

I] Equilibre hétérogène en solution aqueuse**1. Equilibre hétérogène**

Certaines espèces neutres sont peu solubles en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (**précipité**) peut alors se former dans le milieu et il s'établit **un équilibre hétérogène entre un solide et des ions en solution**.

La transformation dans le sens : $\text{anion}_{(aq)} + \text{cation}_{(aq)} \rightarrow \text{solide}_{(s)}$ est appelée **précipitation**, celle dans le sens : $\text{solide}_{(s)} \rightarrow \text{anion}_{(aq)} + \text{cation}_{(aq)}$ est appelée **dissolution**.

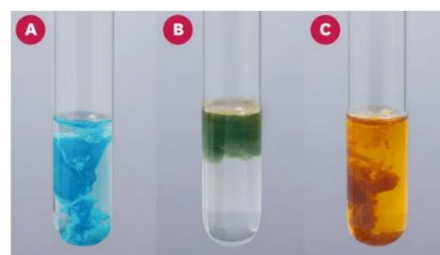
La **stœchiométrie d'un précipité** est le rapport entre les nombres d'anions et de cations qui y figurent. Elle se détermine grâce à la propriété **d'électroneutralité d'un solide** qui est toujours neutre.

Exemples :

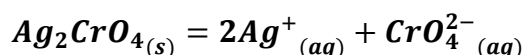
(a) Hydroxyde de cuivre : $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} = 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

(b) Hydroxyde de fer (II) : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

(c) Hydroxyde de fer (III) : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} = 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{Fe}^{3+}_{(aq)}$



Application n°1 : Le chromate d'argent est un précipité formé à partir des ions chromate CrO_4^{2-} et argent Ag^+ . Déterminer sa formule chimique et écrire son équation de dissolution.

Solution :**2. Constante d'équilibre K_s**

On appelle **produit de solubilité K_s** d'un précipité la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du précipité.

Pour la réaction de dissolution $A_p B_{q(s)} = pA^{n+}_{(aq)} + qB^{m-}_{(aq)}$:

$$K_s = \left(\frac{[A^{n+}]_{eq}}{C^\circ} \right)^p \times \left(\frac{[B^{m-}]_{eq}}{C^\circ} \right)^q$$

On définit également :

$$pK_s = -\log(K_s)$$

3. Saturation d'une solution

Une solution est dite **saturée** si le précipité y est présent à l'état final. L'état final est alors un **état d'équilibre**.

Elle est dite **insaturée** si le précipité a complètement disparu à l'état final, auquel cas l'équilibre n'est pas atteint.

Méthode : Comment déterminer l'état de saturation d'une solution ?

• On calcule le **quotient réactionnel** $Q_{r,i}$ à l'état initial (juste après mélange, avant toute transformation) pour déterminer si la transformation consomme ou forme le précipité :

- Si $Q_{r,i} = K_s$: La réaction de dissolution n'évolue pas. Le précipité est présent en solution et **la solution est saturée**.
- Si $Q_{r,i} > K_s$: La réaction de dissolution évolue dans le sens indirect. Le précipité est formé et **la solution est saturée**.
- Si $Q_{r,i} < K_s$: La réaction de dissolution évolue dans le sens direct, le précipité est consommé, **il faut calculer l'état final pour conclure sur la saturation de la solution**.

• Dans le cas où la réaction de dissolution consomme le précipité $Q_{r,i} < K_s$:

- On détermine l'avancement à l'état d'équilibre ξ_{eq} en égalisant $Q_{r,eq} = K_s$.
- On détermine l'avancement maximal ξ_{max} à partir de la quantité initiale de précipité n_0 .
- Si $\xi_{max} < \xi_{eq}$ **la transformation n'atteint pas un état d'équilibre (solution insaturée)**.

Application n°2 : Le produit de solubilité du chromate d'argent vaut $K_s = 1,3 \times 10^{-12}$ ($pK_s = 11,8$).

1) On mélange 100 mL d'une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ de concentration C et le même volume d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . La solution est-elle saturée pour $C = 2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$? Pour $C = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$?

2) On suppose maintenant disposer directement du solide, dont on introduit une masse m dans 100 mL d'eau pure. La solution est-elle saturée pour $m = 3g$? Pour $m = 3 \times 10^{-5}g$?

