

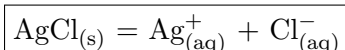
PRÉCIPITATION / DISSOLUTION - PRODUIT DE SOLUBILITÉ

Table des matières

I. Le produit de solubilité	1
1) Définition	1
a) Exemples introductifs	1
b) Cas général	2
2) Précipitation d'un solide à partir de ses ions constitutifs	2
a) Exemple introductif	2
b) Généralisation	3
II. Solubilité d'un composé solide	5
1) Définition	5
2) Effet d'ion commun	6
3) Influence du pH	7
4) Diagramme de distribution d'un précipité	8

I. Le produit de solubilité**1) Définition****a) Exemples introductifs**

Introduisons le solide $\text{AgCl}_{(s)}$ (solide ionique formé des ions Ag^+ et Cl^- organisés dans un réseau cristallin) dans une solution aqueuse. On assiste à la *dissolution limitée* de ce solide selon la réaction d'équation-bilan :



appelée *équilibre de dissolution* de $\text{AgCl}_{(s)}$. À l'équilibre chimique, les espèces ioniques en solution $\text{Ag}_{(aq)}^+$ et $\text{Cl}_{(aq)}^-$ coexistent avec le solide $\text{AgCl}_{(s)}$: on dit que la **solution est saturée**.

Cette réaction possède une constante d'équilibre K^0 et l'écriture de la loi d'action des masses (LAM) conduit à l'expression :

$$K^0(T) = \frac{a_{\text{éq}}(\text{Ag}_{(aq)}^+) a_{\text{éq}}(\text{Cl}_{(aq)}^-)}{a_{\text{éq}}(\text{AgCl}_{(s)})}$$

Cette constante d'équilibre s'appelle le **produit de solubilité** de $\text{AgCl}_{(s)}$ et sera notée $K_s(\text{AgCl}_{(s)})$ et même, plus simplement, K_s dans la suite.

Exemple : à 25°C $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,9 \cdot 10^{-10}$

Comme l'activité d'un solide est égale à 1 et que celle d'un ion en solution est égale à sa concentration divisée par la concentration de référence $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, la relation précédente s'écrit :

$$K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = \frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}_{(aq)}^-]_{\text{éq}}}{(C^0)^2}$$

Pour le solide ionique $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(s)}$, l'équilibre de dissolution s'écrit :



et nous aurons donc à l'équilibre chimique :

$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_{4(s)}) = \frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}}^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]_{\text{éq}}}{(C^0)^4}$$

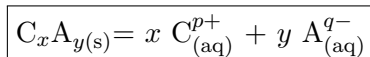
Par ailleurs, on pose dans tous les cas :

$$\text{p}K_s = -\log K_s$$

où log est le logarithme décimal.

b) Cas général

Considérons un solide ionique de formule $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ constitué des ions C^{p+} et A^{q-} . Lorsqu'on introduit ce solide dans une solution aqueuse, il se produit l'équilibre de dissolution :

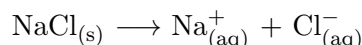


À l'équilibre chimique, la loi d'action des masses s'écrit :

$$K_s(\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})) = \frac{[\text{C}_{(\text{aq})}^{p+}]_{\text{éq}}^x [\text{A}_{(\text{aq})}^{q-}]_{\text{éq}}^y}{(C^0)^{x+y}}$$

Remarque :

Si $K_s > 10^4$, on peut considérer que la réaction de dissolution est *totale*. Certains solides ioniques ont une constante d'équilibre tellement élevée qu'on ne la donne même pas : la réaction de dissolution est donc totale ; c'est le cas par exemple de $\text{NaCl}_{(s)}$:

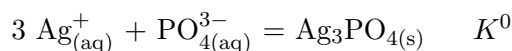


2) Précipitation d'un solide à partir de ses ions constitutifs

a) Exemple introductif

Mélangons un volume V_1 d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$; $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) de concentration C_1 avec un volume V_2 d'une solution de phosphate de sodium ($3 \text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}$) à la concentration C_2 .

On s'attend à priori à la *réaction de précipitation* dont l'équation-bilan est l'inverse de la réaction de dissolution :



La constante d'équilibre K^0 est égale à l'inverse du produit de solubilité K_s de $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(s)}$: $K^0 = 1/K_s$.

