

LC 24- Solubilité

Introduction : marée salant

↳ évaporation de l'eau → ↑ concentration du sel
→ dépasse solubilité max

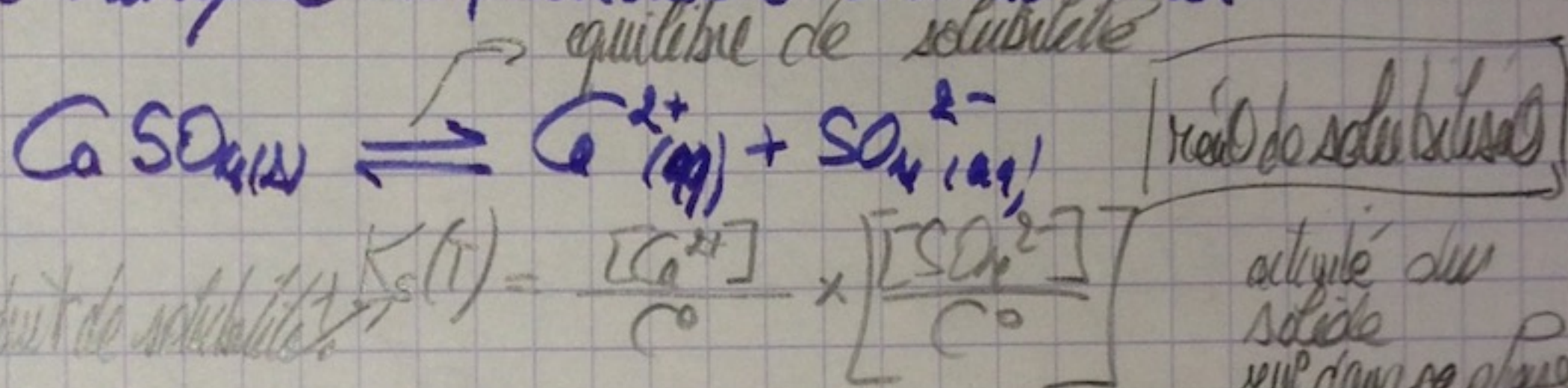
⇒ Précipitation → récupération du sel.
Photo marais salant.

I- Equilibre hétérogène en solution aqueuse.

1- Observation : si on met du sel dans de l'eau ...
solubilité du sel : 36g / 100 mL d'eau

• Lorsque 'un composé chimique est peu soluble dans de l'eau

→ précipité :



⚠ Cette équation n'a de sens que si la phase solide est présente !!! Sinon cela veut dire que nous n'avons pas introduit assez de sulfate de calcium pour observer de précipitation.

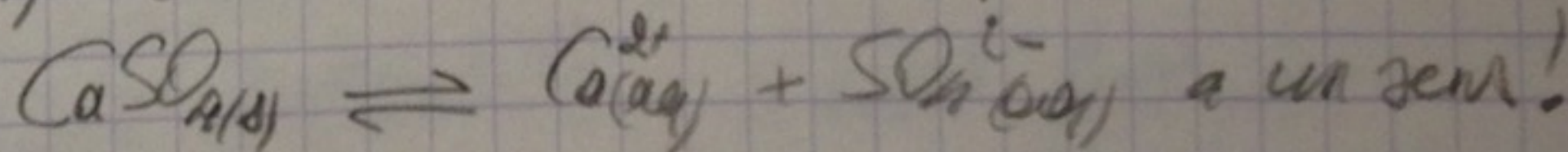
[?] Quand est-ce qu'il y a un solide ?

2- Règles d'existence :

→ si $Q_r^{\text{init}} < K_s(T)$: la solution n'est pas saturée. L'équilibre n'a pu de sens car pas d'équilibre.

→ si $Q_r^{\text{init}} = K_s(T)$: la solution est juste saturée → 1^{er} grain de solide

→ si $Q_r^{\text{init}} > K_s(T)$: la solution est saturée et on peut écrire



3- Solubilité (dans l'eau pure) :

Quantité maximale de matière que l'on peut dissoudre.

ex: sel → 36g / 100 mL → 360 g · L⁻¹

Si j'ajoute du sel (solide) il ne va pas se dissoudre mais reste solide.

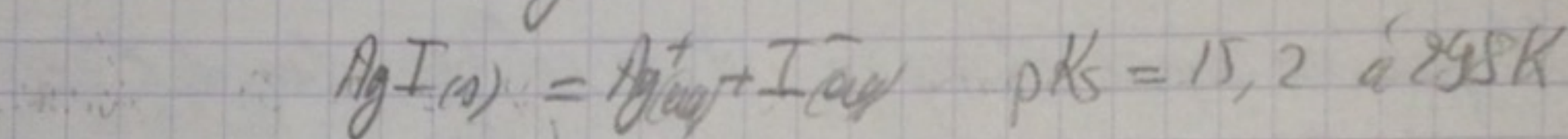
Déterminons la solubilité du sulfate de calcium par conductivité.
espèce ionique \rightarrow conduction \rightarrow conductivité

Manip: \rightarrow Dissolution d'un excès de sulfate de calcium dans un bain thermostaté.

Lire mon compte rendu sur la base de la leçon
Détermination de constante d'équilibre.

