

I Expériences..... 1

II Produit de solubilité 2

III Calculs de solubilité..... 3

 1.) Définition :..... 3

 2.) Exemples 3

IV Applications..... 4

 1.) Domaines d'existence 4

 2.) Concurrence entre deux précipités..... 4

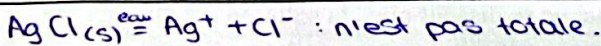
 3.) Complexation et influence du pH 4



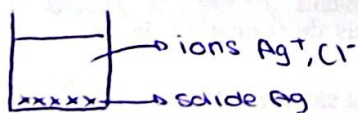
Ces vasques calcaires sont situées à Mammoth Hot Spring dans le parc naturel de Yellowstone (Wyoming, Etats-Unis). L'eau souterraine riche en carbonates de calcium remonte à la surface. La différence de pression fait précipiter les carbonates de calcium qui se déposent en plusieurs couches et forment de gigantesques vasques.

I Expériences

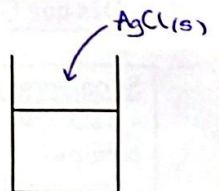
1. On considère la dissolution du chlorure d'argent dans l'eau :
 Si on ajoute trop de chlorure d'argent, il ne se dissout plus : la solution est dite saturée, elle contient à la fois les ions et le solide.



La solution à l'équilibre contient Ag^+ , Cl^- et $AgCl(s)$.



solu° saturée.

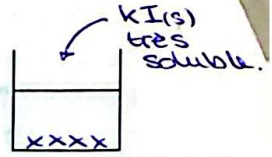


2. On considère une solution saturée de chlorure d'argent. On ajoute de l'iodure de potassium qui se dissout totalement, il se forme un précipité d'iodure d'argent.

$KI(s) \xrightarrow{\text{eau}} K^+ + I^-$: totale . dissolu° totale du précipité

$AgCl(s) + I^- = AgI(s) + Cl^-$ → on n'a pas à se préoccuper de ce qui se produit.

↳ Ag^+ : particule échangée entre $AgCl(s)$ et I^- .



solution saturée de $AgCl(s)$

II Produit de solubilité

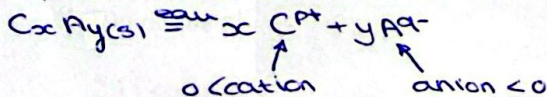
On considère une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble $C_xA_y(s)$.

On appelle Produit de solubilité K_s la constante de l'équilibre de dissociation.

On note Q_a le Quotient de réaction des concentrations apportées, c'est-à-dire initialement mises en solution.

(cf TMI)

Equation de dissociation du précipité (=solide). (ou composé ionique peu soluble).



Solution saturée : contient à la fois $C_xA_y(s)$, C^{P+} , A^{A-} . Alors "le K_s est atteint".

Produit de solubilité $K_s = [C^{P+}]^x [A^{A-}]^y$

$pK_s = -\log K_s \Leftrightarrow K_s = 10^{-pK_s}$ a solide = 1 Δ et $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$Q_a = [C^{P+}]_a^x [A^{A-}]_a^y$ quotient de réaction des concentra° apportées (cf TMI) à l'état initial (état fictif ds lequel la réaction n'a pas eu lieu).

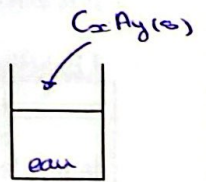
précipité = solide = sel = composé ionique peu soluble.

Critère de précipitation

Si on verse le solide dans l'eau :

- Tant que, en solution, $Q_a < K_s$, le composé solide se dissout totalement sous forme d'ions, la solution n'est pas saturée.

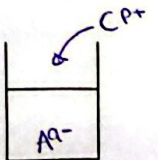
- Dès que $Q_a = K_s$, on dit que le K_s est atteint. Le solide ajouté ne se dissout plus, la solution est dite saturée.