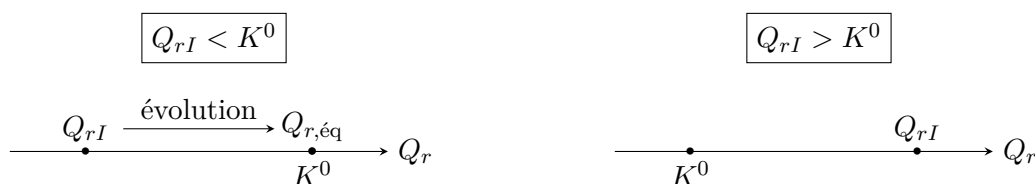
Désignons par :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_I = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]_I = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

les **concentrations initiales introduites** (c'est à dire avant la réaction) dans le mélange obtenu. Le quotient réactionnel initial Q_{rI} s'écrit :

$$Q_{rI} = \frac{(C^0)^4}{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]}$$

Il est clair que ce quotient réactionnel ne peut qu'augmenter au cours de la réaction puisque les deux ions sont forcément consommés. Plaçons Q_{rI} sur une droite où on a aussi placé $K^0 = 1/K_s$. Deux cas peuvent se présenter :



La réaction de précipitation peut avoir lieu. Le quotient réactionnel augmente jusqu'à atteindre K^0 .

Le quotient réactionnel ne pouvant qu'augmenter, il ne pourra jamais atteindre K^0 . En pratique **la réaction de précipitation ne se produit pas**.

En pratique on raisonne sur la grandeur :

$$\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]}{(C^0)^4}$$

qu'on peut appeler "**produit des concentrations initiales**". On peut donc retenir l'important résultat suivant :

- Si : $\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]}{(C^0)^4} < K_s$

La réaction de précipitation ne se produit pas ; la solution reste homogène et il n'apparaît pas de solide $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$.

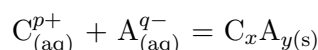
- Au contraire, si : $\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]}{(C^0)^4} > K_s$

Il apparaît le solide $\text{Ag}_3\text{PO}_{4(\text{s})}$; la réaction de précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre chimique où :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}}^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]_{\text{éq}}}{(C^0)^4}$$

b) Généralisation

Considérons une solution aqueuse dans laquelle il y a les ions $C_{(\text{aq})}^{p+}$ et $A_{(\text{aq})}^{q-}$ pouvant éventuellement former le composé solide (précipité) $C_xA_y(\text{s})$ selon la réaction :



Notons K_s le produit de solubilité de $C_xA_{y(s)}$, $[C_{(aq)}^{p+}]$ et $[A_{(aq)}^{q-}]$ les concentrations des ions dans la solution. Alors :

1. Si le solide $C_xA_{y(s)}$ **est présent**, il est forcément en équilibre chimique avec ses ions constitutifs et on a l'égalité :

$$\boxed{\frac{[C_{(aq)}^{p+}]^x [A_{(aq)}^{q-}]^y}{(C^0)^{x+y}} = K_s}$$

2. Si le solide $C_xA_{y(s)}$ **est absent**, alors on a nécessairement l'inégalité stricte :

$$\boxed{\frac{[C_{(aq)}^{p+}]^x [A_{(aq)}^{q-}]^y}{(C^0)^{x+y}} < K_s}$$

Exercice :

On mélange $V = 10$ mL de solution de sulfate de sodium ($2 Na_{(aq)}^+ ; SO_{4(aq)}^{2-}$) à $C_1 = 8,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ avec $V = 10$ mL de solution de nitrate d'argent ($Ag_{(aq)}^+ ; NO_{3(aq)}^-$) à la concentration $C_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. On donne : $K_s(Ag_2SO_{4(s)}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

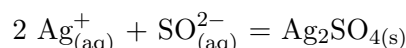
- 1) Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?
- 2) Quelles sont alors les concentrations des ions à l'équilibre chimique ainsi que le nombre de moles de solide formées ?

Solution :

- 1) Les concentrations initiales en ions $Ag_{(aq)}^+$ et $SO_{4(aq)}^{2-}$ dans le mélange sont :

$$[SO_{4(aq)}^{2-}]_I = \frac{C_1 V}{2V} = \frac{C_1}{2} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Ag_{(aq)}^+]_I = \frac{C_2 V}{2V} = \frac{C_2}{2} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction de précipitation s'écrit :



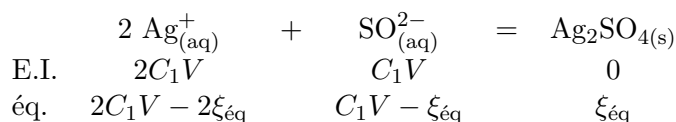
Le "produit des concentrations" est donc :

$$\frac{[Ag_{(aq)}^+]_I^2 [SO_{4(aq)}^{2-}]_I}{(C^0)^2} = 2,56 \cdot 10^{-4} > K_s$$

Un précipité de $Ag_2SO_{4(s)}$ va donc se former. Les concentrations des ions vont diminuer de telle sorte qu'à l'équilibre chimique :

$$\frac{[Ag_{(aq)}^+]_{\text{éq}}^2 [SO_{4(aq)}^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^0)^2} = K_s$$

- 2) Faisons un bilan de matière (en moles).



