



Précipitation et dissolution

Prérequis

	Déterminer l'avancement final d'une réaction : cas équilibré, cas quasi-totale et cas d'une rupture d'équilibre	C1
	Quotient de réaction, activité et constante d'équilibre	C1
	Dosage, titrage	Lycée & TP
	Notion de pH, d'acide et de base, constante d'acidité	C2

I Dissolution et précipitation

I.A Solution saturée

À connaître

Solution saturée ou insaturée. Solubilité

I.B Constante de solubilité

À connaître

Réaction de précipitation vs de dissolution. Constante de dissolution K_s et $pK_s = -\log(K_s)$.

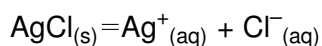
Savoir-faire

Déterminer la solubilité d'une solution à partir de K_s .

Application 1 : Calcul de solubilité

Énoncé

Soit la réaction de dissolution dans l'eau :



Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$

① Déterminer la solubilité s de AgCl dans l'eau pure.

Solution

① Il y a équilibre si AgCl, Ag^+ et Cl^- sont présents.

À l'équilibre $K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{C^{\circ 2}}$ La concentration à l'équilibre est la solubilité s , d'où

$$s = C^{\circ} \sqrt{K_s}$$

A.N. $s = 10^{-4,85} \text{ mol L}^{-1}$.



I.C Critère de solubilité

Savoir-faire

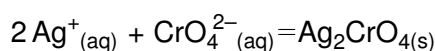
Déterminer l'état final d'une réaction contenant un précipité et/ou ses ions constitutifs. ⚠ aux cas de rupture d'équilibre, où le précipité n'est plus présent, la réaction est totale, l'avancement est égal à l'avancement maximal.

Application 2 : Précipitation ou pas ?

Énoncé

Nous préparons une solution de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant initialement une concentration C en ions argent (Ag^+) et C en ions chromate (CrO_4^{2-}).

Données : $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,8$. Réaction de précipitation du chromate d'argent :



- ① Pour $C = 2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, la solution est-elle saturée ? Déterminer complètement l'état final.
- ② Pour $C = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, la solution est-elle saturée ? Déterminer complètement l'état final.

Solution

$$\textcircled{1} Q_{rI} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1}{C^3}$$

$$\text{A.N. } Q_{rI} = \frac{1}{8 \times 10^{-3}} = 0,12 \times 10^{-3}$$

$$\text{Et } K^\circ = \frac{1}{K_s} = 10^{11,8}$$

Donc $Q_{rI} < K^\circ$, la réaction se fait dans le sens direct, il y a formation du précipité de chromate d'argent.

Comme la constante d'équilibre, nous pouvons faire l'hypothèse de réaction quasi-totale. Ainsi l'avancement final est égal à $\xi_f \simeq \xi_{\text{max}} = CV/2$.

Donc les quantités finales sont (faire un T.A. si nécessaire) :

$\rightsquigarrow [\text{Ag}^+]_F \simeq 0$ (qu'on pourrait déterminer de façon exacte avec la constante d'équilibre et vérifier l'hypothèse de réaction quasi-totale (cf chapitre C1)) ;

$$\rightsquigarrow [\text{CrO}_4^{2-}]_F = C/2$$

$$\rightsquigarrow n_F(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = CV/2$$

② Nous reprenons la même démarche. Ici $Q_{rI} = 0,12 \times 10^{15} > K^\circ$. La réaction ne se fait pas. Il n'y a pas d'équilibre. La réaction est insaturée. Les quantités finales sont égales aux quantités initiales.

Attention : il n'est pas possible d'utiliser la constante d'équilibre pour déterminer les quantités finale : la réaction est hors équilibre : $Q_{rI} = Q_{rF} \neq K^\circ$.

Application 3 : Masse critique

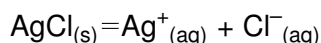
Énoncé

Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$, $M(\text{AgCl}) = 143 \text{ g mol}^{-1}$.

- ① Déterminer la masse maximale m^* qu'il est possible de AgCl dans $V = 100 \text{ mL}$.

Solution

① Soit la réaction de dissolution :



Le quotient de réaction initial : $Q_{rI} = 0 < K_s = 10^{-9,7}$: la réaction se fait dans le sens direct.
À l'équilibre, nous notons l'avancement ξ_{eq} :

$$K_s = \xi_{eq}^2 / V^2$$

Soit $\xi_{eq} = 10^{-4,85} \times V$ et $\xi_{max} = n_0 = \frac{m_0}{M_{\text{AgCl}}}$ la quantité de sel introduite.

Il y a deux cas possibles.

Cas 1 : $\xi_{max} < \xi_{eq}$, il y a rupture d'équilibre, la réaction est totale dans le sens direct.

