

Dissolution et précipitation

Plan du cours

I	Conditions d'existence d'un précipité en solution	1
I.A	Précipité	1
I.B	Saturation d'une solution	2
I.C	Diagramme d'existence d'un précipité	2
II	Solubilité	4
II.A	Définition	4
II.B	Effet de la température	4
II.C	Effet d'ion commun	5
II.D	Influence du pH	5

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Nous avons expliqué lors du chapitre AM1 qu'un solide ionique était fortement soluble dans l'eau, car il s'agit d'un solvant polaire. Toutefois, « fortement » ne veut pas dire « totalement ».

I - Conditions d'existence d'un précipité en solution

I.A - Précipité



On appelle **précipité** un solide ionique placé dans une solution aqueuse où il est en équilibre avec ses ions constitutifs.

On appelle **stœchiométrie** d'un précipité (et plus largement d'un solide ionique) le rapport entre les nombres d'anions et de cations qui y figurent. Elle se détermine grâce à la propriété d'**électroneutralité** d'un solide, qui est toujours neutre.

Un précipité porte toujours un nom de la forme « anion de cation » : p.ex. le précipité formé à partir des ions Cl^- et Ag^+ est le chlorure d'argent, celui formé à partir des ions HO^- et Mg^{2+} est l'hydroxyde de magnésium, etc.

Remarque : En pratique, un précipité ne se présente pas sous la forme d'un solide cristallin bien ordonné, mais plutôt d'une phase solide dispersée dans la solution, voir figure 1. Toutefois, toutes les notions développées dans ce chapitre s'appliquent aussi bien aux précipités qu'aux solides cristallins. Une distinction systématique n'est donc pas nécessaire.

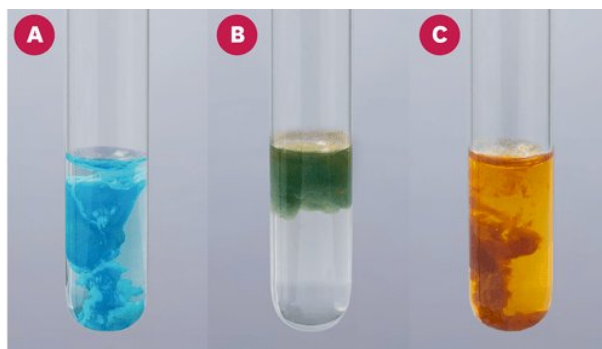


Figure 1 – Aspect visuel d'un précipité. (a) Hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$; (b) Hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; (c) Hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



La transformation dans le sens anion + cation \longrightarrow solide est appelée **précipitation**, celle dans le sens solide \longrightarrow anion + cation est appelée **dissolution**, et l'état d'équilibre est appelé **équilibre de solubilité**.

On appelle **produit de solubilité** d'un précipité noté K_s la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité.

On définit $\text{p}K_s = -\log K_s$.

Le produit de solubilité est une constante d'équilibre, il est donc associé à une écriture de l'équation bilan de la réaction, et dépend des nombres stœchiométriques. Une fois les conventions d'écriture fixées, le produit de solubilité ne dépend que de la température.

M

Application 1 : Dissolution du chromate d'argent

Le chromate d'argent est un précipité formé à partir des ions chromate CrO_4^{2-} et argent Ag^+ . Déterminer sa formule chimique et écrire son équation de dissolution.

I.B - Saturation d'une solution

Un précipité étant un solide, il peut se dissoudre totalement, et l'équilibre de solubilité n'est pas forcément atteint.

R



Une solution est dite **saturée** si le précipité y est présent à l'état final.
L'état final est alors un état d'équilibre.

Elle est dite **insaturée** si le précipité a complètement disparu à l'état final, auquel cas l'équilibre n'est pas atteint.

Méthode : on exploite les outils classiques d'étude d'un équilibre chimique.

- ▷ calcul du quotient réactionnel à l'état initial (= juste après mélange, avant toute transformation) pour déterminer si la transformation consomme ou forme le précipité;
- ▷ si la transformation consomme le précipité, détermination de l'état d'équilibre puis comparaison $\xi_{\text{eq}} \approx \xi_{\text{max}}$ pour conclure.

Remarque : La relation $Q_{r,I} < K_s$ est parfois appelée « critère de précipitation ».

⚠⚠⚠ **Attention !** Le produit de solubilité est défini dans le sens de la dissolution, c'est donc toujours dans ce sens qu'il est plus simple de raisonner, même en partant uniquement des ions.

