité de matière.

On introduit du I^- dans une solution de Ag^+ . On pose $pAg \equiv -\log c_{Ag^+}/c^\circ$ et $pI \equiv -\log[I^-]/c^\circ$, avec $[I^-]$ la concentration à l'équilibre.

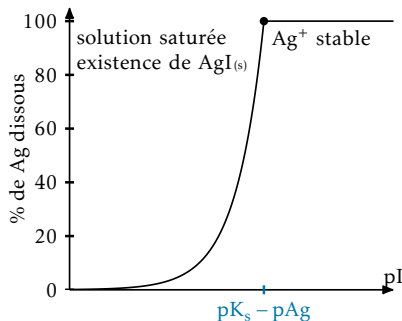


Diagramme de distribution

On n'a pas ici des domaines de **prédominance** mais d'**existence** car l'activité du solide est 1 quelle que soit sa quantité de matière.
On introduit du I^- dans une solution de Ag^+ . On pose $pAg \equiv -\log c_{Ag^+}/c^\circ$ et $pI \equiv -\log[I^-]/c^\circ$, avec $[I^-]$ la concentration à l'équilibre.

- Ag^+ stable en solution pour $pI \geq pK_s - pAg$

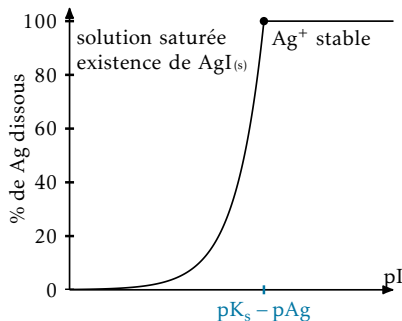


Diagramme de distribution

On n'a pas ici des domaines de **prédominance** mais d'**existence** car l'activité du solide est 1 quelle que soit sa quantité de matière.
On introduit du I^- dans une solution de Ag^+ . On pose $pAg \equiv -\log c_{Ag^+}/c^\circ$ et $pI \equiv -\log [I^-]/c^\circ$, avec $[I^-]$ la concentration à l'équilibre.

- ▶ Ag^+ stable en solution pour $pI \geq pK_s - pAg$
- ▶ existence de $AgI_{(s)}$ pour $pI \leq pK_s - pAg$. On a alors :

$$\%(Ag^+) = 10^{pI - pK_s + pAg}$$

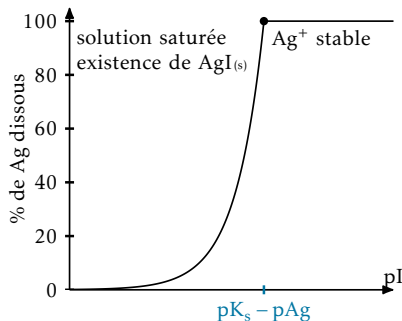


Diagramme de distribution

Diagramme de distribution

Identification dans les dosages

L'apparition d'un précipité se manifeste dans les dosages par un point anguleux.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

3.1 Domaines d'existence et diagrammes de distribution

3.2 Effet d'ion commun

3.3 Compétition entre réactions : exemples

Effet d'ion commun

Effet d'ion commun

La solubilité d'un solide ionique peu soluble dans une solution contenant déjà l'un de ses ions est inférieure à ce qu'elle serait dans l'eau pure. C'est *l'effet d'ion commun*.

Effet d'ion commun

Effet d'ion commun

La solubilité d'un solide ionique peu soluble dans une solution contenant déjà l'un de ses ions est inférieure à ce qu'elle serait dans l'eau pure. C'est *l'effet d'ion commun*.

Exemple :

- ▶ On introduit, sans variation de volume, C_xA_y dans un volume V_0 d'une solution contenant déjà C^{p+} ou A^{q-}

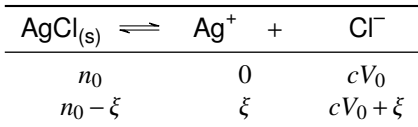
Effet d'ion commun

Effet d'ion commun

La solubilité d'un solide ionique peu soluble dans une solution contenant déjà l'un de ses ions est inférieure à ce qu'elle serait dans l'eau pure. C'est *l'effet d'ion commun*.

