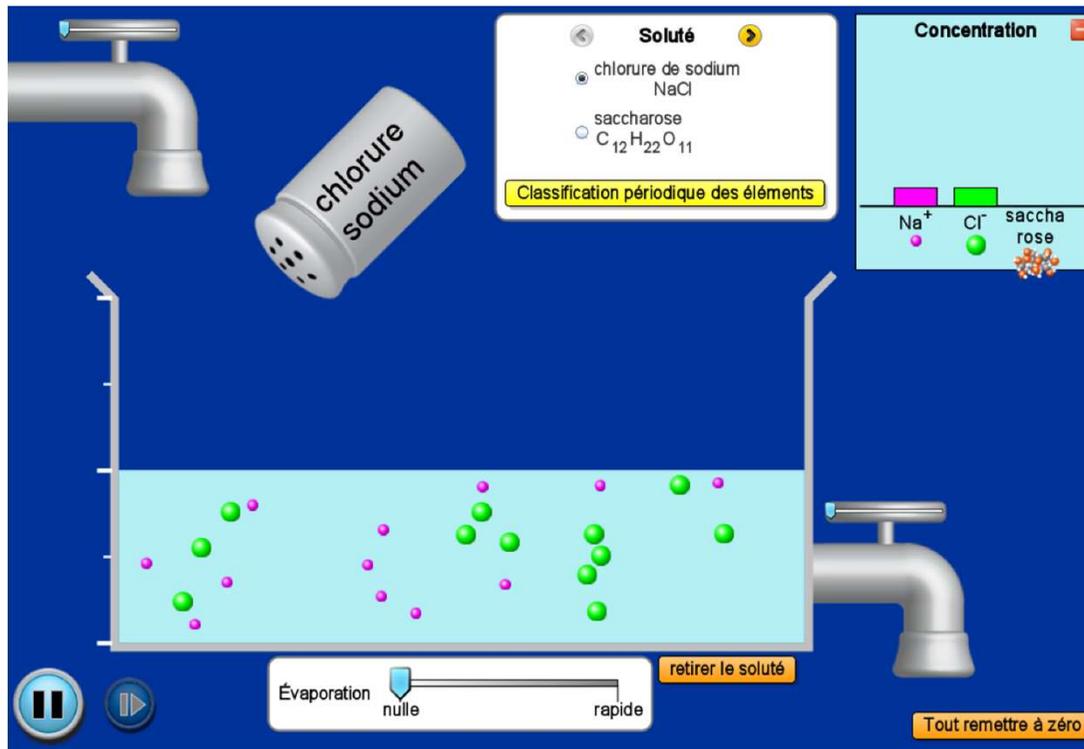


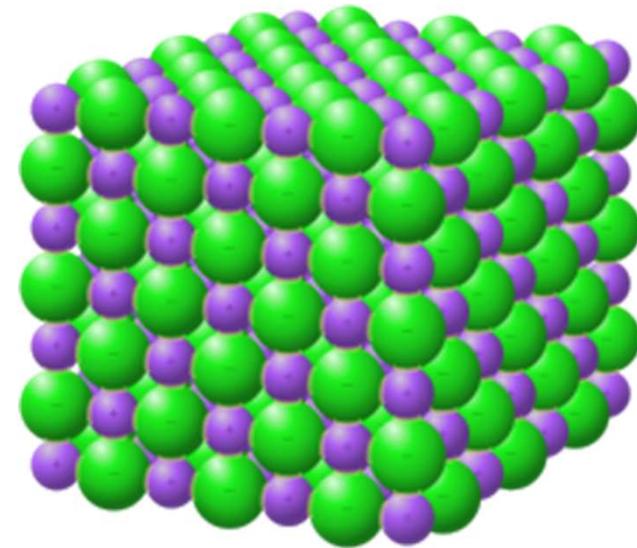
Précipitation et dissolution

Chapitre C5

Dissolution : exemple du sel de table $NaCl$



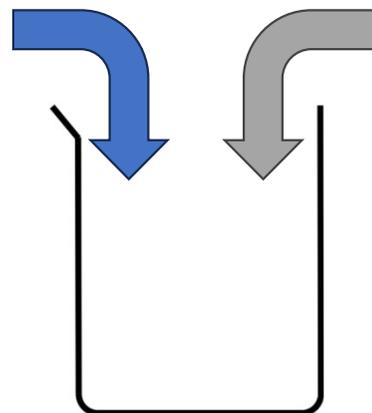
<https://phet.colorado.edu/sims/cheerpi/sugar-and-salt-solutions/latest/sugar-and-salt-solutions.html?simulation=sugar-and-salt-solutions&locale=fr>



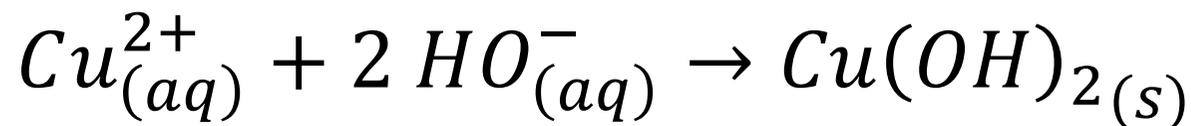
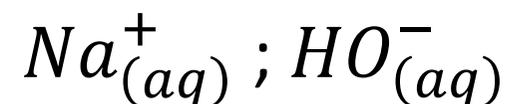
Précipitation : exemple du $\text{Cu}(\text{OH})_2$

En mélangeant 2 solutions:

Solution de sulfate de cuivre



Solution de soude



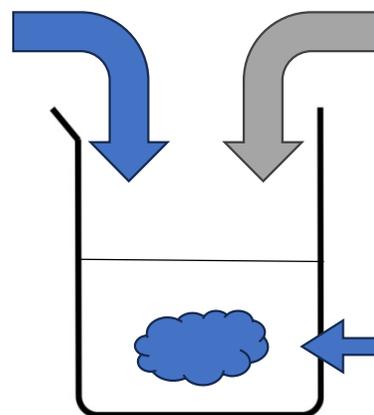
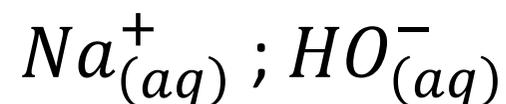
Précipitation : exemple du $\text{Cu}(\text{OH})_2$

En mélangeant 2 solutions:

