

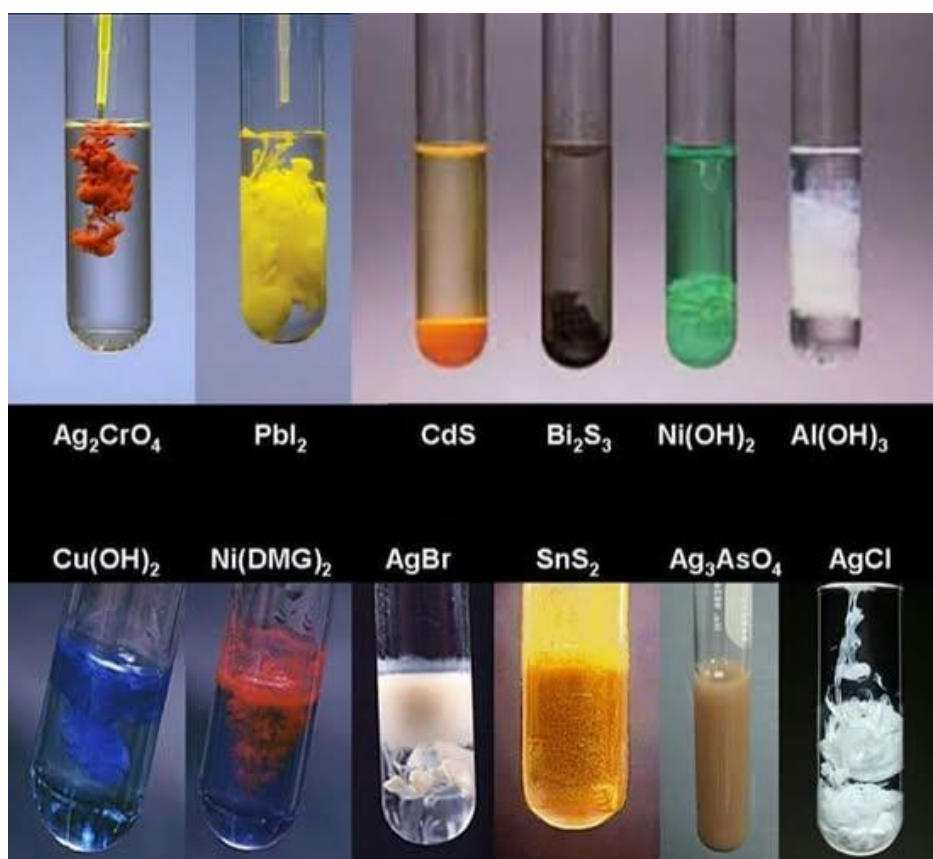
Chapitre 6 Equilibre de précipitation

I. Dissolution d'un composé ionique et solubilité

1. Dissolution
2. Solubilité d'un composé dans un solvant
3. Equilibre de dissolution et produit de solubilité d'un composé ionique
 - 3.1 Définition
 - 3.2 Relation entre solubilité et produit de solubilité

II. Précipitation d'un composé ionique

1. Réaction de précipitation
2. Condition de précipitation
3. Diagramme d'existence d'un composé ionique solide
 - 3.1 Principe
 - 3.2 Influence du pH sur la précipitation des hydroxydes métalliques



Le cours

I. Dissolution d'un composé ionique et solubilité

Mise en solution de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans de l'eau



Observations : En quantité raisonnable, le composé solide $\text{NaCl}_{(s)}$ (sel de cuisine) se dissout totalement dans l'eau, au-delà d'une certaine quantité le sel ne se dissout plus : il y a saturation.

Conclusion : il existe une limite à la dissolution d'un composé dans un solvant.

1. Dissolution

Un solide ionique est un **solide électriquement neutre constitué d'anions et de cations**, dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne. La mise en solution d'un tel composé dans un solvant aboutit à la prise en charge des ions constitutifs du composé par les molécules du solvant.

D'après l'expérience introductive, on a vu qu'il existe une limite à la dissolution d'un composé dans un solvant.

2. Solubilité d'un composé dans un solvant

La solubilité s d'un composé dans un solvant est la quantité maximale de ce composé que l'on peut dissoudre dans 1L de ce solvant. Elle s'exprime en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

Lorsque cette limite est atteinte, la solution est dite saturée.

Dans une solution saturée, le composé solide non dissout est appelé précipité, il est électriquement neutre et est en équilibre avec ses ions constitutifs. On parle d'équilibre hétérogène.