M

Application 2 : Saturation d'une solution de chromate d'argent

Le produit de solubilité du chromate d'argent vaut $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$ ($\text{p}K_s = 11,8$).

1 - On mélange 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . La solution est-elle saturée pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

2 - On suppose maintenant disposer directement du solide, dont on introduit une masse m dans 100 mL d'eau pure. La solution est-elle saturée pour $m = 3 \text{ g}$? pour $m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$?

Donnée : masse molaire du chromate d'argent $M = 332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.C - Diagramme d'existence d'un précipité

Un diagramme d'existence indique graphiquement si une solution est saturée ou non en un précipité XY.

- ▶ la concentration apportée d'un des deux ions Y est supposée fixée, elle est appelée **concentration de tracé**, notée par exemple C_T ;
- ▶ la concentration de l'autre ion est la variable en fonction de laquelle le diagramme est tracé, le plus souvent en échelle logarithmique c'est-à-dire en fonction de $\text{pX} = -\log[\text{X}]/c^\circ$.

La concentration de tracé est toujours considérée comme une concentration apportée, en revanche la concentration en abscisse peut être considérée aussi bien comme une concentration apportée que comme une concentration finale.

Méthode de construction :

- ▶ *premier point de vue* : le précipité se forme si $Q_{r,I} > K_s$, à transformer en une inégalité sur pX impliquant la concentration de travail C_T ;
- ▶ *second point de vue* : le précipité est présent si l'équilibre est atteint, c'est-à-dire $Q_{r,F} = K_s$, et que des ions Y ont été consommés, c'est-à-dire $[\text{Y}]_F < C_T$, à transformer en une inégalité sur pX impliquant la concentration de travail C_T .

Application 3 : Diagramme d'existence du chromate d'argent

Construire en utilisant les deux points de vue le diagramme d'existence du chromate d'argent ($\text{p}K_s = 11,8$) en fonction de la concentration en ion chromate CrO_4^{2-} pour une concentration de travail en ion argent $C_T = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour les hydroxydes, c'est-à-dire les précipités formés à partir de l'ion HO^- , l'usage est de représenter le diagramme d'existence en fonction du pH plutôt que de $\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-]/c^\circ$.

Application 4 : Diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium

- 1 - On ajoute à une solution contenant des ions HO^- des ions Mg^{2+} en concentration apportée $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Construire le diagramme d'existence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{p}K_s = 10,8$) en fonction du pH initial.
- 2 - On ajoute à une solution contenant des ions HO^- des ions Mg^{2+} en concentration apportée C_0 . Construire le diagramme d'existence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en fonction du pH mesuré dans l'état final.

Généralisation : les deux points de vue conduisent aux mêmes valeurs à la frontière, un diagramme d'existence peut donc être construit et interprété comme on le souhaite.

Remarque : Cette coïncidence n'en est pas une. En effet, la frontière correspond à la limite de précipitation : une quantité infiniment faible de précipité ayant été formée, les quantités initiale et finale des ions sont égales bien que l'équilibre chimique soit atteint.

⚠⚠⚠ **Attention !** Le pX à la frontière n'est pas égal au $\text{p}K_s$, la concentration de tracé intervient également.

⚠⚠⚠ **Attention !** Le précipité étant solide, la notion de prédominance n'a pas de sens puisqu'elle consiste à comparer des concentrations. Les domaines associés aux précipités sont toujours des domaines d'existence, et ne doivent pas être confondus avec des domaines de prédominance.

II - Solubilité

II.A - Définition

R



On appelle **solubilité** s d'un solide la quantité maximale qui peut se dissoudre dans un litre de solution. La solubilité s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (solubilité molaire) ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (solubilité massique).

La solubilité molaire est l'avancement volumique de la réaction de dissolution *dans une solution saturée*.

- La solubilité « tout court » désigne généralement la solubilité molaire.
- La solubilité massique est égale à la solubilité molaire multipliée par la masse molaire du précipité.
- Un calcul de solubilité suppose par définition la solution saturée : si l'équilibre n'est pas atteint, cela sous-entend qu'avec plus de solide apporté on aurait pu en dissoudre davantage.

