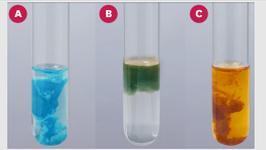


Précipitation et dissolution

I Définitions

1 - Vocabulaire

- précipité
- précipitation / dissolution
- solution saturée



2 - Produit de solubilité $\text{Cu(OH)}_2(s) = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} \quad K^\circ = K_s$

K_s

précipité présent

solution saturée | équilibre

$K_s = Q_{r,eq} = [\text{Cu}^{2+}]_{eq} [\text{OH}^{-}]_{eq}^2$

E.F. = éq

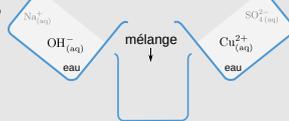
solution non saturée

$K_s > Q_r = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$

E.F. ≠ éq

II Conditions d'existence du précipité

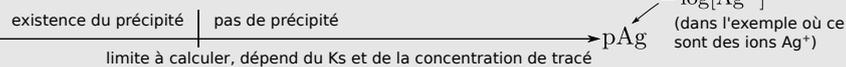
1 - Dans le sens de la précipitation (pas de solide au départ) : le précipité se forme-t-il ?



2 - Dans le sens de la dissolution : reste-t-il du solide ?

- a/ Dissolution d'un solide : détermination de l'état final (calcul de ξ_{eq} , comparaison à ξ_{max})
- b/ Solubilité $s = \xi_{eq}/V$ [mol/L]

3 - Diagramme d'existence



III Facteurs influençant la précipitation

1 - Température

$$K_s(T) \Rightarrow s(T)$$

2 - Ion commun

ion constitutif du précipité déjà présent dans la solution $\Rightarrow s \searrow$

3 - pH

ion constitutif du précipité est un acide ou une base $\Rightarrow s$ dépend du pH

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Comment est défini le produit de solubilité d'un solide ionique ? Et son pKs ?
- ₂ Sous quelle condition a-t-on l'égalité $K_s = Q_r$ dans l'état final ?

_____ (cours : II)

- ₃ Comment est définie la solubilité s d'un solide ?

_____ (cours : III)

- ₄ Citer trois facteurs pouvant influencer la solubilité d'un solide.

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : I)

- ₅ Savoir écrire la réaction de dissolution d'un précipité, et en déduire l'expression de son produit de solubilité si l'équilibre est réalisé. → **EC1**

_____ (cours : II)

- ₆ Savoir prédire l'état de saturation ou de non saturation d'une solution (présence ou non du solide dans l'EF) :
 - Dans le cas du mélange de deux solutions contenant les ions constitutifs du solide (y a-t-il formation du solide ?). → **EC2**
 - Dans le cas de l'introduction du solide dans la solution (reste-t-il du solide ?). → **EC3**

- ₇ Savoir calculer la solubilité d'un solide dans l'eau pure étant donné son K_s . → **EC4**

- ₈ Utiliser ou construire un diagramme d'existence.

_____ (cours : III)

- ₉ Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.

Exercices de cours

Exercice C1 – Écriture de produit de solubilité à l'équilibre

En supposant que l'équilibre est réalisé (existence du précipité), écrire les constantes de solubilité des solides suivant en fonction des concentrations dans la solution de leurs ions constitutifs : $\text{AgCl}_{(s)}$, $\text{PbI}_{2(s)}$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$.
On indique que les ions plomb sont Pb^{2+} , et que les ions cromates sont CrO_4^{2-} .

Exercice C2 – Condition de formation d'un précipité

1 - On mélange $V_1 = 5 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb (Pb^{2+} , 2NO_3^-) à $c_1 = 0,015 \text{ mol/L}$, avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de bromure de sodium (Na^+ , Br^-) à $c_2 = 0,0030 \text{ mol/L}$.

Y a-t-il formation du précipité PbBr_2 ?

On donne $K_s(\text{PbBr}_2) = 4,7 \times 10^{-6}$.

2 - Même question mais avec $c_2 = 0,30 \text{ mol/L}$.

Exercice C3 – Dissolution d'un solide : détermination de l'état final

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ ($K_s = 10^{-10}$).