1.3 Diagramme d'existence et cristallisation des pKs

Solubilité de l'iodure d'argent:



\rightarrow Solution de nitrate d'argent: $C = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$

Quelle concentration d'ions I^- faut-il mettre pour voir apparaître le 1^{er} germe de précipité

$$[\text{I}^-]_0 = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]_0} = \frac{10^{-15,2}}{10^{-1}} = 10^{-14,2} \quad pI = 14,2$$

solution saturée + solide

solution insaturée

Il s'agit d'un diagramme d'existence et par de prédominance

II- Paramètres influençant la solubilité

II.1 Influence de la température

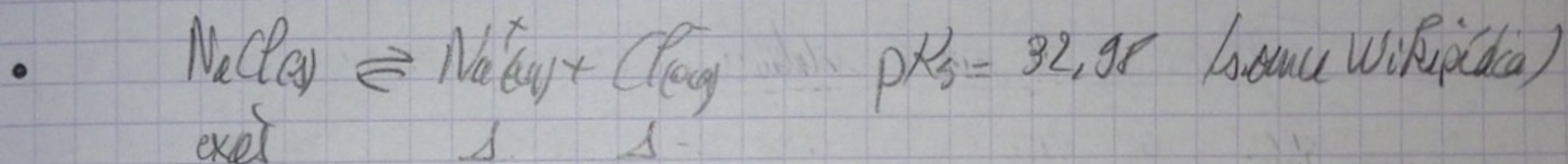
→ cinétique & T dissolution plus rapide

→ K_{ms} : $K_s = f(T)$

II.2 Effet d'ions communs

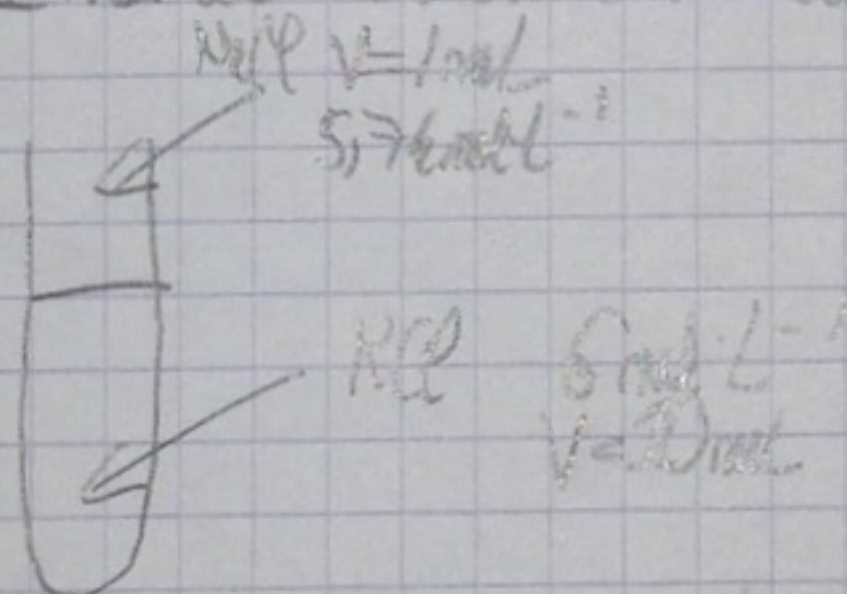
• Étudions l'évolution de la solubilité dans → l'eau pure

→ KCl soluble



$$K_s = \Delta^2 \Rightarrow \Delta = \sqrt{K_s} = 5,74 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

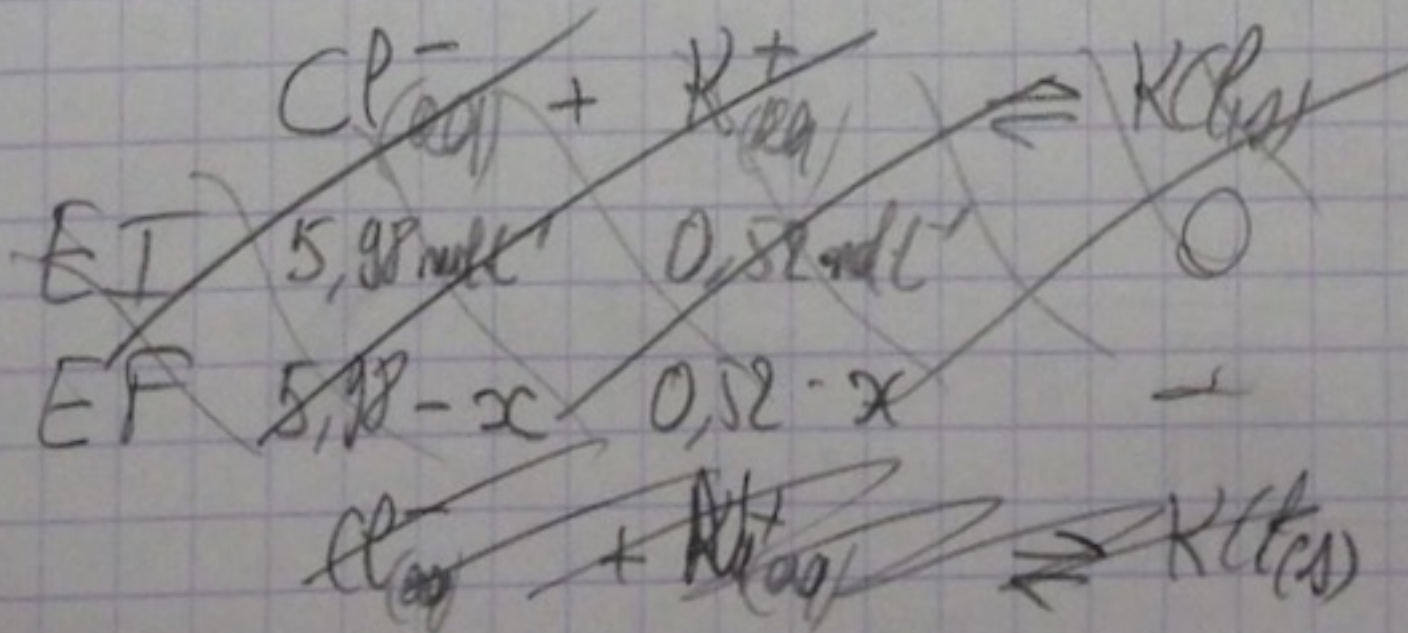
• Prélèvements 1 ml de la solution saturée en sel: $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-} = \Delta \times 1 \text{ mL} = 5,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