La solubilité d'un composé dépend du solvant, de la température, du pH...

Exemples :

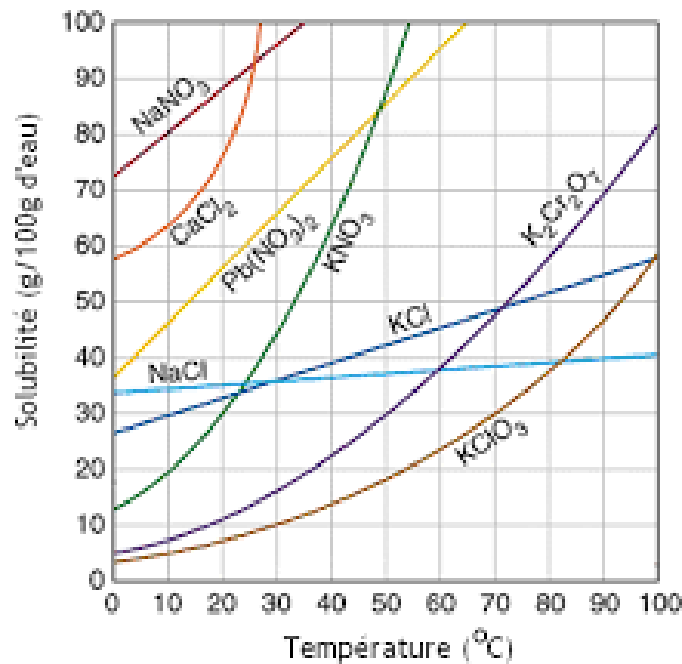
$s(\text{NaCl}_{(s)}) = 350 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau à 20°C

$s(\text{NaCl}_{(s)}) = 380 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'eau à 80°C

$s(\text{NaCl}_{(s)}) = 0.65 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'éthanol à 20°C

Quelle masse de sel peut-on dissoudre dans 250 mL d'eau à 20°C ?

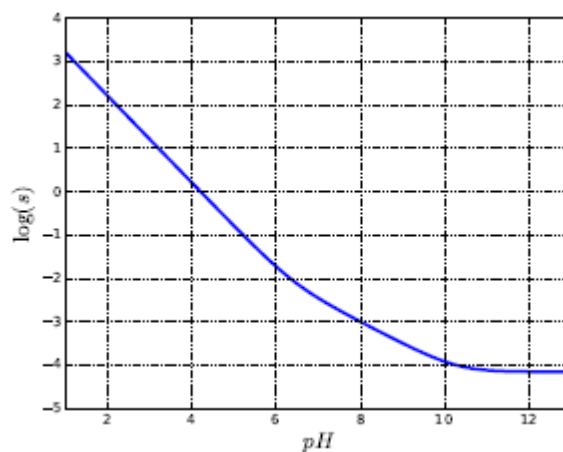
La solubilité dépend de la température T et la plupart du temps, la solubilité augmente lorsque la température T augmente. C'est ce qui apparaît sur le graphe ci-dessous :



Mais ceci n'est pas toujours vrai, par exemple, le calcaire CaCO₃(s), sa solubilité diminue lorsque la température augmente. Ce qui explique pourquoi le calcaire se dépose plus facilement dans des canalisations d'eau chaude.

Un autre facteur pouvant influencer la solubilité est le pH.

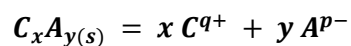
Exemple : Influence du pH sur la solubilité du calcaire. On observe sur le graphe ci-dessous que la solubilité augmente si le pH diminue.



3. Equilibre de dissolution et produit de solubilité d'un composé ionique

3.1 Définition

On étudie une solution saturée en composé ionique solide C_xA_y(s), siège d'un équilibre de dissolution :



Où C^{q+} et A^{p-} sont les ions constitutifs du composé ionique (Exemple : Na⁺ et Cl⁻ dans NaCl(s))

$C_x A_{y(s)}$ est électriquement neutre donc $xq = yp$

La réaction de dissolution correspond au sens direct de cet équilibre.

Le produit de solubilité K_s d'un composé ionique solide est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce composé dans un solvant donné :

$$K_s = [C^{q+}]_{eq}^x [A^{p-}]_{eq}^y \text{ (en omettant les } C^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}\text{)}$$

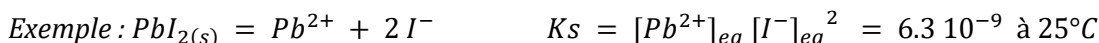
Attention : cette égalité n'est valable que si le système est dans un état d'équilibre, autrement dit si toutes les espèces sont présentes et donc si la solution est saturée !

