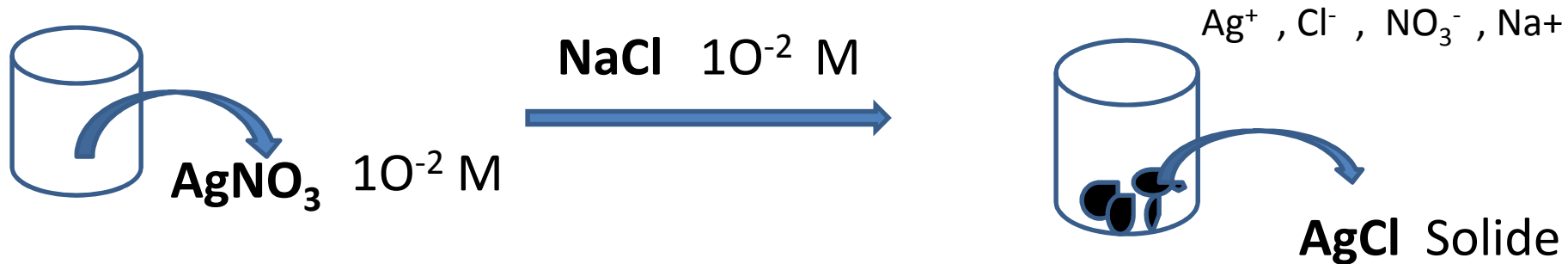


III-1 Notion du produit de solubilité :



On considère la solution aqueuse saturée en AgCl on a l'équilibre



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_s$$

$$\text{à l'équilibre } \Delta G = 0 \longrightarrow \Delta G^0 = - RT \ln K_s$$

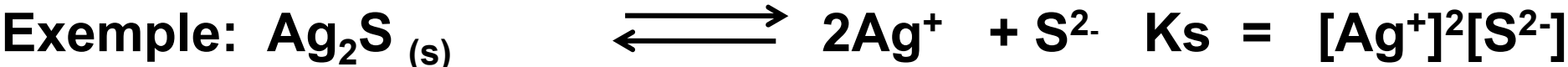
K_s apparait donc comme la c^{te} thermodynamique de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre hétérogène de dissolution.

K_s ne dépend que de la température.

Généralisation à un sel quelconque comme $C_m A_n$ peu soluble



$$K_s = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$



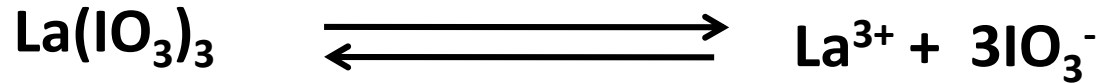
III -2 Solubilité d'un sel peu soluble

La solubilité d'un sel peu soluble est la quantité maximale de matière passant en solution exprimée en mol/l

Exemple

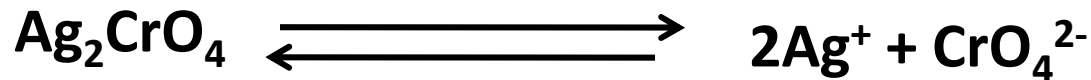


$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{IO}_3^-]$$



(s)
 $s = [\text{La}^{3+}] = 1/3[\text{IO}_3^-]$ La détermination de s permet de calculer Ks

Exemple : la solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau est $2.7 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml. Calculer Ks



$$s = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+]$$

$$s = 2.7 \cdot 10^{-3} / 332.0.1 = 8.13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$Ks = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (8 \cdot 10^{-5})^3$$

III- 3 Facteurs influençant la solubilité des sels peu solubles

1 - Température: Le produit de solubilité est une Cte thermodynamique ne dépend que De T.