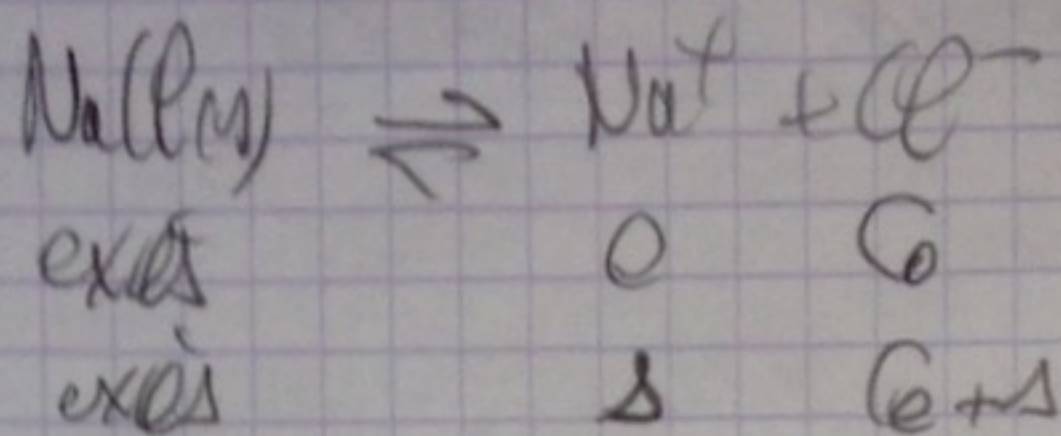


en ions après $[\text{Cl}^-]_0 = \frac{6 \cdot 10^{-2} + 5,74 \cdot 10^{-3}}{11 \cdot 10^{-3}} = 5,98 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{Na}^+]_0 = \frac{5,74 \cdot 10^{-3}}{11 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_r^0 = [\text{Cl}^-]_0 [\text{Na}^+]_0 = 3,10 > 10^{-32,98}$$





$$K_s = \Delta(0 + \Delta)$$

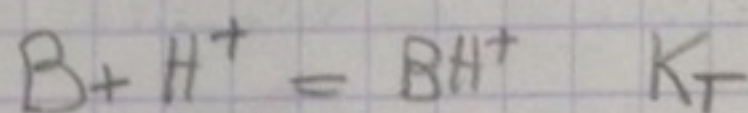
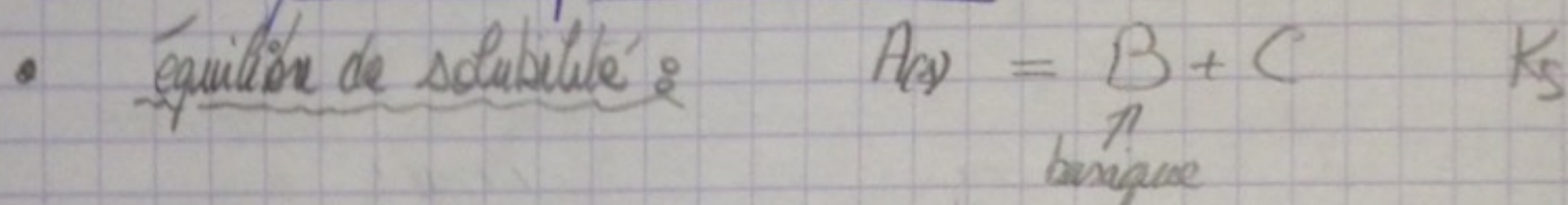
$$\Delta = 3,48 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\Delta = 203,4 \text{ g.l}^{-1}$$

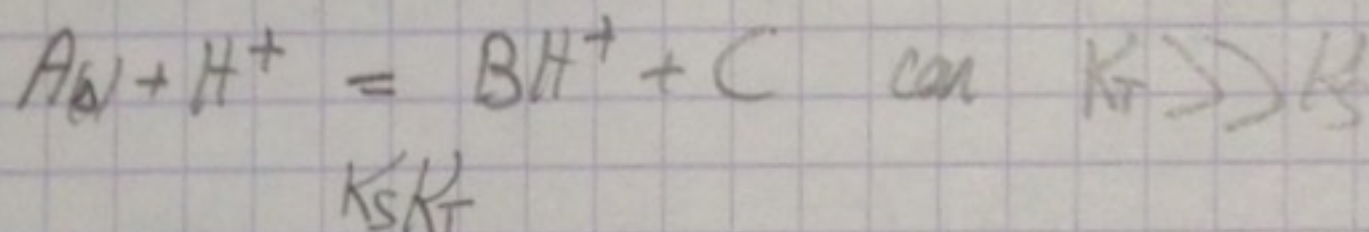
On peut ajouter 3,48 mol.l⁻¹ de NaCl à une solution KCl $C_0 = 5,98 \text{ mol.l}^{-1}$

