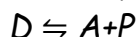
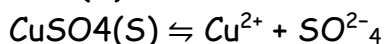
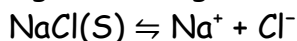
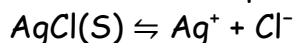


Chapitre 3 : Réactions de dissolution ou de précipitation

1 constante de l'équation de dissolution : Produit de solubilité K_s

1.1 Couple Donneur/Accepteur

Soient les exemples suivants :

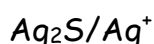
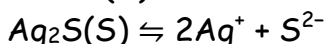
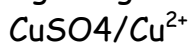
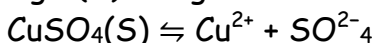
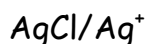
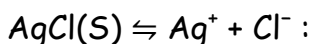


- Le donneur est le précipité.

- L'accepteur n'est pas défini : on peut avoir AgCl/Ag^+ ou AgCl/Cl^- .

On choisit comme accepteur le cation métallique

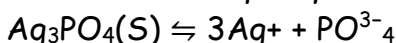
D'où :



1.2 L'étude quantitative :

1.2.1 Produit de solubilité K_s

Soit une solution saturée de phosphate d'argent Ag_3PO_4



Le **produit de solubilité** est la constante d'équilibre correspondant à la dissolution d'un solide dans un solvant, noté K_s

Ici nous avons :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3_e [\text{PO}_4^{3-}]_e$$

On définit aussi le $\text{p}K_s = -\log K_s$

Remarque :



Le quotient de la réaction est : $Q_r = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s$

* Si $Q_r < K_s \Rightarrow$ la solution est homogène et le précipité n'existe pas.

* Si $Q_r > K_s \Rightarrow$ la solution est hétérogène et on formation du précipité.

2- Plus K_s est grand ($\text{p}K_s$ est petit) plus le complexe est soluble.

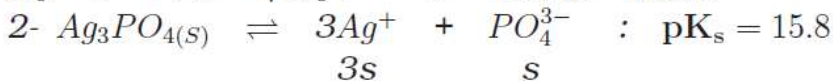
1.2.2 La solubilité

On appelle solubilité molaire volumique s d'un solide, sa quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre de solution ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Exemple



$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} : s = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$



$$K_s = (3s)^3 \cdot s = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} : s = 4.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

Remarque :

► On définit la solubilité massique volumique s_m par la masse du solide qu'on peut dissoudre dans un litre de solution, donc

$$s_m = \frac{m(\text{solide})}{V(\text{solvant})}$$

Puisque $n = \frac{m}{M}$; M étant la masse molaire du solide , alors

$$s_m = sM$$

1.2.3 Condition de précipitation

Soit un solide précipité, $C_xA_y(s)$ constitué à partir des ions C^{p+} et A^{n-} .

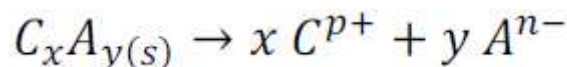
Il existe deux possibilités d'obtenir ce précipité :

- en dissolvant le solide dans une solution,
- partir de deux solutions limpides contenant séparément les ions formant le précipité.

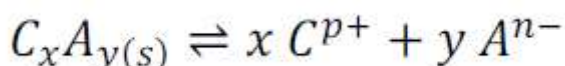
Nous allons étudier les deux possibilités successivement.

A. Dissolution du solide

D'un point de vue expérimental, on constate que, lorsqu'on place du solide en solution, celle-ci reste d'abord limpide, c'est-à-dire que le solide se dissout totalement, ce que l'on peut résumer par l'équation bilan (avec la réaction totale) :



Il n'y a donc pas équilibre dans un premier temps, pour une faible quantité de solide dissous. En ajoutant encore du solide, on constate que celui-ci reste présent en solution, elle ne peut plus en dissoudre. La solution est saturée. Une fois cette quantité atteinte, il s'instaure donc l'équilibre :

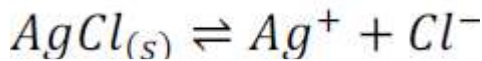


Exemple : on tente de dissoudre $m_0 = 1,00 \text{ mg}$ de chlorure d'argent dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'eau ne contenant initialement ni ions argent (I) ni ions chlorure. Est-ce possible ?