On introduit une masse m de AgCl dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure.

Comme il y a un solide, on raisonne avec un tableau d'avancement en quantité de matière.

1 - Déterminer l'avancement d'équilibre ξ_{eq} (en supposant l'équilibre atteint).

2 - On introduit initialement $n_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de AgCl . Déterminer ξ_{max} .

Conclure : reste-t-il du solide ? Que vaut ξ_f ? Déterminer les quantités de matière finales.

3 - On introduit initialement $n_0 = 0,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de AgCl . Mêmes questions.

Exercice C4 – Calculs de solubilité (relation entre s et K_s)

1 - Exprimer la solubilité s du chlorure d'argent AgCl en fonction de son produit de solubilité $K_s \simeq 10^{-10}$ (à 25°C).

2 - Même question pour le sulfate d'argent Ag_2SO_4 (constitué des ions Ag^+ et SO_4^{2-}), pour lequel $\text{p}K_s = 4,17$ (à 25°C).

Cours

I – Définitions

1 – Vocabulaire

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement de solides ioniques en solution (formation ou dissolution).

Ci-contre, formation de précipités lorsque l'on verse de la soude dans des tubes à essais contenant divers ions.

Rappels :

- Un solide ionique est un solide dont les entités constitutives sont des ions.

Par exemple le sel $\text{NaCl}_{(s)}$ est constitué d'ions Na^+ et Cl^- , c'est un solide ionique.

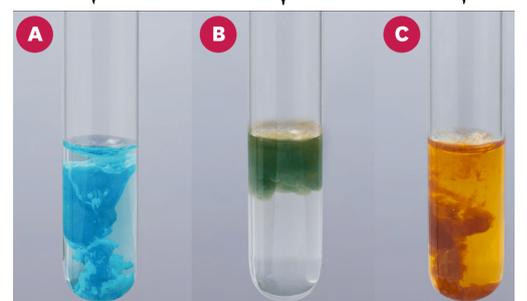
Le fer, $\text{Fe}_{(s)}$, n'est pas un solide ionique.

- Les solides ioniques sont plutôt solubles dans les solvants polaires comme l'eau.

Mais ils ne le sont pas tous de la même façon, et pas de façon "infinie" : si on ajoute trop de solide, il finit par ne plus se dissoudre.

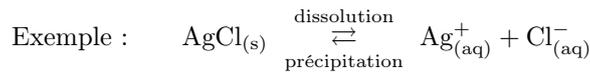
Vocabulaire :

on verse : $\text{Na}_{(aq)}^+$ $\text{HO}_{(aq)}^-$ $\text{Na}_{(aq)}^+$ $\text{HO}_{(aq)}^-$ $\text{Na}_{(aq)}^+$ $\text{HO}_{(aq)}^-$



ions initialement présents dans le tube :	$\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ $\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$	$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$ $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ $\text{Cl}_{(aq)}^-$
précipité (solide) formé :	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

- Un **précipité** est un solide ionique dans une solution, en équilibre avec ses ions constitutifs.
- Dans le sens de la disparition du précipité, la réaction est appelée réaction de **dissolution**.
- Dans le sens de la formation du précipité, la réaction est appelée réaction de **précipitation**.