Le volume de la solution étant $2V$, les concentrations des ions à l'équilibre sont donc, en posant $x = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$ (avancement volumique) comme outil de calcul intermédiaire :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} = C_1 - x \quad \text{et} \quad [\text{SO}_{(\text{aq})}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{C_1}{2} - \frac{x}{2} = \frac{C_1 - x}{2}$$

Reportons ces expressions dans la loi d'action des masses :

$$\frac{(C_1 - x)^3}{2(C_1)^3} = K_s \quad \text{d'où} \quad x = C_1 - C_1^0 (2K_s)^{1/3} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit donc que :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; \quad [\text{SO}_{(\text{aq})}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

et

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{s})}} = xV = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

II. Solubilité d'un composé solide

1) Définition

Introduisons n_0 moles d'un solide ionique $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ dans une solution aqueuse. Du fait de l'équilibre de dissolution, il y a n moles ($n \leq n_0$) de ce solide qui se dissocient sous forme d'ions. À l'équilibre chimique, le nombre de moles de $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ présentes est :

$$n_{\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})} = n_0 - n$$

Définition. (*Solubilité*)

On appelle *solubilité* s d'un solide ionique $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ dans une solution aqueuse donnée le nombre n de moles de ce solide qui sont dissoutes, divisé par le volume V de la solution aqueuse. La solubilité s'exprime donc en mol.L^{-1} et on a :

$$s = \frac{n}{V}$$

Remarque :

Le solide **ne fait pas partie de la solution aqueuse** (qui est une phase homogène liquide ne contenant que le solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et les espèces dissoutes). Le volume occupé par le solide n'intervient donc pas du tout dans V qui est uniquement le volume de la solution.

Exemple :

Soit par exemple le solide $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$, dont le produit de solubilité à 25°C est $K_s = 1,6 \cdot 10^{-12}$. Plaçons n_0 moles de ce solide au fond d'un tube à essai et complétons de l'eau distillée. Il se produit l'équilibre de dissolution :



La dissolution de n moles de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ entraîne l'apparition en solution de $2n$ moles d'ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et de n moles d'ions $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$. Supposons *qu'aucun de ces deux ions ne soit engagé dans une autre réaction chimique*. En notant V le volume final de la solution aqueuse, les concentrations à l'équilibre chimique sont données par :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} = \frac{2n}{V} = 2s \quad \text{et} \quad [\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = s$$

puisque la solubilité s est égale à n/V par définition. La LAM conduit alors à l'équation :

$$\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} [\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}]_{\text{éq}}}{(C^0)^3} = \frac{4s^3}{(C^0)^3} = K_s$$

ce qui entraîne :

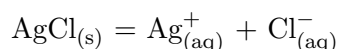
$$s = C^0 \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 7,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Nous allons maintenant étudier successivement l'influence de divers facteurs susceptibles de modifier la solubilité s , à savoir :

- l'effet d'ion commun ;
- le pH.

2) Effet d'ion commun

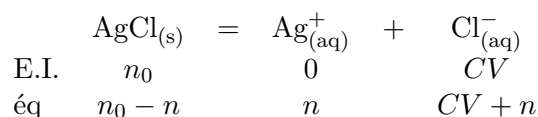
Soit un volume V de solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) à la concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle nous ajoutons *sans variation de volume* n_0 moles de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$. Nous assistons à la réaction de dissolution :



À 25°C , le produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ est $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$. On suppose qu'aucun des deux ions n'est engagé dans une autre réaction.

Soient n le nombre de moles de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ qui dissoutes lorsque l'équilibre chimique est atteint. Cela conduit à l'apparition de n moles de $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ mais nous ne pouvons pas écrire que le nombre de moles de $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ est n car **il y en avait déjà au départ**.

Dressons un tableau d'avancement :



Les concentrations des ions à l'équilibre sont donc :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = s \quad \text{et} \quad [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}} = C + \frac{n}{V} = C + s$$

La LAM conduit alors à l'équation :

$$\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]_{\text{éq}} [\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}}{(C^0)^2} = \frac{s(s + C)}{(C^0)^2} = K_s$$

Il s'agit d'une équation du second degré de la forme :

$$s^2 + Cs - (C^0)^2 K_s = 0 \quad \Delta = C^2 + 4K_s(C^0)^2$$

dont la seule racine acceptable est :

$$s = \frac{-C + \sqrt{C^2 + 4K_s(C^0)^2}}{2} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Si on avait placé $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ dans de l'eau pure, on aurait obtenu : $s^2 = (C^0)^2 K_s$, ce qui aurait conduit à : $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate que la solubilité dans ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) est plus petite que dans l'eau pure.

