

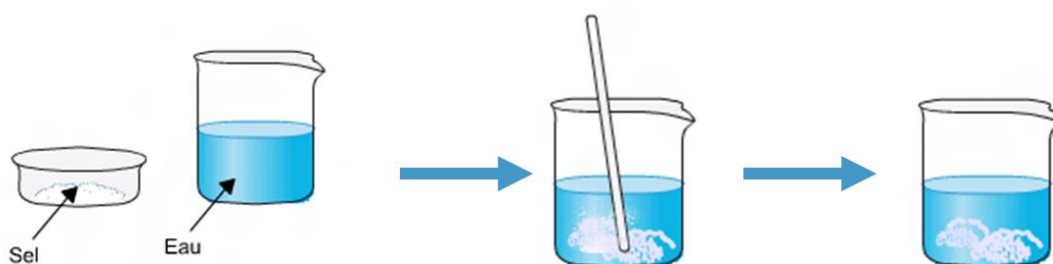
Dissolution et précipitation

La plupart des équilibres que nous avons étudié jusqu'ici étaient des **équilibres homogènes** : toutes les substances impliquées sont solubles dans l'eau et appartiennent à la même phase. Nous allons maintenant voir un autre type d'équilibre avec la précipitation : les **équilibres hétérogènes**. Il s'agit d'un équilibre entre des entités dissoutes (ions) et un **solide** (généralement un sel) que l'on appelle le précipité. On est donc en présence de deux phases différentes : le solide et la solution aqueuse.

1. Equilibres de dissolution et de précipitation

1.1. Phénomène de saturation

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la plupart des solides ioniques sont des électrolytes forts : il se dissocient pour former des ions solvatés par l'eau. Un phénomène, que nous n'avons pas encore évoqué, vient cependant limiter le phénomène de dissolution : il s'agit de la **saturation**. A partir d'une certaine concentration en espèce dissoute, le solide ne se dissout plus. On dit alors que la solution est **saturée**.



Claude-Louis Berthollet (1748-1822)

Chimiste français, proche de Napoléon Bonaparte, qui a joué un rôle important après la Révolution française : à partir de 1793, le Comité de Salut Public (premier organe du gouvernement révolutionnaire) le charge de mettre en place de nombreuses réformes administratives, économiques et éducatives.

L'une des premières tâches confiées à Berthollet est la recherche de nouveaux moyens de produire des explosifs, ce qui lui donne l'occasion d'étudier la collecte du salpêtre (KNO_3) et le lessivage des roches nitreuses permettant l'obtention de cette matière explosive.

Cela donne lieu à l'observation d'un fait singulier : à mesure que la concentration du salpêtre de l'eau augmente, le lessivage devient moins efficace, et une fois une certaine quantité de salpêtre dissous atteinte, toute dissolution ultérieure devient impossible.

1.2. Produit de solubilité

La réaction de dissolution aboutit donc – **dans certaines conditions** – à un équilibre, caractérisé par une constante d'équilibre :



DEFINITION

La constante d'équilibre K_s est nommée **produit de solubilité**.

IMPORTANT

On remarque que la constante d'équilibre ne fait pas intervenir de concentration en KNO_3 . Tout simplement parce que cette concentration ... n'existe pas ! Elle n'a pas de sens puisque le solide KNO_3 n'est pas dissout en solution aqueuse, il fait partie d'une **autre phase** (solide). Son *activité* (son action chimique) est donc toujours égale à 1.

Par conséquent, qu'il y ait beaucoup de précipité ou pas beaucoup, cela n'a aucune influence sur l'équilibre. Seule la concentration des ions en solution a une importance.

Une conséquence plus fondamentale découle de cela :

**L'équilibre n'est pas toujours possible.
Autrement dit, il n'y a pas toujours existence de la phase solide.**

En effet, le « poids » des solutés dans la constante d'équilibre n'est pas contrebalancé par le dénominateur : la constante d'équilibre ne peut donc pas toujours être respectée.

Pour bien comprendre, nous faut utiliser la notion de **quotient de réaction**. A l'état initial celui-ci s'écrit :

$$Q = [\text{K}^+]_0 \cdot [\text{NO}_3^-]_0$$

L'évolution d'un système se fait de telle manière à ce qu'il **tende** vers l'équilibre (même s'il ne l'**atteint** pas forcément).