► **Pour approfondir** : Certaines solubilités étant très élevées, elles affectent la densité de la solution, si bien que les exprimer en kg par litre de solution n'est pas toujours le plus pertinent. On parle plutôt de solubilité par kg d'eau pure. Par exemple, une solution formée à partir de 1 kg d'eau et 300 g de sel NaCl n'est pas saturée, mais son volume est de 1,1 L car la densité de l'eau salée est significativement différente de celle de l'eau pure. ■

M

Application 5 : Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure

Déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure à 25 °C ($pK_s = 9,8$).

Q



Plus le produit de solubilité est élevé, plus la solubilité l'est.

⚠ **Attention !** La stœchiométrie entre en compte également, cette tendance qualitative ne permet donc pas de comparer la solubilité de deux solides.

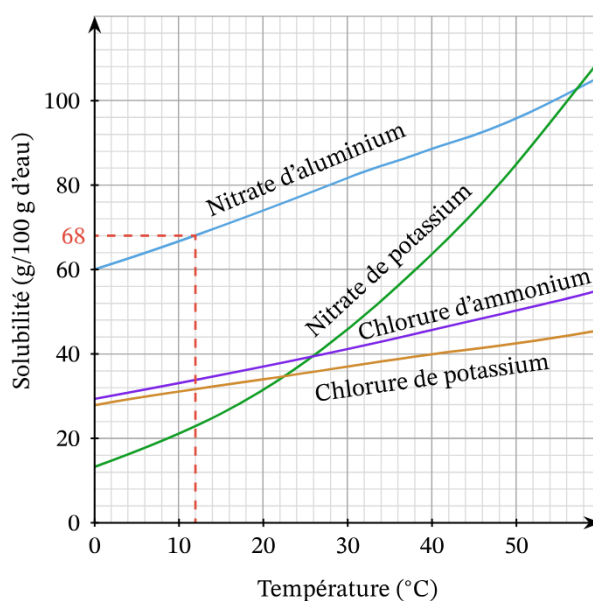
II.B - Effet de la température

Le produit de solubilité K_s dépend de la température, comme toutes les constantes d'équilibre.

Q



La solubilité augmente généralement avec la température.



Remarque culturelle : Le calcaire CaCO_3 est une exception. Sa solubilité diminue avec la température, et c'est pourquoi le fond des bouilloires est beaucoup plus sujet aux dépôts que celui des carafes d'eau.

II.C - Effet d'ion commun

L'**effet d'ion commun** est l'impact de la présence dans la solution d'un des ions du précipité apporté par une autre source que le précipité lui-même.

Application 6 : Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau salée

On dispose d'une solution insaturée en NaCl, contenant des ions chlorure en concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y ajoute suffisamment de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ pour saturer la solution en ce précipité, mais on suppose qu'il n'y a pas de précipitation de NaCl.

- 1 - Justifier qualitativement que la solubilité s' de AgCl dans la solution contenant NaCl est inférieure à celle dans l'eau pure.
- 2 - Déterminer s' littéralement puis numériquement en faisant les approximations utiles.

Généralisation :



La solubilité diminue toujours par effet d'ion commun.

II.D - Influence du pH

Lorsque l'un des ions a également des propriétés acido-basiques, le couplage entre acido-basicité et précipitation impacte la solubilité.

Application 7 : Solubilité de l'acétate d'argent

Données : $pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

- 1 - Écrire l'équation de dissolution de l'acétate d'argent en milieu neutre ou basique. Pourquoi cette équation n'est-elle plus valable en milieu fortement acide ? Écrire l'équation correcte et déterminer le produit de solubilité apparent de AgCH_3COO en milieu acide.
- 2 - En déduire l'expression de la solubilité s de l'acétate d'argent dans les deux limites de haut et bas pH, et représenter graphiquement $\log s$ en fonction du pH.
- 3 - Établir l'expression générale de s pour un pH quelconque. Retrouver les deux limites précédentes.

Généralisation :



Lorsque l'un des ions du précipité est une base, la solubilité augmente en milieu acide. Réciproquement, lorsqu'un des ions est un acide, la solubilité augmente en milieu basique.

Qualitativement, un ion acide (resp. basique) va réagir avec les ions HO^- (resp. H^+) présents dans le milieu, ce qui va diminuer le quotient réactionnel. Le système va donc réagir par une dissolution d'une plus grande quantité de précipité pour retrouver l'égalité de la LAM, ce qui augmente la solubilité.

