

# **Université Mohamed Khider de Biskra**

**Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Module : chimie 2**

**Chargé de cours : Dr. Sellami Mohamed**

## **Chapitre 1 : les équilibres chimiques**

### **Cour 2 : les équilibres de dissolution et de précipitation**

#### **I. Phénomène de dissolution et de précipitation**

- 1. Définition d'une solution :**
- 2. dissolution d'un soluté dans un solvant**
- 3. Saturation et sursaturation**
- 4. La précipitation :**

#### **II. La solubilité (S)**

- 1. Définition :**
- 2. Equilibre de dissolution et loi d'action de masse**
- 3. Produit de solubilité (K<sub>s</sub>)**
  - a) Définition :**
  - b) Relation entre la solubilité et le produit de solubilité**
  - c) Condition de precipitation**
- 4. Paramètres influençant la solubilité d'un sel .**
  - a) Influence de la nature du soluté et du solvant**
  - b) Influence de la température**
  - c) Influence de l'ion commun :**
  - d) Influence du Ph**

# Chapitre 1 : les équilibres chimiques

## Cour 2 : les équilibres de dissolution et de précipitation

### I. Phénomène de dissolution et de précipitation

#### 1. Définition d'une solution :

On appelle solution tout mélange homogène de corps purs ne réagissant pas entre eux.

Une solution = soluté + solvant (en excès)

Soluté (solide, liquide ou gazeux)

Solvant (liquide)

#### Exemple :

- solution aqueuse de chlorure de sodium

Soluté : NaCl (solide)

Solvant : H<sub>2</sub>O (liquide)

- solution de tétrachlorure dans le benzène

Soluté : CCl<sub>4</sub> (liquide)

Solvant : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (liquide)

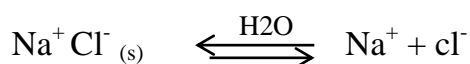
#### 2. dissolution d'un soluté dans un solvant

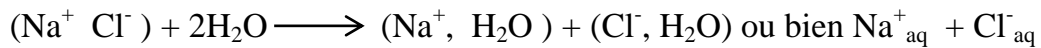
la présente étude s'intéresse aux sels cristallisés comme soluté et l'eau comme solvant.

La dissolution d'un sel dans un solvant correspond à deux phénomènes successifs :

- Destruction de l'édifice cristallin du solide (sel).
- Interactions électrostatiques entre les particules du sel et le solvant entraînant la solvatation du soluté

#### Exemple :





### 3. Saturation et sursaturation

Lorsqu'on dissout un sel dans un solvant le phénomène de dissolution aura lieu progressivement en commençant par les faces externes du soluté.

Théoriquement on devrait pouvoir atteindre une dissolution totale du soluté.

En fait, parallèlement au phénomène de dissolution, il se produit un phénomène de recombinaison des ions de la solution.

Un équilibre est atteint lorsque la quantité du soluté qui est dissoute dans la solution est égale à la quantité du soluté qui a recristallisé.

La solution est dite : saturée.

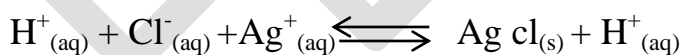
Exemple : une solution de NaCl dans l'eau est saturée à 360g/l

### 4. La précipitation :

La précipitation est le phénomène inverse de la dissolution. Elle a lieu dans 2 cas :

- Dès que la quantité du soluté dépasse celle qui correspond à la saturation et on aura 2 phases :
  - o Un liquide (soluté dissout dans le solvant)
  - o Un solide (soluté non dissout)
- Lorsque, à une solution contenant des ions, on ajoute un ion pouvant former un sel

#### Exemple



## II. La solubilité (S)

### 1. Définition :

Le pouvoir de dissolution du soluté par les solvants n'est pas illimité.

On appelle solubilité (notée S), la quantité maximale du sel qui peut être dissoute par litre de solution.

