

Dissolution et précipitation

Plan du cours

1. Précipitation et dissolution d'un solide ionique	1
1.1. C'est quoi un précipité ?	1
1.2. Présentation des transformations	1
1.3. Saturation de la solution	2
1.4. Produit de solubilité	2
2. Conditions d'existence du précipité	2
2.1. Dans le sens de la dissolution : reste-t-il du solide ?	2
2.2. Dans le sens de la précipitation : le précipité se forme-t-il ?	3
2.3. Diagramme d'existence	3
2.4. Diagramme de distribution des espèces	4
3. Facteurs influençant la précipitation	4
3.1. Influence de la température	4
3.2. Effet d'ion commun	4
3.3. Influence du pH.....	4

1. Précipitation et dissolution d'un solide ionique

1.1. C'est quoi un précipité ?

Définition : Solide ionique

Un **solide ionique** (aussi appelé **sel**) est un solide dont les entités constitutives sont des **ions**. Le nom d'un solide ionique ou d'un précipité s'obtient par association du nom de l'**anion** et du nom du **cation**.

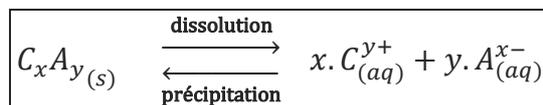
Par exemple le chlorure de sodium (sel de table) $NaCl_{(s)}$ est constitué d'ions Na^+ et Cl^- , c'est un solide ionique. Le fer, $Fe_{(s)}$, et le sucre utilisé en cuisine, $C_{12}H_{22}O_{11(s)}$, ne sont pas un solide ionique.

Définition : Précipité

Un **précipité** est un **solide ionique** dans une solution, **en équilibre avec ses ions constitutifs**.

1.2. Présentation des transformations

On note de manière générale C^{y+} le cation du solide ionique (y est le nombre de charges positives) et A^{x-} l'anion (x est le nombre de charges négatives). Puisque le solide ionique est neutre, on peut le noter C_xA_y . On a alors :



Définition : Précipitation

Transformation au cours de laquelle des ions sont consommés et apparaît un solide ionique.

Définition : Dissolution

Transformation ayant lieu dans un solvant au cours de laquelle un solide ionique est consommé et apparaissent ses ions constitutifs.

Il s'agit de la transformation inverse de la précipitation.

1.3. Saturation de la solution

Les solides ioniques sont plutôt solubles dans les solvants polaires comme l'eau. Mais ils ne le sont pas tous de la même façon, et pas de façon "infinie" : si on ajoute trop de solide, il finit par ne plus se dissoudre.

Définition : Solution saturée

Lorsqu'il reste du solide, et donc qu'il coexiste avec ses ions constitutifs, la solution est dite **saturée**.

Définition : Solubilité

On appelle **solubilité** s d'un solide dans une solution aqueuse quelconque la quantité de matière d'un solide qui s'est dissoute dans un litre de cette solution lorsqu'elle arrive à saturation. Elle s'exprime en général mol.L^{-1} (on trouve parfois cette donnée en g.L^{-1}).

1.4. Produit de solubilité

Définition : Produit de solubilité

Pour tout solide ionique **en équilibre** avec ses ions constitutifs, on définit le **produit de solubilité** K_S comme étant la constante d'équilibre associée à l'équation de dissolution :

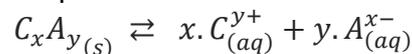
$$K_S = \left(\frac{[C^{y+}]_f}{c^0} \right)^x \cdot \left(\frac{[A^{x-}]_f}{c^0} \right)^y$$

où les concentrations sont exprimées en mol/L.

On définit également le pK_S : $pK_S = -\log(K_S)$

Loi : Sens d'évolution de la réaction de dissolution

On considère une réaction quelconque de dissolution :



- Si le quotient de réaction initial $Q_{r,ini}$ est inférieur au produit de solubilité K_S ($Q_{r,ini} < K_S$), alors le précipité voit sa quantité diminuer (*si cela est possible, sinon pas d'équilibre !*).
- Si $Q_{r,ini} > K_S$, alors les ions précipitent.