Donnée : masse molaire du chromate d'argent $M = 332 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solution :

1 Quotient réactionnel initial :

$$Q_{r,i} = [CrO_4^{2-}]_i \times [Ag^+]_i^2 = \frac{C}{2} \times \frac{C^2}{4} = \frac{C^3}{8}.$$

🚫🚫🚫 **Attention !** Nombres stoéchiométriques et dilution !

► Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $Q_{r,i} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{8} = 1 \cdot 10^{-3} > K_s$.

→ évolution dans le sens inverse donc formation du précipité.

► Pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $Q_{r,i} = \frac{8 \cdot 10^{-15}}{8} = 1 \cdot 10^{-15} < K_s$.

→ évolution a priori dans le sens direct, qui devrait consommer du précipité ... or il n'y en a pas dans la solution

→ il n'y a donc pas de précipité dans l'état final, qui n'est pas un état d'équilibre chimique.

2 Le quotient réactionnel initial est nul, le solide est donc consommé au moins partiellement, et il faut déterminer l'état final pour savoir s'il en reste. On raisonne sur un bilan de matière partant d'une quantité de matière n_0 de solide.

	$Ag_2CrO_4 = 2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$		
état initial	n_0	0	0
état qcq	$n_0 - \xi$	2ξ	ξ

Détermination de l'avancement à l'équilibre : lorsque l'équilibre est atteint,

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = \left(\frac{2\xi_{\text{eq}}}{V}\right)^2 \frac{\xi_{\text{eq}}}{V} = \frac{4\xi_{\text{eq}}^3}{V^3} = K_s \quad \text{soit} \quad \xi_{\text{eq}} = V\sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

→ on constate que ξ_{eq} ne dépend pas de n_0 et c'est là « tout le problème ».

Détermination de l'état final : $\xi_{\text{max}} = n_0 = \frac{m}{M}$

► Pour $m = 3 \text{ g}$, $\xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > \xi_{\text{eq}}$.

→ l'équilibre est atteint, la solution est saturée dans l'état final.

► Pour $m = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g}$, $\xi_{\text{max}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} < \xi_{\text{eq}}$.

→ l'équilibre n'est pas atteint, il n'y a plus de solide dans l'état final.

4. Diagramme d'existence d'un précipité

Un **diagramme d'existence** indique graphiquement si une solution est saturée ou non en un précipité XY.

La concentration apportée de l'un des deux ions Y est supposée fixée, elle est appelée concentration de tracé, notée par exemple C_T .

La concentration de l'autre ion est la variable en fonction de laquelle le diagramme est tracé, le plus souvent en échelle logarithmique, c'est-à-dire en fonction de $pX = -\log\left(\frac{[X]}{c^\circ}\right)$.

Pour le construire, on raisonne sur la condition de formation du précipité $Q_{r,i} > K_s$ et on en déduit une inégalité sur pX .

Application n°3 : Construire le diagramme d'existence du chromate d'argent ($pK_s = 11,8$) en fonction de la concentration en ion chromate CrO_4^{2-} pour une concentration de travail en ion argent $C_T = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution :

Raisonnons sur une solution contenant $[\text{Ag}^+] = C_{\text{tr}}$ fixé, à laquelle on imagine ajouter du dichromate en concentration apportée $[\text{CrO}_4^{2-}]$. En raisonnant sur la réaction de dissolution, le précipité se forme si

$$Q_{r,i} > K_s \quad \text{soit} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] \times C_T^2 > K_s \quad \text{d'où} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] > \frac{K_s}{C_T^2}$$

L'usage est de raisonner sur $p\text{CrO}_4 = -\log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c^\circ}$, ce qui donne

$$\log \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c^\circ} > \log K_s - 2 \log \frac{C_T}{c^\circ}$$

et enfin

$$p\text{CrO}_4 < pK_s + 2 \log \frac{C_T}{c^\circ} = 5,8.$$

Précipité se forme Ions présents	Précipité ne se forme pas Seuls les ions sont présents
$[\text{Ag}^+]_F^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_F = K_s$	$[\text{Ag}^+]_F^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_F < K_s$
$pK_s + 2 \log C_{\text{tr}} = 5,8$	
$\rightarrow p\text{CrO}_4$	

Remarque : Un solide existe ou n'existe pas d'où le terme de **diagramme d'existence** (et non de prédominance comme pour les équilibres acido-basiques).

