

# Précipitation et solubilité

Julien Cubizolles

Lycée Louis le Grand

Jeudi 08 février 2018

- ▶ 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  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (⚠ très toxique) selon :  $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

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

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

- ▶ de l'acide sur un calcaire produit du  $\text{CO}_2(\text{g})$  selon  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$

- ▶ la réaction inverse permet d'identifier  $\text{CO}_2$  :  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$  (test à l'eau de chaux)

- ▶ un mélange de deux solutions peut former un solide :  $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

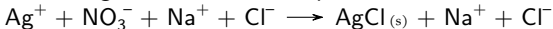
- ▶ une réaction chimique peut créer un produit dans une nouvelle phase :

- ▶ le mélange acide chlorhydrique + eau de Javel forme du  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (☠ très toxique) selon :  $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

- ▶ de l'acide sur un calcaire produit du  $\text{CO}_2(\text{g})$  selon  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$

- ▶ la réaction inverse permet d'identifier  $\text{CO}_2$  :  $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$  (test à l'eau de chaux)

- ▶ un mélange de deux solutions peut former un solide :



- ▶ 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  $\text{CO}_2(\text{g})$  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  $\text{CO}_2(\text{g})$  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

- ▶ 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  $\text{CO}_2(\text{g})p$  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  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  devient trop importante, on observe une **précipitation** de  $\text{NaCl}(\text{s})$



- ▶ 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  $\text{CO}_2(\text{g})p$  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  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  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* ( $\text{CaSO}_4$  non dissous)

# Dissolution

- ▶ la dissolution de  $\text{CaSO}_4(s)$  n'est pas totale
- ▶ on sépare le *filtrat* (phase aqueuse) du *résidu solide* ( $\text{CaSO}_4$  non dissous)
- ▶ 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* ( $\text{CaSO}_4$  non dissous)
- ▶ filtrat +  $\text{Ba}^{2+} \longrightarrow$  précipité blanc  $\text{BaSO}_4(s)$
- ▶ 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* ( $\text{CaSO}_4$  non dissous)
- ▶ filtrat +  $\text{Ba}^{2+} \longrightarrow$  précipité blanc  $\text{BaSO}_4(s)$
- ▶ 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* ( $\text{CaSO}_4$  non dissous)
- ▶ filtrat +  $\text{Ba}^{2+} \longrightarrow$  précipité blanc  $\text{BaSO}_4(s)$
- ▶ filtrat +  $\text{CO}_3^{2-} \longrightarrow$  précipité blanc  $\text{CaCO}_3(s)$

Il y a eu dissolution **partielle** de  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 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  $X$ .

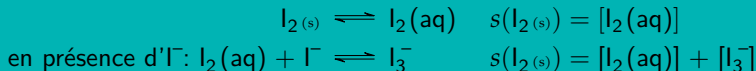
- ▶ elle croît en règle générale avec la température
- ▶ parfois exprimée en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

# 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

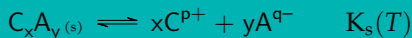
## 3. Applications



# 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 :  $pK_s(T) = -\log K_s(T)$ .

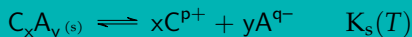
Pour une solution **saturée** (et diluée), on aura donc :

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

# 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 :

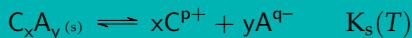
$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{o_{x+y}}}$$

- ▶ 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 :

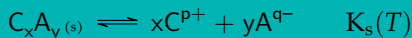
$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{0x+y}}$$

- ▶ 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 :

$$K_s(T) = \frac{[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y}{c^{0x+y}}$$

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

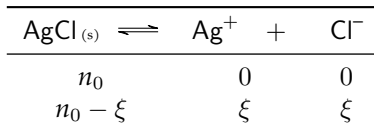
## 3. Applications

## Exercice : lien avec la solubilité

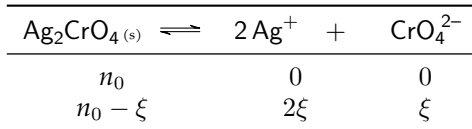
Exprimer la solubilité dans l'eau pure, notée  $s$ , des solides ioniques peu solubles suivants en fonction de leur produit de solubilité et donner sa valeur en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

solide	$\text{pK}_s$
$\text{AgCl}_{(s)}$	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  $[C^{p+}]^x [A^{q-}]^y / c^{0x+y} = K_s(T)$