2.3 Influence de la complexation quantitativement

2.4 Influence du pH sur la solubilité (Fonct p 850)

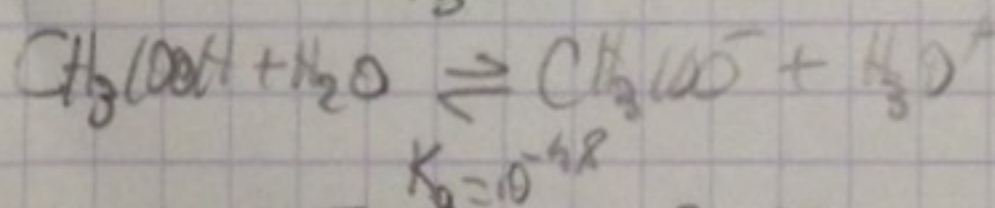
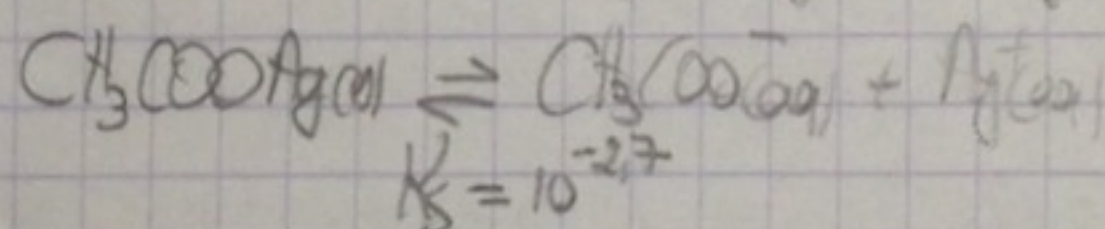


Loi de mass action



• Solubilité de $\text{CH}_3\text{COOAg(s)}$

but exprimer la solubilité de $\text{CH}_3\text{COOAg(s)}$ en fct de $[\text{H}_3\text{O}^+]$



Etape 1: $\Delta = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$

Etape 2: $K_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{\Delta}$

$$K_a = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_s}{\Delta} \times \frac{1}{\Delta - \frac{K_s}{\Delta}}$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} h + K_s}$$

$$\Delta = \sqrt{\frac{K_s}{K_a} h + K_s}$$

Si $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\Delta = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

De plus $\Delta = [\text{Ag}^+]$

$$\Delta = \sqrt{K_s}$$

$$\text{p}\Delta = \frac{1}{2} \text{pK}_s = 1,35$$

Si $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$\Delta \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] =$$