Solution de sulfate de cuivre

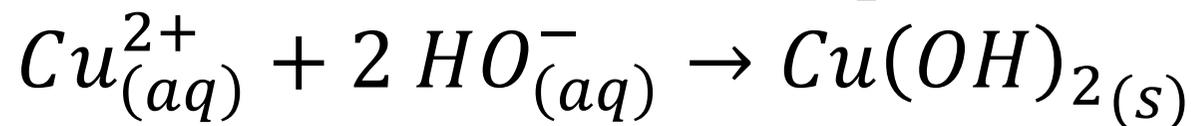


Solution de soude

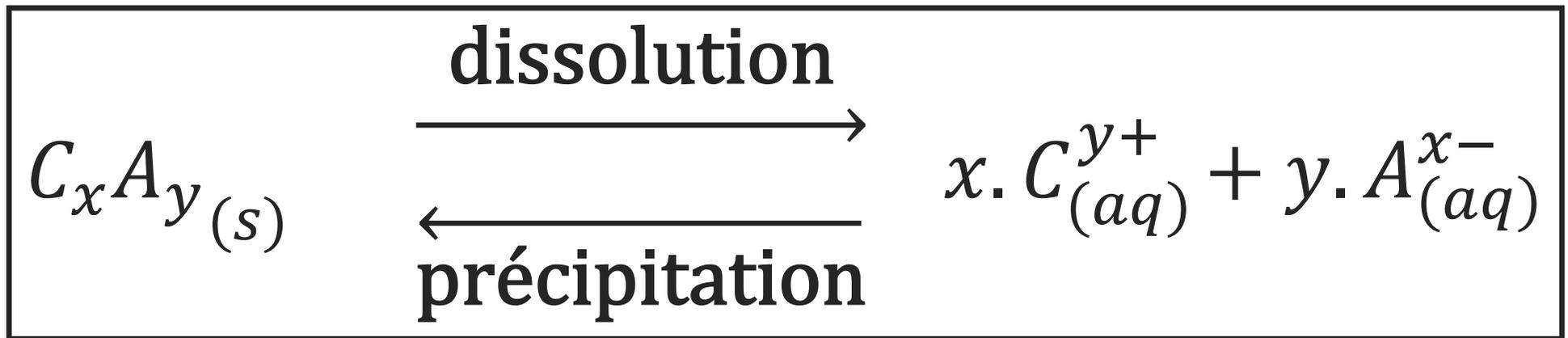


Précipité

Solide ionique en équilibre avec ses ions constitutifs.



Généralisation



Retour sur la dissolution du sel

On continue d'ajouter du sel (chlorure de sodium)!

Retour sur la dissolution du sel

On continue d'ajouter du sel (chlorure de sodium)!



Définition : Solution saturée

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

Retour sur la dissolution du sel

On continue d'ajouter du sel (chlorure de sodium)!



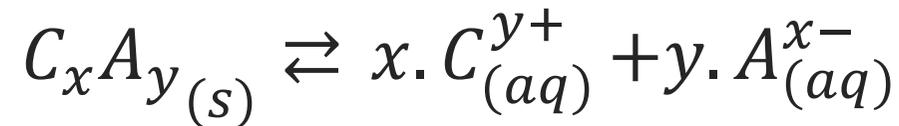
Définition : Solubilité

On appelle ***solubilité*** s d'un solide dans une solution aqueuse quelconque la quantité de matière d'un solide qui s'est dissoute dans un litre de cette solution lorsqu'elle arrive à saturation.

Elle s'exprime en général mol.L^{-1} (on trouve parfois cette donnée en g.L^{-1}).

Pour le sel dans l'eau : $s \approx 358 \text{ g/L}$

Produit de solubilité



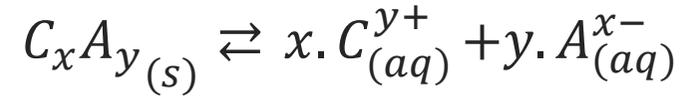
Pour tout solide ionique **en équilibre** avec ses ions constitutifs, on définit le **produit de solubilité** K_S

$$K_S = \left(\frac{[C^{y+}]_{eq}}{c^0} \right)^x \cdot \left(\frac{[A^{x-}]_{eq}}{c^0} \right)^y$$

On définit également le **pK_S** : $pK_S = -\log(K_S)$

Savoir-faire 1 - Savoir exprimer la constante de solubilité de précipités

1. Exprimer le K_s de $AgCl$, $PbSO_4$ et Ag_2CrO_4 . On donne la formule de l'ion plomb : Pb^{2+} .
2. Écrire l'équation de précipitation du chromate d'argent Ag_2CrO_4 puis calculer la constante de cet équilibre de précipitation. On donne $pK_s = 4,92$.

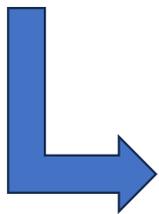


Lien entre solubilité et pK_s

Pour tout solide ionique en équilibre avec ses ions constitutifs, on définit le **produit de solubilité K_s**

$$K_s = \left(\frac{[C^{y+}]_{eq}}{c^0} \right)^x \cdot \left(\frac{[A^{x-}]_{eq}}{c^0} \right)^y$$

Si le précipité apparaît cela signifie que la relation précédente est vérifiée !