Si on verse dans une solution contenant les anions, une solution contenant les cations :

- Tant que, en solution, $Q_a < K_s$, les ions restent sous forme libre, il n'y a pas de formation de précipité.

- Dès que $Q_a = K_s$, tous les ions ajoutés ultérieurement précipitent. La solution est saturée.



Rq1 : Si on ne donne pas de K_s pour un précipité, la dissociation est totale (cf les acides forts et bases fortes)

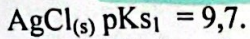
Rq2 : On n'a jms d'équilibre $Q_a > K_s$. Par contre on peut aussi avoir $Q_a < K_s$, ds ce cas on n'a pas de précipité en solution.

III Calculs de solubilité

1.) Définition :

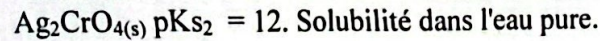
La solubilité (notée s), en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'un composé ionique solide (ou sel) dans l'eau pure est la quantité maximale de ce sel que l'on peut verser dans un litre d'eau sans qu'il y ait précipitation.


2.) Exemples



- Solubilité dans l'eau pure.

- Solubilité dans une solution contenant $n_0 = 0,1$ mol de $\text{NaCl}_{(s)}$ de volume $V = 1\text{L}$.



⚠ pour calculer la solubilité : on verse le solide en excès en solution. 

a) $\text{AgCl}_{(s)}$

Solubilité ds l'eau pur $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ (équilibre de dissociation).

EI	excès	0	0) bilan en concentra°
EF	excès	s	s	

$$K_{s1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9,7}$$

$$K_{s1} = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{s1}}$$

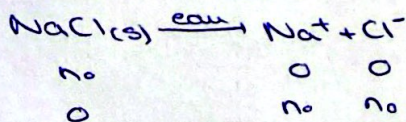
$$\Rightarrow s = 10^{-\frac{9,7}{2}} = 10^{-4,85} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-4,85}$$

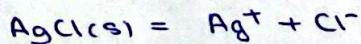
$\Rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$ peu soluble
(peu passent en soluc°)

② Solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ ds 1 solution aqueuse contenant $\text{NaCl}_{(s)}$.

étape préliminaire.



$$C_0 = \frac{n_0}{V} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



EI	excès	0	C_0
EF	excès	s	$C_0 + s$

$$K_{s1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(C_0 + s)$$

On suppose que $s \ll C_0 \Rightarrow K_{s1} \approx sC_0$

$$\Rightarrow s \approx \frac{K_{s1}}{C_0} \approx \frac{10^{-9,7}}{10^{-1}} = 10^{-8,7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$s \approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{Ag}^+]$$

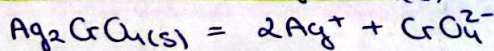
!Rq : Résolution de $K_{s1} = sC_0 + s^2$

$$\Rightarrow s = 1,995 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Effet d'ion commun 

Cl^- ion commun entre le précipité, et la solution de départ. \Rightarrow soluc° diminué bcp.

b) Solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ ds l'eau pure



EI	excès	0	0
EF	excès	2s	s

$$K_{s2} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 s$$

$$K_{s2} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{4}}$$

$$s = \left(\frac{10^{-12}}{4}\right)^{1/3} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

IV Applications

1.) Domaines d'existence

On verse $K_2SO_{4(s)}$ sous forme de poudre dans une solution contenant $n_0 = 0,1$ moles de $CaCl_{2(s)}$ de volume $V = 1L$. On donne $pK_s(CaSO_{4(s)}) = 4,6$.