A RETENIR

$Q < K$: consommation des réactifs (dissolution du solide, s'il est présent dans le milieu).

$Q > K$: consommation des produits (formation du solide, précipitation).

A VOUS DE JOUER

On met en présence une mole de K^+ et une mole de NO_3^- dans un litre d'eau.

Quotient de réaction à l'état initial :

Conclusion sur l'évolution du système :

En déduire ce qui se produit si l'on dissout 1 mole de nitrate de potassium dans un litre d'eau :

Que se passe-t-il si l'on dissout 5 moles de nitrate de potassium dans l'eau ?

1.3. Solubilité d'un électrolyte

DEFINITION

Pour quantifier la facilité qu'un solide a à se dissoudre, on définit sa **solubilité** : c'est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution pour qu'elle soit saturée.

La solubilité est notée « s » et s'exprime en mol.L^{-1} ou en g.L^{-1} .

A VOUS DE JOUER

Solubilité de KNO_3 en mol.L^{-1} et g.L^{-1} ($K_s = 5,22$):

Solubilité de PbI_2 ($\text{p}K_s = 8,1$)

Solubilité de Ag_2CrO_4 ($K_s = 11,8$)

1.4. Effet d'ion commun

Comment évolue la solubilité si, au lieu de prendre de l'eau pure, on prend une solution contenant déjà des ions issus du précipité ? On va montrer que la solubilité diminue puisqu'on met dès le départ un des produits de la réaction.

A VOUS DE JOUER

Calculer la solubilité de KNO_3 dans une solution contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.5. Précipitations compétitives

Que se passe-t-il si plusieurs précipités sont susceptibles de se former à partir d'un même ion ? Une simple comparaison des K_s n'est en général pas suffisante, il faut calculer, dans chaque cas, la concentration en ion commun aux 2 précipités : le précipité qui apparaît en premier est celui nécessitant la plus petite concentration en ion commun.

A VOUS DE JOUER

A 100 mL d'une solution de chlorure de sodium à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 1 mL de chromate de potassium à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On additionne progressivement une solution de nitrate d'argent à $0,080 \text{ mol.L}^{-1}$. La variation de volume est négligeable.

On donne : $K_{s1}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,7 \cdot 10^{-12}$; $K_{s2}(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$

Calculer les concentrations en ions argent Ag^+ pour lesquelles chacun des deux précipités apparaît.

En déduire l'ordre de formation des précipités.

Calculer la concentration molaire en ions chlorure Cl^- restant en solution lorsque le chromate d'argent commence à précipiter.

Conclusion ?

2. Facteurs influençant la solubilité

La composition d'un système à l'équilibre dépend potentiellement de nombreux facteurs : température, pression, pH, etc. Pour comprendre l'effet de ces facteurs sur l'équilibre, et donc ici sur la solubilité, nous allons partir d'un état d'équilibre déjà existant, toutes les variables étant fixées. Puis nous allons modifier l'une des variables dont dépend cet équilibre pour voir dans quel sens celui-ci est déplacé. En 1884, Henry Le Chatelier s'était intéressé aux déplacements d'équilibres (que l'on venait à peine de découvrir) et avait énoncé ce principe très simple, que l'on utilise toujours aujourd'hui (et que l'on sait démontrer, ce n'est donc plus un principe) :

PRINCIPE DE LE CHATELIER

Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

Remarque : voici l'énoncé exact formulé par Le Chatelier :

« Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure. »

2.1. Température

Dans de nombreux cas la solubilité d'un composé augmente lorsqu'on augmente la température. Mais ce n'est pas toujours le cas ! Le calcaire, par exemple, est plus soluble à froid qu'à chaud : c'est pourquoi le problème des dépôts de calcaire se pose pour les parties où l'eau chaude circule (canalisations d'eau chaude, chauffe-eau, lave-linge, lave-vaisselle, etc.).

ATTENTION

Une erreur fréquente est de penser que l'augmentation de température ne fait qu'**accélérer** la dissolution. Il faut bien comprendre que l'effet est **thermodynamique** (même si la température a aussi un effet cinétique) : on dissout davantage de composé en augmentant la température.

Pour quelle raison certains sels sont solubles à chaud et d'autres à froid ? Pour le comprendre il faut invoquer la loi de Le Chatelier : lorsqu'on impose une perturbation à un équilibre, celui-ci se déplace pour s'opposer à cette perturbation.