La solubilité s est donc en lien avec le pK_s !

Savoir-faire 2 - Établir la relation entre s et K_S

On introduit, dans 100mL d'eau une masse m de chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$.
A partir d'une masse $m_s = 37,5$ g, le sel ne se dissout plus.

1. Déterminer la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau.
2. En déduire son pK_S .

Données : $M(Cl) = 35,5$ g.mol⁻¹, $M(Na) = 23,0$ g.mol⁻¹

3. Exprimer la solubilité s du chlorure d'argent $AgCl$ en fonction de son produit de solubilité $K_S \approx 10^{-10}$ (à 25°C).
4. Même question pour le sulfate d'argent Ag_2SO_4 (constitué des ions Ag^+ et SO_4^{2-}), pour lequel $pK_S = 4,17$ (à 25°C).

Conditions d'existence du précipité

Dissolution : Reste-t-il du solide?

Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'une dissolution grâce à la solubilité

1. Calculer la concentration c_{max} obtenue si la dissolution est totale.
2. Comparer cette valeur à la solubilité s dans la solution utilisée :

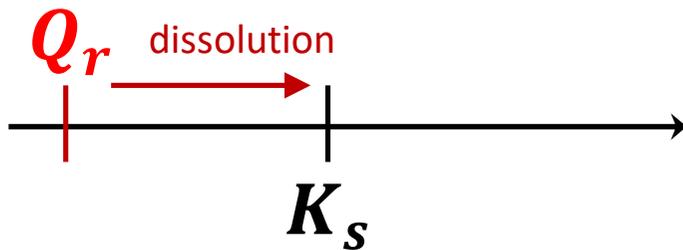
Si $c_{max} \leq s$, le solide disparaît totalement. Il y a **rupture d'équilibre** : l'état final n'est **pas** un état d'équilibre.

Si $c_{max} > s$, la **solution** est **saturée**, il reste du solide. L'état final est un **état d'équilibre**.

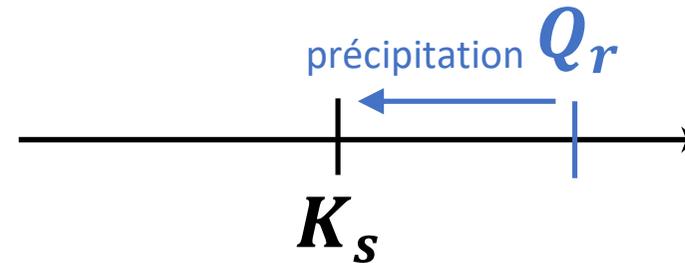
$$Q_r = \frac{[Na^+]. [Cl^-]}{(c^0)^2}$$

$$K_S = \frac{[Na^+]_{eq}. [Cl^-]_{eq}}{(c^0)^2} = \frac{s^2}{(c^0)^2}$$

Notion de rupture d'équilibre



Si $Q_r < K_S$, le précipité se dissout pour faire augmenter les concentrations.

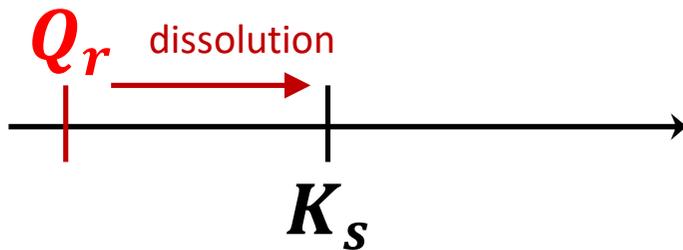


Si $Q_r > K_S$, la concentration des ions diminue en créant le précipité.