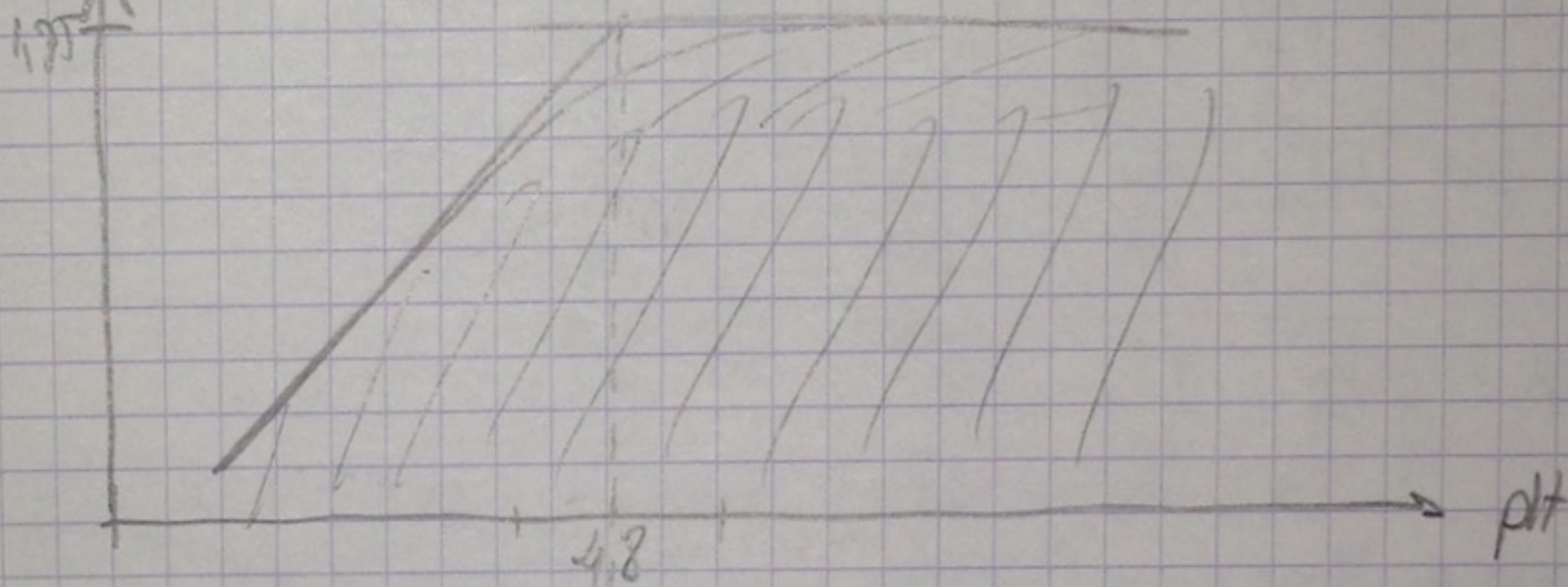
$$\Delta = [\text{Ag}^+]$$

$$K_s = \frac{\Delta^2 K_a}{h} \rightarrow \Delta = \sqrt{\frac{K_s h}{K_a}}$$

$$\text{p}\Delta = \frac{1}{2} (\text{pK}_s - \text{pK}_a) + \frac{1}{2} \text{pH}$$

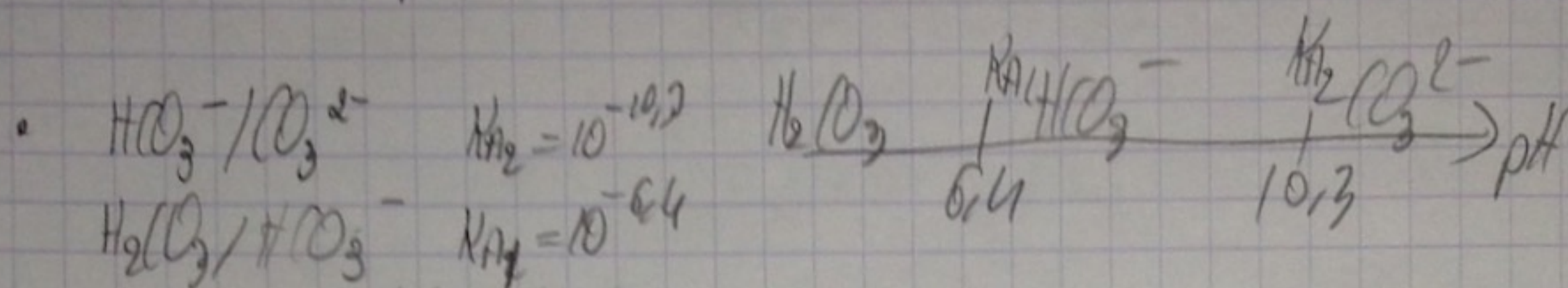
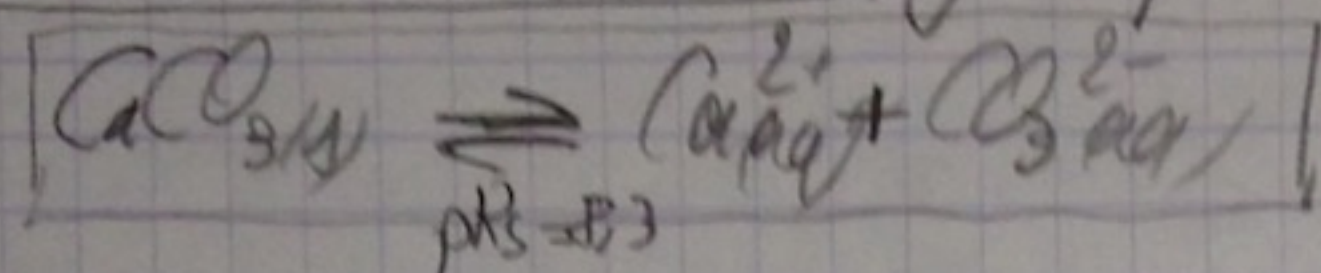
$$K_a = \frac{h [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{h \Delta}{\Delta}$$

$$\text{p}\Delta = -\log \Delta$$



La concentration en espèce dissoute est interdite en dessous de la courbe!
 en effet on aurait $c > s$ et donc $Q_r^{\text{eq}} > K_s$

• Solubilité des carbonates en f° du pH



• Etape 1: Solution saturée en $\text{CaCO}_{3(s)}$

$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

• Etape 2: $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s}{\Delta}$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{A2} \quad \therefore [\text{HCO}_3^-] = \frac{R}{K_{A2}} \frac{K_s}{\Delta}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{A1} \quad \therefore [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{R^2 K_s}{K_{A2} \Delta K_{A1}}$$