S peut s'exprimer en gramme/litre : solubilité massique ou en mole/l : solubilité molaire.

$$S_{\text{massique}} = S_{\text{molaire}} \times M_{\text{sel}}$$

**Exemple** : à T ambiante et dans l'eau pure  $S_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$  mole/l

Trouver la solubilité massique de AgCl

On donne :  $M_{\text{AgCl}} = 143.5 \text{ g/mole}$

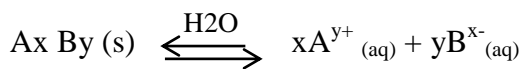
$S_{\text{AgCl}} (\text{g/l}) = S_{\text{AgCl}} (\text{mole/l}) \cdot M_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \times 143.5 = 1.72 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$

### Remarques :

- La notion de solubilité s'applique en général aux sels peu solubles
- Les sels sont dits très solubles lorsque  $S$  est de l'ordre  $10^{-1} \text{ mole/l}$
- Les sels sont dits peu solubles lorsque  $S$  est de l'ordre  $10^{-4} \text{ mole/l}$
- Plusieurs facteurs peuvent influencer la solubilité d'un sel : la température, la pression, le pH, la nature du solvant ...

## 2. Equilibre de dissolution et loi d'action de masse

L'équilibre de dissolution du sel  $A_x B_y$  est :



L'application de la loi d'action de masse donne :

$$K = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_x B_y]} \text{ à l'équilibre}$$

**Exemple :** soit l'équilibre :



Donner l'expression de la constante d'équilibre.

$$K = \frac{[Ag^+]^2 [CrO_4] [CrO_4^{2-}]}{[Ag_2 CrO_4]}$$

## 3. Produit de solubilité (Ks)

a) **Définition :** les sels  $A_x B_y$  sont généralement considérés peu solubles et par suite  $[A_x B_y] = \text{cte}$

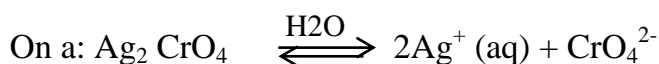
$$\text{Alors : } K [A_x B_y] = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s$$

$K_s$  est appelée produit de solubilité du sel  $A_x B_y$

**Exemple :**

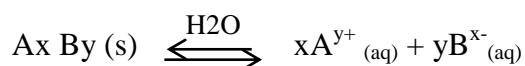
Donner l'expression du produit de solubilité  $K_s$  de l'oxalate d'argent

$Ag_2 CrO_4$ .



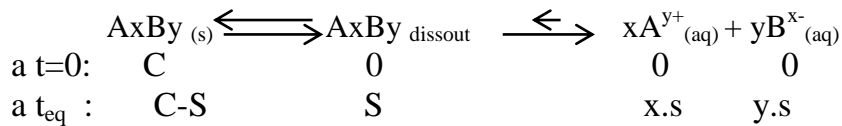
$$K_s = [Ag^{+2}] [CrO_4]$$

b) **Relation entre la solubilité et le produit de solubilité**



La solubilité du sel AxBy est :

S= [AxBy] dissout et on peut écrire :

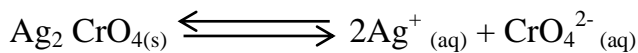


on a :  $[\text{A}^{y+}] = x.s$  et  $[\text{B}^{x-}] = y.s$

alors :  $K_s = [\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y = (x.s)^x \cdot (y.s)^y = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y}$

$$K_s = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y} \rightarrow s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

### Exemple

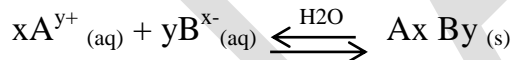


On a (x= 2, y =1)

$$\text{Alors: } s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \approx 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l (} K_{s_{\text{Ag}_2 \text{CrO}_4} = 10^{-11}})$$

### c) Condition de précipitation

Pour un sel AxBy, la réaction de précipitation :



- Si la solution n'est pas saturée : le sel ne précipite pas et  $[\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y < K_s$

**Exemple :** soit une solution de  $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$   $10^{-5} \text{ M}$

$$\text{on a: } [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot 10^{-5})^2 \times (1 \cdot 10^{-5})^1 = 4 \cdot 10^{-15}$$

Or  $K_s (\text{Ag}_2 \text{CrO}_4) = 10^{-11} > [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-15} \rightarrow$  Le sel ne précipite pas.

