

## CTM – Chapitre G

# Réactions de précipitation et de dissolution

## I - Définitions

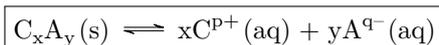
### I.1 - Processus de dissolution et précipitation

Lors de l'ajout progressif dans l'eau pure d'un solide ionique soluble, on observe successivement :

- la *dissolution* du solide en ses ions aqueux,
- la *saturation* de la solution, à partir de laquelle il n'est plus possible de dissoudre une plus grande quantité du solide, tout ajout supplémentaire restant sous forme solide.

Avant la saturation, le solide n'existe pas en solution et aucun équilibre n'est formé. La solution est hors équilibre. À partir de la saturation, il y a équilibre entre le solide et ses ions aqueux.

Soit le solide ionique  $C_xA_y(s)$ . L'équation-bilan de la réaction dissolution est :



dont le quotient de réaction est  $Q_r = [C^{p+}]^x [A^{q-}]^y$ .

Si l'équilibre existe, alors le quotient de réaction à l'équilibre est égal à la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de dissolution, appelée *produit de solubilité* ou *constante de solubilité*, notée  $K_s$ , et on peut alors écrire :

$$K_s = [C^{p+}]_{eq}^x [A^{q-}]_{eq}^y$$

avec les concentrations en  $\text{mol L}^{-1}$ .

Plus la valeur de  $K_s$  est grande et plus le solide est soluble, c'est-à-dire plus on peut en dissoudre une grande quantité.

On utilise pour décrire l'équilibre de dissolution, la grandeur  $pK_s \equiv -\log K_s$ . Plus la valeur de  $pK_s$  est grande, *moins* le solide est soluble.

Remarques :

- si l'équation-bilan est écrite en sens inverse :  $x C^{p+}(aq) + y A^{q-}(aq) \rightleftharpoons C_xA_y(s)$ , il s'agit de l'équation-bilan de la *réaction de précipitation* du solide dont la constante d'équilibre est :

$$K^\circ = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{[C^{p+}]_{eq}^x [A^{q-}]_{eq}^y}$$

- du fait de l'électroneutralité des solutions, on a toujours  $xp + yq = 0$ .

### I.2 - Conditions d'équilibre

#### Mise en solution d'un solide ionique

On introduit une certaine quantité de solide ionique  $C_xA_y(s)$  dans l'eau.

Méthode d'analyse :

- On appelle quantité apportée la quantité de solide introduite. On détermine grâce à cette quantité les concentrations apportées en ions, notées  $[C^{p+}]_a$  et  $[A^{q-}]_a$ , qui sont les concentrations en ions qu'on obtiendrait si le solide se dissolvait totalement.
- On détermine le quotient de réaction apporté,  $Q_{r,a} = [C^{p+}]_a^x [A^{q-}]_a^y$ .
- Si  $Q_{r,a} \geq K_s$  alors le solide est introduit en quantité suffisante pour que l'équilibre se forme. L'état final est un équilibre et l'équation  $Q_{r,eq} = K_s$  permet de déterminer les concentrations finales.
- Si  $Q_{r,a} < K_s$  alors le solide n'est pas introduit en quantité suffisante pour que l'équilibre se forme. Le solide se dissout totalement, l'état final est hors équilibre et on a  $[C^{p+}]_f = [C^{p+}]_a$  et  $[A^{q-}]_f = [A^{q-}]_a$ .

## Ajouts d'ions à une solution

On introduit en solution les ions  $C^{p+}(\text{aq})$  et  $A^{q-}(\text{aq})$ .

Méthode d'analyse :

- On détermine grâce aux quantités initiales en ions, notées  $[C^{p+}]_i$  et  $[A^{q-}]_i$ , le quotient de réaction initial,  $Q_{r,i} = [C^{p+}]_i^x [A^{q-}]_i^y$ .
- Si  $Q_{r,i} \geq K_s$  alors la solution est saturée, le solide apparaît (on dit qu'il *précipite*) et l'équilibre se forme. L'état final est un équilibre et l'équation  $Q_{r,eq} = K_s$  permet de déterminer les concentrations finales.
- Si  $Q_{r,i} < K_s$  alors il n'y a pas suffisamment d'ions initialement pour que l'équilibre se forme. L'état final est hors équilibre et on a  $[C^{p+}]_f = [C^{p+}]_i$  et  $[A^{q-}]_f = [A^{q-}]_i$ .

## I.3 - Solubilité

### Définition

On appelle solubilité d'un solide la quantité de matière (ou la masse) maximale de ce solide qu'on peut dissoudre dans un litre de solution.

La solubilité s'exprime usuellement  $\text{mol L}^{-1}$  ou en  $\text{g L}^{-1}$ .

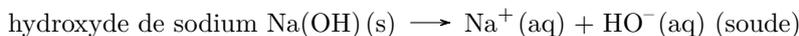
La solubilité dépend, entre autres facteurs, de la température de la solution.

Dans tous les cas, si on introduit en solution une quantité de solide plus grande que sa solubilité, l'équilibre se forme car il restera du solide à la fin.