$$Q_r = \frac{[Na^+]. [Cl^-]}{(c^0)^2}$$

$$K_S = \frac{[Na^+]_{eq}. [Cl^-]_{eq}}{(c^0)^2} = \frac{s^2}{(c^0)^2}$$

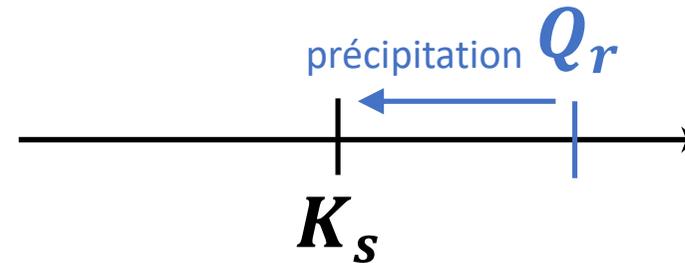
Notion de rupture d'équilibre



Si $Q_r < K_S$, le précipité se dissout pour faire augmenter les concentrations.

Problème si pas assez de précipité pour atteindre la valeur d'équilibre !

La réaction est terminée avant d'atteindre l'équilibre → **rupture d'équilibre**



Si $Q_r > K_S$, la concentration des ions diminue en créant le précipité.

Dissolution : Reste-t-il du solide?

Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'une dissolution en utilisant K_s

1. **Écrire la réaction** de dissolution.
2. Faire un **tableau d'avancement**.
3. Calculer l'**avancement à l'équilibre** $\xi_{\text{éq}}$ en utilisant le produit de solubilité K_s .
4. Calculer l'**avancement maximal** ξ_{max} donné par la consommation totale du solide.
5. 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 solide disparaît totalement. Il y a **rupture d'équilibre** : l'état final n'est pas un état d'équilibre ($\xi_f < \xi_{\text{éq}}$ et $Q_r(\xi_f) < K_s$).

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 $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

Savoir-faire 3 - Montrer l'existence ou l'absence de précipité

Dissolution d'un solide :

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent : $AgCl_{(s)} = Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ ($K_s = 10^{-10}$). On introduit une masse m de $AgCl$ dans $V = 100$ 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 $\xi_{\text{éq}}$ (en supposant l'équilibre atteint).
2. On introduit initialement $n_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol de $AgCl$. Déterminer ξ_{max} .
3. Conclure : reste-t-il du solide ? Que vaut ξ_f ? Déterminer les quantités de matière finales.
4. On introduit initialement $n_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ mol de $AgCl$. Mêmes questions.

Le précipité se forme-t-il ?

Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'un mélange de solutions

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

- Si $Q_{r,ini} < K_S$, il n'y a pas formation du précipité.

L'état final n'est pas un état d'équilibre pour la réaction en question (car absence du solide) et $Q_r(\xi_f) \neq K_S$.

- Si $Q_{r,ini} \geq K_S$, il y a formation du précipité. La solution est dite saturée.

L'état final est un état d'équilibre (car présence du solide), et donc $Q_r(\xi_f) = K_S$.

Savoir-faire 3 - Montrer l'existence ou l'absence de précipité

Précipitation :

1. On mélange $V_1 = 5$ mL d'une solution de nitrate de plomb ($Pb^{2+}, 2 NO_3^-$) à $c_1 = 0,015$ mol.L⁻¹ avec $V_2 = 10$ mL d'une solution de bromure de sodium (Na^+, Br^-) à $c_2 = 0,0030$ mol.L⁻¹. Le précipité $PbBr_2$ se forme-t-il ?

