

**PRÉCIPITATION / DISSOLUTION - PRODUIT DE SOLUBILITÉ**

## Table des matières

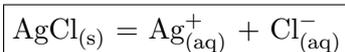
<b>I. Le produit de solubilité</b>	<b>1</b>
1) Définition . . . . .	1
a) Exemples introductifs . . . . .	1
b) Cas général . . . . .	2
2) Précipitation d'un solide à partir de ses ions constitutifs . . . . .	2
a) Exemple introductif . . . . .	2
b) Généralisation . . . . .	3
<b>II. Solubilité d'un composé solide</b>	<b>5</b>
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  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$  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  $25^\circ\text{C}$   $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,9 \cdot 10^{-10}$

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 :

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

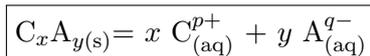
Par ailleurs, on pose dans tous les cas :

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

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  $\text{C}^{p+}$  et  $\text{A}^{q-}$ . 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  $\text{NaCl}_{(s)}$  :

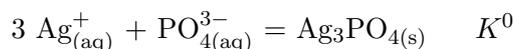


## 2) Précipitation d'un solide à partir de ses ions constitutifs

### 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 :

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

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 :

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

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

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

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

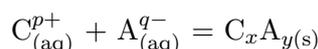
- Au contraire, si :  $\frac{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]^3 [\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}]_I}{(C^0)^4} > K_s$

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  $C_x A_{y(s)}$ ,  $[C_{(aq)}^{p+}]$  et  $[A_{(aq)}^{q-}]$  les concentrations des ions dans la solution. Alors :

1. Si le solide  $C_x A_{y(s)}$  **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  $C_x A_{y(s)}$  **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 ( $2 \text{Na}_{(aq)}^+$  ;  $\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$ ) à  $C_1 = 8,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> avec  $V = 10$  mL de solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}_{(aq)}^+$  ;  $\text{NO}_{3(aq)}^-$ ) à la concentration  $C_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. On donne :  $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

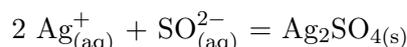
- 1) Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ?
- 2) Quelles sont alors les concentrations des ions à l'équilibre chimique ainsi que le nombre de moles de solide formées ?

### Solution :

- 1) Les concentrations initiales en ions  $\text{Ag}_{(aq)}^+$  et  $\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$  dans le mélange sont :

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

La réaction de précipitation s'écrit :



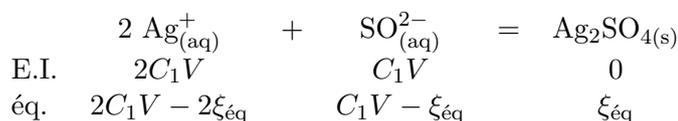
Le "produit des concentrations" est donc :

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

Un précipité de  $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$  va donc se former. Les concentrations des ions vont diminuer de telle sorte qu'à l'équilibre chimique :

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

- 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 :

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

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  $\text{mol.L}^{-1}$  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  $25^\circ\text{C}$  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

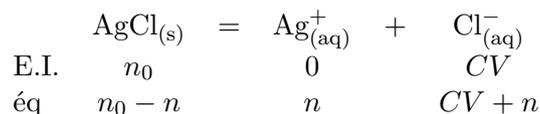
Soit un volume  $V$  de solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$  ;  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) à la concentration  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle nous ajoutons *sans variation de volume*  $n_0$  moles de  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ . Nous assistons à la réaction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



À  $25^\circ\text{C}$ , 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 :

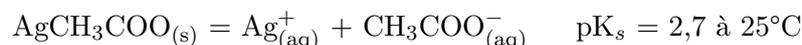
$$h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^0}$$

qui correspond à l'activité des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 :

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

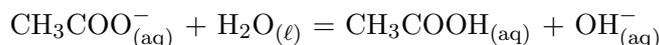
\*\*\*\*\*

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  $25^\circ\text{C}$ .

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  $\text{CH}_3\text{COO}$  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  $[Ag_{(aq)}^+]_{\text{éq}} = s$  et en utilisant le produit de solubilité  $K_s$  on obtient l'équation :

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

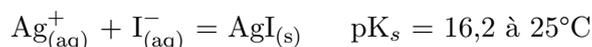
soit :

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

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  $pI = -\log\left(\frac{[I_{(aq)}^-]_{\text{éq}}}{C^0}\right)$ . 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  $\text{mol.L}^{-1}$ .

- 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  $[Ag_{(aq)}^+]_{\text{éq}} < C$ . La LAM conduit à :

$$[Ag_{(aq)}^+]_{\text{éq}} [I_{(aq)}^-]_{\text{éq}} = K_s$$

On en déduit que :

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

On peut donc dresser le tableau suivant :

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

d'où le schéma :