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

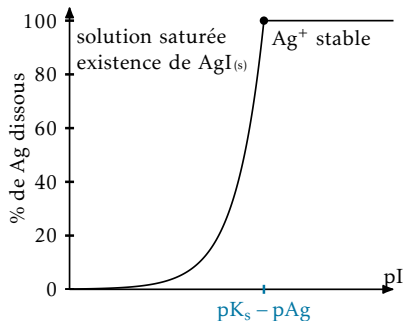
### 3.1 Domaines d'existence et diagrammes de distribution

### 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

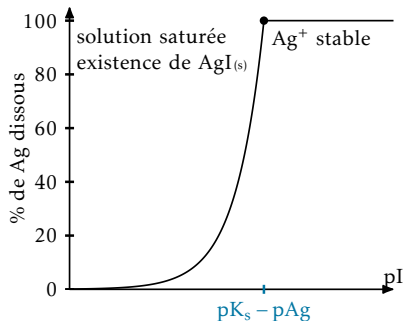
On n'a pas ici des domaines de **prédominance** mais d'**existence** car l'activité du solide est 1 quelle que soit sa quantité de matière. On introduit du  $I^-$  dans une solution

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

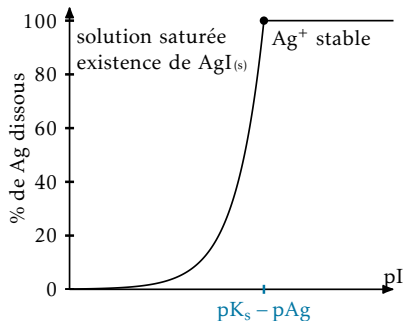
de  $Ag^+$ . On pose

$pAg \equiv -\log c_{Ag^+}/c^\circ$  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  $A^{q-}$

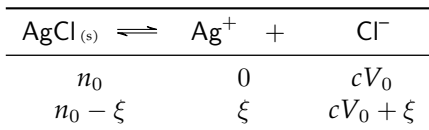
# Effet d'ion commun

## 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  $\frac{\xi}{V_0} (c + \frac{\xi}{V_0}) = K_s c^{0.2}$ . Comme  $s = \frac{\xi}{V_0}$ , s vérifie

$s(c + s) = K_s c^{0.2}$  : 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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Ag}^+$  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

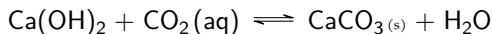
On introduit  $\text{Ag}^+$  dans une solution contenant  
 $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] \equiv c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

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

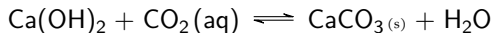
## Influence du pH sur la solubilité

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

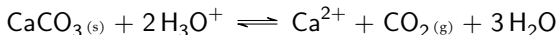


# Influence du pH sur la solubilité

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



- ▶  $\text{CO}_3^{2-}$  est une base, on peut redissoudre  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en milieu acide en formant  $\text{CO}_2(\text{g})$  :



# 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 $\text{CaSO}_4$ : 1

- ▶ Préparer 100 mL d'une solution saturée de  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  en introduisant 1 g de  $\text{CaSO}_4$  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 $\text{BaCl}_2$ : 2

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de  $\text{BaCl}_2$  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 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 3

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à environ  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en dissolvant 5 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  n'est dissocié qu'à 35%, on a donc  $\text{CO}_3^{2-} \simeq 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Solution de sulfate de nickel $\text{NiSO}_4$ : 2'

- ▶ Préparer 50 mL d'une solution de  $\text{NiSO}_4$  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 + BaCl<sub>2</sub> (solution 2)

On doit obtenir un précipité blanc de BaSO<sub>4</sub> en mélangeant environ 1 mL du filtrat 1 et environ 1 mL de la solution 2.

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

## filtrat + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (solution 3)

On doit obtenir un précipité blanc de CaCO<sub>3</sub> en mélangeant environ 1 mL du filtrat 1 et environ 1 mL de la solution 3.

**Paramètres :**  $pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,3 \rightarrow [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \simeq 10^{-2.3} \cdot 6 \cdot 510^{-4} \gg pK_s.$

## BaCl<sub>2</sub> + NiSO<sub>4</sub> (2+2')

On doit obtenir le même précipité de BaSO<sub>4</sub> en mélangeant 1 mL de chacune des solutions 2 et 2'.

## Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaNO<sub>3</sub> (3+3')

On doit obtenir le même précipité de CaCO<sub>3</sub> en mélangeant 1 mL de chacune des solutions 3 et 3'.