Donnée : $K_s(PbBr_2) = 4,7 \cdot 10^{-6}$

2. Même question avec $c_2 = 0,30$ mol.L⁻¹.

Diagramme d'existence

⚠ Concentration de tracé
Le diagramme est tracé pour
une valeur de $c_{tr} = [C^{y+}]_0$
donnée

Le précipité n'existe pas si $Q_{r,f} < K_s$ donc $-\log(Q_{r,f}) > pK_s$

$$Q_{r,f} = [C^{y+}]_f^x \cdot [A^{x-}]_f^y \rightarrow -\log(Q_{r,f}) = -x \cdot \log([C^{y+}]_f^x) + y \cdot p(A^{x-})$$

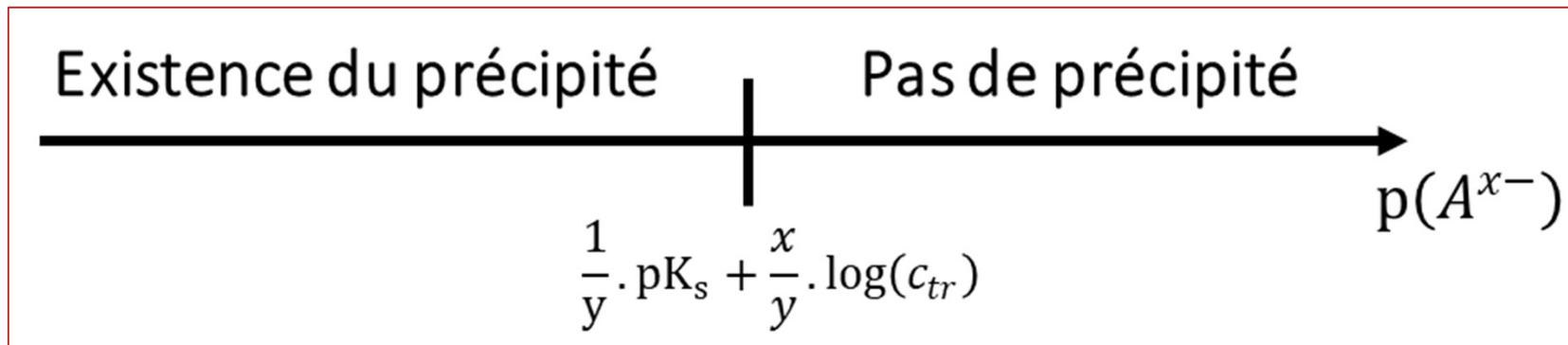
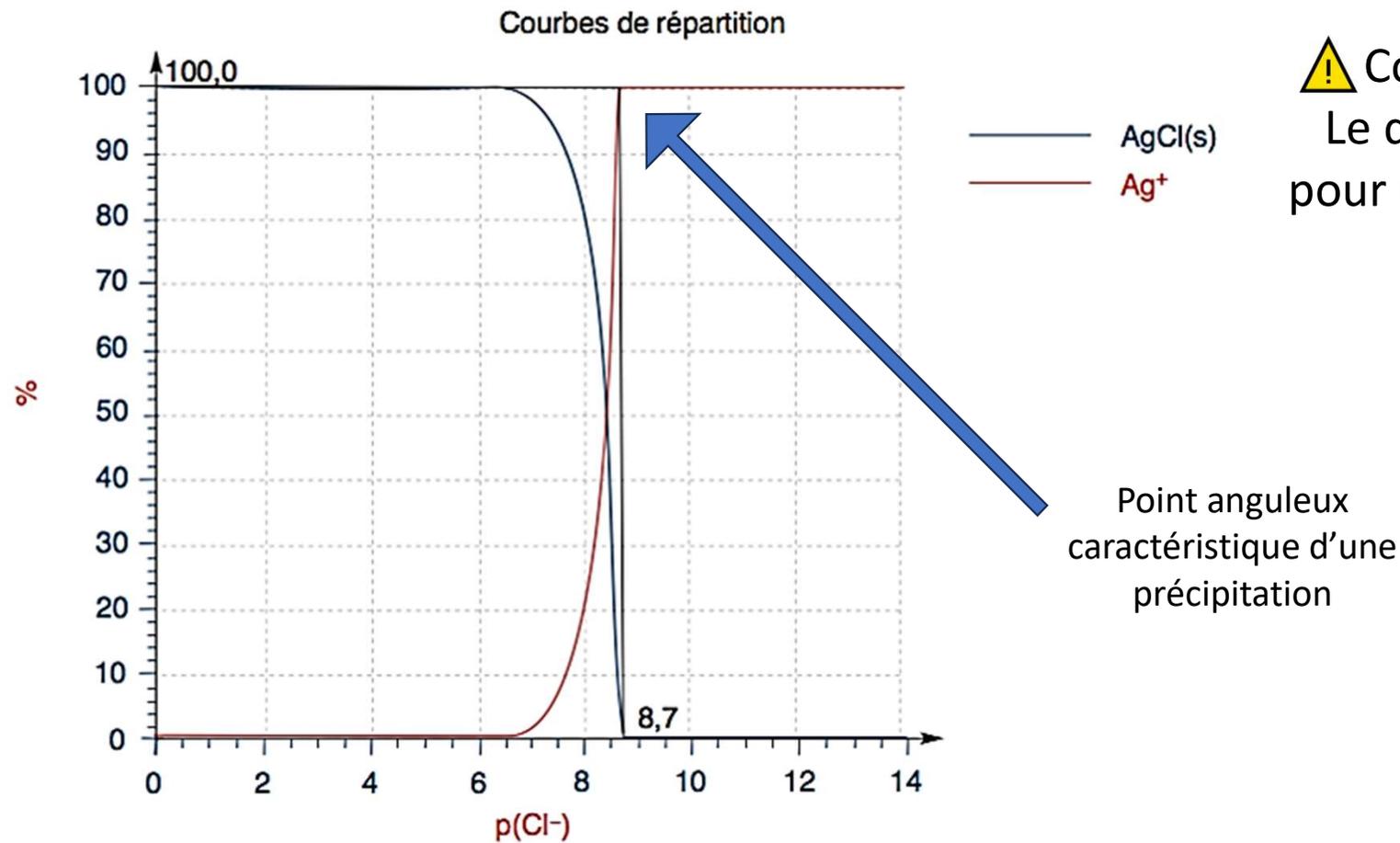