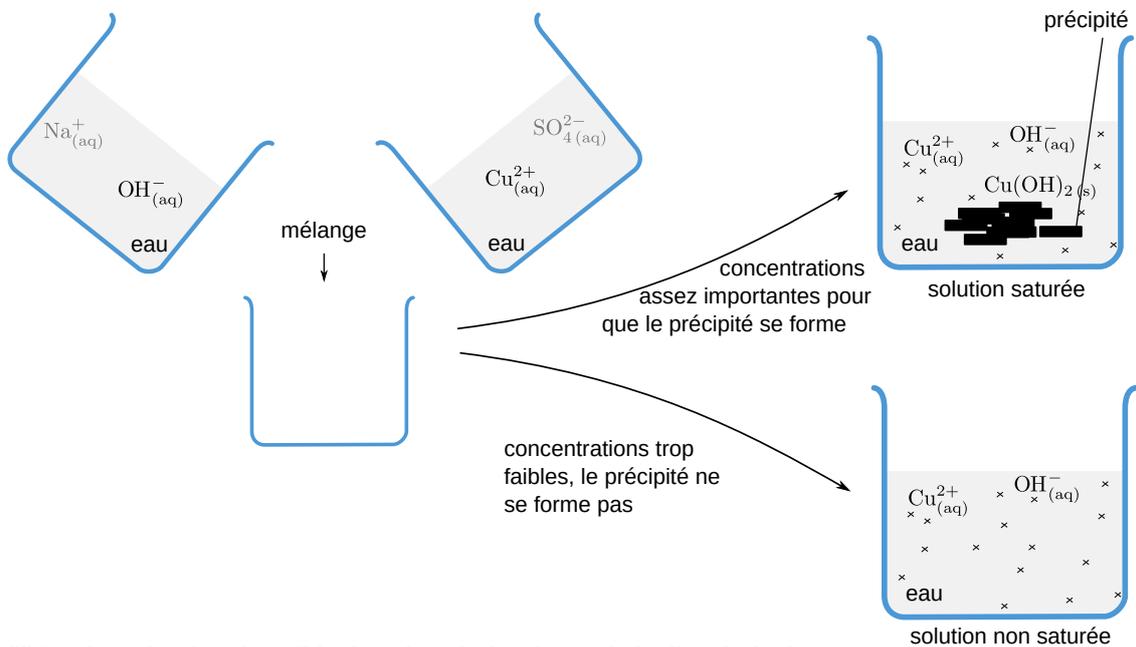


Il y a deux manières d'obtenir un précipité :

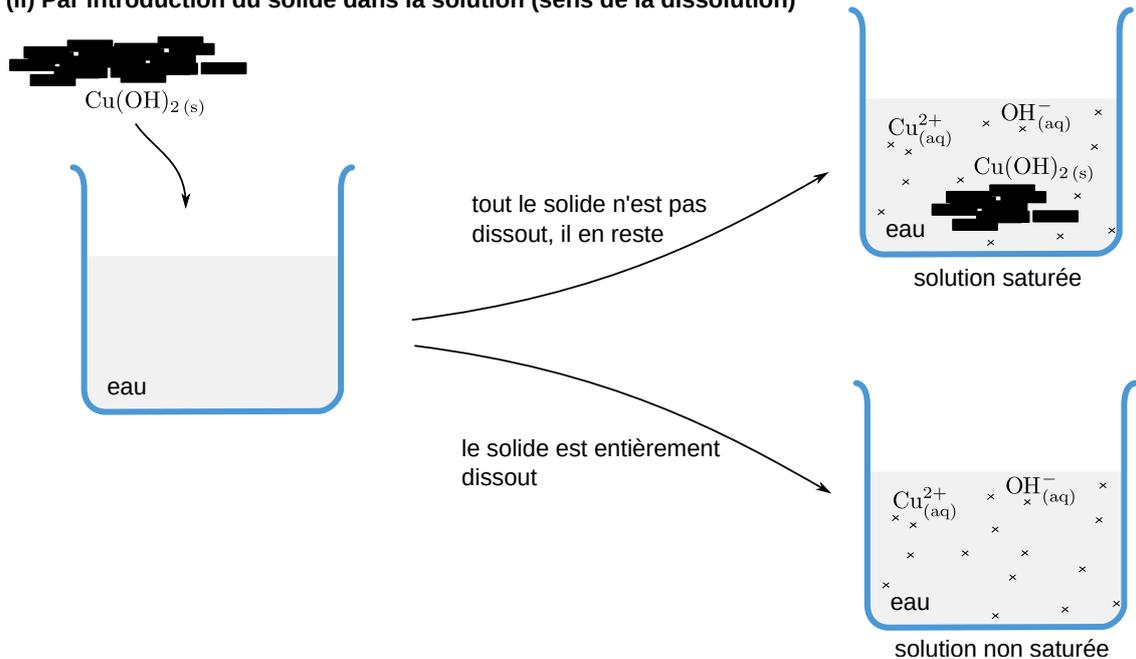
- Soit en partant de deux solutions limpides, contenant chacune les ions constitutifs du solide, et en les mélangeant.
- Soit en partant du solide et en l'introduisant dans l'eau.

