LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

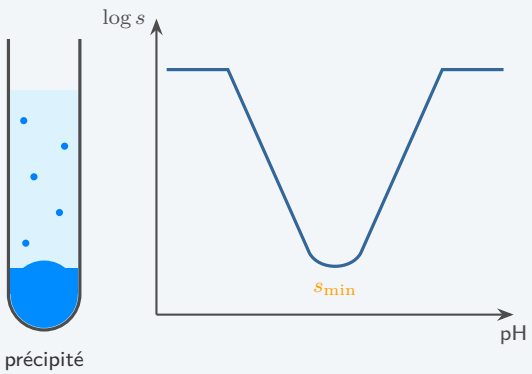
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

SA4

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Réactions de dissolution ou de précipitation

Produit de solubilité — Solubilité — Condition de précipitation — Diagrammes d'existence — Précipitations compétitives — Facteurs d'influence



« *Toutes les choses sont poison, et rien n'est sans poison ; seule la dose fait qu'une chose n'est pas un poison.*

— Paracelse, *Septem Defensiones* (1538)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Précipitation d'un hydroxyde »

SA4 — Dissolution et précipitation

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Écrire l'équation de dissolution d'un solide ionique et l'expression de son produit de solubilité K_s.
- Relier la solubilité s au produit de solubilité ; comparer des solubilités avec prudence.
- Prévoir l'apparition d'un précipité en comparant Q_r et K_s ; distinguer solution saturée et insaturée.
- Tracer un diagramme d'existence ; calculer le pH de début de précipitation d'un hydroxyde.
- Prévoir l'ordre de précipitations compétitives et juger de la qualité d'une séparation.
- Expliquer l'influence de la température, d'un ion commun, du pH et de la complexation sur la solubilité ; étudier un hydroxyde amphotère.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Précipitation d'un hydroxyde » permet d'ajouter progressivement de la soude à une solution d'ions métalliques et de suivre l'apparition, puis éventuellement la redissolution, de l'hydroxyde ainsi que la courbe $\log s = f(\mathrm{pH})$.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Équilibre de dissolution . . . 3
I.1 Précipité et produit de solubilité . . . 3
I.2 Solubilité . . . 3
II Condition de précipitation et domaine d'existence . . . 4
II.1 Critère de précipitation . . . 4
II.2 Diagramme d'existence . . . 5
II.3 Précipitation des hydroxydes : rôle du pH . . . 5
III Précipitations compétitives . . . 6
IV Facteurs influençant la solubilité . . . 8
IV.1 Température . . . 8
IV.2 Effet d'ion commun . . . 8
IV.3 Influence du pH . . . 8
IV.4 Influence de la complexation . . . 9
IV.5 Hydroxydes amphotères . . . 9
V Titrages par précipitation et séparations . . . 10
VI Synthèse . . . 11
VII Exercices d'approfondissement . . . 11
VIII Classiques des concours . . . 12

I Équilibre de dissolution

I.1 Précipité et produit de solubilité

Définition — Précipité R

Un **précipité** est un solide ionique en équilibre avec ses ions en solution aqueuse. Sa formule découle de l'électroneutralité : AgCl, Ag_2CrO_4, $Fe(OH)_3$… Il se nomme « anion de cation » : chlorure d'argent, chromate d'argent, hydroxyde de fer(III). La transformation solide → ions est la **dissolution**, la transformation inverse la **précipitation**.

Définition — Produit de solubilité R

L'équilibre hétérogène

$$\mathrm{C}_x\mathrm{A}_y(\mathrm{s}) = x\,\mathrm{C}^{p+}(\mathrm{aq}) + y\,\mathrm{A}^{q-}(\mathrm{aq})$$

a pour constante le **produit de solubilité**

$$K_s = \frac{[\mathrm{C}^{p+}]_{\text{éq}}^{\,x}\,[\mathrm{A}^{q-}]_{\text{éq}}^{\,y}}{c^{\circ\,x+y}} \qquad \mathrm{p}K_s = -\log K_s$$

L'activité du solide vaut 1. Comme toute constante d'équilibre, K_s ne dépend que de la température.

Remarque

Par analogie avec la complexation, on associe au précipité le couple donneur/accepteur $\mathrm{AgCl(s)/Ag^+}$: le précipité « donne » la particule $\mathrm{Cl^-}$ en se dissolvant, le cation métallique est l'accepteur. Un précipité n'est pas un complexe : le complexe est une espèce dissoute, le précipité une phase solide (souvent formée de très petits grains en suspension). La précipitation sert à isoler une espèce, à éliminer des ions indésirables ou à caractériser un ion (tests caractéristiques).

I.2 Solubilité

Définition — Solubilité R

La **solubilité** s d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre par litre de solution, à température donnée. Elle s'exprime en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (solubilité molaire) ou en $\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ (solubilité massique $s_m = sM$). La solution est alors **saturée** : le solide coexiste avec la solution.