II] Solubilité d'un précipité**1. Définition**

On appelle **solubilité s** d'un précipité la quantité maximale qui peut se dissoudre dans un litre de solution. Elle s'exprime en **$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$** (solubilité molaire) ou en **$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$** (solubilité massique).

La solubilité molaire correspond à l'avancement volumique de la réaction de dissolution dans une solution saturée.

Remarque : Certaines solubilités étant très élevées, elles affectent la densité de la solution, si bien que les exprimer en kg par litre de solution n'est pas toujours le plus pertinent. On parle plutôt de solubilité par kg d'eau pure. Par exemple, une solution formée à partir de 1 kg d'eau et 300 g de sel NaCl n'est pas saturée, mais son volume est de 1,1 L car la densité de l'eau salée est significativement différente de celle de l'eau pure.

Application n°4 :

1) Déterminer la solubilité du chlorure d'argent (AgCl) dans l'eau pure à 25 °C ($\text{p}K_s = 9,8$).

2) Déterminer la solubilité de l'hydroxyde de fer III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) dans l'eau à 25 °C ($\text{p}K_s = 8,7$)

Solution :

1)

	AgCl	=	Ag^+	+	Cl^-
état initial	n_0		0		0
état d'équilibre	$n_0 - \xi_{\text{eq}}$		$\xi_{\text{eq}} = sV$		$\xi_{\text{eq}} = sV$

L'équilibre étant atteint par hypothèse,

$$s^2 = K_s \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

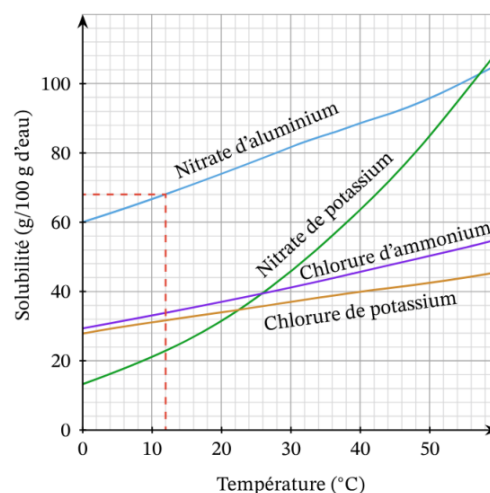
Il n'est donc pas possible de faire passer dans un litre de solution plus de $1,3 \cdot 10^{-5}$ mol de AgCl.

2. Effet de la température

Le produit de solubilité K_s dépend de la température, comme toutes les constantes d'équilibre. **La solubilité augmente généralement avec la température.**

Remarque : Le calcaire CaCO_3 est une exception.

Sa solubilité diminue avec la température, et c'est pourquoi le fond des bouilloires est beaucoup plus sujet aux dépôts que celui des carafes d'eau.



3. Effet d'ion commun

L'**effet d'ion commun** est l'impact de la présence dans la solution d'un des ions du précipité apporté par une autre source que le précipité lui-même.

La solubilité diminue toujours par effet d'ion commun.

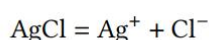
Application n°5 :

On dispose d'une solution insaturée en NaCl , contenant des ions chlorure en **concentration** $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y ajoute suffisamment de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ pour saturer la solution en ce précipité, mais on suppose qu'il n'y a pas de précipitation de NaCl .

1) Justifier qualitativement que la solubilité s' de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans la solution contenant NaCl est inférieure à celle dans l'eau pure.

2) Déterminer s' littéralement puis numériquement en faisant les approximations utiles.

1 L'équation bilan de dissolution s'écrit



Qualitativement, comme on rajoute l'anion Cl^- , on comprend que cela va augmenter le quotient réactionnel et donc que le système va réagir en déplaçant l'équilibre vers la gauche, donc vers la formation de solide. La solubilité va donc diminuer. Cette analyse se généralise directement.

2 Bilan de matière :

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
état initial	excès		0		C_0
état d'équilibre	excès		s'		$C_0 + s'$

Ainsi, à l'état d'équilibre, d'après la LAM (et comme $s' < s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $s \ll C_0$),

$$K_s = s'(C_0 + s') \approx s'C_0 \quad \text{d'où} \quad s' = \frac{K_s}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < s.$$