Dans chacun de ces cas, il peut rester du solide dans l'état final, ou pas. Cela dépend des concentrations initiales dans le premier cas, et de la quantité de solide introduite dans le second cas (cf schéma).

(i) Par mélange de solutions (sens de la précipitation)



(ii) Par introduction du solide dans la solution (sens de la dissolution)



Lorsqu'il reste du solide, et donc qu'il coexiste avec ses ions constitutifs, la solution est dite **saturée**.

Les concentrations des ions sont alors fixées par la constante d'équilibre de la réaction, car $K^\circ = Q_r$.

2 – Produit de solubilité

Produit de solubilité K_s

Le **produit de solubilité** d'un précipité, noté K_s , est la constante d'équilibre de la réaction de **dissolution** du précipité.

On note également $pK_s = -\log K_s$.

Exemples :

- ▶ Le produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ est la constante d'équilibre de la réaction $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.
- ▶ Le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ est la constante d'équilibre de la réaction $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)} = 2\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$.

Remarques :

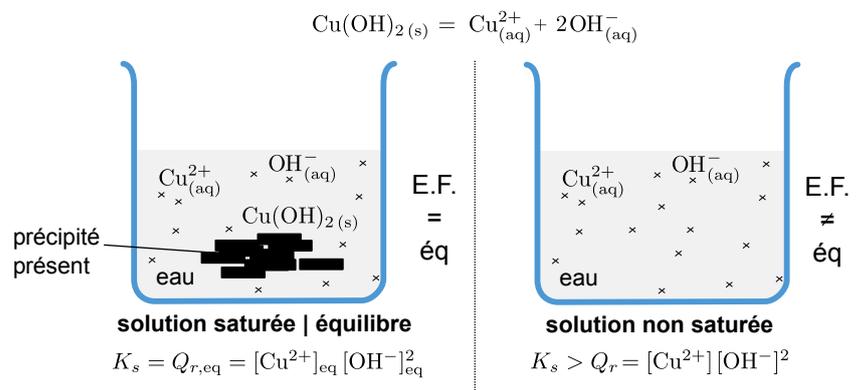
- ▶ Comme toute constante d'équilibre, K_s ne dépend que de la température. Il peut augmenter ou diminuer avec T .

- ▶ Attention, on n'a pas toujours

$$K_s = Q_r.$$

Par exemple pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$, on a $K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ seulement si, à l'équilibre, toutes les espèces intervenant dans la réaction sont présentes, donc seulement s'il reste du $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(s)}$ en solution (cas de la solution saturée).

Cf ci-contre.



→₁ Autres exemples : faire l'**EC1**.

II – Conditions d'existence du précipité

Les ions en solution existent toujours, même en concentration infime. En revanche, le solide peut disparaître complètement ou ne pas se former du tout. Quand est-ce le cas ?

1 – Dans le sens de la précipitation : le précipité se forme-t-il ?

On mélange deux solutions contenant chacune un type d'ions constitutifs du solide. On se demande si le solide se forme ou non.

Situation exemple : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.

On mélange une solution de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$ et une solution de $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$, donc on apporte des ions Ag^+ et Cl^- .

Pour de faibles concentrations il n'y aura pas de formation de précipité.

Mais si les solutions sont très concentrées, alors le mélange est saturé en ions et il y a formation d'un précipité $\text{AgCl}_{(s)}$.

→ Comment savoir quantitativement s'il y a formation ou non ?

Méthode pour savoir si un précipité se forme ou non

Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,ini}$.

- ▶ Si $Q_{r,ini} < K_s$, il n'y a pas formation du précipité.
(et l'état final n'est pas un état d'équilibre pour la réaction en question (car absence du solide) : $Q_r(x_f) \neq K_s$)
- ▶ Si $Q_{r,ini} \geq K_s$, il y a formation du précipité. La solution est dite **saturée**.
(et l'état final est un état d'équilibre (car présence du solide), et donc $Q_r(x_f) = K_s$)

Démonstration : reprenons le cas de AgCl.

S'il y a existence du précipité, alors il y a équilibre et la loi d'action des masses indique que $K_s = Q_r(x_{\text{éq}})$.