Données : $M(Ag) = 107,8 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$, $pK_s = 9,7$

On souhaite donc dissoudre $n_0 = \frac{m_0}{M(Ag)+M(Cl)} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{107,8+35,5} = 6,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ de chlorure d'argent.

Si le précipité n'est pas totalement dissous, alors s'établit l'équilibre :



A l'équilibre, $K_s = [Ag^+][Cl^-]$. A l'aide d'un tableau d'avancement,

	$AgCl_{(s)}$	\rightleftharpoons	Ag^+	$+$	Cl^-
QI	n_0		0		0
QEq	$n_0 - \xi_{eq}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

Donc, à l'équilibre, $[Ag^+] = [Cl^-] = \frac{\xi_{eq}}{V_0}$

Donc $K_s = \left(\frac{\xi_{eq}}{V_0}\right)^2$ Donc $\xi_{eq} = V_0 \sqrt{K_s} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Donc $\xi_{eq} < n_0$: tout le chlorure d'argent n'est donc pas dissous et il reste du solide en solution ; on peut seulement dissoudre $1,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

On peut alors déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure, correspondant la quantité de chlorure d'argent que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau, donc ici

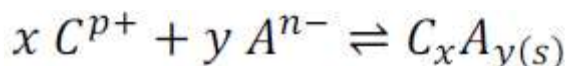
$$s = \frac{1,41 \cdot 10^{-6}}{0,100} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

B. Apport séparé des ions

Considérons à présent le mélange de deux solutions limpide, l'une contenant des ions C^{p+} et l'autre des ions A^{n-} .

Juste après le mélange des deux solutions et juste avant toute réaction, les concentrations de ces deux ions sont alors $[C^{p+}]_0$ et $[A^{n-}]_0$.

La réaction qui peut avoir lieu s'écrira alors :



De quotient réactionnel, $Q_r = \frac{1}{[C^{p+}]_{eq}^x [A^{n-}]_{eq}^y}$

Cependant, il est possible que le précipité ne se forme pas. Pour le savoir nous pouvons comparer le quotient réactionnel initial, Q_{r0} à la constante d'équilibre de cette réaction, $K^\circ = \frac{1}{K_s}$ et utiliser les résultats du chapitre « Réactions en solution aqueuse ».

Si $Q_{r0} > K^\circ$ (c'est-à-dire si $[C^{p+}]_0^x [A^{n-}]_0^y < K_s$), la réaction devrait se faire dans le sens inverse, ce qui est impossible ici : le précipité ne se formera pas ; il n'y a pas d'équilibre.

Si $Q_{r0} < K^\circ$ (c'est-à-dire si $[C^{p+}]_0^x [A^{n-}]_0^y > K_s$), la réaction se fait dans le sens direct : le précipité va se former jusqu'à ce que l'équilibre s'instaure et, donc, que

$$Q_{req} = \frac{1}{K_s}$$

Si $Q_{r0} = K^o$ (c'est-à-dire si $[C^{p+}]_0^x [A^{n-}]_0^y = K_s$), le système est à l'équilibre. Le précipité n'existe pas mais tout ajout de l'un ou l'autre des ions même dans les plus petites quantités provoque son apparition : on dit que la solution se trouve à la limite de précipitation (ou de solubilité).

Exemple :

On mélange deux solutions :

- $V_1 = 20 \text{ mL}$ de chromate de potassium ($2K^+, CrO_4^{2-}$) de concentration molaire $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- $V_2 = 30 \text{ mL}$ de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) de concentration $c_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le produit de solubilité du chromate d'argent ($Ag_2CrO_{2(s)}$) vaut $pK_s = 8,7$.

Nous admettrons que les ions potassium et nitrate sont spectateurs.

Le précipité se forme-t-il ? Si oui, déterminer les concentrations à l'équilibre en ions argent (I) et chromate.

Déterminons les concentrations initiales en ions argent (I) et chromate.

$$[CrO_4^{2-}]_0 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ag^+]_0 = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il suffit alors de comparer $[CrO_4^{2-}]_0 [Ag^+]_0^2$ à $K_s = 2,0 \cdot 10^{-9}$.

$$\text{Ici, } [CrO_4^{2-}]_0 [Ag^+]_0^2 = 5,8 \cdot 10^{-8} > K_s$$

Le précipité se forme.