☞ Méthode — Relier s et K_s dans l'eau pure M

Si les ions ne participent à aucune autre réaction, $[\mathrm{C}^{p+}] = xs$ et $[\mathrm{A}^{q-}] = ys$, d'où

$$K_s = x^x\,y^y\,s^{x+y}$$

- AgCl : $K_s = s^2$, $s = \sqrt{K_s}$;
- Ag_2CrO_4 ou $Fe(OH)_2$: $K_s = (2s)^2 s = 4s^3$, $s = (K_s/4)^{1/3}$;
- $Fe(OH)_3$ ou Ag_3PO_4 : $K_s = 27s^4$; pour Ag_3PO_4 ($\mathrm{p}K_s = 15{,}8$), $s = (K_s/27)^{1/4} = 4{,}9\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Solide	$\mathrm{p}K_s$ (25 °C)	s ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$)	Remarque
NaCl	—	≈ 6	très soluble
AgCl	9,75	$1{,}3\times10^{-5}$	précipité blanc
AgI	16,1	9×10^{-9}	précipité jaune
Ag_2CrO_4	11,9	$6{,}8\times10^{-5}$	précipité rouge brique
$CaCO_3$	8,4	6×10^{-5}	calcaire
$Cu(OH)_2$	19,7	—	précipité bleu
$Fe(OH)_3$	38	—	précipité rouille

Ordres de grandeur

Un sel est dit **très soluble** si $s \gtrsim 0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (sels de sodium, de potassium, d'ammonium, nitrates : de l'ordre de $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) et **peu soluble** si $s \lesssim 1\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (halogénures d'argent, carbonates, hydroxydes et sulfures métalliques).

✗ Attention, erreurs fréquentes

On ne peut comparer les solubilités de deux sels par leurs K_s que s'ils ont la même stœchiométrie : Ag_2CrO_4 a un K_s plus petit que AgCl, mais une solubilité plus grande.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — **Solubilités comparées** ✦✧✧✧✧

Q-1) Calculer la solubilité dans l'eau pure de AgCl ($\mathrm{p}K_s = 9{,}75$), Ag_2CrO_4 (11,9) et PbI_2 (8,2). Les classer.

Q-2) Exprimer la solubilité massique de CaF_2 ($\mathrm{p}K_s = 10{,}4$, $M = 78\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) en $\mathrm{mg\cdot L^{-1}}$.

Correction

Q-1) AgCl : $s = 10^{-4{,}87} = 1{,}3\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; Ag_2CrO_4 : $s = (K_s/4)^{1/3} = 6{,}8\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; PbI_2 : $s = (K_s/4)^{1/3} = 1{,}2\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On a $s(\mathrm{AgCl}) < s(\mathrm{Ag_2CrO_4}) < s(\mathrm{PbI_2})$, ordre différent de celui des K_s.

Q-2) $4s^3 = K_s$ donne $s = 2{,}2\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, soit $s_m = sM = 17\,\mathrm{mg\cdot L^{-1}}$.

II Condition de précipitation et domaine d'existence

II.1 Critère de précipitation

Condition de précipitation R

On calcule le quotient de la réaction de **dissolution** à l'état initial (après mélange, avant toute réaction) : $Q_{r,i} = [\mathrm{C}^{p+}]_i^x[\mathrm{A}^{q-}]_i^y/c^{\circ x+y}$.

- Si $Q_{r,i} < K_s$: pas de précipité, la solution est **insaturée** ; l'équilibre n'est pas établi (le solide est absent).
- Si $Q_{r,i} > K_s$: le solide **précipite** jusqu'à ce que $Q_r = K_s$; la solution est **saturée**.

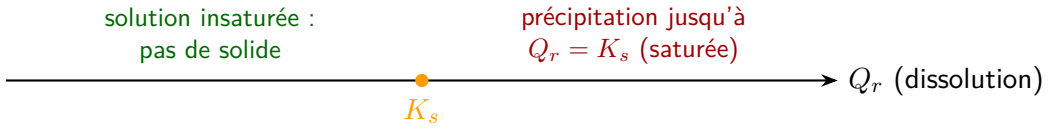


Fig. 1 : Critère de précipitation : on raisonne toujours sur la réaction de dissolution.

II.2 Diagramme d'existence

Définition — Domaine d'existence R

Un solide n'a pas de domaine de « prédominance » : il **existe** ou n'existe pas. On trace un **diagramme d'existence** en fonction de $\mathrm{pX} = -\log[\mathrm{X}]$, pour une concentration de tracé c_T fixée de l'autre ion. La **frontière** correspond à l'apparition du premier grain de solide ; elle dépend de c_T et n'est pas égale à $\mathrm{p}K_s$.

Exemple. On ajoute, sans dilution, des ions iodure à une solution d'ions Ag^+ à $c_T = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ ($\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) = 16{,}1$). AgI apparaît quand $c_T[\mathrm{I^-}] = K_s$, soit $\mathrm{pI} = \mathrm{p}K_s + \log c_T = 15{,}1$.