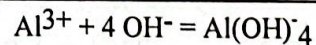
2.) Concurrence entre deux précipités

On verse $KI_{(s)}$ sous forme de poudre dans une solution saturée de $AgCl_{(s)}$.
On donne $pK_{s1}(AgCl_{(s)}) = 9,7$ et $pK_{s2}(AgI_{(s)}) = 16$.

$$K_f = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4}$$

3.) Complexation et influence du pH

Réaction de formation d'un ion complexe à partir de ses ions



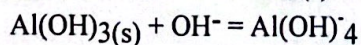
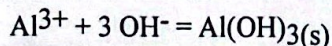
La constante de formation est $K_f = 10^{35}$

Equilibre en sens inverse = équilibre de dissociation

1.) Déterminer le diagramme de prédominance des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ en fonction du pH

Par addition d'une base forte Na^+ , OH^- dans une solution contenant des ions Al^{3+} (et des ions SO_4^{2-} spectateurs), il se forme successivement le précipité $Al(OH)_3(s)$ puis l'ion complexe $Al(OH)_4^-$. On néglige la dilution. On donne $Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3 OH^-$ $pK_s = 33$

2.) Déterminer les constantes des réactions suivantes :



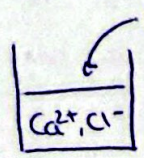
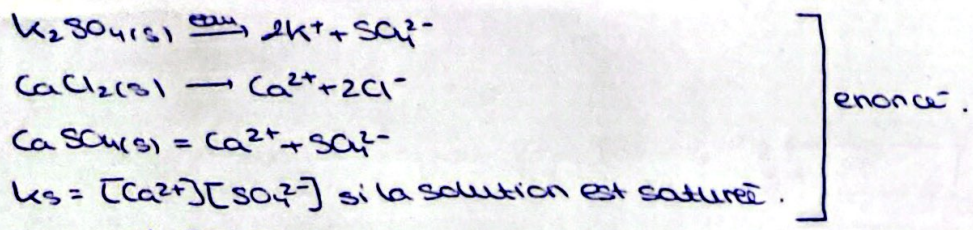
3.) Quelles sont les valeurs de pOH et de pH de début et de fin de précipitation de $Al(OH)_3(s)$, sachant que la solution a une concentration initiale en ions Al^{3+} de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.) En déduire les domaines de prédominance des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ ainsi que le domaine d'existence de $Al(OH)_3(s)$ en fonction du pH.

☺☺
classique.

IV) Applications

1) Domaine d'existence



$$[Ca^{2+}]_0 = \frac{n_0}{V} = C_0 = 0,1 \text{ mol } L^{-1}$$

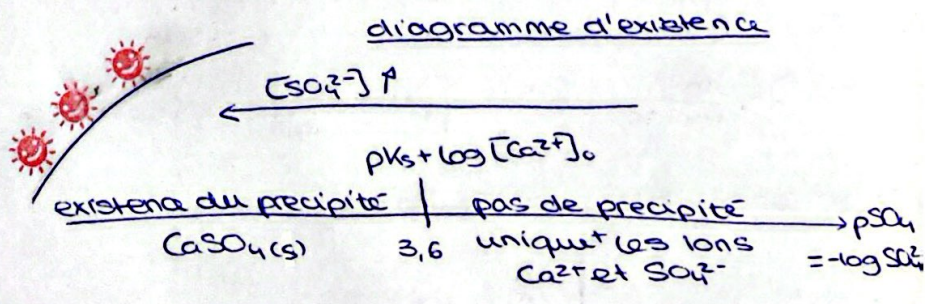
Il n'y a pas de précipité $CaSO_4(s)$ tant que $Q_a < K_s$ (critère de précipité)

$$\begin{aligned}
 &[Ca^{2+}]_a [SO_4^{2-}]_a < K_s \quad \text{où} \quad \begin{cases} [SO_4^{2-}]_a = [SO_4^{2-}] \\ [Ca^{2+}]_a = C_0 \end{cases} \\
 \Rightarrow [SO_4^{2-}]_a < \frac{K_s}{C_0}
 \end{aligned}$$