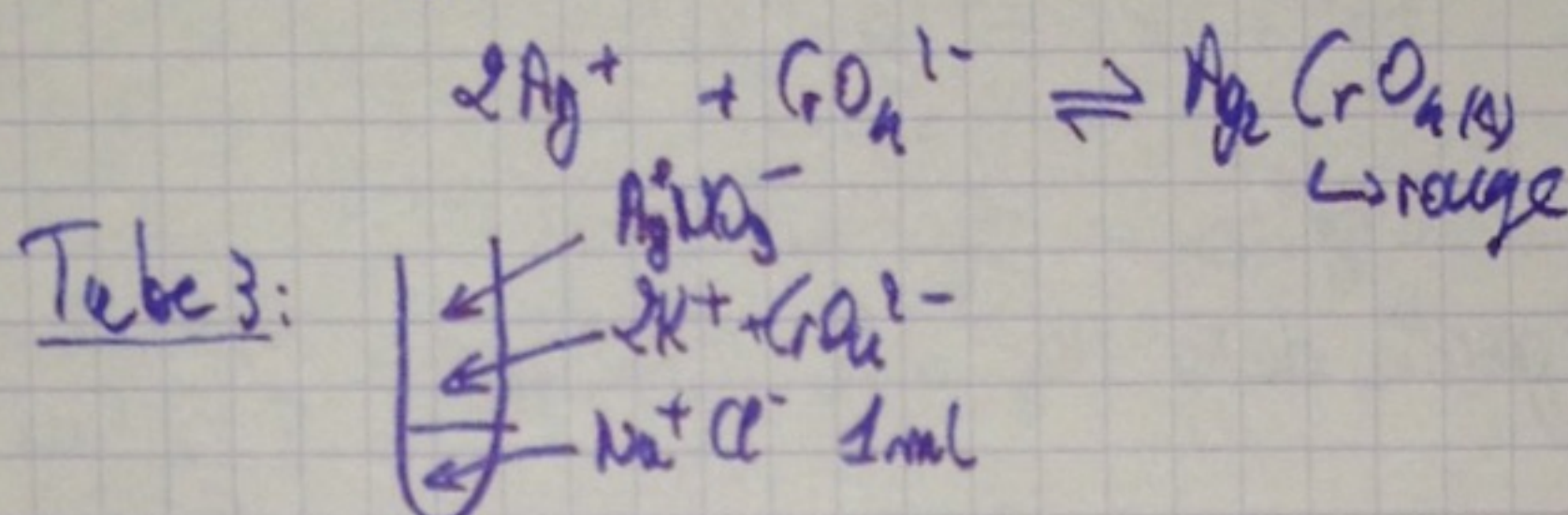
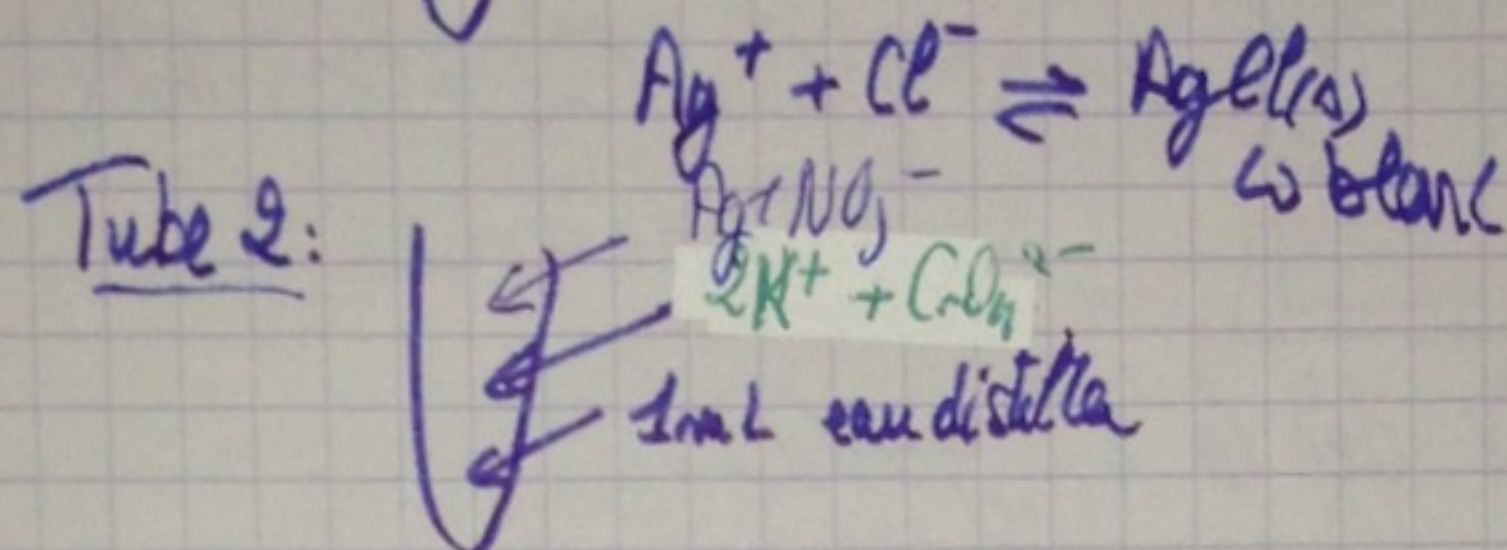
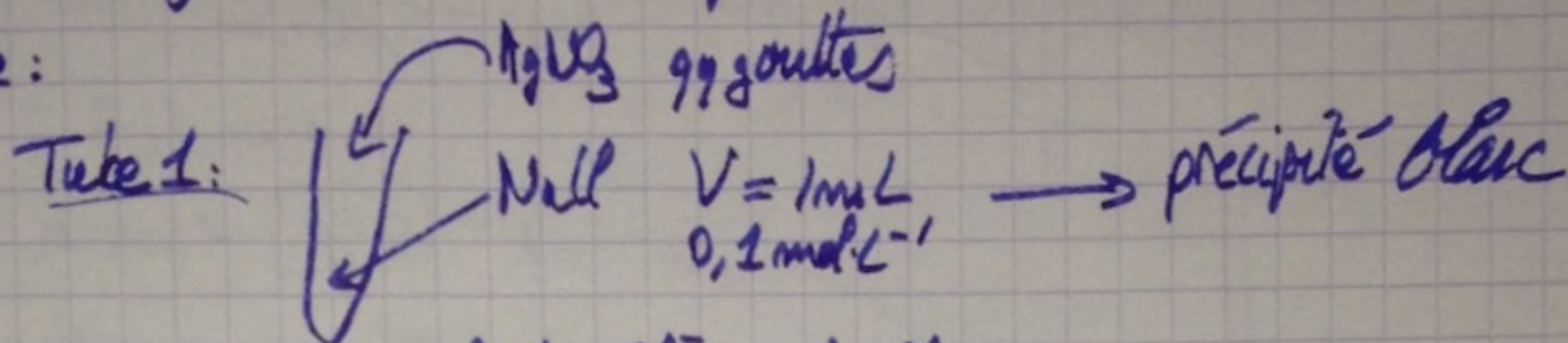
$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{\Delta} + \frac{R K_s}{\Delta K_{A2}} + \frac{R^2 K_s}{K_{A2} K_{A1} \Delta}$$