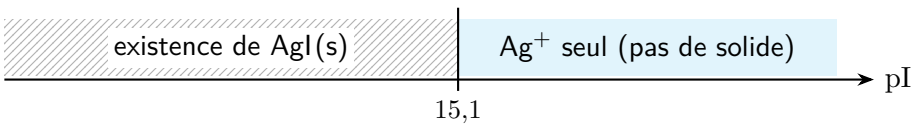


Fig. 2 : Diagramme d'existence de AgI(s) pour $c_T = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ en ions argent.

II.3 Précipitation des hydroxydes : rôle du pH

Méthode — pH de début de précipitation d'un hydroxyde M

Pour $\mathrm{M(OH)}_n\mathrm{(s)} = \mathrm{M}^{n+} + n\,\mathrm{HO^-}$ et une concentration c en cation, la précipitation commence lorsque $c\,[\mathrm{HO^-}]^n = K_s$, avec $[\mathrm{HO^-}] = K_e/h$:

$$\mathrm{pH_{début}} = \mathrm{p}K_e - \frac{1}{n}\left(\mathrm{p}K_s + \log c\right)$$

Pour les hydroxydes, on trace le diagramme d'existence en fonction du pH : le solide existe **au-dessus** de $\mathrm{pH_{début}}$.

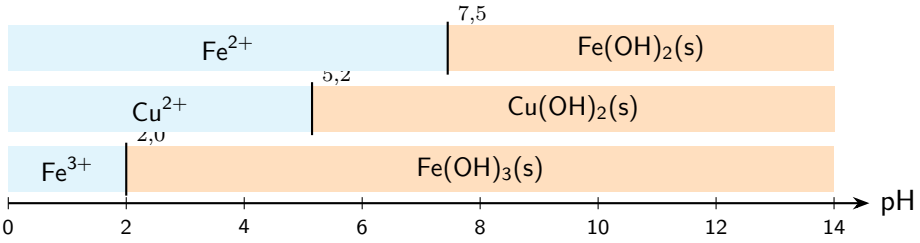


Fig. 3 : Diagrammes d'existence des hydroxydes de fer et de cuivre pour $c = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: on peut séparer Fe^{3+} de Cu^{2+} en fixant le pH vers 3–4.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Y a-t-il précipitation ?

Q-1) On mélange $10\,\text{mL}$ de nitrate d'argent à $1{,}0\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $40\,\text{mL}$ de chlorure de sodium à $1{,}0\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($K_s(\text{AgCl})=1{,}8\times10^{-10}$). Y a-t-il précipitation ? Même question avec du chlorure de sodium à $1{,}0\times10^{-7}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-2) On mélange des volumes égaux de sulfate de sodium et de nitrate d'argent, de même concentration C ($K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)=1{,}5\times10^{-5}$). Y a-t-il précipitation pour $C=0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$? pour $C=0{,}040\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Correction

Q-1) Après mélange : $[\text{Ag}^+]=2{,}0\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-]=8{,}0\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $Q_{r,i}=1{,}6\times10^{-8}>K_s$, il y a précipitation. Dans le second cas, $Q_{r,i}=1{,}6\times10^{-11}<K_s$: pas de précipité.

Q-2) $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})=2\,\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$: $Q_{r,i}=\left(\frac{C}{2}\right)^2\frac{C}{2}=\frac{C^3}{8}$. Pour $C=0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{r,i}=1{,}25\times10^{-4}>K_s$: précipitation. Pour $C=0{,}040\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{r,i}=8{,}0\times10^{-6}<K_s$: solution insaturée.

EXERCICE 3 Saturée ou insaturée ?

On introduit une masse m de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ ($\text{p}K_s=11{,}9$, $M=332\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans $V=250\,\text{mL}$ d'eau pure.

Q-1) Déterminer l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ qu'aurait la dissolution si l'équilibre était atteint.

Q-2) Décrire l'état final pour $m=0{,}10\,\text{g}$, puis pour $m=1{,}0\,\text{mg}$.

Correction

Q-1) $K_s=(2x)^2x=4x^3$ avec $x=\xi/V$: $x_{\text{éq}}=6{,}8\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\xi_{\text{éq}}=1{,}7\times10^{-5}\,\text{mol}$.

Q-2) $m=0{,}10\,\text{g}$: $n_0=3{,}0\times10^{-4}\,\text{mol}>\xi_{\text{éq}}$, la solution est saturée et il reste du solide. $m=1{,}0\,\text{mg}$: $n_0=3{,}0\times10^{-6}\,\text{mol}<\xi_{\text{éq}}$, tout se dissout (rupture d'équilibre) : solution insaturée.

EXERCICE 4 Hydroxyde de magnésium

Calculer le pH de début de précipitation de Mg(OH)_2 ($\text{p}K_s=11$) dans une solution d'ions Mg^{2+} à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tracer le diagramme d'existence.

Correction

$[\text{HO}^-]=\sqrt{K_s/c}=10^{-4{,}5}$: $\text{pH}=9{,}5$. Le solide existe pour $\text{pH}>9{,}5$; en dessous, seuls les ions Mg^{2+} sont présents.