Cas 2 : $\xi_{max} > \xi_{eq}$, il y a équilibre, le précipité est présent avec ses ions constitutifs.

Nous cherchons $m^* = m_0$ tel que nous passions d'un cas à l'autre :

$$\frac{m^*}{M_{\text{AgCl}}} = 10^{-4,85} V$$

Ainsi, si $m_0 < m^*$, il y a rupture d'équilibre, tout le sel est dissout, et si $m_0 > m^*$, il y a équilibre : une partie du sel n'est pas dissout.

A.N. $m^* = 2 \times 10^{-4} \text{ g}$

II Diagramme d'existence

II.A Pour les hydroxydes

À connaître

- Le précipité n'existe que dans sa zone d'existence. Pour les ions, ils existent en dehors de leur zone de prédominance.
- Concentration de tracé, notée c_t en général, donnée par le sujet (ou à déterminer par lecture graphique)

Savoir-faire

Déterminer la frontière de la zone d'existence à partir du pK_s et de la concentration de tracé.

Application 4 : Diagramme d'existence d'un hydroxyde

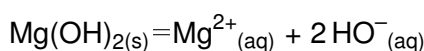
Énoncé

① Déterminer le diagramme d'existence de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une concentration de tracée $C_t = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Données : $pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}) = 10,8$.

Solution

① Soit la réaction de dissolution :



Donc $K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^-]^2$.

Sur la frontière, $[\text{Mg}^{2+}] = C_t$, d'où :

$$pK_s = 2pOH - \log(C_t)$$

$$pH = pK_e - \frac{1}{2}(pK_s + \log(C_t))$$

A.N. $pH = 9,6$



II.B Généralisation



Savoir-faire

Tracer et interpréter un diagramme d'existence.



Application 5 : Diagramme d'existence du chromate d'argent

Énoncé

① Construire le diagramme d'existence du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) pour une concentration de tracé en argent $C_t = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Données : $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 11,8$.

Solution

①

à la frontière

Déterminer $pCrO_4$ (potentiel d'ion chromate $pCrO_4 = -\log \frac{[\text{CrO}_4^-]}{C^\circ}$) à la frontière : $pCrO_{4f}$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^-]$$

$$K_s = C_t^2 [\text{CrO}_4^-]$$

$$pCrO_{4f} = pK_s + 2\log(C_t)$$

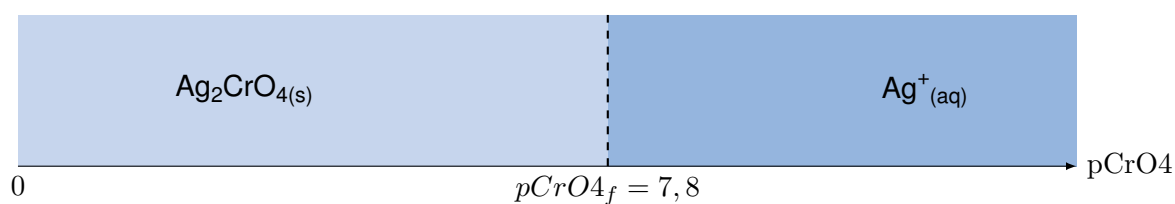
A.N. $pCrO_{4f} = 7,8$

Condition de précipitation

$$Q_{rI} < K_s$$

$$C_t^2 [\text{CrO}_4^-] < K_s$$

$$pCrO_4 < pCrO_{4f}$$



III Facteurs influençant la solubilité

III.A Température

À connaître

$K_s(T)$.

Savoir-faire

Déterminer la variation de la solubilité en fonction de la température, l'évolution de $K_s(T)$ étant fournie.

III.B Effet d'ion commun

À connaître

La présence en solution d'un ion constitutif d'un précipité diminue la solubilité s .

Savoir-faire

Déterminer la solubilité par effet d'ion commun

Application 6 : Effet d'ion commun

Énoncé

Une solution contient des ions chlorure $[\text{Cl}^-] = C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nous ajoutons une quantité n_0 de chlorure d'argent (AgCl) dans cette solution.

Données :

$pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$

Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure : $s = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

① Déterminer la solubilité s' du chlorure d'argent dans cette solution. Conclure.

Solution

①

Faire un T.A.