Correction des applications de cours

Application 2 : Saturation d'une solution de chromate d'argent

1 Quotient réactionnel initial :

$$Q_{r,i} = [\text{CrO}_4^{2-}]_i \times [\text{Ag}^+]_i^2 = \frac{C}{2} \times \frac{C^2}{4} = \frac{C^3}{8}.$$

⚠⚠⚠ **Attention !** Nombres stoéchiométriques et dilution !

- ▶ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{8} = 1 \cdot 10^{-3} > K_s$.
 \leadsto évolution dans le sens inverse donc formation du précipité.
- ▶ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} = \frac{8 \cdot 10^{-15}}{8} = 1 \cdot 10^{-15} < K_s$.
 \leadsto évolution a priori dans le sens direct, qui devrait consommer du précipité ... or il n'y en a pas dans la solution
 \leadsto il n'y a donc pas de précipité dans l'état final, qui n'est pas un état d'équilibre chimique.

2 Le quotient réactionnel initial est nul, le solide est donc consommé au moins partiellement, et il faut déterminer l'état final pour savoir s'il en reste. On raisonne sur un bilan de matière partant d'une quantité de matière n_0 de solide.

	Ag_2CrO_4	$= 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
état initial	n_0	0
état qcq	$n_0 - \xi$	2ξ

Détermination de l'avancement à l'équilibre : lorsque l'équilibre est atteint,

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = \left(\frac{2\xi_{\text{eq}}}{V}\right)^2 \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{V^3} = K_s \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{eq}} = V \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

\leadsto on constate que ξ_{eq} ne dépend pas de n_0 et c'est là « tout le problème ».

Détermination de l'état final : $\xi_{\text{max}} = n_0 = \frac{m}{M}$

- ▶ Pour $m = 3 \text{ g}$, $\xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > \xi_{\text{eq}}$.
 \leadsto l'équilibre est atteint, la solution est saturée dans l'état final.
- ▶ Pour $m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$, $\xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} < \xi_{\text{eq}}$.
 \leadsto l'équilibre n'est pas atteint, il n'y a plus de solide dans l'état final.

Application 3 : Diagramme d'existence du chromate d'argent

• Premier point de vue : $[\text{CrO}_4^{2-}]$ est la concentration apportée en ions chromate

Raisonnons sur une solution contenant $[\text{Ag}^+] = C_T$ fixé, à laquelle on imagine ajouter du dichromate en concentration apportée $[\text{CrO}_4^{2-}]$. En raisonnant sur la réaction de dissolution, le précipité se forme si

$$Q_{r,i} > K_s \quad \text{soit} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] \times C_T^2 > K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] > \frac{K_s}{C_T^2}$$

L'usage est de raisonner sur $\text{pCrO}_4 = -\log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c^\circ}$, ce qui donne

$$\log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c^\circ} > \log K_s - 2 \log \frac{C_T}{c^\circ}$$

et enfin

$$\text{pCrO}_4 < \text{p}K_s + 2 \log \frac{C_T}{c^\circ} = 5,8.$$

Précipité se forme Ions présents	Précipité ne se forme pas Seuls les ions sont présents
$[Ag^+]_F^2 [CrO_4^{2-}]_F = K_s$	$[Ag^+]_F^2 [CrO_4^{2-}]_F < K_s$
$pK_s + 2 \log C_{tr} = 5,8$	

• **Second point de vue : $[CrO_4^{2-}]$ est la concentration finale en ions chromate**

Le précipité est présent si l'équilibre est atteint, c'est-à-dire si

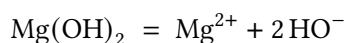
$$\begin{cases} [CrO_4^{2-}][Ag^+]^2 = K_s \\ [Ag^+] < C_T \end{cases} \quad \text{d'où} \quad K_s < [CrO_4^{2-}]C_T^2$$

ce qui redonne exactement la même inégalité que précédemment.