Pour déterminer les concentrations, il suffit de dresser un tableau d'avancement :

	CrO_4^{2-}	+	$2 Ag^+$	\rightleftharpoons	$Ag_2CrO_{2(s)}$
CI	$4,0 \cdot 10^{-2}$		$1,2 \cdot 10^{-3}$		0
CEq	$4,0 \cdot 10^{-2} - x_{eq}$		$1,2 \cdot 10^{-3} - 2x_{eq}$		x_{eq}

Attention : x_{eq} en dessous de $Ag_2CrO_{2(s)}$ n'est pas une concentration (non définie pour un solide) mais la quantité de précipité présente par litre de solution.

$$\text{A l'équilibre, } [CrO_4^{2-}] [Ag^+]^2 = K_s$$

$$\text{Donc } [4,0 \cdot 10^{-2} - x_{eq}] [1,2 \cdot 10^{-3} - 2x_{eq}]^2 = K_s.$$

Par une résolution numérique, on obtient $x_{eq} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (des 3 solutions, c'est la seule possible puisque $x_{eq} < 6 \cdot 10^{-4}$).

$$\text{Donc } [CrO_4^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [Ag^+] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2 Domaine d'existence

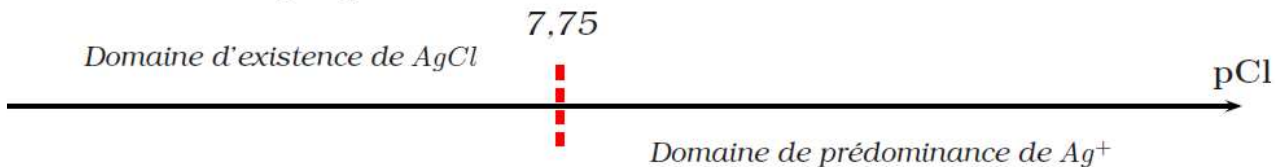
Dans le cas d'un précipité, on ne peut pas parler de diagramme de prédominance puisqu'on ne peut pas définir la concentration du précipité : nous parlerons donc de diagramme d'existence, le précipité existant en solution ou non.

Soit l'équilibre : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$: $pK_s = 9.75$

Cl^- étant la particule échangée (H^+ pour les acides).

Si on choisit $[Ag^+] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ alors $[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 10^{-7.75} \text{ mol.l}^{-1}$;

donc $pCl = -\log[Cl^-] = 7.75$



Remarque

Le domaine frontière (valeur de pCl) dépend de la concentration arbitraire choisi.

APPLICATION :

Tracer le diagramme d'existence pour $Fe(OH)_2$ sur l'axe des pH .

On donne : $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$; $[Fe^{2+}] = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

3 Facteurs influençant la solubilité.

3.1 Influence de la température

On admet la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}$$

$\Delta_r H^o$: l'énergie (enthalpie standard) de la réaction de dissolution.

► Si $\Delta_r H^o > 0 \Rightarrow$ si $T \nearrow \Rightarrow K_s \nearrow$ et $s \nearrow$: la solubilité augmente avec la température .

Exemple $CuSO_4$; $NaCl$; $PbCl_2$;

► Si $\Delta_r H^o < 0 \Rightarrow$ si $T \nearrow \Rightarrow K_s \searrow$ et $s \searrow$: la solubilité diminue avec la température .

Exemple Le calcaire = tartre : $CaCO_3$;

Conclusion : Lorsque la température T augmente alors :

$\begin{array}{c} \Delta_r H^o > 0 \\ \xrightarrow{\hspace{1cm}} \\ \text{Précipité } \Delta_r H^o < 0 \text{ cation + anion} \end{array}$
--

3.2 Influence de l'ion commun

Le produit de solubilité de BaF_2 est $K_s = 1.37 \cdot 10^{-6}$

1. Calculer la solubilité molaire s et la solubilité massique s_m (en g/l).
2. A un litre de solution de BaF_2 , on ajoute une mole de $Ba(NO_3)_2$; calculer la nouvelle solubilité molaire s' de BaF_2 .
3. A un litre de solution molaire de $Ba(NO_3)_2$ on ajoute 0.02 mol de NaF. Le BaF_2 précipite-t-il?