Appliquons la relation de VANT'HOFF

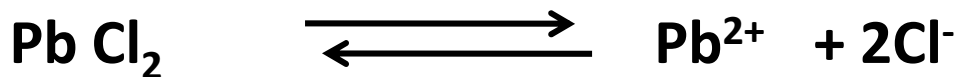
$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_{diss}^0}{RT^2}$$

Ou ΔH^0 est la variation d'enthalpie libre

Associée à la réaction de dissolution du sel:



Exemple : dissolution de $PbCl_2$ par chauffage



$$K_s = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

Calculer la solubilité de $PbCl_2$ à $100^\circ C$

$$\Delta H_{diss}^0 = 1.63 + 2(-167.46 - (-359.2)) = 25.91 \text{ KJ/mol}$$

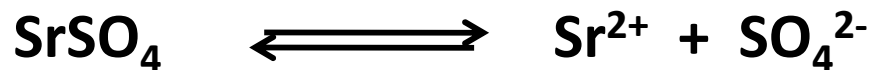
$$\ln \frac{K_s(373)}{K_s(273)} = \frac{\Delta H_{diss}^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \Leftrightarrow K_s(373) = 4s^3 = 12.98 \cdot 10^{-5}$$

$$s(373) = (K_s/4)^{1/3} = [(12.98 \cdot 10^{-5})/4]^{1/3} = 3.19 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

En général la solubilité augmente avec la température

2 – Effet de l'ion commun:

Soit une solution de Na_2SO_4 0.1 M. Dans laquelle on ajoute du SrSO_4



$$s = [\text{Sr}^{2+}] \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] = s + 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$K_s = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s (s + 0.1) \quad s \ll 0.1$$

$$K_s = 0.1s \longrightarrow s = (10^{-6.55})/0.1 = 10^{-5.55} \text{ M.}$$

Si SrSO_4 est dissout dans l'eau sa solubilité sera égale

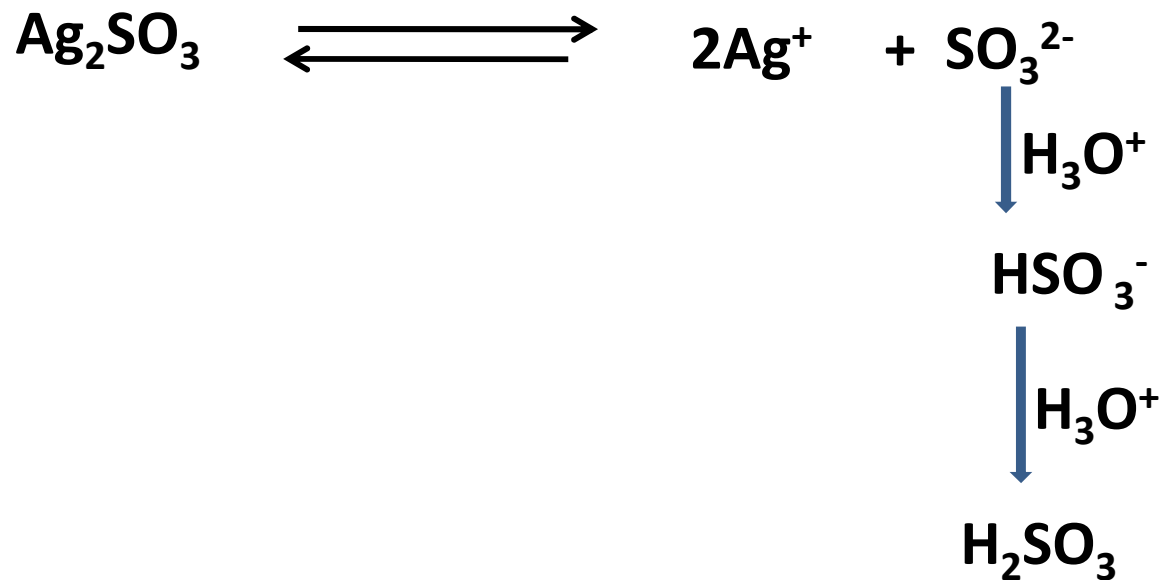
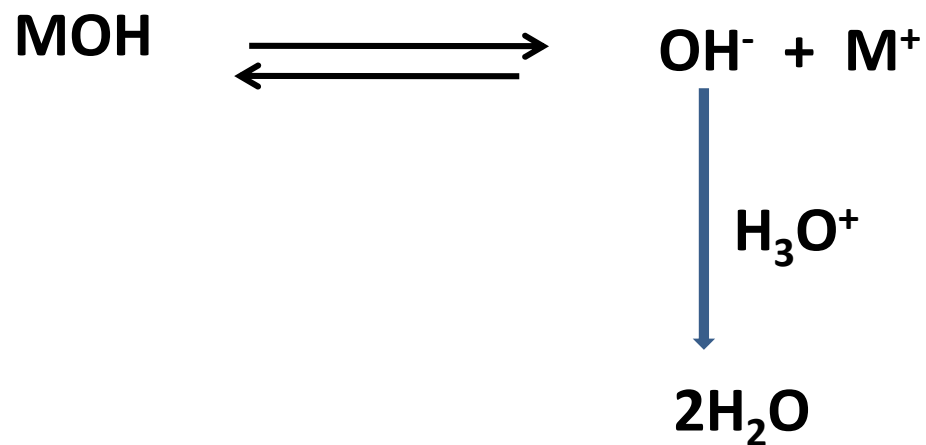
$$s = (K_s)^{1/2} = (10^{-6.55})^{1/2}$$