### Sels parfaitement, ou très, soluble

Un *sel* est un solide ionique constitué d'un cation d'un élément métallique et d'un anion. Lorsqu'un énoncé indique que « le sel est très soluble dans l'eau », cela signifie que dans les conditions usuelles on considère qu'il se dissout toujours totalement dans l'eau quelles que soient les quantités introduites et que *le sel n'existe jamais en solution* : seuls ses ions aqueux existent.

L'exemple le plus courant est l'hydroxyde de sodium, très souvent considéré comme parfaitement soluble dans l'eau. Concrètement cela signifie qu'on a toujours la réaction totale dans l'eau :



C'est un abus de langage car aucun solide n'a une solubilité infinie mais il s'agit d'un raccourci d'énoncé qu'il faut avoir en tête.

### Exemples de détermination de la solubilité

**Exemple 1** On souhaite déterminer la solubilité  $s$  du chlorure d'argent  $\text{AgCl(s)}$  dans l'eau pure, connaissant, par exemple, la valeur de son  $pK_s$ .

Méthode d'analyse :

- On introduit dans un litre d'eau pure une quantité  $c$  de  $\text{AgCl(s)}$  supérieure à la solubilité  $s$  de ce solide dans l'eau pure.
- Puisque  $c > s$ , l'état final sera un équilibre et, à l'équilibre, on aura dissout la quantité  $s$ .
- On construit un tableau d'avancement pour déterminer les quantités finales des ions.
- On en déduit la solubilité grâce à  $Q_{r,eq} = K_s$ .

Tableau d'avancement :

	dans un litre	$\text{AgCl(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
état initial	$c > s$			0		0
état final	$c - s$			$s$		$s$

À l'équilibre final :  $K_s = [\text{Ag}^+]_{eq} [\text{Cl}^-]_{eq} = s \times s = s^2$ . On en déduit :

$$s = \sqrt{K_s}$$

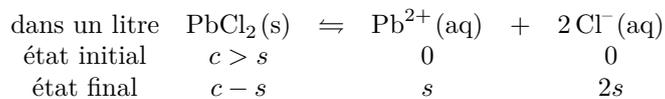
A.N. : pour  $pK_s = 10$ , on trouve  $K_s \equiv 10^{-pK_s} = 1,0 \cdot 10^{-10}$  puis  $s = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

On fait attention à la gestion des unités : une constante d'équilibre est toujours sans dimension ni unité ; si les  $c^\circ$  ne sont pas écrits, c'est parce que les concentrations sont en  $\text{mol L}^{-1}$ .

**Exemple 2** On souhaite déterminer la solubilité  $s$  du dichlorure de plomb (II) de  $\text{PbCl}_2(\text{s})$  dans l'eau pure, connaissant, par exemple, la valeur de son  $\text{p}K_s$ .

La méthode est la même mais on fait attention au double rôle du coefficient stœchiométrique.

Tableau d'avancement :



À l'équilibre final :  $K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{eq} [\text{Cl}^{-}]_{eq}^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$ . On en déduit :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

A.N. : pour  $\text{p}K_s = 4,8$ , on trouve  $K_s = 1,0 \times 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  puis  $s = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

---

## Exercices de cours

---

### Mélange de solutions

On dispose de deux solutions aqueuses :

- une solution aqueuse à  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfate de disodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  qui est un sel très soluble ;
- une solution aqueuse à  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  qui est un sel très soluble.

On mélange 10 mL de la première solution avec 10 mL de la deuxième solution.

Est-ce que du sulfate d'argent (I)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  précipite, sachant que le produit de solubilité de ce solide vaut  $1,5 \cdot 10^{-5}$  ?

Indications :

- poser une notation explicite pour toutes les grandeurs utiles ;
- on détermine, avant toute chose, les concentrations des différentes espèces dans les solutions avant mélange ;
- on tient compte de l'effet de dilution dans la solution finale dû au mélange des deux solutions.

### Précipitations concurrentes

On dispose d'une solution aqueuse de concentrations en ions iodure et chlorure égales à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . On étudie l'apparition des précipités d'iodure d'argent  $\text{AgI}$  et de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$  en fonction de la concentration en ions argent (I) ajoutés à la solution précédente.

Données :

- $\text{AgCl}(\text{s}) : \text{AgCl}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  et, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K_{\text{s}1} = 10$  ;
- $\text{AgI}(\text{s}) : \text{AgI}(\text{s}) = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$  et, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}K_{\text{s}2} = 16$ .

1. Déterminer les valeurs des constantes de solubilité de chacun des deux précipités.
2. On ajoute progressivement les ions argent (I) dans la solution. Déterminer les expressions puis les valeurs de la concentration en ion  $\text{Ag}^+$  lorsque chacun des deux solides précipite.
3. Quel est le solide le moins soluble ?
4. Établir le diagramme d'existence des deux précipités en fonction de  $\text{pAg}$ .
5. Quand on ajoute progressivement les ions argent (I), un premier solide précipite, puis le second. À la frontière d'existence du second solide, quelle est la concentration résiduelle de l'anion correspondant au premier solide ?