On donne : $M(BaF_2) = 177 \text{ g/mol}$; $O=16$; $N=14$; $F=20$; $Ba=137$.

On suppose que les nitrates beaucoup soluble dans l'eau

RÉPONSE

1- ▷



$$K_s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{K_s/4} : \text{A.N.} : \boxed{s = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}}$$

$$\triangleright s_m = s \times M : \text{A.N.} : \boxed{s_m = 1.24 \text{ g/l}}$$

2-

BaF_2	\rightleftharpoons	Ba^{2+}	+	$2F^-$
te_1		s		$2s$
t_0		$s + 1$		$2s$
te_2		$s + 1 - y$		$2s - 2y$

On pose : $s' = s - y \Rightarrow s' < s$; donc :

$$K_s = (s' + 1)(2s')^2 = 4s'^2(s' + 1) = 4s^3 \text{ (} K_s \text{ ne depend pas de la concentration)}$$

$$\text{Comme } s' < s \ll 1 \Rightarrow 4s'^2 = 4s^3$$

$$\Rightarrow s' = s^{3/2} \quad \text{A.N.} : \boxed{s' = 5.85 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \ell^{-1}}$$

On constate que la **solubilité diminue avec l'addition d'un ion commun.**

3- En milieu aqueux, NaF et $Ba(NO_3)_2$ sont totalement dissociés :



BaF_2 se précipite si $Q_r \geq K_s$.

$$\text{On a : } [Ba^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1} ; \quad [F^-] = 0.02 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$$

$$\text{Donc : } Q_r = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 4 \cdot 10^{-4} > K_s : BaF_2 \text{ se précipite}$$

3.3 Influence du pH de la solution

Le carbonate de calcium est un sel peu soluble dont le produit de solubilité à $25^\circ C$ est $K_s = 4,9 \cdot 10^{-9}$.

1- On néglige la basicité des ions CO_3^{2-} , calculer la solubilité molaire s de ce sel.

2- En tenant compte de la basicité des ions CO_3^{2-} , calculer à cette température, la solubilité molaire s de $CaCO_3$ dans l'eau et le pH de la solution saturée.

On rappelle que les constantes d'acidités de CO_2 et de HCO_3^- sont respectivement :

$$K_1 = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ et } K_2 = 4,9 \cdot 10^{-11} .$$

3- On fait barboter CO_2 dans la solution précédente en présence de $CaCO_3$ solide, Montrer que du $CaCO_3$ passe en solution.

Établir, en fonction de la pression P du CO_2 au dessus de la solution, les expressions littérales de $[Ca^{2+}] = x$ et de $[H_3O^+] = h$ dans la solution.

On précise que, suivant la loi de Henry, on a $[CO_2] = k.P$, avec $k = 4,9.10^{-2}$, P étant en atmosphère et les concentrations en $mol.l^{-1}$

A.N : Si l'on pose $P = 1atm$, quelle est la solubilité massique de $CaCO_3$? Quel est le pH de la solution saturée. On donne $Ca = 40$.

La solution des équations :

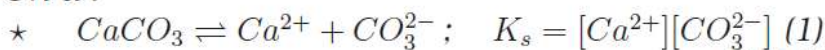
$$\bullet s^4 - 9,8.10^{-9}s^2 - 10^{-12}s + 2,4.10^{-17} = 0 \Rightarrow s = 0,0001272$$

$$\bullet .100 \cdot 10^{11} h^2 + h = .201 \cdot 10^{-7} \frac{1}{h} + \frac{.197 \cdot 10^{-17}}{h^2} \Rightarrow h = 12,6.10^{-7}$$

RÉPONSE

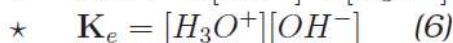
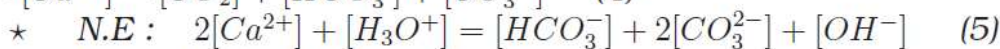
$$1- s = \sqrt{K_s} \Rightarrow \quad A.N \quad \boxed{s = 7 \times 10^{-5} mol.l^{-1}}$$