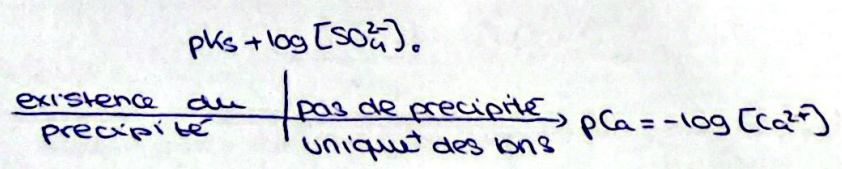
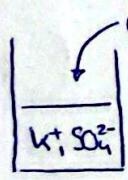
$$\Rightarrow \log [SO_4^{2-}] < \log K_s - \log C_0$$

$$\begin{aligned}
 \Delta pK_s &= -\log K_s \\
 pSO_4 &= -\log [SO_4^{2-}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow -pSO_4 &< -pK_s - \log C_0 \\
 \Rightarrow pSO_4 &> pK_s + \log C_0 \\
 \Rightarrow pSO_4 &> 4,6 - 1 \\
 \Rightarrow pSO_4 &> 3,6
 \end{aligned}$$

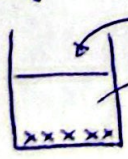
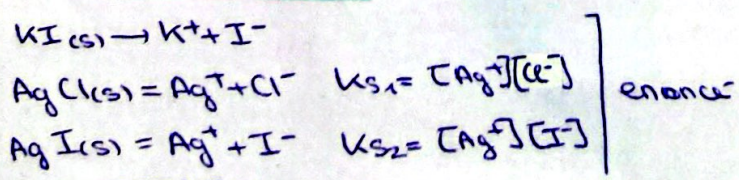


Rq : autre expérience.

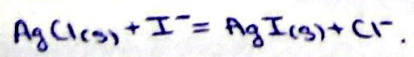


! coef stoechiométriques pr la frontière.

2) Concurrence



Solution saturée de $AgCl(s)$, contient $AgCl(s)$ (en excès) (et Ag^+ , Cl^- en petite quantité $[Ag^+]_0 = [Cl^-]_0 = s$)



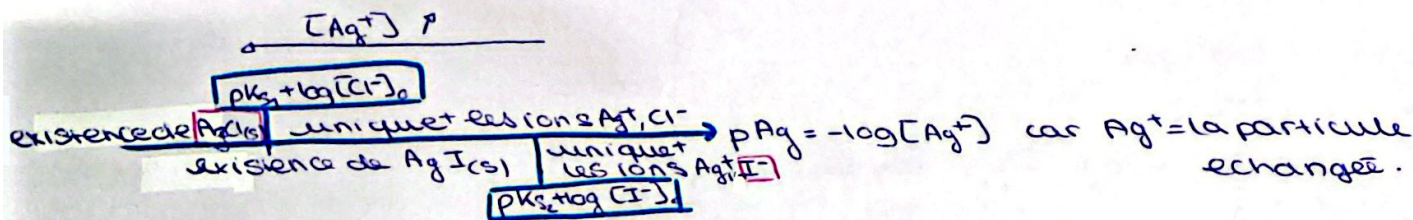
Si les 2 précipités existent (K_1 et K_2 atteints).

$$K^0 = \frac{[Cl^-]}{[I^-]} \cdot \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]} = 1 \quad K^0 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-16}} = 10^{16-9,7} \Rightarrow K^0 = 10^{6,3} > 10^3 \text{ conc totale}$$

On forme $\text{AgI}(s)$ au détriment de $\text{AgCl}(s)$ (qui disparaît).

$\Rightarrow \text{AgI}(s)$ est plus stable (ou \ominus soluble) que $\text{AgCl}(s)$.

Domaines d'existence des 2 précipités.



Il n'existe \emptyset de valeur commune de $p\text{Ag}$ pour que $\text{AgCl}(s)$ et I^- coexistent \Rightarrow ils vont réagir.

3) Complexation et influence du pH.

