

CTM – Chapitre G

Réactions de précipitation et de dissolution

Rappels et remarques préliminaires :

- Ce chapitre s'inscrit dans la continuité des chapitres sur les équilibres chimiques et les réactions acido-basiques. On y étudie les équilibres entre une phase solide ionique et ses ions en solution aqueuse.
- Comme dans tout équilibre chimique, le quotient réactionnel Q_r et la constante d'équilibre K° sont sans dimension. On adopte les conventions habituelles : $a(X(aq)) = [X]/c^\circ \equiv [X]$ (concentrations en mol L^{-1}) et $a(\text{solide pur}) = 1$.

I - Définitions

I.1 - Processus de dissolution et de précipitation

Lorsqu'on introduit progressivement un solide ionique dans de l'eau pure, on observe deux régimes successifs :

- tant que la quantité introduite reste faible, le solide se dissout complètement et la solution est dite non saturée ;
- à partir d'une certaine quantité, la solution atteint la saturation : 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.

Pour un solide ionique $C_xA_y(s)$, l'équation-bilan de la réaction de dissolution s'écrit :



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

Lorsque l'équilibre est atteint (solution saturée en présence de solide), alors le quotient de réaction à l'équilibre est égal à la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de dissolution.

Définition : Produit de solubilité K_s

Le **produit de solubilité** (ou constante de solubilité) K_s est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution :



Remarques :

- ☐ Les concentrations dans l'expression de K_s sont en mol L^{-1} ; le solide pur a une activité égale à 1 et n'apparaît pas.
- ☐ L'électroneutralité de la solution impose $px + qy = 0$ (charges algébriques).
- ☐ K_s dépend de la température, comme toute constante d'équilibre.
- ☐ on définit également la grandeur $pK_s = -\log K_s$.
- ☐ Plus la valeur de K_s est grande (et donc plus pK_s est petit) et plus le solide est soluble, c'est-à-dire plus on peut en dissoudre une grande quantité.
- ☐ Plus la valeur de pK_s est grande (et donc plus K_s est petit) , *moins* le solide est soluble.

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

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

Application : Expressions du produit de solubilité

Écrire l'équation de dissolution et l'expression de K_s pour : (1) $\text{AgCl}(\text{s})$, (2) $\text{CaSO}_4(\text{s})$, (3) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$.

I.2 - Conditions d'équilibre

a - Mise en solution d'un solide ionique

On introduit une certaine quantité de solide $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ dans l'eau. On cherche à savoir si la réaction de *dissolution* est totale (le solide se dissout totalement, il n'existe plus dans l'état final) ou équilibrée (la dissolution n'est pas totale, il reste du solide dans l'état final).

Méthode : Analyser la dissolution d'un solide ionique

1. Calculer les **concentrations apportées** $[\text{C}^{\text{p}+}]_a$ et $[\text{A}^{\text{q}-}]_a$ en supposant la dissolution *totale*.
2. Calculer le **quotient de réaction apporté** $Q_{r,a} = [\text{C}^{\text{p}+}]_a^x [\text{A}^{\text{q}-}]_a^y$: il s'agit du quotient réactionnel maximal, une fois que le réactif limitant a disparu.
3. Comparer $Q_{r,a}$ à K_s :
 - si $Q_{r,a} < K_s$ alors le solide n'est pas introduit en quantité suffisante pour que l'équilibre se forme. La dissolution est **totale**, l'état final est hors équilibre et on a $[\text{C}^{\text{p}+}]_f = [\text{C}^{\text{p}+}]_a$ et $[\text{A}^{\text{q}-}]_f = [\text{A}^{\text{q}-}]_a$.
 - si $Q_{r,a} \geq K_s$ alors le solide est introduit en quantité suffisante pour que l'équilibre se forme. La dissolution est **partielle**, l'état final est un équilibre et la loi d'action de masse $Q_{r,\text{eq}} = K_s$ fixe l'état final.

b - Ajout d'ions à une solution

On mélange des solutions contenant les ions $\text{C}^{\text{p}+}(\text{aq})$ et $\text{A}^{\text{q}-}(\text{aq})$. On cherche à savoir si des cristaux de sel apparaissent donc si la réaction de *précipitation* avance.

Méthode : Analyser la précipitation lors d'un mélange de solutions

1. Calculer les **concentrations initiales** après mélange (tenir compte de la dilution).
2. Calculer le **quotient de réaction initial** $Q_{r,i} = [\text{C}^{\text{p}+}]_i^x [\text{A}^{\text{q}-}]_i^y$.
3. Comparer $Q_{r,i}$ à K_s :
 - Si $Q_{r,i} \geq K_s$ alors la solution est saturée, le solide apparaît et l'équilibre se forme. L'état final est un équilibre et l'équation $Q_{r,\text{eq}} = K_s$ 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. La réaction n'avance pas, l'état final est hors équilibre et on a $[\text{C}^{\text{p}+}]_f = [\text{C}^{\text{p}+}]_i$ et $[\text{A}^{\text{q}-}]_f = [\text{A}^{\text{q}-}]_i$.

