

# Chapitre 19 : Dissolution et précipitation

L'existence des solutions pose la question de leur création. En effet, la nature des ions présents en faible quantité dans un solvant est souvent de même nature que l'environnement direct du solvant.

L'exemple le plus parlant est bien évidemment l'eau minérale dont la composition varie en fonction de la source dont elle est issue. Les minéraux avec lesquels elle est en contact au cours de son écoulement se dissolvent un petit peu et l'enrichissent en ions.

C'est le phénomène inverse qui est exploité pour contrôler la qualité d'une eau : on réalise une réaction de précipitation afin d'identifier la nature et la quantité des ions en solution.

Encore une fois, nous nous intéresserons ici à des phénomènes naturels comme à des techniques d'analyse industrielles.

## QUESTION

Comment traduire thermodynamiquement les processus de dissolution et de précipitation ?

## I - Précipitation et dissolution d'un sel

### A Présentation des transformations

#### 1 Précipitation

##### DÉFINITION

**Réaction de précipitation** : Transformation au cours de laquelle des ions sont consommés et apparaît un cristal ionique.

#### APPLICATION DIRECTE N°1

Écrire l'équation de précipitation des ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$  avec les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ .

#### 2 Dissolution

##### DÉFINITION

**Dissolution** : Transformation ayant lieu dans un solvant au cours de laquelle un cristal ionique est consommé et apparaissent ses ions constitutifs.

Il s'agit de la transformation inverse de la précipitation.

Remarque :

#### APPLICATION DIRECTE N°2

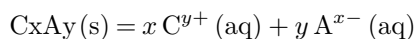
Écrire l'équation de la dissolution de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  dans l'eau.

### 3 Précipité

#### DÉFINITION

Précipité :

Par convention, on note cet équilibre dans le sens de la **dissolution** :



### B Produit de solubilité

#### DÉFINITION

Produit de solubilité :

Remarque :

#### APPLICATION DIRECTE N°3

1/ Exprimer le  $K_s$  de  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

2/ Écrire l'équation de précipitation du sulfate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  puis calculer la constante de cet équilibre de précipitation.

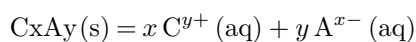
On donne  $\text{p}K_s = 4,92$ .

## II - Conditions de précipitation

### A Conditions d'existence du précipité

#### RAPPEL

On considère une réaction quelconque de dissolution :



- Si  $Q_0 < K_s$ , alors le précipité voit sa quantité diminuer
- Si  $Q_0 > K_s$ , alors les ions précipitent

## CONDITIONS D'EXISTENCE DU PRÉCIPITÉ

Remarque :

## APPLICATION DIRECTE N°4

1/ On mélange  $v_1 = 5$  mL d'une solution de nitrate de plomb ( $\text{Pb}^{2+}, 2\text{NO}_3^-$ ) à  $c_1 = 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec  $v_2 = 10$  mL d'une solution de bromure de sodium ( $\text{Na}^+, \text{Br}^-$ ) à  $c_2 = 0,0035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le précipité  $\text{PbBr}_2$  se forme-t-il ?

Donnée :  $K_s(\text{PbBr}_2) = 4,7 \cdot 10^{-6}$

2/ On mélange un volume  $v = 10$  mL d'une solution de sulfate de sodium ( $2\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$ ) à  $c = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec le même volume d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ) à la même concentration. Le précipité  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  se forme-t-il ?

Donnée :  $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$

## B Diagramme d'existence

## DÉFINITION

**Diagramme d'existence** : Représentation des zones d'existence d'un précipité en fonction de la concentration en l'un de ses ions constitutifs, la concentration des autres ions étant fixée.

## APPLICATION DIRECTE N°5

On ajoute quelques gouttes d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent de concentration  $c = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1/ Déterminer la valeur de  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$  pour laquelle  $\text{AgI}$  précipite.

2/ Tracer le diagramme d'existence du précipité sachant que  $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$ .