- Or ici $Q_{r,\text{ini}} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$ ne peut pas augmenter (rien ne peut fournir de nouveaux ions). Donc si initialement il est $< K_s$, il ne peut pas y avoir équilibre, donc pas y avoir de solide dans l'état final.
- En revanche, $Q_{r,\text{ini}} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i$ peut diminuer (par consommation des ions afin de produire du solide). Donc si initialement il est $> K_s$, alors le système peut évoluer pour obtenir l'égalité $Q_r(x_{\text{éq}}) = K_s$: en formant du solide. Le solide est donc présent dans l'état final.

Exemple :

On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$) à $c_1 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, avec $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) de même concentration. On donne $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \times 10^{-5}$.

Y a-t-il formation du précipité Ag_2SO_4 ?

★ Première étape : écrire l'équation de la réaction de dissolution (afin de pouvoir écrire Q_r) :



On a donc $Q_r = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$.

★ Deuxième étape : calculer Q_r dans l'état initial et le comparer à K_s .

Calcul des concentrations initiales :

- Pour Ag^+ , on passe d'un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ à un volume $V_1 + V_2 = 20 \text{ mL}$, d'où une dilution d'un facteur $20/10 = 2$.

On a donc initialement $[\text{Ag}^+]_i = \frac{c_1}{2} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

- Pour SO_4^{2-} , on passe d'un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ à un volume $V_1 + V_2 = 20 \text{ mL}$, d'où une dilution d'un facteur $20/10 = 2$.

On a donc initialement $[\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{c_2}{2} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Le quotient de réaction initial est donc $Q_{r,\text{ini}} = [\text{Ag}^+]_i^2 [\text{SO}_4^{2-}]_i = 6,4 \times 10^{-5}$.

On a $Q_{r,\text{ini}} > K_s$, donc le précipité **se forme**. La solution est saturée.

↪₂ Autre exemple : faire l'**EC2**.

2 – Dans le sens de la dissolution : reste-t-il du solide ?

Cette fois, on introduit du solide dans l'eau, et on se demande s'il est entièrement dissout ou s'il en reste une partie à l'état solide (donc sous forme d'un précipité).

a/ Dissolution d'un solide : détermination de l'état final

Situation exemple : $\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Si on introduit très peu de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ dans de l'eau, alors il est entièrement dissout.

Mais si on en introduit encore et encore, il arrive un moment où le solide ajouté ne se dissout plus. La solution est alors dite **saturée**.

→ Comment savoir s'il y a dissolution complète ou non ?

Méthode pour la dissolution d'un solide

Écrire la réaction de dissolution, faire un tableau d'avancement, calculer l'avancement à l'équilibre et l'avancement maximal et les comparer.

- Si $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$, c'est que ξ (qui est limité par ξ_{max}) ne peut pas atteindre $\xi_{\text{éq}}$.

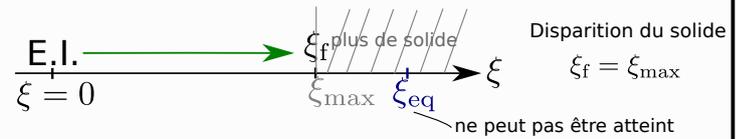
Le maximum pour ξ est en effet ξ_{max} , qui correspond à la dissolution complète du solide (réaction totale). Le solide disparaît. Il y a **rupture d'équilibre** : l'état final n'est pas un état d'équilibre ($\xi_f \neq \xi_{\text{éq}}$ et $Q_r(\xi_{\text{éq}}) \neq K^\circ$).

- Si $\xi_{\text{éq}} \leq \xi_{\text{max}}$, alors ξ peut atteindre $\xi_{\text{éq}}$. L'état final est donc un état d'équilibre.

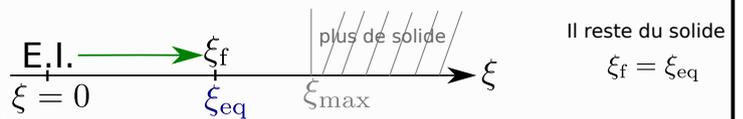
Il reste du solide. La solution est saturée.