2- On a :



\star puisque Ca^{2+} est un ion indifférent alors la solubilité :

$$s = [Ca^{2+}] = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (4)$$



Comme CO_3^{2-} est une dibase alors le milieu est basique et on peut faire les approximations suivantes qu'on justifies à la fin.

$$\triangleright [H_3O^+] \ll [OH^-]$$

$$\triangleright [CO_2] \ll [HCO_3^-]$$

$$(4) \Rightarrow [Ca^{2+}] \simeq [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (4')$$

$$(5) \Rightarrow 2[Ca^{2+}] \simeq [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$\Rightarrow 2[Ca^{2+}] \simeq [Ca^{2+}] + [CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$\text{donc :} \quad [Ca^{2+}] \simeq [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (6)$$

$$(4') \text{ et } (6) \Rightarrow [HCO_3^-] = [OH^-] = w \quad (7)$$

$$(1) \Rightarrow K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$\Rightarrow K_s = [Ca^{2+}]([Ca^{2+}] - [OH^-])$$

$$\Rightarrow K_s = s(s - w) \Rightarrow w = s - \frac{K_s}{s} = \frac{s^2 - K_s}{s}$$

$$\text{Or : } K_2 = \frac{h[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{\frac{K_e}{w}(s - w)}{w} = \frac{K_e}{w^2}(s - w)$$

$$\frac{K_2}{K_e} w^2 = s - w \implies \frac{K_2}{K_e} \left[\frac{s^2 - K_s}{s} \right]^2 = s - \frac{s^2 - K_s}{s}$$

$$\implies \frac{K_2}{K_e} (s^2 - K_s)^2 = K_s \cdot s$$

On tire que :

$$s^4 - 2K_s s^2 - \frac{K_e K_s}{K_2} s + K_s^2 = 0$$

A.N :

$$s^4 - 9,8 \cdot 10^{-9} s^2 - 10^{-12} s + 2,4 \cdot 10^{-17} = 0$$

La résolution par maple donne : $s = [Ca^{2+}] = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

D'où les valeurs numériques :

- * $s = [Ca^{2+}] = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- * $[CO_3^{2-}] = K_s / [Ca^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
- * $[HCO_3^-] = [OH^-] = s - [CO_3^{2-}] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
- * $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} \implies pH = 9,95$
- * $[CO_2] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_1} = 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \ll [HCO_3^-] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Donc les approximations sont bien justifiées.

3- Lorsque on barbote du CO_2 dans la solution en présence de $CaCO_3$ solide alors $[CO_3^{2-}] \searrow \implies [Ca^{2+}] \nearrow$: dissolution d'une partie du calcaire .

On a $pK_1 = 6.4$ et $pK_2 = 10.3$ ainsi les espèces majoritaires sont CO_2 et CO_3^{2-} donc la réaction prépondérante est :



avec une constante d'équilibre $K = 10^{10.3-6.4} = 10^{3.9} \gg 1$

La N.E $\implies 2[Ca^{2+}] + h = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$

Or $[CO_2] = KP$ donc :

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 KP}{h} \text{ de même } [CO_3^{2-}] = \frac{K_2 [HCO_3^-]}{h}$$

$$\implies [CO_3^{2-}] = \frac{K_2 K_1 KP}{h^2}$$

$$\text{D'autre part } : [Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_s h^2}{K_1 K_2 KP}$$

Dans la N.E on obtient :

$$2[Ca^{2+}] + h = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \frac{K_e}{h} \implies \frac{2K_s h^2}{K_2 K_1 KP} = \frac{K_1 KP}{h} + 2 \frac{K_2 K_1 KP}{h^2} + \frac{K_e}{h}$$

4 Stabilité relative d'un précipité

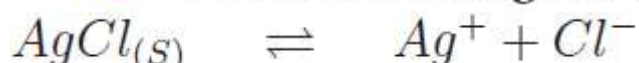
Exercice

1. Déterminer la solubilité du chlorure d'argent $pK_s(AgCl) = 9,75$ et celle d'iodure d'argent $pK_s(AgI) = 16,20$ dans l'eau pure, puis en déduire le composé le plus soluble.
2. Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures I^- à une solution contenant un précipité de $AgCl$. Conclure.
3. Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent $pK_s(Ag_2CrO_4) = 12,00$. La comparer à celle de $AgCl$. Que peut-on conclure ?
4. Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions Cl^- à un précipité de Ag_2CrO_4 .