I.3 - Solubilité

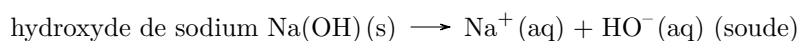
Définition : Solubilité

La solubilité s d'un solide est la quantité de matière (ou la masse) maximale de ce solide pouvant se dissoudre dans un litre de solution.

Remarques :

- ☐ La solubilité s'exprime usuellement mol L^{-1} ou en 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.
- ☐ Un solide dit « parfaitement soluble » (ou très soluble) se dissout toujours totalement dans les conditions usuelles : le solide n'existe jamais en solution aqueuse, seuls ses ions sont présents. 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.

L'exemple le plus classique 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 :



Méthode : Calculer la solubilité à partir de K_s

1. Écrire l'équation de dissolution.
2. Construire un tableau d'avancement en posant s la solubilité et en supposant qu'on introduit une quantité $c > s$ de solide dans 1 L, ce qui implique que l'équilibre est atteint.
3. Exprimer les concentrations à l'équilibre en fonction de s .
4. Résoudre $Q_{r,\text{eq}} = K_s$.

Application : Solubilité de $\text{AgCl}(\text{s})$ dans l'eau pure

On souhaite calculer la solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ dans l'eau pure. Donnée : $\text{p}K_s = 10$.

Application : Solubilité du dichlorure de plomb

On souhaite calculer la solubilité de $\text{PbCl}_2(\text{s})$ dans l'eau pure. Donnée : $\text{p}K_s = 4,8$.

I.4 - Domaine d'existence du précipité

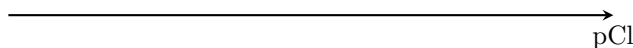
Le **diagramme d'existence** du précipité représente, en fonction du paramètre $pX = -\log[X]$ où X est l'un des ions issus de la dissolution du sel, les conditions dans lesquelles le solide est stable ou absent. Il est analogue au diagramme de majorité/prédominance du chapitre CTM-F.¹

Méthode : Construire le diagramme d'existence

1. Le solide se dissout en 2 ions. On fixe la **concentration de travail** c_0 de l'un d'eux.
2. On cherche la valeur limite de la concentration de l'autre ion (X) qui assure $Q_r = K_s$ pour cette concentration c_0 imposée. C'est la **frontière** pX^* du diagramme.
3. On trace le diagramme en indiquant clairement les deux domaines :
 - d'un côté de la frontière : le **précipité existe** (le solide et ses ions coexistent à l'équilibre) ;
 - de l'autre côté : **seuls les ions existent** en solution — le solide est totalement absent, le système est hors équilibre vis-à-vis de la précipitation.

Application : Diagramme d'existence de AgCl(s)

On fixe $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = c_0$. Tracer le diagramme d'existence en fonction de $p\text{Cl} = -\log[\text{Cl}^-]$.
Donnée : $pK_s = 10$.



Remarques :

- ☐ $pX = -\log[X]$: lorsque pX *augmente*, la concentration $[X]$ *diminue*. Il faut garder ce sens en tête pour lire correctement l'axe du diagramme.
- ☐ La position de la frontière pX^* dépend de c_0 (la concentration de travail fixée), mais le *domaine d'existence du précipité* (le côté du diagramme où il est stable) n'en dépend pas : c'est toujours le côté où les concentrations en ions sont les plus grandes.
- ☐ À la frontière, l'équilibre est atteint avec une quantité de solide infinitésimale : la quasi-totalité de la matière est sous forme ionique. C'est un point de *rupture* : en traversant la frontière dans un sens, le dernier grain de précipité disparaît ; dans l'autre sens, le premier grain apparaît.