On trouve combien s'est dissout en utilisant $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

Cas où $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$



Cas où $\xi_{\text{éq}} \leq \xi_{\text{max}}$



→₃ Exemple : faire l'**EC3**.

b/ Solubilité s

Définition : solubilité

On appelle solubilité s d'un solide la quantité de matière maximale du solide qui peut se dissoudre dans un litre de solution.

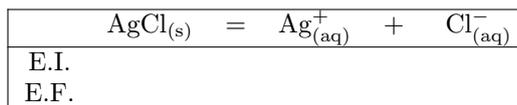
Elle s'exprime en mol/L.

La solubilité se calcule de façon similaire à ce que nous venons de faire : on suppose le solide introduit en excès, on dresse un tableau d'avancement, et on calcule $s = \xi_{\text{éq}}/V$ à partir de la loi d'action des masses.

Exemple :

On cherche à exprimer la solubilité s du chlorure d'argent AgCl en fonction de son produit de solubilité $K_s \simeq 10^{-10}$ (à 25°C).

Pour cela, on considère la dissolution de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans un volume V d'eau pure. On introduit le solide en large excès.



Dans l'état final il reste du solide, donc on a équilibre :

$$K_s = Q_r(\xi_{\text{éq}}) = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$$

Par définition la solubilité est $s = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$ (quantité de solide dissout divisée par le volume de solution), d'où

$$s = \sqrt{K_s} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Attention : la solubilité s et le produit de solubilité K_s ne représentent pas **du tout** la même chose. Les deux sont liés, mais sont des grandeurs différentes.

Remarque : La solubilité est parfois aussi exprimée en g/L, et donne la masse de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. On l'obtient à l'aide de la masse molaire (masse d'une mole). Par exemple pour AgCl , on aurait $s_{\text{massique}} = s \times M = 1,4 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ (on a $M = 143,3 \text{ g/mol}$).

→₄ Faire l'**EC4**.

3 – Diagramme d'existence

On peut représenter le domaine d'existence du précipité en fonction de la concentration d'un de ses ions constitutifs. Il faut pour cela **fixer** la concentration de l'autre ion.

Exemple :

Considérons $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$, qui se dissout selon : $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s) = 2\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ ($K_s = 1,5 \times 10^{-5}$).

On fixe la concentration $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

On parle de concentration de référence, ou de **concentration de tracé** (celle pour laquelle on trace le diagramme).

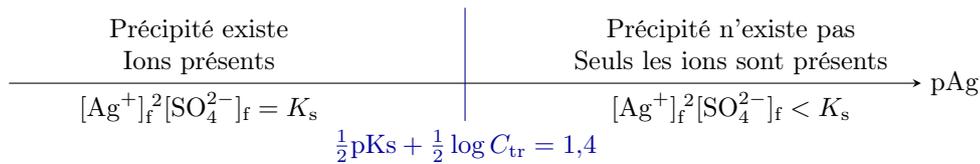
On la note C_{tr} .

On a existence du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$ si et seulement si initialement $Q_{r,ini} \geq K_s$:

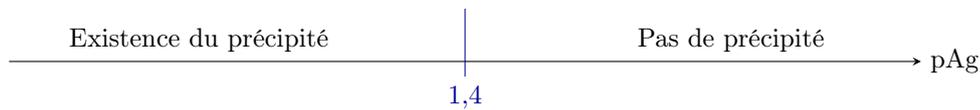
Toujours par analogie aux diagrammes de prédominance, on définit $p\text{Ag} = -\log[\text{Ag}^+]$.

En prenant $-\log$ de la relation précédente on a donc existence du précipité si et seulement si :

On obtient donc le diagramme suivant :



Ou plus simplement (les autres informations étant sous-entendues :



On remarquera les différences avec un diagramme de prédominance acide-base :

- La frontière n'est pas simplement à pK_s . La concentration de tracé intervient aussi.
- Dans le cas acide-base, on parle de prédominance car si par exemple AH prédomine, il existe tout de même aussi A^- en proportions infinitésimales. Alors qu'ici lorsque le précipité n'existe pas, il n'existe pas du tout (rupture d'équilibre). On parle donc de "diagramme d'existence" au lieu de "diagramme de prédominance".