$$\Delta = \sqrt{K_s + \frac{R K_s}{K_{A2}} + \frac{R^2 K_s}{K_{A1} K_{A2}}}$$

III- Applications :

3.1 Titrage des ions chlorure par la méthode de Mohr

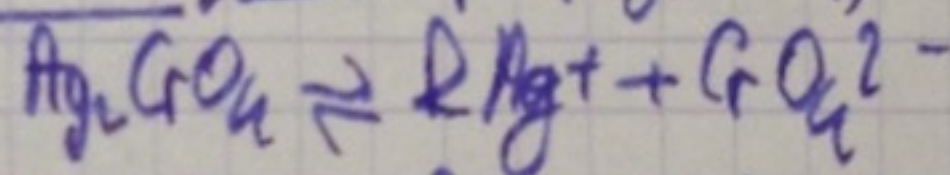
Principe :



D'abord AgCl(s) blanc
puis $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ rouge

Solubilité du chlorure d'argent : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$
 $\Delta = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Solubilité du chromate d'Argent : $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$

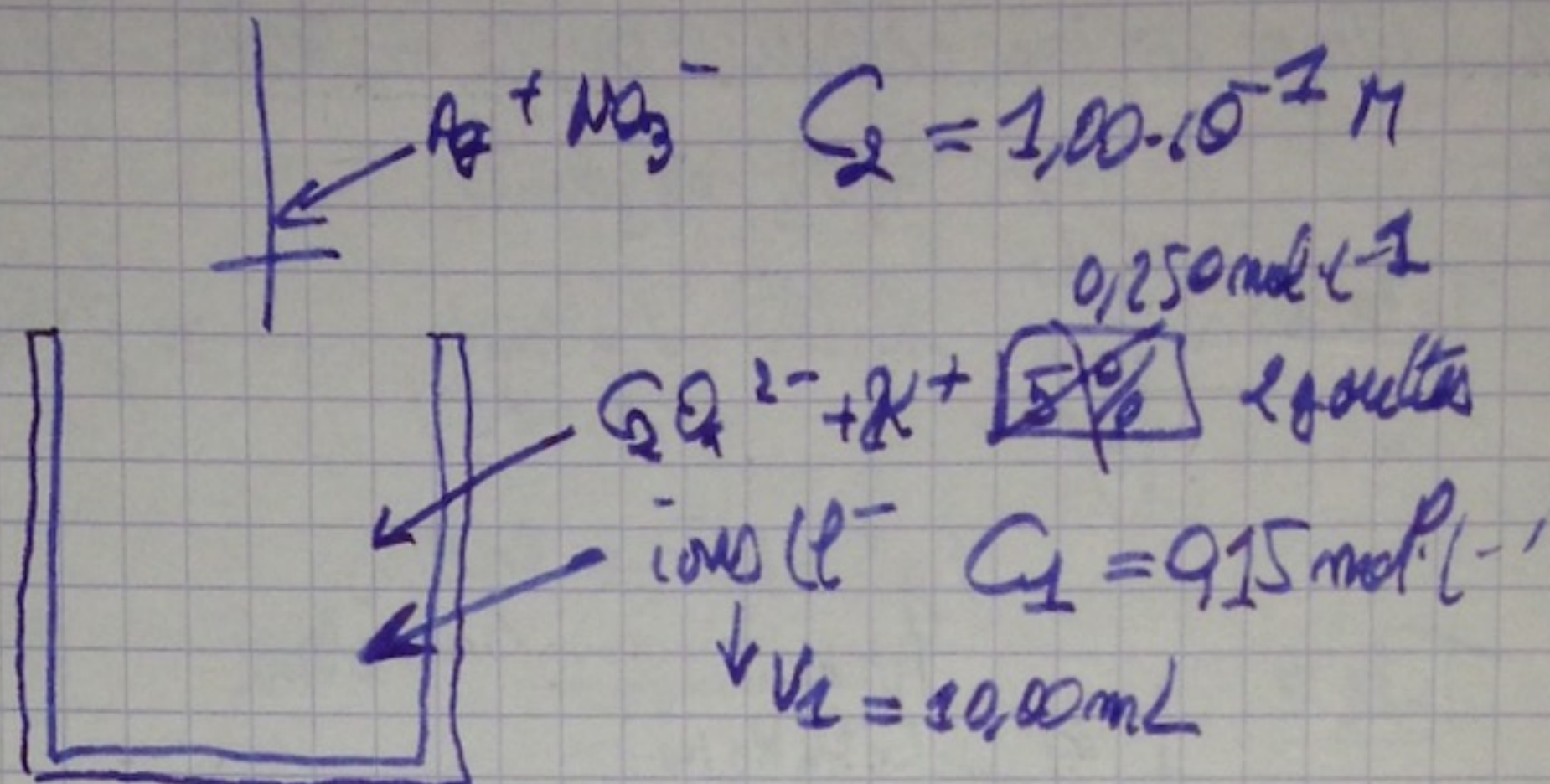


$K_s = (2\Delta)^2 \Delta = 4\Delta^3$

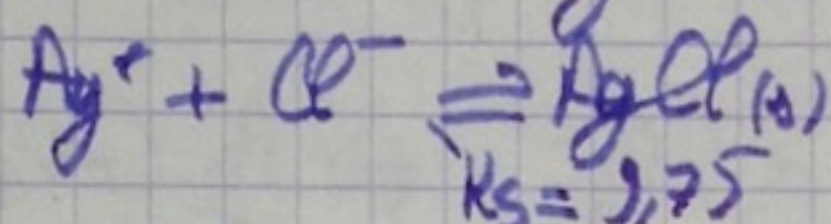
$\Delta = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 6,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Phénomène de précipitation préférentielle d'abord AgCl puis Ag_2CrO_4

Dosage des ions chlore du sérum



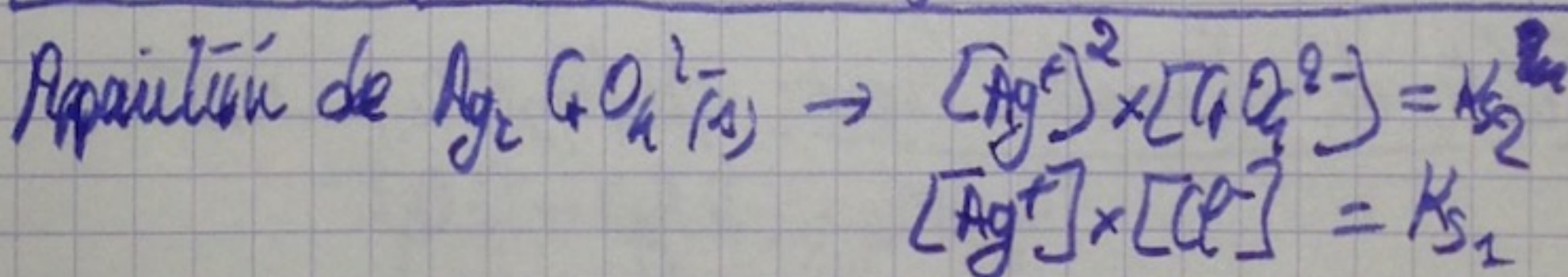