III Précipitations compétitives

Conversion d'un précipité en un autre R

Si deux précipités ont un ion en commun, le plus stable (le moins soluble) se forme aux dépens de

l'autre. Par exemple, avec $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbCl_2}) = 4{,}8$ et $\mathrm{p}K_s(\mathrm{PbI_2}) = 8{,}2$:

$$\mathrm{PbCl_2(s) + 2\,I^- = PbI_2(s) + 2\,Cl^-} \qquad K^\circ = \frac{K_s(\mathrm{PbCl_2})}{K_s(\mathrm{PbI_2})} = 10^{3{,}4}$$

le chlorure de plomb blanc se transforme en iodure de plomb jaune. De même, $\mathrm{AgCl(s) + I^- = AgI(s) + Cl^-}$ a pour constante $10^{16{,}1-9{,}75} = 10^{6{,}35}$: AgI, moins soluble, est plus stable que AgCl.

☞ Méthode — Ordre de précipitation et qualité d'une séparation M

Quand on ajoute progressivement un réactif précipitant ($\mathrm{Ag^+}$, $\mathrm{HO^-}$…) à un mélange d'ions, chaque précipité apparaît lorsque son quotient atteint K_s. On calcule pour chacun la valeur de pX (ou de pH) d'apparition : **le premier à précipiter est celui qui apparaît pour la plus faible concentration de réactif**. La séparation est jugée satisfaisante si, lorsque le second précipité apparaît, il reste moins de 0,1 % du premier ion en solution.

Remarque

Méthode de Mohr. On titre les ions chlorure par $\mathrm{Ag^+}$ en présence d'ions chromate. AgCl précipite d'abord ; quand pratiquement tous les ions $\mathrm{Cl^-}$ ont été consommés, le précipité rouge brique de $\mathrm{Ag_2CrO_4}$ apparaît et signale l'équivalence.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Précipitations successives des halogénures d'argent ✦✦✧✧✧

On ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent à une solution contenant $\mathrm{Cl^-}$ et $\mathrm{I^-}$, chacun à $0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ ($\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgCl}) = 9{,}75$, $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgI}) = 16{,}1$). On néglige la dilution.

Q-1) Quel précipité apparaît en premier ? Pour quelle valeur de pAg ?

Q-2) Quelle est la concentration en $\mathrm{I^-}$ lorsque AgCl commence à précipiter ? La séparation est-elle bonne ?

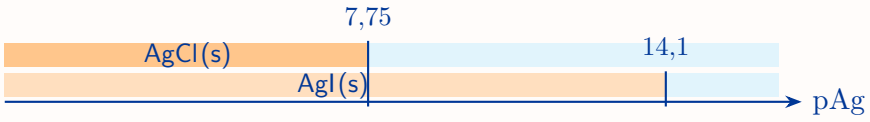
Q-3) Représenter les diagrammes d'existence des deux précipités sur un même axe gradué en pAg.

Correction

Q-1) AgI apparaît pour $\mathrm{pAg} = 16{,}1 - 2 = 14{,}1$, AgCl pour $\mathrm{pAg} = 9{,}75 - 2 = 7{,}75$: AgI précipite en premier (il faut moins d'argent).

Q-2) $[\mathrm{I^-}] = \dfrac{10^{-16{,}1}}{10^{-7{,}75}} = 4{,}5\times10^{-9}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: il reste une fraction $4{,}5\times10^{-7}$ de l'iodure initial, séparation excellente.

Q-3)



IV Facteurs influençant la solubilité

IV.1 Température

La solubilité dépend de la température, comme K_s. D'après la relation de Van't Hoff (admise ici, étudiée en deuxième année), $\frac{\mathrm{d}\ln K_s}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$: si la dissolution est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), ce qui est le cas le plus fréquent, la solubilité augmente avec T (KNO_3, NaCl, $PbCl_2$, AgCl). Il existe des exceptions : $CaCO_3$ et $Ca(OH)_2$ sont moins solubles à chaud (tartre dans les chauffe-eau et les bouilloires).

IV.2 Effet d'ion commun

Effet d'ion commun R D

La solubilité d'un sel est **plus faible** dans une solution contenant déjà l'un de ses ions. Pour AgCl dans une solution de NaCl à $c \gg s$: $s(s+c) = K_s$, d'où

$$s \approx \frac{K_s}{c}$$

C'est une illustration de la **loi de modération** : l'ajout d'un produit de la dissolution déplace l'équilibre dans le sens qui le consomme, c'est-à-dire vers la précipitation. Dans NaCl à $0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $s(\mathrm{AgCl}) = 1{,}8\times10^{-9}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, soit 7000 fois moins que dans l'eau pure.

IV.3 Influence du pH

Sel dont l'anion est basique R

Si l'anion d'un sel est une base faible (carbonate, fluorure, éthanoate, sulfure, phosphate…), l'acidification le consomme et **augmente la solubilité** : le calcaire est attaqué par les acides ($CaCO_3(s) + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3\,H_2O$, détartrage au vinaigre) ; l'émail dentaire (phosphate de calcium) est attaqué par les acides produits par les bactéries.

☞ Méthode — Solubilité en fonction du pH M

Exemple : fluorure de calcium ($\mathrm{p}K_s = 10{,}4$; $\mathrm{p}K_a(\mathrm{HF/F^-}) = 3{,}2$). Les ions fluorure libérés sont partiellement protonés. La conservation de l'élément fluor s'écrit $2s = [\mathrm{F^-}] + [\mathrm{HF}] = [\mathrm{F^-}]\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$ et $[\mathrm{Ca^{2+}}] = s$. En reportant dans $K_s = s\,[\mathrm{F^-}]^2$:

$$s = \left[\frac{K_s}{4}\left(1+\frac{h}{K_a}\right)^2\right]^{1/3}$$

- pour $\mathrm{pH} \gg \mathrm{p}K_a$: $s \approx (K_s/4)^{1/3}$, indépendante du pH ;
- pour $\mathrm{pH} \ll \mathrm{p}K_a$: $\log s = \frac{1}{3}\log\frac{K_s}{4K_a^2} - \frac{2}{3}\mathrm{pH}$, droite de pente $-\frac{2}{3}$.

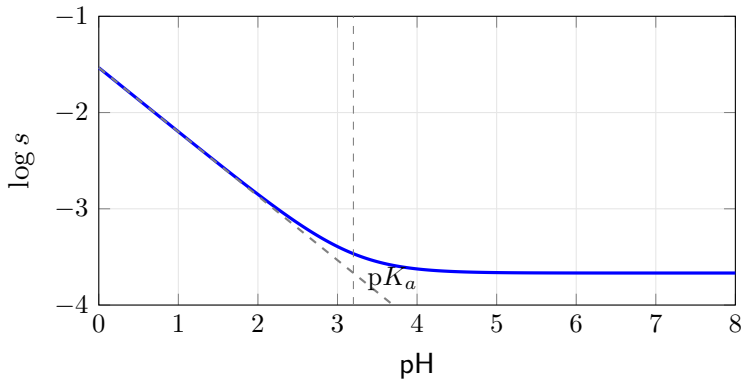


Fig. 4 : Solubilité du fluorure de calcium en fonction du pH : palier en milieu basique, droite de pente $-2/3$ en milieu acide.

IV.4 Influence de la complexation

La formation d'un complexe soluble consomme le cation et peut **redissoudre** un précipité (chapitre SA3) :

$$\mathrm{AgCl(s) + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-} \qquad K^\circ = K_s\beta_2 = 10^{-9{,}75+7{,}2} = 10^{-2{,}55}$$

Dans l'ammoniac à $1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $\frac{s^2}{(1-2s)^2} = K^\circ$ donne $s = 0{,}048\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: AgCl se dissout, alors que AgI ($\mathrm{p}K_s = 16{,}1$) ne s'y dissout pratiquement pas.

IV.5 Hydroxydes amphotères

Définition — Hydroxyde amphotère R

Un hydroxyde est **amphotère** s'il se dissout en milieu acide (il donne le cation) et en milieu très basique (il donne un complexe hydroxo) : $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

Exemple. $Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\,HO^-$ ($\mathrm{p}K_s = 32$) et $Al(OH)_3(s) + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ ($K = 10^{1,0}$). La solubilité $s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-] = \dfrac{K_s}{[HO^-]^3} + K[HO^-]$ passe par un minimum.

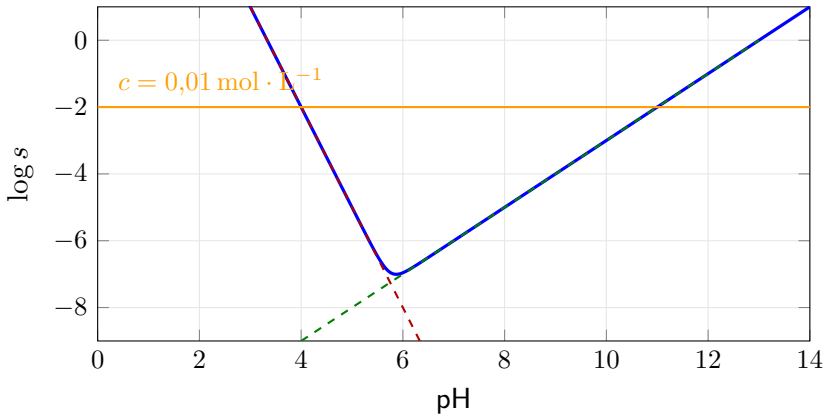


Fig. 5 : Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium. Pour une solution à $0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, le solide existe entre $\mathrm{pH} = 4$ et $\mathrm{pH} = 11$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 Hydroxyde de zinc amphotère ✦✦✧✧✧

$Zn(OH)_2(s)$: $pK_s = 16{,}4$; $Zn(OH)_2(s) + 2\,HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$, $K = 10^{1{,}0}$. On considère une solution de Zn^{2+} à $0{,}010\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Déterminer le domaine de pH où le précipité existe.

Correction

Apparition : $c\,[HO^-]^2 = K_s$, d'où $pOH = \frac{16{,}4-2}{2} = 7{,}2$ et $pH = 6{,}8$. Disparition : $[[Zn(OH)_4]^{2-}] = c = K[HO^-]^2$, d'où $[HO^-] = 3{,}2\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $pH = 12{,}5$. Le solide existe pour $6{,}8 < pH < 12{,}5$.

EXERCICE 7 Effet d'ion commun sur le fluorure de baryum ✦✦✧✧✧

$pK_s(BaF_2) = 5{,}8$; $M(BaF_2) = 175\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les nitrates et le fluorure de sodium sont très solubles.

Q-1) Calculer la solubilité molaire et massique de BaF_2 dans l'eau pure.

Q-2) Calculer sa solubilité dans une solution de nitrate de baryum à $0{,}50\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérifier l'approximation.

Q-3) On ajoute $0{,}010\,\text{mol}$ de NaF à $1\,\text{L}$ de cette solution de nitrate de baryum. Observe-t-on un précipité ?

Correction

Q-1) $K_s = 4s^3$: $s = 7{,}3\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $s_m = 1{,}3\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-2) $K_s = (0{,}50+s')(2s')^2 \approx 2s'^2$: $s' = \sqrt{K_s/2} = 8{,}9\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0{,}50$, approximation justifiée ; la solubilité est divisée par 8.

Q-3) $Q_{r,i} = 0{,}50\times(0{,}010)^2 = 5{,}0\times10^{-5} > K_s = 1{,}6\times10^{-6}$: BaF_2 précipite.

EXERCICE 8 Solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique ✦✦✧✧✧

Calculer la solubilité de AgCl ($pK_s = 9{,}75$) dans une solution d'acide chlorhydrique à $1{,}0\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérifier l'hypothèse faite et comparer à l'eau pure.

Correction

$K_s = s(c+s) \approx sc$ si $s \ll c$: $s = K_s/c = 1{,}8\times10^{-8}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c$, hypothèse vérifiée. C'est 750 fois moins que dans l'eau pure ($1{,}3\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

V Titrages par précipitation et séparations

Titrage des chlorures R

La réaction $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$ ($K^\circ = 10^{9{,}75}$) est rapide et quantitative. L'équivalence se repère :

- par l'apparition d'un second précipité coloré (méthode de Mohr, en milieu neutre) ;
- par **conductimétrie** : avant l'équivalence, Cl^- est remplacé par NO_3^- (conductivité presque constante) ; après, Ag^+ et NO_3^- s'accumulent et σ' croît ;
- par **potentiométrie** avec une électrode d'argent, dont le potentiel $E = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0{,}06\log[Ag^+]$ présente un saut à l'équivalence (chapitre SA5).

Remarque

Hydrométallurgie et recyclage. Les minerais (ou les déchets électroniques) sont dissous en milieu acide. La solution contient le métal à récupérer (Zn^{2+} ou Cu^{2+}) mais aussi des ions fer. On oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}, puis on élève le pH vers 4 : $Fe(OH)_3$ précipite seul (début vers $\mathrm{pH} = 2$) alors que Zn^{2+} ou Cu^{2+} restent en solution (début vers $\mathrm{pH} = 5$ à 6). Après filtration, le métal est récupéré par électrolyse. Les ions toxiques (Pb^{2+}, Cd^{2+}) des eaux usées sont de même éliminés sous forme d'hydroxydes ou de sulfures.

VI Synthèse

★ À retenir

- $K_s = [\mathrm{C}]^x[\mathrm{A}]^y$ à saturation ; $K_s = x^x y^y s^{x+y}$ dans l'eau pure ; comparer les solubilités avec prudence.
- Précipitation si $Q_{r,i} > K_s$; sinon solution insaturée, sans équilibre.
- Diagramme d'existence : frontière = apparition du premier grain, dépend de la concentration de tracé.
- Hydroxydes : $\mathrm{pH}_{\text{début}} = 14 - \frac{1}{n}(\mathrm{p}K_s + \log c)$.
- Le précipité le moins soluble se forme en premier ; séparation satisfaisante si moins de 0,1 % du premier ion subsiste.
- La solubilité diminue par ion commun ; elle augmente par acidification (anion basique) ou complexation ; hydroxydes amphotères.

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Méthode de Mohr : validité de l'indicateur

★★★☆☆

On titre des ions chlorure par Ag^+ en présence d'ions chromate, dont la concentration au voisinage de l'équivalence vaut $5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. $\mathrm{p}K_s(\mathrm{AgCl}) = 9{,}75$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Ag_2CrO_4}) = 11{,}9$.

Q-1) Calculer $[Ag^+]$ à l'équivalence exacte.

Q-2) Pour quelle valeur de $[Ag^+]$ le chromate d'argent apparaît-il ? Quelle est alors la concentration en Cl^- restante ? Conclure.

Q-3) Pourquoi le titrage doit-il être effectué en milieu neutre ?

Correction

Q-1) À l'équivalence, $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s} = 1{,}33 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Q-2) $[Ag^+] = \sqrt{\dfrac{K'_s}{[CrO_4{}^{2-}]}} = 1{,}59 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $[Cl^-] = \dfrac{K_s}{[Ag^+]} = 1{,}1 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: le précipité rouge apparaît pratiquement à l'équivalence (excès d'argent de l'ordre de $1 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, négligeable).

Q-3) En milieu acide, $CrO_4{}^{2-}$ est protoné (et se transforme en $Cr_2O_7{}^{2-}$) ; en milieu basique, l'oxyde d'argent précipiterait.

EXERCICE 10 Solubilité du fluorure de calcium

$\mathrm{p}K_s(\mathrm{CaF_2}) = 10{,}4$; $\mathrm{p}K_a(\mathrm{HF/F^-}) = 3{,}2$.

Q-1) Calculer la solubilité de CaF_2 dans l'eau pure (on négligera la basicité de F^-) puis dans une solution de fluorure de sodium à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Q-2) Calculer s à $\mathrm{pH} = 2$ et à $\mathrm{pH} = 1$ à l'aide de l'expression établie en cours. Interpréter.

Correction

Q-1) Eau pure : $4s^3 = K_s$, $s = 2{,}2\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Dans NaF : $K_s = s\,(0{,}1)^2$, $s = 4{,}0\times10^{-9}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ (effet d'ion commun).

Q-2) $\mathrm{pH} = 2$: $s = 1{,}4\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $\mathrm{pH} = 1$: $s = 6{,}3\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. L'acidification consomme F^- et déplace la dissolution.

EXERCICE 11 Séparation du fer(III) et du magnésium

Une solution contient Fe^{3+} et Mg^{2+}, chacun à $0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Fe(OH)_3}) = 38$; $\mathrm{p}K_s(\mathrm{Mg(OH)_2}) = 11$. On élève progressivement le pH.

Q-1) Calculer le pH de début de précipitation de chaque hydroxyde.

Q-2) À quel pH Fe^{3+} est-il précipité à 99,9 % ? Proposer un pH de travail pour séparer les deux ions.

Correction

Q-1) $Fe(OH)_3$: $\mathrm{pH} = 14 - \frac{38-2}{3} = 2{,}0$; $Mg(OH)_2$: $\mathrm{pH} = 14 - \frac{11-2}{2} = 9{,}5$.

Q-2) $[Fe^{3+}] = 1\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ pour $\mathrm{pH} = 14 - \frac{38-5}{3} = 3{,}0$. Entre $\mathrm{pH} = 3$ et 9 (par exemple vers 5), tout le fer est précipité et le magnésium reste en solution : on sépare par filtration.

EXERCICE 12 Mesurer un produit de solubilité par conductimétrie

Une solution saturée de chlorure d'argent à $25\,^\circ\mathrm{C}$ a une conductivité $\sigma = 2{,}04\times10^{-4}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$; celle de l'eau utilisée est $\sigma_0 = 0{,}15\times10^{-4}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$. On donne $\lambda(Ag^+) = 6{,}19\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ et $\lambda(Cl^-) = 7{,}63\,\mathrm{mS\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Rappeler la loi de Kohlrausch. Pourquoi faut-il retrancher la conductivité de l'eau ?

Q-2) En déduire la solubilité, puis K_s et $\mathrm{p}K_s$.

Correction

Q-1) $\sigma = \sum_i \lambda_i[A_i]$ (concentrations en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$). Les ions issus de la dissolution sont si peu nombreux que la contribution de l'eau (ions H_3O^+, HO^-, impuretés) n'est pas négligeable.

Q-2) $s = \dfrac{\sigma - \sigma_0}{\lambda(Ag^+) + \lambda(Cl^-)} = 1{,}37\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}} = 1{,}37\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $K_s = s^2 = 1{,}9\times10^{-10}$, $\mathrm{p}K_s = 9{,}73$.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 13 Séparation des ions argent et plomb

★★★☆☆

Une solution contient Ag^+ et Pb^{2+}, chacun à $1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On ajoute progressivement, sans dilution, des ions chromate. Données : $\mathrm{p}K_s(Ag_2CrO_4)=11{,}9$; $\mathrm{p}K_s(PbCrO_4)=13{,}7$; $\log\beta_2([Ag(NH_3)_2]^+)=7{,}2$.

Q-1) Déterminer la valeur de $\mathrm{pCrO_4}$ à laquelle chaque précipité apparaît. Lequel précipite en premier ?

Q-2) Quelle est la concentration de l'ion précipité en premier lorsque le second commence à précipiter ? La séparation est-elle satisfaisante ?

Q-3) Représenter les diagrammes d'existence des deux précipités sur un même axe.

Q-4) On veut redissoudre sélectivement Ag_2CrO_4 par l'ammoniac. Écrire la réaction et calculer sa constante.