Diagramme de distribution des espèces



⚠ Concentration de trace
Le diagramme est tracé pour une valeur de $[Ag^+]_0$ donnée

Savoir-faire 4 - Tracer un diagramme d'existence d'un précipité

A une solution de nitrate d'argent à $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute *sans variation de volume* une solution d'iodure de potassium.

1. Déterminer la valeur de pI pour laquelle AgI ($pK_S = 16,2$) précipite.
2. Tracer le diagramme d'existence du précipité en fonction du pI .
3. Donner l'allure du diagramme de distribution de l'ion Ag^+ .

Influence de la température sur la solubilité

Pas de règle générale
mais
un exemple



Influence sur la solubilité des ions déjà présents en solution

Savoir-faire 5 - Calculer la solubilité en fonction du milieu (effet d'ion commun)

On donne $pK_s(\text{AgBr}) = 12,3$ à 25°C . Calculer la solubilité du bromure d'argent :

1. Dans l'eau pure.
2. Dans une solution aqueuse de bromure de sodium à $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$.

Influence sur la solubilité du pH

Savoir-faire 6 - Établir la dépendance de s par rapport au pH

Soit une solution contenant des ions fer III à une concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On y ajoute de la soude concentrée sans variation de volume.

1. Déterminer le pH à partir duquel le précipité d'hydroxyde de fer ($pK_s = 38$) se forme.
2. On veut étudier la solubilité de $AgCH_3COO_{(s)}$ de $pK_s = 2,7$ en fonction du pH sachant que le pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est 4,8. Dans un premier temps, on exprimera la solubilité s de $AgCH_3COO_{(s)}$ en fonction de K_s , K_a et $h = [H_3O^+]$ puis on tracera l'allure de $ps = -\log(s)$ en fonction de pH .

Influence sur la solubilité du pH

Loi : 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).