REPONSE

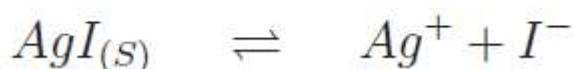
①-La solubilité du :

► Chlorure d'argent :



$$K_{s1} = s_1^2 \Rightarrow s_1 = \sqrt{K_{s1}} \text{ A.N : } s_1 = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

► Iodure d'argent :

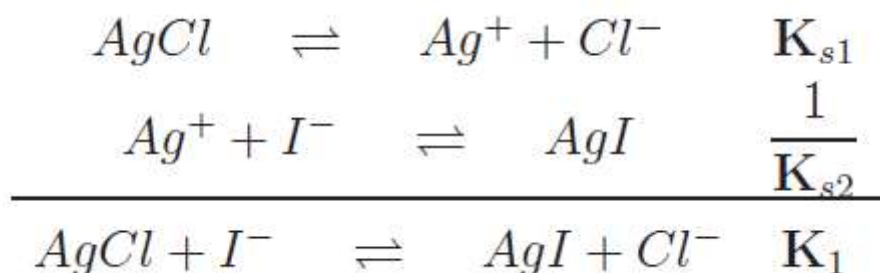


$$K_{s2} = s_2^2 \Rightarrow s_2 = \sqrt{K_{s2}} \text{ A.N : } s_2 = 1,45 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$$

Donc : puisque $s_1 > s_2$ alors $AgCl$ est plus soluble que AgI

Remarque : La comparaison des pK_s pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est à dire même nombre de cations et d'anions.

2°



Avec : $K_1 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{pK_{s2} - pK_{s1}}$ A.N :

$K_1 = 10^{6,45} = 2,82 \cdot 10^6$

Conclusion : *AgI* moins soluble mais plus stable que *AgCl* .

③- La solubilité du chromate d'argent :

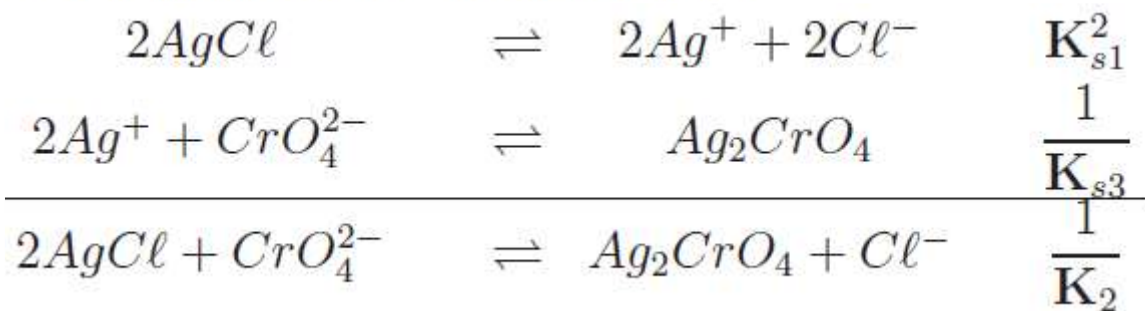


On a : $K_{s3} = (2s_3)^2 \times s_3 \implies K_{s3} = 4s_3^3$ donc $s_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{s3}}{4}}$

$s_3 = \sqrt[3]{\frac{K_{s3}}{4}}$; A.N : $s_3 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

Comparaison : On a : $\frac{s_3}{s_1} = 4,77$ donc le chromate d'argent Ag_2CrO_4 est 4,77 fois plus soluble que le chlorure d'argent $AgCl$

④- Détermination de la constante de réaction :



On tire que

$$K_2 = \frac{K_{s3}}{K_{s1}^2} \implies K_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est à dire dans le sens de formation du chlorure d'argent $AgCl$, donc $AgCl$ est plus stable que le bichromate d'argent.