Exemple :

- On introduit, sans variation de volume, C_xA_y dans un volume V_0 d'une solution contenant déjà C^{p+} ou A^{q-}



On observe la dissolution

jusqu'à $\frac{\xi}{V_0}(c + \frac{\xi}{V_0}) = K_s c^{o2}$. Comme $s = \frac{\xi}{V_0}$, s vérifie $s(c + s) = K_s c^{o2}$: elle est donc inférieure à ce qu'elle serait pour $c = 0$.

1. Solubilité

2. Produit de solubilité

3. Applications

3.1 Domaines d'existence et diagrammes de distribution

3.2 Effet d'ion commun

3.3 Compétition entre réactions : exemples

Entre deux précipités

On introduit Ag^+ dans une solution contenant
 $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Entre deux précipités

On introduit Ag^+ dans une solution contenant
 $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- ▶ $\text{pK}_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$; $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$

Entre deux précipités

On introduit Ag^+ dans une solution contenant $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- ▶ $\text{pK}_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$; $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$
- ▶ $\text{AgCl}_{(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \text{pK}_s - \text{pCl} = 7,75$

Entre deux précipités

On introduit Ag^+ dans une solution contenant $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- ▶ $\text{pK}_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$; $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$
- ▶ $\text{AgCl}_{(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \text{pK}_s - \text{pCl} = 7,75$
- ▶ $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \text{pCrO}_4) = 4,95$

Entre deux précipités

On introduit Ag^+ dans une solution contenant $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- ▶ $\text{pK}_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$; $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$
- ▶ $\text{AgCl}_{(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \text{pK}_s - \text{pCl} = 7,75$
- ▶ $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \text{pCrO}_4) = 4,95$

Entre deux précipités

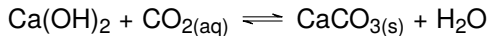
On introduit Ag^+ dans une solution contenant
 $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- ▶ $\text{pK}_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 9,75$; $\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,9$
- ▶ $\text{AgCl}_{(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \text{pK}_s - \text{pCl} = 7,75$
- ▶ $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ précipite pour $\text{pAg} \leq \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \text{pCrO}_4) = 4,95$

$\text{AgCl}_{(s)}$ précipite le premier et peut empêcher la précipitation de
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ (cf TP).

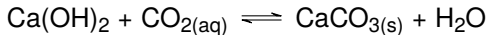
Influence du pH sur la solubilité

- ▶ carbonate de calcium produit par réaction de l'eau de chaux Ca(OH)_2 avec $\text{CO}_{2(\text{aq})}$:

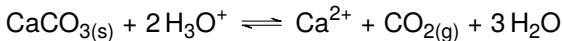


Influence du pH sur la solubilité

- ▶ carbonate de calcium produit par réaction de l'eau de chaux Ca(OH)_2 avec $\text{CO}_{2(\text{aq})}$:

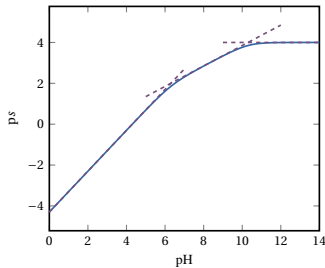


- ▶ CO_3^{2-} est une base, on peut redissoudre $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ en milieu acide en formant $\text{CO}_{2(\text{g})}$:



Exercice : Solubilité de $\text{NiCO}_3(\text{s})$ I

On étudie la solubilité s du carbonate de nickel $\text{NiCO}_3(\text{s})$ en fonction du pH de la phase aqueuse dans laquelle on essaie de le dissoudre. On donne la courbe représentant $p_s = -\log(s)$ en fonction du pH.