Donc la solubilité diminue considérablement en présence de l'ion commun

3 – Influence de pH sur la solubilité d'un sel peu soluble

Les composés peu solubles et à anion basique (sels d'acide faible) augmente qu'on acidifie la solution

Exemples

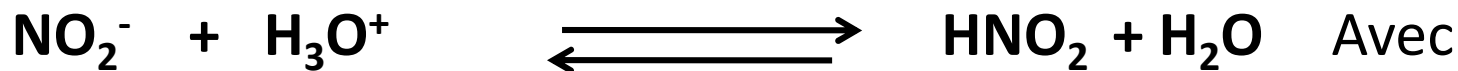


$$s = \frac{1}{2} [Ag^+] = [SO_3^{2-}] + [HSO_3^-] + [H_2SO_3] =$$

$$[SO_3^{2-}] \left\{ 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_1} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \right\} \quad \text{Or} \quad K_s = [Ag^+]^2 [SO_3^{2-}]$$

$$\frac{K_s}{[Ag^+]^2} = [SO_3^{2-}] \longrightarrow s = \frac{K_s}{(2s)^2} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_1} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_1} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \right)}$$



$$K_a = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]}$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-] =$$

$$[\text{NO}_2^-] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} + [\text{NO}_2^-] = [\text{NO}_2^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \quad s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

C'est la solubilité en fonction de pH

4 – Influence de la complexation sur la solubilité d'un sel peu soluble

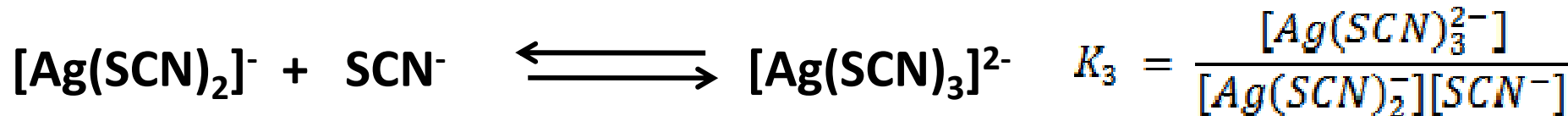
Si on considère le sel $\text{C}_m\text{A}_n (\text{s}) \rightleftharpoons m \text{C}^{n+} + n \text{A}^{m-}$

Complexation par un des ions du sel par l'addition de l'ion A^{m-} il y a formation de l'ion complexe $[\text{C}_m\text{A}_{n+1}]^{m-}$