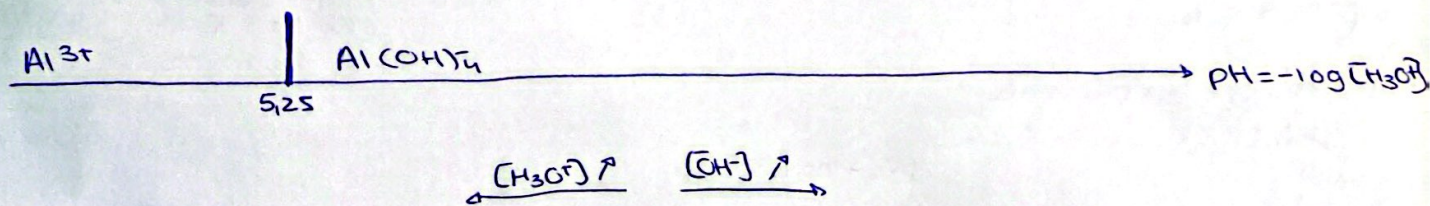
① On aura égalité de concentrations : $[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ pour $K_f = \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} \Rightarrow [\text{OH}^-]^4 = \frac{1}{K_f}$
 $\Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{1}{K_f}\right)^{1/4}$

AN : $[\text{OH}^-] = \left(\frac{1}{10^{35}}\right)^{1/4} = 10^{-8.75} = 10^{-8.75} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C .

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-8.75}} = 10^{-5.25}$ pH = 5,25 à la frontière.

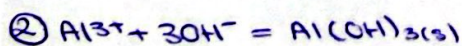
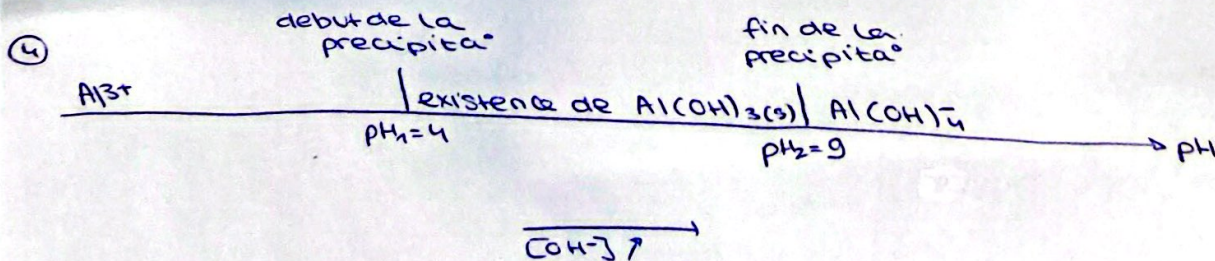
Diagramme de prédominance:



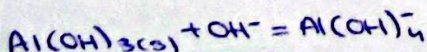
Rq: Pour déterminer le diag de prédominance d'un ion complexe.

même méthode que pour les acides bases (cf TM3)

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] > [\text{Al}^{3+}] \Rightarrow$ calculs $\text{pH} > 5,25$



$K_1^0 = \frac{1}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3} = \frac{1}{K_3} = \frac{1}{10^{-33}} = 10^{33}$



$K_2^0 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{OH}^-]^3 [\text{Al}^{3+}]}{[\text{OH}^-]^3 [\text{Al}^{3+}]} K_f \Rightarrow K_2^0 = K_f \times K_3 = 10^{35} \cdot 10^{-33} = 10^2$

③ pH de début de précipité

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ se forme quand le K_s est atteint.

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-33}}{10^{-3}} \right)^{1/3} = 10^{-10} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$
$$\Rightarrow \text{pOH} = 10$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_e = 14 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 4}$$

pH de fin de précipitation.

⚠ le dernier grain de précipité disparaît quand $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}^{3+}]_0$.

$$K_2^0 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{K_2^0} = \frac{[\text{Al}^{3+}]_0}{K_2^0} = \frac{10^{-3}}{10^2} = 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 5 \quad \text{pH}_2 = 14 - 5 = 9$$