Comme, toute constante d'équilibre, il dépend uniquement de la température.

Exemples de K_s et pK_s à 25 °C.

Composé	K_s	$pK_s = -\log(K_s)$
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6,3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
$Fe(OH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,9
$Fe(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI_2	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,2

On remarque que, d'une façon générale, les produits de solubilité ont des valeurs extrêmement faibles, très inférieures à 1: $K_s \ll 1$.



3.2 Relation entre solubilité et produit de solubilité

Soit l'équilibre de dissolution : $C_x A_{y(s)} = x C^{q+} + y A^{p-}$

On suppose qu'on introduit dans 1L de solvant une quantité n de composé ionique solide supérieure à la solubilité s.

Puisque $n > s$:

- Il se dissout une quantité s de composé ionique solide : on obtient 1L de solution saturée
- L'état final est un état d'équilibre : $Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K_s$ et $x_f = x_{eq} = s$

	$C_x A_{y(s)}$	=	$x C^{q+}$	+	$y A^{p-}$
EI	$n > s$		0		0
EF	$n - s$		$x s$		$y s$

L'état final est un état d'équilibre : $Q_{r,f} = Q_{r,eq}$ donc $(xs)^x (ys)^y = K_s \Rightarrow K_s = x^x y^y s^{x+y}$

Ne pas apprendre par cœur cette relation mais savoir la retrouver pour un précipité donné à partir du tableau d'avancement et de l'expression de K_s !

Calculer la solubilité des composés ioniques suivants à 25°C, l'ion argent mis en jeu est l'ion Ag^+ :

- $AgCl_{(s)}$:

- $Ag_2CrO_{4(s)}$:

Lequel de ces deux composés est le plus soluble ?

Conclusion : l'ordre des K_s n'est pas toujours celui des solubilités, cela dépend aussi de la stœchiométrie du composé !

Remarque : Si on introduit une quantité n inférieure à la solubilité dans 1L de solvant, le composé solide se dissout totalement : $\xi_f = n$. La réaction est totale et le système ne peut pas atteindre l'équilibre (le système est dit hors équilibre) et $Q_{r,f} = [C^{q+}]_f^x [A^{p-}]_f^y < K_s$.

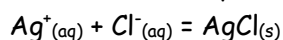
II. Précipitation d'un composé ionique

Intéressons-nous maintenant **au sens indirect de l'équilibre de dissolution** en mélangeant 2 solutions contenant les ions constitutifs d'un composé ionique solide.

On verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-), ces deux solutions sont incolores.

Observations : il se forme un composé blanc non soluble

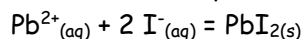
Conclusion : il s'est formé le composé ionique solide $AgCl_{(s)}$ selon l'équation bilan :



On verse quelques gouttes de nitrate de plomb (Pb^{2+} , $2 NO_3^-$) dans une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+ , I^-),

Observations : il se forme un composé jaune non soluble

Conclusion : il s'est formé le composé ionique solide $PbI_{2(s)}$ selon l'équation bilan :

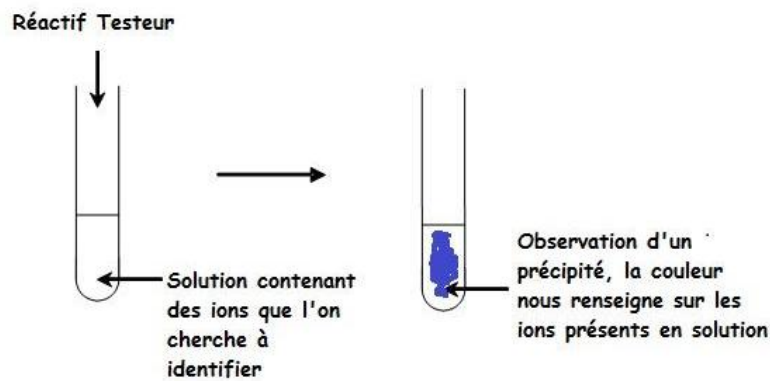


1. Réaction de précipitation

Une réaction de précipitation est une réaction au cours de laquelle des ions en solution réagissent pour former un solide appelé précipité.

La réaction de précipitation est la réaction inverse de la réaction de dissolution : elle forme le composé ionique solide, le précipité.