Exemple



L'addition de KSCN provoque les réactions suivantes

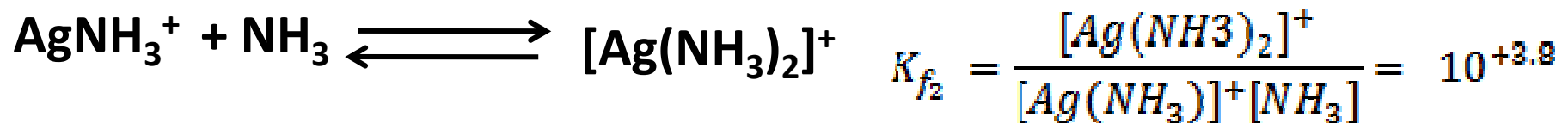
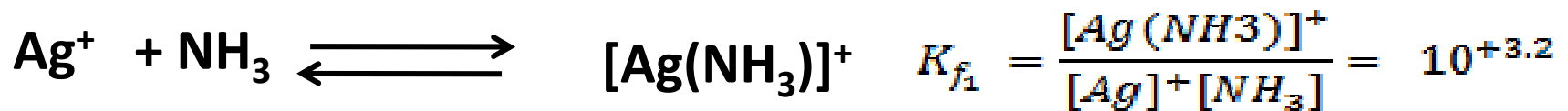
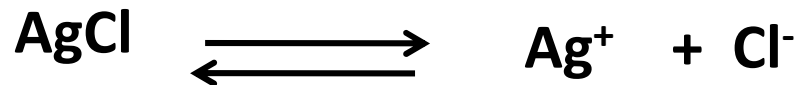


La solubilité totale de l'argent en présence de thiocyanate est:

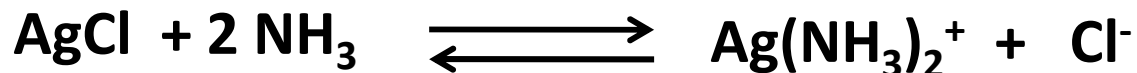
$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SCN})_2]^- + [\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-} + [\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$$

$$s = \frac{K_s}{[SCN^-]} + K_2 [SCN^-] + K_2 K_3 [SCN^-]^2 + K_2 K_3 K_4 [SCN^-]^3$$

Application: Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans une solution d'ammoniac à 1mol/l



La réaction globale de dissolution du précipité est



$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{Cm} : [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1 \text{ mol/l}$$

L'ion Ag^+ est essentiellement sous forme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$\longrightarrow s = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \longrightarrow [\text{NH}_3] = 1 - 2s$$

Si on fait

$$K_{f_1} K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^7 =$$

$$\frac{\frac{s}{s} (1 - 2s)^2}{s} = \frac{s^2}{K_s (1 - 2s)^2} \longrightarrow s = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

On vérifie les approx $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = 7.9 \cdot 10^{-6} \ll 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$$[\text{NH}_4^+] = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\ll 0.96 \text{ mol/l}$$

III -4 Titrage par précipitation

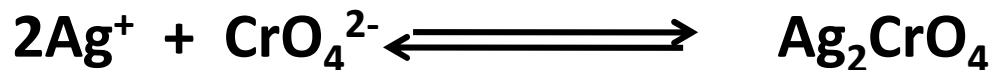
Titration des ions halogénures par la méthode de MOHR

Principe : Une solution d'un halogénure alcalin NaX (C_0 , V_0) est titrée par AgNO_3 (C_1 , V) en présence de quelques gouttes de chromate de potassium K_2CrO_4 $\text{pKs} = 12$.

Ag_2CrO_4 rouge ne précipite qu'après l'halogénure d'argent en indiquant ainsi le point équivalent

La réaction de titrage est : $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}$ $K = 1/K_s$
totale

Réaction pour détecter le point équivalent est :



À l'équivalence

$$C_0 V_0 = C_1 V_{\text{eq}}$$

On trace pAg en fonction du volume de Ag^+ ajouté

à $v = 0$ pAg n'est pas défini

$$0 < V < V_e \quad [X^-] = \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V_0 + V} \longrightarrow [Ag^+] = K_s / [X^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[X^-]} = \frac{K_s (V_0 + V)}{C_0 V_0 - C_1 V} \longrightarrow p[Ag^+] = pK_s + \text{Log} \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V_0 + V}$$

$$V = V_e \quad [Ag^+] = [X^-] = \sqrt{K_s} \longrightarrow pAg = \frac{1}{2} pK_s$$

$$V > V_e \quad [Ag^+] \text{ en excès et } [Ag^+] = \frac{C_1 V - C_0 V_0}{V + V_0} \longrightarrow$$

$$p[Ag] = \text{Log} \frac{V_0 + V}{C_1 V - C_0 V_0}$$