Par conséquent on peut en déduire les règles suivantes :

- **Cristallisation exothermique / solubilisation endothermique**
Si la température augmente, l'équilibre se déplace de manière à absorber de l'énergie thermique, donc il y a solubilisation du sel.
- **Cristallisation endothermique / solubilisation exothermique**
Si la température augmente, l'équilibre se déplace de manière à absorber de l'énergie thermique, donc il y a formation de solide (cristallisation).
- **Cristallisation et solubilisation athermiques**
La solubilité varie peu avec la température

2.2. Complexation

A VOUS DE JOUER

Expérience : dans un tube à essai, on ajoute une solution d'ions chlorure et d'ions argent. On observe la formation d'un précipité blanc.

On ajoute au même tube à essais une solution d'ammoniac. Observation :

Interpréter l'observation précédente sachant que la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vaut $\beta_2=10^{7,2}$

2.3. pH

La méthode de Mohr est utilisée pour le dosage des ions chlorure. Elle sera détaillée plus loin mais, cette méthode est basée sur la précipitation des ions Cl^- avec les ions Ag^+ (on parle alors d'argentimétrie). L'indicateur de fin de réaction est l'ion chromate CrO_4^{2-} qui forme avec Ag^+ un précipité rouge brique Ag_2CrO_4 . Cependant, pour pouvoir appliquer cette méthode, il faut se placer en milieu ni trop acide, ni trop basique. Nous allons expliquer cela en mettant en évidence l'effet du pH sur la stabilité des précipités.

A VOUS DE JOUER

Milieu trop acide : Ag_2CrO_4 n'est pas stable ! (pas de changement de couleur en fin de réaction)

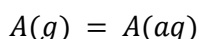
Le précipité Ag_2CrO_4 n'est pas stable en milieu acide car l'ion chromate CrO_4^{2-} intervient dans le couple acido-basique $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ de $\text{pK}_\text{A} = 6,45$. Justifier qualitativement que la diminution du pH augmente la solubilité de Ag_2CrO_4 .

Milieu trop basique : Ag^+ n'est pas stable ! (formation d'un précipité avec les ions hydroxyde)

Quel est le pH de précipitation de AgOH si $[\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$? On donne : $\text{pK}_\text{s}(\text{AgOH}) = 7,7$.

2.4. Solubilité des gaz dans l'eau

Un gaz A(g) peut se solubiliser en solution aqueuse sous une forme solvatée A(aq) . Le passage de la molécule gazeuse est décrit par l'équilibre de solubilisation du gaz :



$$\text{A l'équilibre, } K = \frac{[\text{A(aq)}]_{\text{eq}}}{C_0} \cdot \frac{P_0}{P_{\text{A,eq}}}$$

$[\text{A(aq)}]_{\text{eq}}$: concentration de A dissout à l'équilibre

$P_{\text{A,eq}}$: pression partielle de A dans la phase gazeuse à l'équilibre

P_0 : pression standard (valeur 1 dans la même unité que $P_{\text{A,eq}}$)

C_0 : concentration standard (valeur 1 dans la même unité que $[\text{A(aq)}]_{\text{eq}}$)

La solution est alors saturée en gaz A . Des gaz comme le dioxygène ou le dioxyde de carbone peuvent être solubilisés en solution aqueuse sous forme moléculaire. Dans une solution diluée, à température constante, la concentration de gaz dissous dans le solvant est proportionnelle à la pression partielle P_i qu'exerce le gaz sur le liquide (loi de Henry) :

$$P_i = x_i \cdot H_{ij}$$

La constante de proportionnalité H_{ij} (constante de Henry) dépend du soluté i , et du solvant j et de la température.

L'acidification des pluies est l'un des premiers problèmes qui fit prendre conscience à l'échelle planétaire des effets indésirables de l'industrialisation intensive sur l'environnement. Le pH de l'eau de pluie est presque toujours inférieur à 7 : l'eau dissout de nombreux gaz lorsqu'elle se condense dans les nuages et lorsqu'il pleut. Le dioxyde de carbone est relativement soluble dans l'eau et possède un caractère de diacide faible. Les acides nitrique et sulfurique se forment respectivement à partir des oxydes d'azote (NO et NO_2) et de soufre (SO_2).