III – Facteurs influençant la précipitation

1 – Température

La solubilité s s'exprime en fonction du produit de solubilité K_s . Or ce dernier, comme toute constante d'équilibre, dépend de la température.

→ La solubilité dépend de la température.

En général, elle augmente lorsque la température augmente. Un contre-exemple est le calcaire $\text{CaCO}_3(s)$ (qui est moins soluble dans l'eau chaude, ce qui explique pourquoi il y a des dépôts de calcaire dans les bouilloires ou les chauffe-eau : chauffer l'eau fait précipiter le calcaire qu'elle contient, puis il se dépose).

2 – Ion commun

La solubilité peut également varier sans faire varier K_s .

Influence des ions déjà présents en solution

Si un des ions constitutifs du solide est déjà présent en solution, alors ceci diminue la solubilité (logique : la solution sera saturée plus tôt).

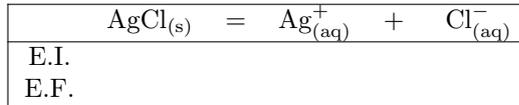
Exemple :

Reprenons l'exemple de $\text{AgCl}(s)$, $K_s \simeq 10^{-10}$, pour lequel on a déjà calculé la solubilité dans l'eau pure : $s_{\text{eau pure}} =$

$$\sqrt{K_s} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

On souhaite maintenant calculer sa solubilité dans une solution de chlorure de sodium Na^+, Cl^- de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$.

Même démarche que dans l'eau pure : on considère un volume V de solution de chlorure de sodium, et on introduit le solide AgCl en excès. La seule différence dans le tableau d'avancement est qu'il y a, initialement, déjà des ions Cl^- dans la solution, en quantité $n = c_0 \times V$.



Dans l'état final il reste du solide, donc on a équilibre :

★ Il faut donc résoudre $s^2 + c_0s = K_s$, soit $s^2 + c_0s - K_s = 0$.

La seule racine positive est $s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = 1,0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$.

C'est beaucoup plus faible que s dans l'eau pure. C'est normal : il y a déjà beaucoup d'ions Cl^- dans la solution de départ, qui est donc plus facilement saturée.

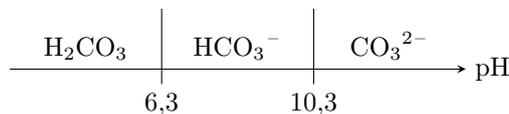
Remarque : On parle d'**ion commun** car l'ion Cl^- est commun à la solution de départ, et au précipité.

3 – pH

Lorsque l'un des ions constitutifs du solide fait partie d'un couple acide/base, alors le pH a une influence sur la solubilité.

Prenons l'exemple du calcaire $\text{CaCO}_{3(s)}$. Il se dissout selon $\text{CaCO}_{3(s)} = \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$.

Or CO_3^{2-} est la base du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. C'est même en fait une polybase, et on a le diagramme de prédominance suivant :



Ainsi :

- ▶ Si le pH est élevé (supérieur à 10,3), alors CO_3^{2-} prédomine, on peut ignorer ses formes acides. Cela ne change donc rien au calcul de la solubilité s , et on trouve avec la méthode du II :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = s^2, \text{ d'où } s = \sqrt{K_s}.$$

- ▶ Si le pH est inférieur à 10,3, par exemple compris entre 6,3 et 10,3, alors c'est la forme acide HCO_3^- qui prédomine. Ainsi les ions CO_3^{2-} apportés par la dissolution du solide sont aussitôt transformés en HCO_3^- . Ceci permet donc de repousser le moment où la saturation est atteinte.
→ La solubilité va donc **augmenter**.

Influence du pH sur la solubilité

- ▶ Si un ion constitutif d'un solide est la base d'un couple, alors le solide sera plus soluble en milieu acide (car l'ion basique sera majoritairement transformé en forme acide, ce qui repousse la limite de saturation).
- ▶ Si un ion constitutif d'un solide est l'acide d'un couple, alors le solide sera plus soluble en milieu basique (car l'ion acide sera majoritairement transformé en forme basique, ce qui repousse la limite de saturation).

Exemple : exercice de TD sur l'acidification des océans.