I.5 - Diagramme de distribution

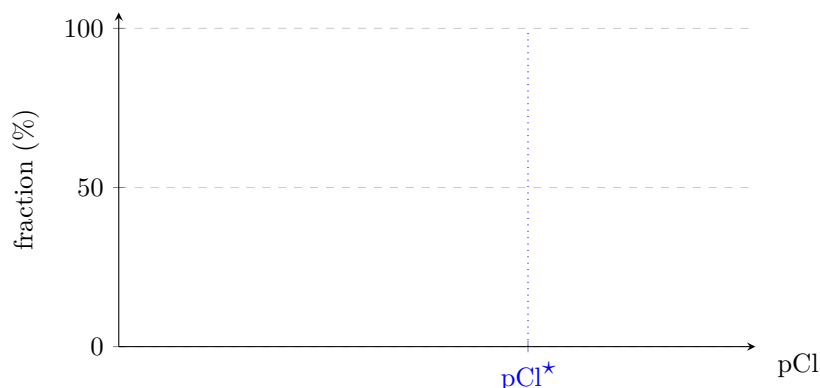
Par analogie avec le diagramme de distribution vu dans le chapitre acides-bases (CTM-F), on peut représenter, pour le solide C_xA_y , les **fractions** de la quantité de matière totale présente sous forme solide ou sous forme ionique pour un des ions formés (généralement les cations), en fonction de pX où X est l'autre ion (généralement l'anion).

La différence fondamentale avec le cas acido-basique est l'existence d'une **rupture** : au-delà de la frontière pX^* , toute la matière est sous forme ionique (fraction solide nulle). La transition est donc **abrupte**, matérialisée par un **point anguleux** à pX^* , contrairement aux courbes en S lisses du diagramme de distribution acido-basique.

¹. Avec une différence importante : pour les réactions acido-basiques, les deux formes coexistent toujours. Ici, les réactions de dissolution-précipitation peuvent mener à une *rupture* d'équilibre : le précipité est totalement absent hors de son domaine d'existence.

Application : Diagramme de distribution du chlorure d'argent

On représente les fractions de l'élément argent sous forme solide (AgCl(s)) et sous forme ionique ($\text{Ag}^+(\text{aq})$) avec une concentration totale $c_0 = [\text{AgCl(s)}] + [\text{Ag}^+(\text{aq})]$ fixe en fonction de $p\text{Cl}$. La frontière est donnée par $p\text{Cl}^* = pK_s + \log c_0$.



II - Facteurs influençant la solubilité

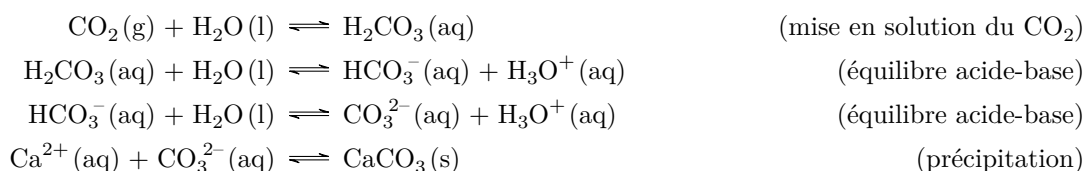
II.1 - Température

Propriété : Solubilité en fonction de la température

En général, la solubilité d'un solide ionique **augmente** avec la température.

Cette relation se vérifie dans la majorité des cas, mais il existe des exceptions importantes.

Contre-exemple : le calcaire $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Sa solubilité *diminue* quand la température augmente. Pour comprendre ce comportement contre-intuitif, il faut considérer les quatre équilibres couplés mis en jeu :



Si on augmente la température, l'équilibre ayant été atteint :

- Éq. 1 : la dissolution est favorisée, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ augmente.
- Éq. 2 : le quotient réactionnel diminue, la réaction ré-avance et $[\text{HCO}_3^-]$ augmente.
- Éq. 3 : le quotient réactionnel diminue, la réaction ré-avance et $[\text{CO}_3^{2-}]$ augmente.
- Éq. 4 : le quotient réactionnel diminue, la réaction ré-avance et la formation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ est **favorisée**.

Conséquence pratique : l'entrassage est plus important dans les canalisations d'eau chaude, les résistances chauffantes et chauffe-eau. C'est aussi la raison pour laquelle les sources chaudes forment des concrétions calcaires (stalactites, geysers entartés).

II.2 - Effet d'ion commun

On s'intéresse maintenant à l'influence de la composition initiale de la solution sur la solubilité. Plus précisément :

Comment évolue la solubilité lorsque la solution contient déjà l'un des ions issus de la dissolution ?

On parle d'**ion commun** car cet ion est partagé entre le solide et la solution initiale. D'après le principe de Le Chatelier, on s'attend à ce que sa présence *s'oppose* à la dissolution, mais de combien ? C'est ce que nous allons vérifier et quantifier sur un exemple concret.

Application : Solubilité de AgCl en présence d'ions Cl^-

On s'intéresse à la dissolution de AgCl(s) dans une solution contenant déjà des ions Cl^- à la concentration c_0 .

On reprend la méthode appliquée pour déterminer la solubilité s , en apportant une quantité c de sel dans 1 L de solution, suffisante pour atteindre l'équilibre (*ie* $c > s$) et on dresse le tableau d'avancement :

Propriété : Effet d'ion commun

La présence en solution d'un des ions issus de la dissolution d'un solide **diminue** la solubilité de ce solide. C'est une conséquence du principe de modération de Le Chatelier.