2. Conditions d'existence du précipité

2.1. Dans le sens de la dissolution : reste-t-il du solide ?

Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'une dissolution grâce à la solubilité

1. Calculer la concentration c_{max} obtenue si la dissolution est totale.
2. Comparer cette valeur à la solubilité s dans la solution utilisée :
 Si $c_{max} \leq s$, le solide disparaît totalement. Il y a **rupture d'équilibre** : l'état final n'est pas un état d'équilibre.
 Si $c_{max} > s$, la **solution** est **saturée**, il reste du solide. L'état final est un **état d'équilibre**.

Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'une dissolution en utilisant K_s

1. **Écrire la réaction** de dissolution.
2. Faire un **tableau d'avancement**.
3. Calculer l'**avancement à l'équilibre** $\xi_{\text{éq}}$ en utilisant le produit de solubilité K_s .
4. Calculer l'**avancement maximal** ξ_{max} donné par la consommation totale du solide.
5. Les **comparer** :

Si $\xi_{\text{éq}} > \xi_{\text{max}}$, c'est que ξ (qui est limité par ξ_{max}) ne peut pas atteindre $\xi_{\text{éq}}$: le solide disparaît totalement. Il y a **rupture d'équilibre** : l'état final n'est pas un état d'équilibre ($\xi_f < \xi_{\text{éq}}$ et $Q_r(\xi_f) < K_s$).

Si $\xi_{\text{éq}} \leq \xi_{\text{max}}$, alors ξ peut atteindre $\xi_{\text{éq}}$. L'état final est donc un **état d'équilibre**. Il reste du solide. La **solution** est **saturée**. On trouve combien s'est dissout en utilisant $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$.

2.2. Dans le sens de la précipitation : le précipité se forme-t-il ?**Méthode : Prévoir l'existence du précipité lors d'un mélange de solutions**

On calcule le quotient de réaction initial $Q_{r,\text{ini}}$.

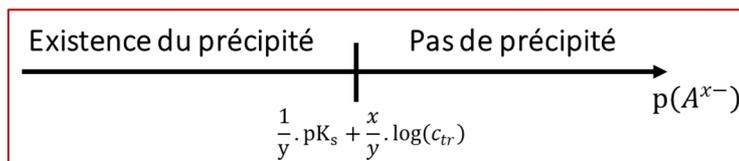
- Si $Q_{r,\text{ini}} < K_s$, il n'y a pas formation du précipité.
L'état final n'est pas un état d'équilibre pour la réaction en question (car absence du solide) et $Q_r(\xi_f) \neq K_s$.
- Si $Q_{r,\text{ini}} \geq K_s$, il y a formation du précipité. La solution est dite saturée.
L'état final est un état d'équilibre (car présence du solide), et donc $Q_r(\xi_f) = K_s$.

2.3. Diagramme d'existence**Définition : Diagramme d'existence**

Représentation des zones d'existence d'un précipité en fonction de la concentration en l'un de ses ions constitutifs, la **concentration des autres ions étant fixée**.

L'axe du diagramme d'existence est tracé selon le cologarithme de la concentration de l'ion qui nous intéresse, $p(A^{x-})$ par exemple.

Si l'on trace le diagramme d'existence en fonction de la concentration de l'anion :

**Délimitation des domaines :**

On repart de l'équation de dissolution : $C_x A_y(s) \rightleftharpoons x \cdot C_{(aq)}^{y+} + y \cdot A_{(aq)}^{x-}$

On peut dans tous les cas écrire le quotient de réaction à l'état final $Q_{r,f}$:

$$Q_{r,f} = [C^{y+}]_f^x \cdot [A^{x-}]_f^y \xrightarrow{\text{on applique le cologarithme}} pQ_{r,f} = -x \cdot \log([C^{y+}]_f^x) + y \cdot p(A^{x-})$$