- 1
 - a L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase. Donner les formules chimiques de ses autres formes acidobasiques. On nomme $pK_{a1} \leq pK_{a2}$ leurs pK_a .
 - b Justifier qualitativement la variation de la solubilité s en fonction du pH observée sur la courbe.
- 2 On note K_s le produit de solubilité de NiCO_3 et $h = 10^{-\text{pH}}$.
 - a Établir l'expression de la solubilité s en fonction de K_s , h , K_{a1} et K_{a2} .

Exercice : Solubilité de $\text{NiCO}_3(\text{s})$ II

b Simplifier cette expression dans chacun des domaines de prédominance des formes acidobasiques de CO_3^{2-} et en déduire, par lecture sur la courbe :

- ▶ les valeurs de $\text{p}K_{\text{a}1}$ et $\text{p}K_{\text{a}2}$
- ▶ la valeur de $\text{p}K_{\text{s}}$

Justifier également les valeurs des pentes des tangentes à la courbe.

Correction

- ▶ la formation des formes acides diminue $[\text{CO}_3^{2-}]$ et augmente la quantité de $[\text{Ni}^{2+}]$: la solubilité augmente et p_s diminue.



$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

- ▶
 - ▶ $pK_{a1} = 6,3$, $pK_{a2} = 10,3$
 - ▶ $pK_s = 4$
 - ▶ pentes de 1 et 1/2

Indispensable

- ▶ définitions de la solubilité
- ▶ expressions en fonction du K_s
- ▶ ☠ la solution doit être saturée pour que l'équilibre chimique soit réalisé
- ▶ savoir traiter qualitativement les compétitions

Préparation

Solution d'anhydrite CaSO_4 : 1

- ▶ Préparer 100 mL d'une solution saturée de $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ en introduisant 1 g de CaSO_4 dans 100 mL d'eau.
- ▶ Filtrer la solution obtenue, récupérer le filtrat et le résidu.

Paramètres : $pK_s(\text{CaSO}_4) = 10^{-4.6}$, soit une solubilité $s(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2) = 863 \text{ mg.L}^{-1}$.
On est donc très saturé et on récupérera l'essentiel dans le résidu.

$M(\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2) = 172,17 \text{ g.L}^{-1}$

Solution test de chlorure de baryum BaCl_2 : 2

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de BaCl_2 à environ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en dissolvant 13 mg dans 50 mL d'eau distillée.

Paramètres : $M(\text{BaCl}_2) = 244,27 \text{ g.L}^{-1}$.

Solution test de carbonate de sodium Na_2CO_3 : 3

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de Na_2CO_3 à environ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en dissolvant 5 mg de Na_2CO_3 anhydre dans 50 mL d'eau distillée.

Paramètres : $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,00 \text{ g.L}^{-1}$, $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$: à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, CO_3^{2-} n'est dissocié qu'à 35%, on a donc $\text{CO}_3^{2-} \approx 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solution de sulfate de nickel NiSO_4 : 2'

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de NiSO_4 à environ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en dissolvant 8 mg de $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ dans 50 mL d'eau distillée.

Paramètres : $M(\text{NiSO}_4) = 262,84 \text{ g.L}^{-1}$

Tests

filtrat + BaCl₂ (solution 2)

On doit obtenir un précipité blanc de BaSO₄ en mélangeant environ 1 mL du filtrat 1 et environ 1 mL de la solution 2.

Paramètres : $pK_s(\text{BaSO}_4) = 9,9 \rightarrow [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-2.3} \cdot 10^{-3} \gg pK_s.$

filtrat + Na₂CO₃ (solution 3)

On doit obtenir un précipité blanc de CaCO₃ en mélangeant environ 1 mL du filtrat 1 et environ 1 mL de la solution 3.

Paramètres : $pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,3 \rightarrow [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \approx 10^{-2.3} \cdot 6.5 \cdot 10^{-4} \gg pK_s.$

BaCl₂ + NiSO₄ (2 + 2')

On doit obtenir le même précipité de BaSO₄ en mélangeant 1 mL de chacune des solutions 2 et 2'.

Na₂CO₃ + CaNO₃ (3 + 3')

On doit obtenir le même précipité de CaCO₃ en mélangeant 1 mL de chacune des solutions 3 et 3'.