3) Influence du pH

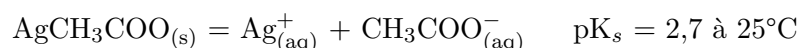
Dans toute cette section on utilisera la notation très commode :

$$h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0}$$

qui correspond à l'activité des ions hydronium H_3O^+ lorsque tous les équilibres chimiques dans la solution aqueuse sont réalisés. Il s'agit d'une grandeur *sans dimension*, reliée au pH de la solution par :

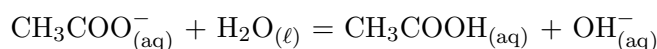
$$h = 10^{-\text{pH}}$$

On introduit n_0 moles d'acétate d'argent $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(s)}$ solide dans une solution aqueuse. L'équilibre chimique de dissolution s'écrit :



$\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-$ est une base faible dont l'acide conjugué est $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$; Le $\text{p}K_a$ de ce couple acido-basique est égal à 4,8 à 25°C .

Cette base va réagir sur l'eau (entre autres acides présents dans la solution) selon la réaction acido-basique :



et les concentrations en ion acétate et en acide acétique à l'équilibre chimique sont liées par la relation :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{\text{éq}} C^0} \quad (*)$$

- Soit n le nombre de moles de $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(s)}$ qui se dissolvent et V le volume final de la solution ;
- On suppose que l'ion $\text{Ag}_{(aq)}^+$ n'est pas engagé dans d'autres réactions. Il s'ensuit que $n_{\text{Ag}_{(aq)}^+} = n$ et donc :

$$[\text{Ag}_{(aq)}^+]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = s$$

- La seule origine du radical CH_3COO sont les n moles initialement apportées dans la solution. La conservation de ce radical conduit à :

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}} = n$$

d'où :

$$[\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = s$$

Si on élimine $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ grâce à l'équation (*), on obtient :

$$s = [\text{Ag}_{(aq)}^+]_{\text{éq}} = [\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-]_{\text{éq}} \left\{ 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0 K_a} \right\} = [\text{CH}_3\text{COO}_{(aq)}^-]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$$

En multipliant toute l'équation par $[Ag_{(aq)}^+]_{\acute{e}q} = s$ et en utilisant le produit de solubilité K_s on obtient l'équation :

$$s^2 = (C^0)^2 K_s \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$$

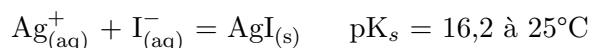
soit :

$$s = C^0 \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)}$$

Dans ce cas, la solubilité s dépend de la concentration en ions H_3O^+ , c'est à dire du pH.

4) Diagramme de distribution d'un précipité

Terminons par l'étude de l'exemple suivant : dans une solution aqueuse contenant initialement des ions $Ag_{(aq)}^+$ à la concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit progressivement des ions $I_{(aq)}^-$. On assiste éventuellement à la réaction de précipitation :



Le pourcentage en ions $Ag_{(aq)}^+$ dans la solution est défini par :

$$\%Ag^+ = \frac{[Ag_{(aq)}^+]}{C}$$

Le diagramme de distribution consiste à représenter $\%Ag^+$ en fonction de $pI = -\log\left(\frac{[I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q}}{C^0}\right)$. Pour simplifier les notations nous ommettrons systématiquement la concentration de référence $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$: toutes les concentrations seront donc exprimées en mol.L^{-1} .

- Au début, $I_{(aq)}^-$ est introduit en faible quantité, donc le "produit des concentrations" reste strictement inférieur à K_s . Le précipité de $AgI_{(s)}$ n'apparaît donc pas et :

$$[Ag_{(aq)}^+] = C \quad \text{et} \quad \%Ag^+ = 100\%$$

Ceci est valable tant que $C [I_{(aq)}^-] < K_s$ donc $[I_{(aq)}^-] < (K_s/C)$ soit :

$$pI > -\log\left(\frac{K_s}{C}\right) = pK_s - 2 = 14,2$$

- Le précipité commence à apparaître au moment précis où :

$$C [I_{(aq)}^-] = K_s \quad \text{d'où} \quad [I_{(aq)}^-] = \frac{K_s}{C} \quad \text{et donc} \quad pI = 14,2$$

- Supposons maintenant $pI < 14,2$: il existe donc un précipité de $AgI_{(s)}$ et $[Ag_{(aq)}^+]_{\acute{e}q} < C$. La LAM conduit à :

$$[Ag_{(aq)}^+]_{\acute{e}q} [I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q} = K_s$$

On en déduit que :

$$\%Ag^+ = \frac{K_s}{C [I_{(aq)}^-]_{\acute{e}q}} = 10^{(pI-14,2)}$$

On peut donc dresser le tableau suivant :

pI	14,2	14	13,7	13,5	13,2	12,2	11,2
%Ag ⁺	100	63	32	20	10	1	0,1

d'où le schéma :