Application : Les réactions de précipitations sont utilisées pour tester la présence d'ions.



Ion mis en évidence	Ion Cuivre II	Ion Fer II (Ferreux)	Ion Fer III (Ferrique)	Ion Zinc	Ion chlorure
Formule	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cl^{-}
Réactif testeur utilisé	Hydroxyde de sodium (Soude) ($Na^{+} + OH^{-}$)	Hydroxyde de sodium (Soude) ($Na^{+} + OH^{-}$)	Hydroxyde de sodium (Soude) ($Na^{+} + OH^{-}$)	Hydroxyde de sodium (Soude) ($Na^{+} + OH^{-}$)	Nitrate d'Argent ($Ag^{+} + NO_3^{-}$)
Schéma de l'expérience					
Observation effectuée	Précipité bleu	Précipité Vert	Précipité Rouille	Précipité Blanc	Précipité blanc qui noircit à la lumière.

2. Condition de précipitation

Soit une solution d'iodure de potassium contenant des ions iodure I^{-} . On introduit très progressivement une solution de chlorure de plomb contenant des ions Pb^{2+} dans la solution précédente.

Observations : Tant que la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution n'a pas atteint une certaine valeur seuil, il ne se produit aucune réaction. Au-delà de ce seuil, on observe la précipitation des ions Pb^{2+} et I^{-} en iodure de plomb PbI_2 .

Soit l'équilibre de dissolution : $C_x A_{y(s)} = x C^{q+} + y A^{p-}$

On suppose qu'on mélange 2 solutions contenant chacune un ion du précipité. Les concentrations initiales dans le mélange sont notées $[C^{q+}]_0$ et $[A^{p-}]_0$.

- Si $Q_r(t = 0) > K_s$ soit $[C^{q+}]_0^x [A^{p-}]_0^y > K_s$ le système évolue dans le sens indirect : il y a précipitation, la solution est saturée. L'état final est un état d'équilibre tel que $Q_{r,eq} = K_s$.
- Si $Q_r(t = 0) < K_s$, le système ne peut pas évoluer dans le sens direct faute de réactif. Le système n'évolue pas, il est hors équilibre.

3. Diagramme d'existence d'un composé ionique solide

3.1 Principe

On trace des diagrammes de prédominance pour des couples acido-basique (voir chapitre 5). Le cas des précipités est différent de celui des espèces en solution car le précipité, espèce solide, peut ne pas exister

si les quantités mélangées sont insuffisantes. Pour un précipité, on parle donc de diagramme d'existence. Un tel diagramme permet de prévoir la saturation ou non d'une solution.

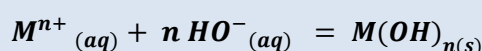
A la frontière du domaine d'existence du solide, il existe un unique grain de précipité et l'espèce en solution est encore à sa concentration initiale.

Pour illustrer le tracé d'un diagramme d'existence on étudie la précipitation des hydroxydes métalliques.

3.2 Influence du pH sur la précipitation des hydroxydes métalliques

De très nombreux cations métalliques M^{n+} comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ... donnent en présence d'ions hydroxydes HO^- des hydroxydes métalliques $M(OH)_{n(s)}$.

L'équilibre de précipitation en solution mis en jeu est de la forme :



L'existence ou non de ce type de précipité dépend de la concentration en ion hydroxydes et donc du pH. Le précipité existe au-delà d'un $pH_{frontière}$.

Exemple : On étudie l'équilibre $Mg^{2+} + 2 HO^- = Mg(OH)_{2(s)}$ tel que $K_s = 10^{-11}$

On ajoute des ions hydroxyde dans une solution aqueuse contenant $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Mg^{2+} .

Calcul de la frontière :

A limite de la précipitation : $[Mg^{2+}]_{frontière} [HO^-]_{frontière}^2 = 10^{-11}$

Or $[Mg^{2+}]_{frontière} \approx C = 10^{-2} \text{ mol/L} \Rightarrow [OH^-]_{frontière} = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-2}}} = 10^{-4.5} \text{ mol.L}^{-1}$

Condition de précipitation : si Mg^{2+} précipite, $[Mg^{2+}]_{eq} < C$ donc $[OH^-]_{eq} > [OH^-]_{frontière}$

Or $pH = 14 + \log [HO^-]$, il y a donc formation du précipité si $pH > pH_{frontière} = 14 + \log [OH^-]_{frontière} = 9.5$

On peut alors tracer le diagramme suivant :