II.3 - Effet d'une complexation concurrente

Un **complexe** est une entité chimique formée par l'association d'un ion central (généralement un cation métallique, comme Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...) et de **ligands** (molécules ou ions portant des doublets non liants, comme NH_3 , CN^- , Cl^- ...) qui se coordinent autour de lui en lui cédant ces doublets. On parle de liaison de coordination. La charge globale du complexe est la somme des charges de l'ion central et de l'ensemble des ligands : elle peut être positive, négative ou nulle. par convention, la formule d'un complexe s'écrit entre crochets : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$... Ces crochets ne doivent pas être confondus avec la notation de la concentration $[\text{X}]$.

Lorsqu'un des ions issu de la dissolution peut former un complexe stable avec un ligand présent en solution, la concentration libre de cet ion diminue, ce qui déplace l'équilibre de dissolution vers la droite : la solubilité **augmente**.

Propriété : Complexation concurrente

Un ligand capable de former un complexe stable avec l'un des ions du solide **augmente** la solubilité de ce solide (déplacement de l'équilibre vers la dissolution par Le Chatelier).

Exemple : Ajout d'ammoniac dans une solution saturée de chlorure d'argent

On ajoute de l'ammoniac NH_3 à une solution saturée de chlorure d'argent AgCl . L'ammoniac peut réagir avec les ions Ag^+ pour former le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ avec Ag^+ .

Données : $K_s = 1,77 \cdot 10^{-10}$ (produit de solubilité de AgCl)
 $K_f = 10^7,2$ (constante de formation de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$)

Mécanisme :

- Initialement, avant ajout de NH_3 , seule la dissolution (1) a eu lieu et a atteint l'équilibre, soit

$$[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = K_s$$

- On ajoute NH_3 : la complexation (2) consomme Ag^+ : $[\text{Ag}^+] \searrow$
- Pour l'équilibre de dissolution (1) $Q_{r,1} \searrow$ et donc $Q_{r,1} < K_s$: la dissolution avance pour compenser la disparition de Ag^+ dans la réaction de complexation (2).

Conséquence : la solubilité de AgCl est très largement augmentée en présence de NH_3 .

II.4 - Influence du pH

Le pH de la solution influe sur la solubilité de tout solide dont l'un des ions est sensible à l'acidité. On distingue deux mécanismes :

- ☐ pour les **hydroxydes** : le pH impose $[\text{HO}^-]$ via $[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14}$; c'est un **cas particulier de l'effet d'ion commun**, HO^- étant à la fois ion du solide et ion contrôlé par le pH ;
- ☐ pour les **sels d'acides faibles** : le pH consomme l'anion par réaction acido-basique, déplaçant l'équilibre de dissolution vers la droite. Ce n'est plus un effet d'ion commun, mais un *couplage* entre équilibre de dissolution et équilibre acido-basique.

Dans les deux cas, la solubilité **augmente quand le pH diminue**.

Exemple 1 : dissociation de l'hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$, composant du lait de magnésie antiacide) se dissout selon :

Le pH impose $[\text{HO}^-]$. En milieu acide (pH faible), $[\text{HO}^-]$ est petit, la solubilité est grande. En milieu basique, $[\text{HO}^-]$ est grand : c'est un **effet d'ion commun** qui diminue la solubilité.

Exemple 2 : solubilité de l'acétate d'argent

L'acétate d'argent $\text{CH}_3\text{COOAg}(\text{s})$ se dissout selon :

L'anion acétate CH_3COO^- est la base du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_a = 4,8$). En milieu acide, CH_3COO^- réagit avec H_3O^+ et sa concentration diminue, favorisant la dissolution.

II.5 - Loi de modération de Le Chatelier

Les différents facteurs étudiés (ion commun, pH, complexation, température) s'interprètent tous à la lumière d'un même principe :

Loi : Loi de modération de Le Chatelier

Si un système à l'équilibre est soumis à une **légère perturbation** (faible variation d'un de ses paramètres), alors le système évolue dans le sens qui **s'oppose à cette perturbation** (compense au moins en partie la variation du paramètre).

Ce principe fonde la notion de **stabilité chimique** : un système à l'équilibre résiste aux perturbations extérieures. Il s'applique à tous les types d'équilibres (acido-basiques, de complexation, de dissolution, redox...).

Application : Expression de ps en fonction du pH pour CH_3COOAg

On dissout une quantité c CH_3COOAg dans 1 L, avec $c > s$. La solubilité de l'acétate d'argent est $s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$ (Ag^+ n'intervient que dans la réaction de dissolution, pas dans l'équilibre acide-base) et on note $s' = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$.