- Si le solution est saturée le sel et en état limite et :  $[\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y = K_s$

**Exemple :** soit une solution de  $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$   $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$\text{On a : } [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \times 1,36 \cdot 10^{-4})^2 (1,36 \cdot 10^{-4})^1 = 10^{-11}$$

Comme  $K_s (\text{Ag}_2 \text{CrO}_4) = 10^{-11} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \rightarrow$  La solution est saturée

- La précipitation : elle a lieu dès que :  $[\text{A}^{y+}]^x [\text{B}^{x-}]^y > K_s$

**Exemple :** soit une solution de  $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$   $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$\text{On a: } [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot 2 \cdot 10^{-4})^2 \times (2 \cdot 10^{-4}) = 3,2 \cdot 10^{-11} > K_s = 10^{-11}$$

Alors le sel précipite.

#### 4. Paramètres influençant la solubilité d'un sel .

##### a) Influence de la nature du soluté et du solvant

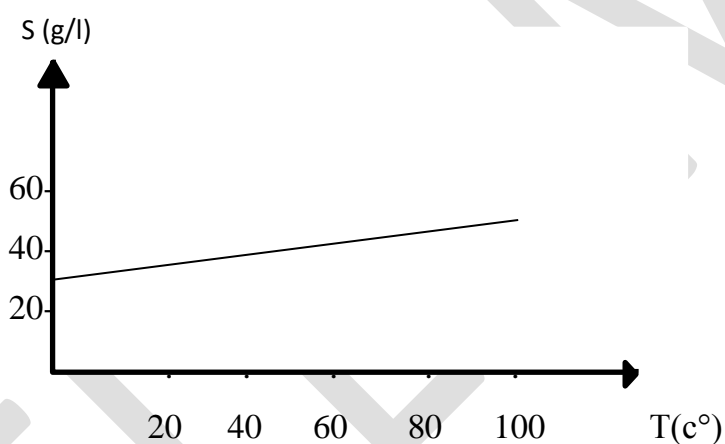
- Un soluté ionique ou polaire se dissout bien dans un solvant polaire (ayant une constante diélectrique élevée)
- Un soluté non polaire se dissout bien dans un solvant non polaire

On utilise généralement comme solvant l'eau car elle possède une constante diélectrique élevée.

##### b) Influence de la température

Dans la majorité des cas, la solubilité d'un sel croît avec la température

**Exemple :** variation de  $S_{\text{NaCl}}$  en fonction de T



##### c) Influence de l'ion commun :

Soit à dissoudre le sel  $A_xB_y$  dans un solvant contenant des ions  $B^{x-}$  provenant d'un sel  $C_xB_z$  très soluble.

Le produit de solubilité du sel  $A_xB_y$  est constant et s'écrit toujours :

$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ , mais dans ce cas  $[B^{x-}] > y \cdot s$  ou S est la solubilité du sel  $A_xB_y$  avant l'introduction de l'eau commun

La solubilité du sel est alors modifiée, on l'appellera  $S'$

Si les ions  $B^{x-}$  provenant de  $C_xB_z$  sont à la concentration C, on peut écrire :

$$[A^{y+}] = [A^{y+}]_{A_xB_y} = x \cdot s'$$

$$[B^{x-}] = [B^{x-}]_{A_xB_y} + [B^{x-}]_{C_xB_z} = y \cdot s' + c$$

$$\text{Alors : } K_s = (x \cdot s')^x (y \cdot s' + c)^y$$

Comme  $A_xB_y$  est peu soluble, on peut négliger  $y \cdot s'$  devant C et on écrit

$$K_s = (x.s')^x \cdot c^y = x^x \cdot c^y \cdot s'^x \quad \text{donc : } s' = \sqrt[x]{\frac{K_s}{x^x c^y}}$$