Le précipité n'existe pas si $Q_{r,f} < K_s$, c'est-à-dire si $pQ_{r,f} > pK_s$. Dans ce cas, la précipitation n'ayant pas eu lieu, on a $[C^{y+}]_f = [C^{y+}]_0 = c_{tr}$ et on obtient la condition de **non-existence** du précipité :

$$p(A^{x-}) > \frac{1}{y} \cdot pK_s + \frac{x}{y} \cdot \log(c_{tr})$$

On remarquera les différences avec un diagramme de prédominance acide-base :

- La frontière n'est pas simplement à pK_s . La **concentration de tracé** c_{tr} intervient aussi.
- Dans le cas acide-base, on parle de prédominance car si par exemple AH prédomine, A^- existe tout de même en proportions infinitésimales. Alors qu'ici lorsque le précipité n'existe pas, il n'existe pas du tout (rupture d'équilibre). On parle donc de "diagramme d'existence" au lieu de "diagramme de prédominance".

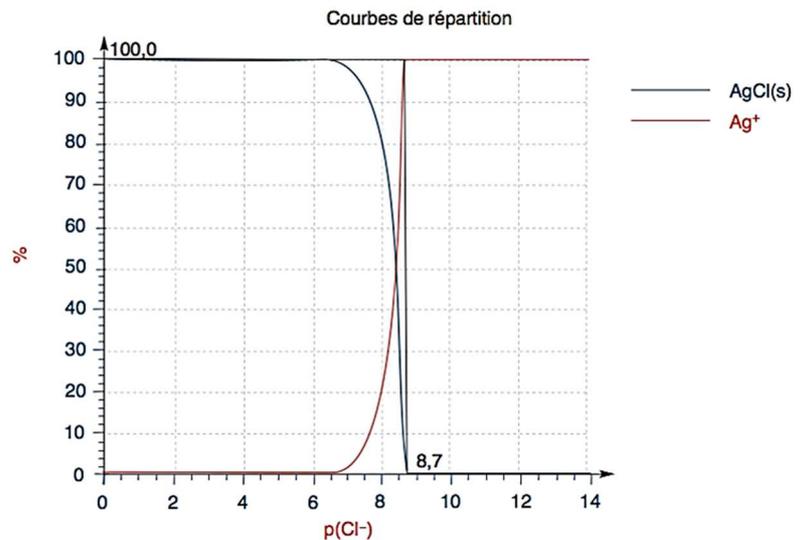
2.4. Diagramme de distribution des espèces

Exemple de la dissolution du chlorure d'argent :



A l'aide d'un logiciel de simulation, on peut tracer les diagrammes de distribution des espèces.

Sur ces diagrammes, l'apparition ou la disparition d'un solide se traduit par un *point anguleux*.



3. Facteurs influençant la précipitation

3.1. Influence de la température

La solubilité s'exprime en fonction du produit de solubilité K_s . Or ce dernier, comme toute constante d'équilibre, dépend de la température.

Loi ? : Influence de la température sur la solubilité

La solubilité dépend de la température mais il n'existe pas de règle universelle.

3.2. Effet d'ion commun

Loi : Influence des ions déjà présents en solution

Si un des ions constitutifs du solide est déjà présent en solution, alors ceci diminue la solubilité.

3.3. Influence du pH

Loi : Influence du pH sur la solubilité

- Si un ion constitutif d'un solide est la base d'un couple, alors le solide sera plus soluble en milieu acide (car l'ion basique sera majoritairement transformé en forme acide, ce qui repousse la limite de saturation).
- Si un ion constitutif d'un solide est l'acide d'un couple, alors le solide sera plus soluble en milieu basique (car l'ion acide sera majoritairement transformé en forme basique, ce qui repousse la limite de saturation).

AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Constante de l'équation de dissolution ; Produit de solubilité K_s ; Solubilité et condition de précipitation ; Domaine d'existence ; Facteurs influençant la solubilité.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution. ▪ Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. ▪ Utiliser un diagramme d'existence pour prévoir les espèces incompatibles. ▪ Mettre en œuvre une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. ▪ Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse. 	