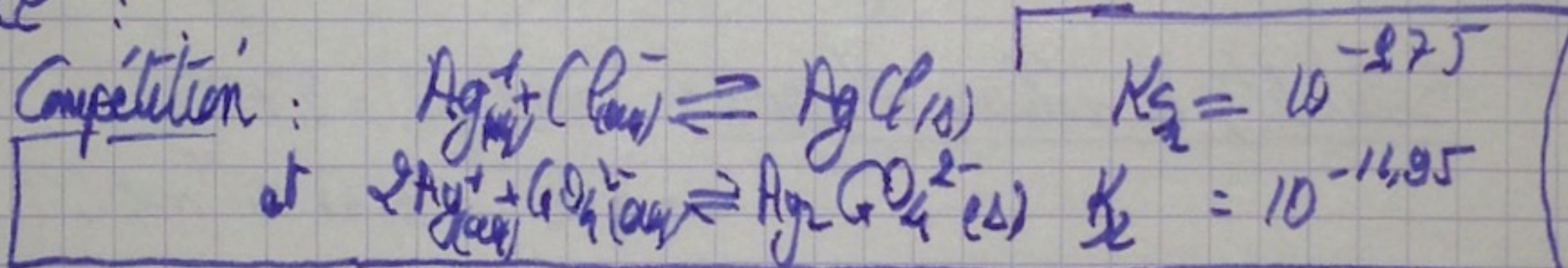
Le précipité apparaît dès la 1^{re} goutte



$$[\text{Ag}^+]_{\text{lim}} = \frac{K_s}{C_1} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

or 1 goutte de $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ à C_2 $[\text{Ag}^+]_{\text{goutte}} = \frac{0,05 \text{ mL} \times 10^{-1} \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Lorsque apparaît le précipité rouge, combien reste-t-il d'ions Cl^- ?



$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K_{s1}}{\sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}}$$

$$V_{eq} = 18,7 \text{ mL}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3 \times 0,05 \cdot 10^{-3} \times 0,250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times K}{28,7 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-9,75}}{\sqrt{\frac{10^{-11,95}}{1,31 \cdot 10^{-3}}}} = 6,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$