## C Diagramme de distribution

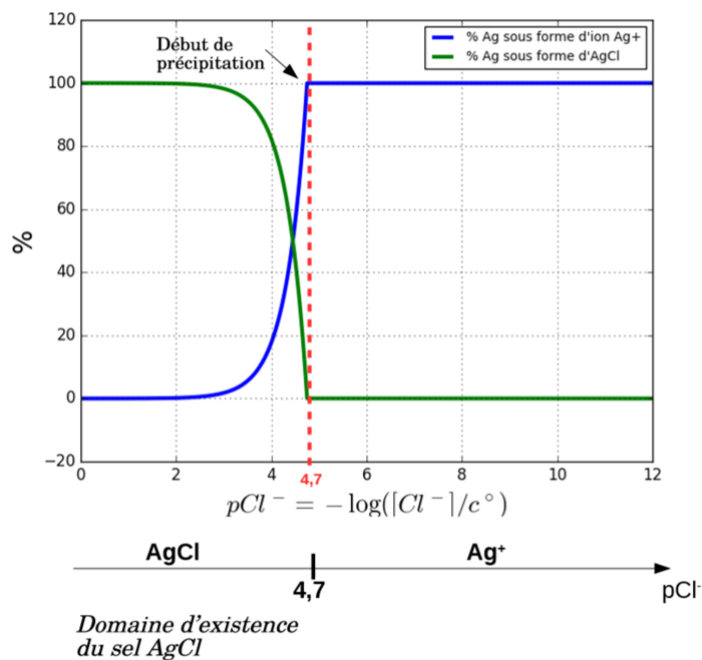


Diagramme de répartition de l'élément argent. Pour une concentration initiale en ions  $\text{Ag}^+$  donnée, la précipitation des ions  $\text{Cl}^-$  avec les ions  $\text{Ag}^+$  en chlorure d'argent ne se produit qu'en deçà d'une valeur-seuil de  $p\text{Cl}^- = -\log\left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c_0}\right)$ . Le début de précipitation est marqué par un point anguleux sur les courbes. Ici, la valeur-seuil vaut environ 4,7. Cette valeur délimite le *domaine d'existence* de  $\text{AgCl}$  : le sel  $\text{AgCl}$  n'existe que pour  $p\text{Cl}^- < 4,7$ .

## III - Solubilité dans l'eau

## A Définitions

**DÉFINITION**

Solution saturée :

**Solution insaturée** : Solution dans laquelle il est encore possible de dissoudre du précipité. À l'état final, il n'existe pas de précipité, la phase est homogène. Ce n'est donc pas un état d'équilibre !

Solubilité :

Remarque :

**APPLICATION DIRECTE N°6**

- 1/ Déterminer la relation entre  $s_1$  et  $Ks_1$  pour le chlorure d'argent AgCl.
- 2/ Déterminer la relation entre  $s_2$  et  $Ks_2$  pour le sulfure d'argent  $Ag_2SO_4$ .

**SOLUBILITÉ ET VALEUR DU  $PK_s$** **B Effet d'ion commun sur la solubilité****APPLICATION DIRECTE N°7**

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

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

**EFFET D'ION COMMUN****C Influence du pH sur la solubilité****INFLUENCE DU PH**

Si l'un des ions constitutifs du précipité appartient à un couple acide/base, le pH joue sur la solubilité :

MÉTHODE - ÉTABLIR UN LIEN ENTRE  $s$  ET LE pH

## APPLICATION DIRECTE N°8

L'acétate d'argent  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  est un sel soluble dans l'eau dont le  $pK_s$  vaut 2,7.

Par ailleurs, l'ion éthanoate est une base faible appartenant au couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  de  $pK_a = 4,8$ .

1/ Trouver la relation liant  $s$ ,  $K_s$ ,  $K_a$  et  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

2/ Comment peut-on simplifier cette expression pour un pH très faible et très élevé? En déduire l'allure de  $ps$  en fonction de pH.

## D Influence de la température sur la solubilité

## INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE