LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

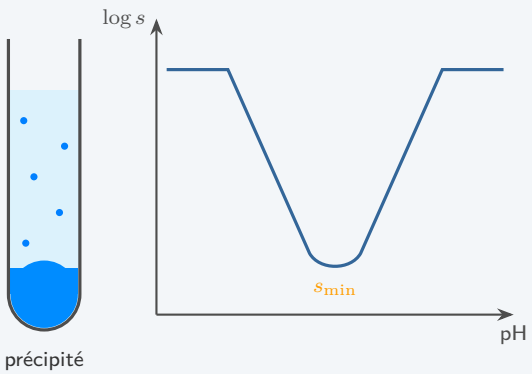
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Un solide ionique peu soluble est en équilibre avec ses ions selon $C_xA_y(s) = x\,C^{p+} + y\,A^{q-}$, de constante le **produit de solubilité** K_s. Le solide **existe ou n'existe pas** : il précipite si le quotient initial dépasse K_s, sinon la solution est insaturée et il n'y a pas d'équilibre ; on trace donc des **diagrammes d'existence**, dont la frontière dépend de la concentration de tracé. La solubilité diminue par effet d'ion commun et augmente par acidification (anion basique) ou par complexation du cation.

I Équilibre de dissolution

Définition — Précipité, produit de solubilité, solubilité R

- Un **précipité** est un solide ionique en équilibre avec ses ions en solution ; sa formule découle de l'électroneutralité (AgCl, Ag_2CrO_4, $Fe(OH)_3$). Solide → ions : **dissolution** ; ions → solide : **précipitation**.
- Produit de solubilité (le solide a une activité égale à 1, K_s ne dépend que de T) :

$$C_xA_y(s) = x\,C^{p+}(aq) + y\,A^{q-}(aq) \qquad K_s = \frac{[C^{p+}]_{éq}^{x}\,[A^{q-}]_{éq}^{y}}{c^{\circ x+y}} \qquad pK_s = -\log K_s$$

- La **solubilité** s est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre par litre de solution ($\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, ou $\mathrm{g\cdot L^{-1}}$: $s_m = sM$). La solution est alors **saturée** : solide et solution coexistent.

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

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

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

AgCl : $s = \sqrt{K_s}$; Ag_2CrO_4 ou $Fe(OH)_2$: $K_s = 4s^3$; $Fe(OH)_3$ ou Ag_3PO_4 : $K_s = 27s^4$.

Solide	pK_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	$6{,}8\times10^{-5}$	rouge brique ; $s > s(AgCl)$
$CaCO_3$	8,4	6×10^{-5}	calcaire
$Fe(OH)_2$	15,1	—	précipité vert
$Cu(OH)_2$	19,7	—	précipité bleu
$Fe(OH)_3$	38	—	précipité rouille

II Condition de précipitation et diagrammes d'existence

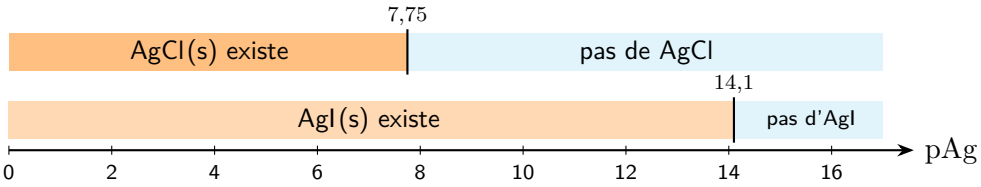
Condition de précipitation R

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

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

Définition — Domaine d'existence R

Un solide n'a pas de domaine de « prédominance » : il **existe** ou non. On trace un **diagramme d'existence** en fonction de $\mathrm{pX} = -\log[\mathrm{X}]$ pour une concentration de tracé c_T 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 $\mathrm{p}K_s$. Ex. : AgCl pour $[\mathrm{Ag}^+] = c_T$ apparaît à $\mathrm{pCl} = \mathrm{p}K_s + \log c_T$.



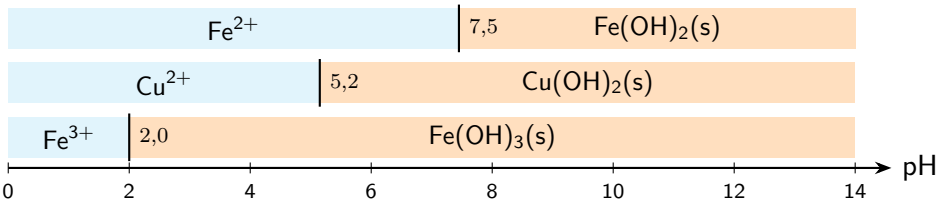
Diagrammes d'existence de AgI et AgCl pour $[\mathrm{I}^-] = [\mathrm{Cl}^-] = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: en ajoutant Ag^+ (pAg décroissant), AgI précipite d'abord.

pH de début de précipitation d'un hydroxyde R M

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

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

Le solide existe **au-dessus** de $\mathrm{pH}_{\text{début}}$. Pour $c = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$: $\mathrm{Fe(OH)_3}$ dès $\mathrm{pH} = 2{,}0$; $\mathrm{Cu(OH)_2}$ dès $5{,}2$; $\mathrm{Fe(OH)_2}$ dès $7{,}5$.



Hydroxydes de fer et de cuivre ($c = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) : à $\mathrm{pH} \approx 3$–4, Fe^{3+} est précipité alors que Cu^{2+} reste en solution.

III Précipitations compétitives

Conversion d'un précipité en un autre R

Le précipité **le moins soluble** se forme aux dépens de l'autre. $AgCl(s) + I^- = AgI(s) + Cl^-$, $K^\circ = \frac{K_s(AgCl)}{K_s(AgI)} = 10^{16,1-9,75} = 10^{6,35}$; $PbCl_2(s) + 2\,I^- = PbI_2(s) + 2\,Cl^-$, $K^\circ = 10^{8,2-4,8} = 10^{3,4}$ (blanc → jaune).

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

On ajoute progressivement le réactif précipitant (Ag^+, HO^-…) : pour chaque précipité, calculer le pX (ou le pH) d'apparition. **Le premier à précipiter est celui qui apparaît pour la plus faible concentration de réactif.** La séparation est satisfaisante si, lorsque le second précipité apparaît, il reste moins de 0,1 % du premier ion. Ex. : quand AgCl apparaît ($pAg = 7,75$), $[I^-] = 10^{-16,1+7,75} = 4,5 \times 10^{-9}\,mol \cdot L^{-1}$: séparation excellente.

IV Facteurs influençant la solubilité

Température, ion commun R D

- **Température** : dissolution le plus souvent endothermique, s croît avec T (KNO_3, AgCl) ; exceptions : $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ (tartre des chauffe-eau).
- **Effet d'ion commun** : s est plus faible dans une solution contenant déjà un des ions (loi de modération). AgCl dans NaCl à $c \gg s$: $s(s+c) = K_s$, d'où

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

Ex. : $s(AgCl) = 1,8 \times 10^{-9}\,mol \cdot L^{-1}$ dans NaCl à $0,1\,mol \cdot L^{-1}$, 7000 fois moins que dans l'eau pure.

Influence du pH : sel à anion basique R M

L'acidification consomme l'anion basique (carbonate, fluorure, éthanoate, sulfure, phosphate) et **augmente** s : $CaCO_3(s) + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2(g) + 3\,H_2O$ (détartrage, émail dentaire). Pour CaF_2 ($pK_a(HF/F^-) = 3,2$) : $[Ca^{2+}] = s$ et $2s = [F^-] + [HF] = [F^-]\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)$, d'où

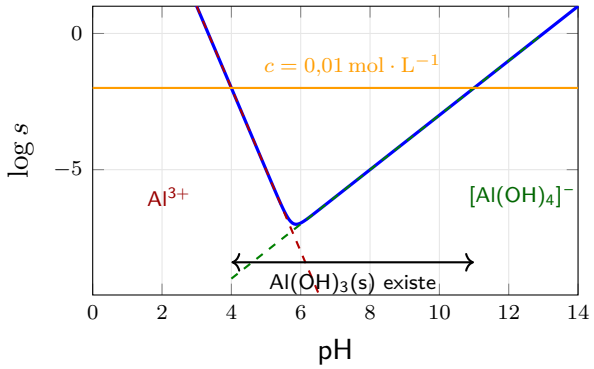
$$s = \left[\frac{K_s}{4}\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2\right]^{1/3}$$

Palier $s = (K_s/4)^{1/3}$ pour $pH \gg pK_a$; droite $\log s$ de pente $-\frac{2}{3}$ pour $pH \ll pK_a$.

Complexation, hydroxydes amphotères R

- Un complexe soluble du cation peut **redissoudre** un précipité : $AgCl(s) + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$, $K^\circ = K_s\beta_2 = 10^{-2,55}$; dans NH_3 à $1\,mol \cdot L^{-1}$, $s = 0,048\,mol \cdot L^{-1}$ (AgI ne s'y dissout pratiquement pas).
- Un hydroxyde **amphotère** se dissout en milieu acide (cation) et en milieu très basique (complexe

hydroxo) : $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.



Hydroxyde d'aluminium. $Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3\,HO^-$ ($pK_s = 32$) et $Al(OH)_3(s) + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ ($K = 10^{1,0}$) :

$$s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-] = \frac{K_s}{\omega^3} + K\omega$$

passe par un minimum : pentes -3 puis $+1$. Pour $c = 0{,}01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le solide existe pour $4 < \text{pH} < 11$.

V Titrages par précipitation et séparations

Titrage des chlorures R

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$ ($K^\circ = 10^{9,75}$) est rapide et quantitative. Équivalence repérée : par un second précipité coloré (**méthode de Mohr** : Ag_2CrO_4 rouge brique apparaît quand les Cl^- sont épuisés, en milieu neutre) ; par **conductimétrie** (σ' presque constante avant l'équivalence, Cl^- remplacé par NO_3^- ; croissante après) ; par **potentiométrie** à électrode d'argent ($E = 0{,}80 + 0{,}06\log[Ag^+]$, saut à l'équivalence).

Remarque

Hydrométallurgie, recyclage. Minerai ou déchets électroniques dissous en milieu acide ; on oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+}, puis on élève le pH vers 4 : $Fe(OH)_3$ précipite seul, Zn^{2+} ou Cu^{2+} restent en solution (début de précipitation vers $\text{pH} = 5$ à 6) ; après filtration, le métal est récupéré par électrolyse. Les ions toxiques (Pb^{2+}, Cd^{2+}) sont éliminés des eaux usées sous forme d'hydroxydes ou de sulfures.

Ordres de grandeur

- Sel **très soluble** : $s \gtrsim 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (sels de sodium, potassium, ammonium, nitrates : de l'ordre de $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ; **peu soluble** : $s \lesssim 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (halogénures d'argent, carbonates, hydroxydes et sulfures métalliques).
- pK_s de 5 (BaF_2, $PbCl_2$) à 38 ($Fe(OH)_3$) ; $s(AgCl) \approx 2\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $s(CaF_2) \approx 17\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — Déterminer l'état final avec un solide M

Écrire la réaction de dissolution → calculer $Q_{r,i}$ et le comparer à K_s → si $Q_{r,i} > K_s$, tableau d'avancement de la **précipitation** (souvent quasi totale) puis calcul de l'ion limitant résiduel par K_s → si l'on dissout une masse donnée, comparer n_0 à $\xi_{\text{éq}}$: solution saturée (solide restant) ou insaturée (tout est dissous, rupture d'équilibre).

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne comparer les solubilités par les K_s que pour des sels de **même stœchiométrie**.
- Calculer $Q_{r,i}$ avec les concentrations **après mélange** (dilution !).
- En l'absence de solide, la relation $Q_r = K_s$ n'a pas à être vérifiée ($Q_r < K_s$).
- La frontière d'un diagramme d'existence dépend de c_T ; le solide existe du côté des **fortes** concentrations de l'ion précipitant (petits pX).
- Dans $s = K_s/c$, vérifier $s \ll c$; dans Ag_2CrO_4, $[Ag^+] = 2s$, pas s.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ J'écris K_s et je relie s et K_s dans l'eau pure.
- ☐ Je prévois s'il y a précipitation en comparant $Q_{r,i}$ et K_s.
- ☐ Je trace un diagramme d'existence en pX ou en pH (pH de début de précipitation).
- ☐ Je prévois l'ordre de précipitation et la qualité d'une séparation.
- ☐ Je calcule une solubilité avec ion commun, en fonction du pH ou en présence d'un complexant.
- ☐ J'exploite le titrage des chlorures (Mohr, conductimétrie).