



## 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  $pK_s = -\log(K_s)$ .

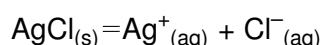
#### Savoir-faire

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<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> 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

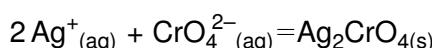
Déterminer l'état final d'une réaction contenant un précipité et/ou ses ions constitutifs.  $\triangle$  aux cas de rupture d'équilibre, où le précipité n'est plus présent, la réaction est totale, l'avancement est égal à l'avancement maximal.

### Application 2 : Précipitation ou pas ?

#### Énoncé

Nous préparons une solution de volume  $V = 100 \text{ mL}$  contenant initialement une concentration  $C$  en ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) et  $C$  en ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Données :  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,8$ . 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

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

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

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

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  $\xi_f \simeq \xi_{max} = CV/2$ .

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 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 finales : la réaction est hors équilibre :  $Q_{rI} = Q_{rF} \neq K^\circ$ .

### Application 3 : Masse critique

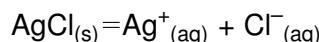
#### Énoncé

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  $\text{AgCl}$  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  $\xi_{eq}$  :

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

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.  $m^* = 2 \times 10^{-4}$  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

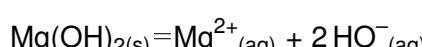
##### Énoncé

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

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 ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) pour une concentration de tracé en argent  $C_t = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Données :  $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,8$ .

#### Solution

1)

à la frontière

Déterminer  $pCrO_4$  (potentiel d'ion chromate  $pCrO_4 = -\log \frac{[\text{CrO}_4^-]}{C^\circ}$ ) à la frontière :  $pCrO_4_f$

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

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

$$pCrO_4_f = pK_s + 2 \log(C_t)$$

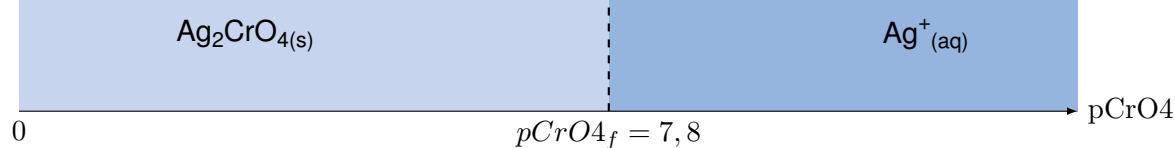
A.N.  $pCrO_4_f = 7,8$

Condition de précipitation

$$Q_{rI} < K_s$$

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

$$pCrO_4 < pCrO_4_f$$



### III Facteurs influançant 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 ( $\text{AgCl}$ ) 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 :

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

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

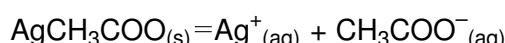
① Écrire l'équation de dissolution de l'acétate d'argent ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) en milieu basique. Pourquoi n'est pas valable en milieu acide ?

② Écrire l'équation acido-basique de l'ion acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 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.

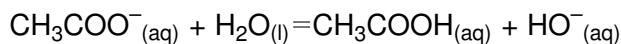
##### Solution

①



$\text{CH}_3\text{COO}^-$  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 :

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

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

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

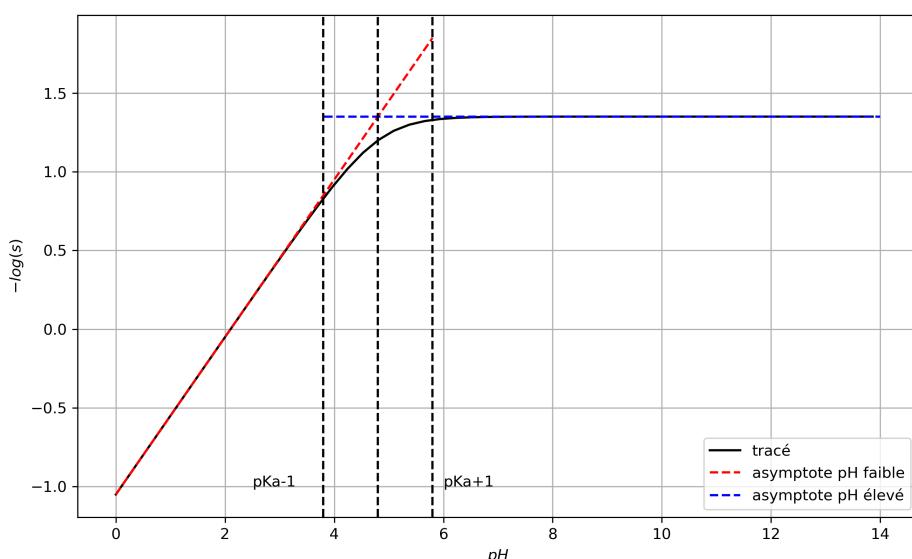
$$s = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)}$$

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

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

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  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  réagissent avec l'eau pour former des ions  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Une diminution de la concentration en ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 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.