Correction

Q-1) $PbCrO_4$: $[CrO_4^{2-}]=K_s/0{,}01=10^{-11{,}7}$, $\mathrm{pCrO_4}=11{,}7$. Ag_2CrO_4 : $[CrO_4^{2-}]=K_s/(0{,}01)^2=10^{-7{,}9}$, $\mathrm{pCrO_4}=7{,}9$. $PbCrO_4$ précipite en premier.

Q-2) Pour $\mathrm{pCrO_4}=7{,}9$: $[Pb^{2+}]=10^{-13{,}7+7{,}9}=10^{-5{,}8}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, soit 0,016 % de la valeur initiale : séparation satisfaisante.

Q-3) Ag_2CrO_4 existe pour $\mathrm{pCrO_4}<7{,}9$, $PbCrO_4$ pour $\mathrm{pCrO_4}<11{,}7$ (domaines emboîtés).

Q-4) $Ag_2CrO_4(s)+4\,NH_3=2\,[Ag(NH_3)_2]^+ + CrO_4^{2-}$, $K^\circ=K_s\beta_2^2=10^{-11{,}9+14{,}4}=10^{2{,}5}$: dissolution favorisée, alors que $PbCrO_4$ n'est pas complexé par l'ammoniac.

EXERCICE 14 L'hydroxyde de chrome(III), un hydroxyde amphotère (problème)

★★★★☆

Données : $K_s(Cr(OH)_3)=10^{-31}$; constante de formation globale de $[Cr(OH)_4]^-$: $\beta=10^{29{,}9}$. On part d'une solution très acide d'ions Cr^{3+} à $C_0=1{,}0\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et l'on ajoute progressivement, sans dilution, des ions hydroxyde.

Q-1) Écrire l'équation de formation du précipité et déterminer le pH d'apparition $\mathrm{pH_1}$.

Q-2) Au-delà d'un certain pH, le précipité se redissout. Écrire la réaction, nommer le complexe formé, calculer la constante et le pH de disparition totale $\mathrm{pH_2}$.

Q-3) Exprimer la solubilité $s=[Cr^{3+}]+[[Cr(OH)_4]^-]$ en fonction de h entre $\mathrm{pH_1}$ et $\mathrm{pH_2}$. Montrer que $\log s$ est affine par morceaux ; préciser les pentes.

Q-4) Déterminer le pH où la solubilité est minimale et la valeur $s_{\min}$. Tracer $\log s=f(\mathrm{pH})$.

Q-5) **Traitement des effluents de chromage.** La norme impose une teneur en chrome inférieure à $0{,}1\,\mathrm{mg\cdot L^{-1}}$ ($M=52\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$). Dans quel intervalle de pH faut-il ajuster les effluents avant filtration ?

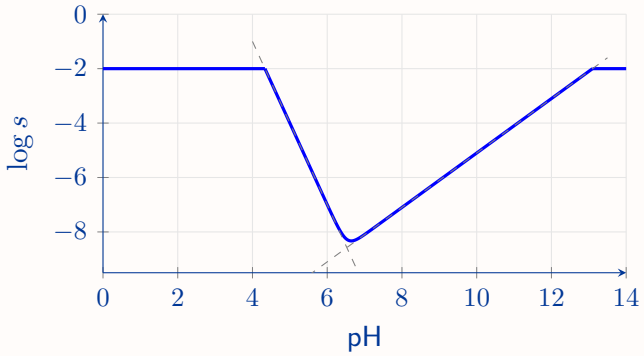
Correction

Q-1) $Cr^{3+}+3\,HO^-\longrightarrow Cr(OH)_3(s)$; $[HO^-]^3=K_s/C_0=10^{-29}$: $\mathrm{pOH}=9{,}67$, $\mathrm{pH_1}=4{,}33$.

Q-2) $Cr(OH)_3(s)+HO^-=[Cr(OH)_4]^-$ (ion tétrahydroxochromate(III)), $K=K_s\beta=10^{-1{,}1}$. Disparition quand $[[Cr(OH)_4]^-]=C_0=K[HO^-]$: $[HO^-]=10^{-0{,}9}$, $\mathrm{pH_2}=13{,}1$.

Q-3) $s=\dfrac{K_s h^3}{K_e^3}+\dfrac{K_s\beta K_e}{h}$. Si Cr^{3+} est majoritaire, $\log s=11-3\mathrm{pH}$ (pente -3) ; si $[Cr(OH)_4]^-$ est majoritaire, $\log s=\mathrm{pH}-15{,}1$ (pente $+1$).

Q-4) $\dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}h} = 0$ donne $h^4 = \dfrac{\beta K_e^4}{3}$: $\mathrm{pH}_{\min} = 6{,}64$ et $s_{\min} = 4{,}6 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.



Q-5) $0{,}1\,\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$ correspond à $1{,}9 \times 10^{-6}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, soit $\log s = -5{,}7$: $11 - 3\mathrm{pH} < -5{,}7$ donne $\mathrm{pH} > 5{,}6$ et $\mathrm{pH} - 15{,}1 < -5{,}7$ donne $\mathrm{pH} < 9{,}4$. On ajuste les effluents entre 6 et 9 environ.