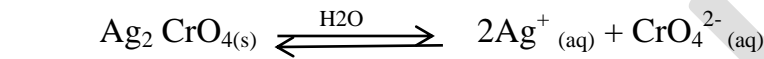
**Exemple:** la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure est

$$S_{Ag_2CrO_4} = 10^{-4} \text{ mole/l.}$$

Trouver la solubilité de  $Ag_2CrO_4$  dans une solution du chromate de sodium

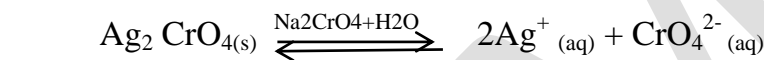
$$Na_2CrO_4 \ 10^{-2} \text{ M. on donne } K_s \text{ }_{Ag_2CrO_4} = 10^{-11}$$

solution :



$$\text{a } t=0 \quad C_0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$\text{a } t_{eq} \quad C_0 - s \qquad \qquad \qquad 2s \qquad \qquad s$$



$$\text{a } t=0 \quad C_0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$\text{a } t_{eq} \quad C_0 - s' \qquad \qquad \qquad 2s' \qquad \qquad s'$$

$$K_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]_T = (2s')^2 (s' + C)$$

$$K_s = 4s'^2 C \longrightarrow s'^2 = \frac{K_s}{4C} - s' = \sqrt{\frac{K_s}{4C}}$$

$$\text{A IN : } s' = \sqrt{\frac{10^{-11}}{4 \cdot 10^{-2}}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

### Constatation

La présence d'un ion commun a pour conséquence la régression de la solubilité .

### Déduction

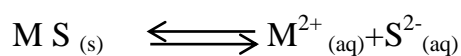
L'introduction d'un ion commun provoque un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens qui fait disparaître les ions communs favorisant ainsi la précipitation ( loi de le Chatelier).

### d) Influence du Ph

La solubilité d'un sel varie en fonction du Ph du milieu.

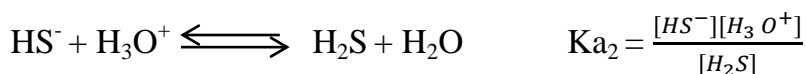
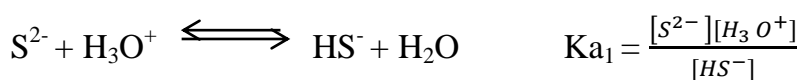
Etudions le cas des sulfures métalliques divalents.

Un sulfure MS se solubilise selon l'équilibre :

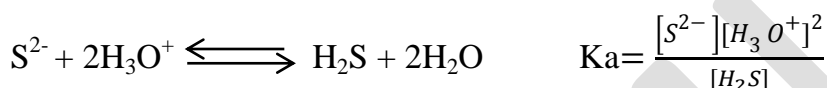


à l'équilibre  $K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$

Les sulfures MS sont des sels du diacide faible H<sub>2</sub>S. les ions S<sup>2-</sup> s'hydrolysent selon les équilibre:



D'où: la réaction globale



$$K_a = K_{a1} \times K_{a2}$$

**Ainsi :**  $[S^{2-}] = K_{a1} \times K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2} \quad K_a = 10^{-22}$

Par ailleurs, une solution saturée en H<sub>2</sub>S correspond à une concentration 10<sup>-1</sup> M en H<sub>2</sub>S.

$$\text{Alors : } [S^{2-}] = \frac{10^{-22} \cdot 10^{-1}}{[H_3O^+]^2} = \frac{10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

Et l'expression de K<sub>s</sub> devient :

$$K_s = \frac{[M^{2+}] \cdot 10^{-23}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{De plus : } [M^{2+}] = S$$

$$\text{D'où : } K_s = \frac{S}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23} \text{ soit } S = K_s \cdot \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-23}}$$

$$\log S = \log \left( \frac{K_s}{10^{-23}} \right) - 2\text{Ph}$$

### Exemple

Trouvez la solubilité du sulfure de Nickel NiS dans une solution 0,1 M de H<sub>2</sub>S a Ph = 2,5 on donne K<sub>s(NiS)</sub> = 3.10<sup>-19</sup>

**Solution :** On a:  $\log (s) = \log \left( \frac{K_s}{10^{-23}} \right) - 2\text{pH}$

$$\log (s) = \log \left( \frac{3 \cdot 10^{-19}}{10^{-23}} \right) - 2 \times 2.5$$

$$= \log (3 \cdot 10^3) - 5 = 3 + 0,47 - 5$$

$$\log (s) = -1.53 \longrightarrow S = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$