À l'équilibre :

$$\begin{aligned}
 K_s &= s' (C_0 + s') \\
 s'^2 + s' C_0 + -K_s &= 0 \\
 \Delta &= C_0^2 + 4K_s > 0 \\
 s' &= \frac{-C_0 \pm \sqrt{C_0^2 + 4K_s}}{2}
 \end{aligned}$$

Or l'avancement est positif ($Q(rI) = 0 > K_s$), donc $s' > 0$:

$$\begin{aligned}
 s' &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{C_0^2 + 4K_s} - C_0 \right) \\
 s' &= \frac{1}{2} C_0^2 \left(\sqrt{1 + 4K_s/C_0^2} - 1 \right) \\
 \text{A.N. } s' &= 1,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} < s
 \end{aligned}$$

La solubilité diminue par effet d'ion commun (l'avancement doit aller "moins loin" pour atteindre l'équilibre).

III.C Influence du pH

À connaître

La solubilité d'un précipité composé d'ion ayant un caractère acide ou basique, varie en fonction du pH .

Savoir-faire

Étude de la solubilité en fonction du pH (échelle de pH) (l'étude sera guidée).

Application 7 : Influence du pH

Énoncé

Données :

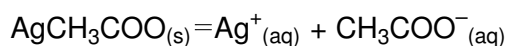
$$pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

- ① Écrire l'équation de dissolution de l'acétate d'argent (AgCH_3COO) en milieu basique. Pourquoi n'est pas valable en milieu acide ?
- ② Écrire l'équation acido-basique de l'ion acétate (CH_3COO^-) avec l'eau. Déterminer sa constante d'équilibre.
- ③ En déduire l'expression de la solubilité s en fonction du pH . Étudier les cas très acide et très basique. Représenter $\log(s) = f(pH)$. Conclure.

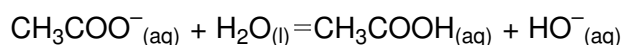
Solution

①



CH_3COO^- est une base, n'est donc présent que si $pH > pK_a$.

②



$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{HO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_e / K_a.$$

③ À l'équilibre, la concentration totale en ion acétate et acide acétique vaut $s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]$ car ce qui est formé par dissolution est répartie entre les formes basiques et acide. Et de même $s = [\text{Ag}^+]$.

Par définition, nous avons :

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

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Or :

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

$$s = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right)$$

$$s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

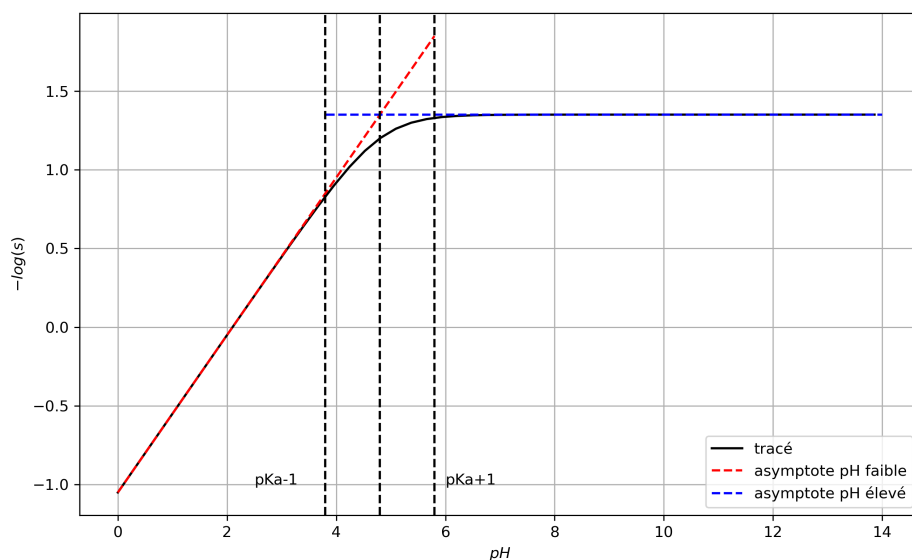
$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

$$\text{pH "faible"} : \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \gg 1 :$$

$$-\log(s) = \frac{1}{2} (pK_s + \text{pH} - pK_a)$$

$$\text{pH "fort"} : \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \ll 1 :$$

$$-\log(s) = \frac{pK_s}{2}$$



Interprétation :

- ~> en milieu basique ($pH > pK_a + 1$) la solubilité est donné directement par le pK_s , l'ion CH_3COO^- ne réagit pas avec l'eau pour former son acide conjugué.
- ~> en milieu acide ($pH < pK_a + 1$) la solubilité va augmenter ($-\log(s)$ diminue, donc s augmente). Les ions CH_3COO^- réagissent avec l'eau pour former des ions CH_3COOH . Une diminution de la concentration en ion CH_3COO^- , diminue le quotient de réaction pour l'équilibre de dissolution, ainsi $Q_r < K_s$, la réaction se fait à nouveau. Ce ceci, jusqu'à que les deux équilibres K_s , et K_a soient atteints.