Application 4 : Diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium

• **Premier point de vue : le pH est le pH initial de la solution**

L'équation de dissolution de $Mg(OH)_2$ s'écrit



Il y a formation de précipité si

$$Q_{r,i} = C_0 \times [HO^-]^2 > K_s \quad \text{soit} \quad C_0 \times \frac{K_e^2}{[H^+]^2} > K_s \quad \text{donc} \quad [H^+]^2 < \frac{C_0 K_e^2}{K_s}$$

En passant au log pour faire intervenir le pH, la condition de précipitation s'écrit

$$\log[H^+] < \log K_e + \frac{1}{2} \log C_0 - \frac{1}{2} \log K_s \quad \text{soit} \quad pH > pK_e - \frac{1}{2} \log C_0 - \frac{1}{2} pK_s = 9,6.$$

Précipité ne se forme pas Seuls les ions sont présents	Précipité se forme Ions présents
$[HO^-]_F^2 [Mg^{2+}]_F < K_s$	$[HO^-]_F^2 [Mg^{2+}]_F = K_s$
$pK_e - \frac{1}{2} \log C_0 - \frac{1}{2} pK_s = 9,6$	

• **Second point de vue : le pH est le pH final de la solution**

Le précipité est présent si l'équilibre est atteint, c'est-à-dire si

$$\begin{cases} [Mg^{2+}][HO^-]^2 = K_s \\ [Mg^{2+}] < C_0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad K_s < C_0 \times [HO^-]^2 = C_0 \times \frac{K_e^2}{[H^+]^2}$$

ce qui redonne exactement la même inégalité que précédemment.

Application 5 : Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	n_0		0		0
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{eq}$		$\xi_{eq} = sV$		$\xi_{eq} = sV$

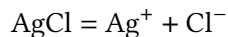
L'équilibre étant atteint par hypothèse,

$$s^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Il n'est donc pas possible de faire passer dans un litre de solution plus de $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol de AgCl.

Application 6 : Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau salée

- 1 L'équation bilan de dissolution s'écrit



Qualitativement, comme on rajoute l'anion Cl^- , on comprend que cela va augmenter le quotient réactionnel et donc que le système va réagir en déplaçant l'équilibre vers la gauche, donc vers la formation de solide. La solubilité va donc diminuer. Cette analyse se généralise directement.

- 2 Bilan de matière :

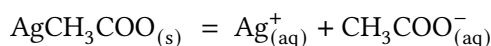
	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		C_0
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + s'$

Ainsi, à l'état d'équilibre, d'après la LAM (et comme $s' < s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $s \ll C_0$),

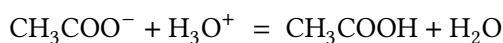
$$K_s = s'(C_0 + s') \simeq s'C_0 \quad \text{d'où} \quad s' = \frac{K_s}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < s.$$

Application 7 : Solubilité de l'acétate d'argent

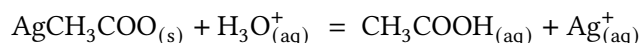
- 1 En milieu neutre ou basique,



En milieu fortement acide ($\text{pH} < 4,8$), l'ion acétate est minoritaire, c'est donc CH_3COOH qu'il faut faire apparaître. La réaction s'écrit



donc par combinaison linéaire



En raisonnant sur la LAM, le produit de solubilité apparent s'écrit

$$K'_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{Ag}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_s}{K_a} \quad \text{donc} \quad \text{p}K'_s = \text{p}K_s - \text{p}K_a.$$

- 2 Limite d'un pH élevé : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]$ donc

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

On trouve alors d'après la LAM :

$$s^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad \log s = -\frac{1}{2}\text{p}K_s.$$

Limite d'un pH faible : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$ donc

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

On trouve alors d'après la LAM :

$$\frac{s^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K'_s \quad \text{d'où} \quad \log s = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_s - \text{pH})$$

On sait que ces limites sont valables hors de l'intervalle $[\text{p}K_a - 1, \text{p}K_a + 1]$, ce qui permet de tracer deux droites, que l'on raccorde continûment dans l'intervalle intermédiaire.

3 Compte tenu de la stœchiométrie du précipité (et en supposant implicitement la solution saturée puisque l'on calcule une solubilité)

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] .$$

Tous les équilibres étant atteints par hypothèse, toutes les LAM s'appliquent. On a donc

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{Ag}^+] = K_s \quad \text{et} \quad \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a .$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} s &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \\ s &= \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \\ s^2 &= K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right) \\ s &= \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)} \end{aligned}$$

Limite d'un faible pH : $[\text{H}_3\text{O}^+]/K_a \gg 1$ d'où

$$s \simeq \sqrt{K_s \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}} \quad \text{donc} \quad \log s \simeq \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \text{p}K_s - \text{pH}) .$$

Limite d'un pH élevé : $[\text{H}_3\text{O}^+]/K_a \ll 1$ d'où

$$s \simeq \sqrt{K_s} \quad \text{donc} \quad \log s \simeq -\frac{1}{2}\text{p}K_s .$$