

Chapitre SA3 : Équilibres de dissolution et de précipitation

Table des matières

I	Équilibres de précipitation et diagrammes	2
I.1	Dissolution d'un solide ionique	2
I.2	Constante thermodynamique	2
I.3	Condition de précipitation d'un solide	2
I.4	Détermination de l'état final	3
	a) A partir des ions en solution	3
	b) A partir de la dissolution du solide	3
I.5	Diagramme d'existence	3
II	Solubilité d'un solide	4
II.1	Définition	4
II.2	Expressions de la solubilité	4
	a) En l'absence de réaction simultanée	5
	b) En présence de réactions simultanées	5
II.3	Facteurs influençant la solubilité	5
	a) Température	5
	b) Effet d'ion commun	6
	c) Influence du pH	6

Savoirs-faire

- Détecter l'apparition d'un solide
- Déterminer un état final issu d'un état d'équilibre ou d'une rupture d'équilibre
- Déterminer la solubilité d'un solide à partir du produit de solubilité et inversement
- Tracer un diagramme d'existence d'un solide

Introduction

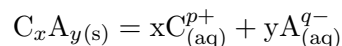
Dans ce chapitre on étudie la possibilité d'un solide de se dissoudre dans une solution. On a vu dans le chapitre sur les forces intermoléculaires la solubilité des composés dépend de leur caractéristiques moléculaires. Dans ce chapitre, on va quantifier la solubilité des solides ioniques en particulier.

I Équilibres de précipitation et diagrammes

I.1 Dissolution d'un solide ionique

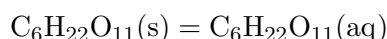
Définition: Dissolution

La réaction de dissolution du solide ionique C_xA_y a pour bilan :



Remarques

- Dans le cas d'un solide non ionique, la réaction est encore plus simple à écrire. Par exemple pour le saccharose (sucre de table) :



Il y a une étape de rupture des liaisons intermoléculaires du solide et une étape de solvatation.

- La réaction inverse de la dissolution est la réaction de précipitation. On ne parle pas de cristallisation.

I.2 Constante thermodynamique

Définition: Produit de solubilité

La constante thermodynamique associée à la réaction de dissolution est appelée produit de solubilité.

Donc lorsque *l'équilibre est établi*, on a d'après la loi d'action des masses :

$$K_s = \frac{a_C^x \times a_A^y}{a_{C_xA_y}}$$

Remarque

Attention : Pour pouvoir écrire la loi d'action des masses, il faut que le système soit à l'équilibre et donc il faut la présence de toutes les espèces y compris du solide, même si la quantité de solide n'influe pas. Cela n'est pas automatique et c'est une hypothèse qu'il faut toujours avoir en tête. C'est le piège dans lequel vous allez tomber !

I.3 Condition de précipitation d'un solide

La réaction de dissolution est une réaction chimique comme une autre. Ainsi on peut utiliser les propriétés vues sur les réactions chimiques et leur sens d'évolution. Souvent, on se demande si du solide va apparaître dans le système et selon les conditions étudiées. On veut donc savoir si la réaction de précipitation a lieu ou non, autrement dit, si la réaction de dissolution a lieu en sens indirect, d'où la propriété suivante.

Propriété: Condition de précipitation du solide

Il y aura précipitation et formation du solide tant que :

$$Q_r \geq K_s$$

Définition: Solution saturée

Une solution est dite saturée s'il y a coexistence du solide et de ses ions constitutifs en solution. Il y a donc équilibre thermodynamique.

I.4 Détermination de l'état final

a) A partir des ions en solution

L'énoncé est du type :

On introduit les ions A^- et C^+ aux concentrations respectives $[A^-]_o$ et $[C^+]_o$. Déterminer l'état final.

Méthode: Etat final à partir des ions en solution

Lorsque les ions sont en solution, pour trouver l'état final il suffit de :

- 1) Écrire la réaction de dissolution.
- 2) Écrire et calculer le quotient de réaction initial.
- 3) Vérifier la condition de précipitation du solide :
 - a) Si $Q_r \geq K_s$, alors le solide apparaît (condition de précipitation). L'état final est donc un état d'équilibre que l'on peut trouver avec la loi d'action des masses. La solution est saturée.
 - b) Si $Q_r < K_s$, le solide ne précipite pas, rien ne se passe. Le système n'évolue pas.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 12

b) A partir de la dissolution du solide

L'énoncé est du type :

On introduit le solide AC dans un volume V de solution. Déterminer la concentration des ions A^- et C^+ une fois l'équilibre établi.

Méthode: Etat final lors de la dissolution d'un solide

Lorsqu'on dissout un solide dans de l'eau pure, on trouve l'état final comme suit :

- 1) Ecrire la réaction de dissolution.
- 2) Supposer la réaction équilibrée, c'est-à-dire la solution saturée. Écrire alors la loi d'action des masses.
- 3) Résoudre à l'aide de la loi d'action des masses et établir le bilan de matière :
 - a) Si le bilan de matière est chimiquement cohérent, l'hypothèse est alors validée. L'état final trouvé est donc validé également.
 - b) Si le bilan de matière est chimiquement incohérent (quantité de matière négative), l'hypothèse d'équilibre est invalidée. Il faut alors considérer la réaction comme totale (disparition complète du solide) et déterminer le nouvel état final (rupture d'équilibre) et le bilan de matière associé.

Remarque

On pourrait aussi supposer la réaction totale et vérifier si le solide est présent selon la méthode de la partie précédente.

✎ Pour s'entraîner: Exercices 4 et 8

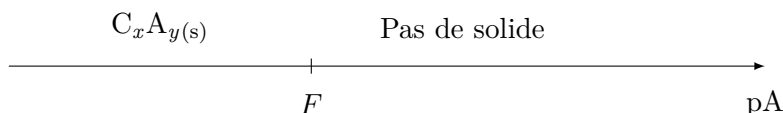
I.5 Diagramme d'existence

De la même manière que pour les réactions acido-basiques, on utilise des diagrammes pour comprendre rapidement la situation chimique du système.

Définition: Diagramme d'existence

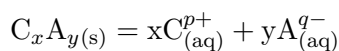
Le diagramme d'existence est constitué d'un axe dont l'abscisse est pA , c'est à dire $-\log\left(\frac{[A^-]}{C^o}\right)$. Les domaine du solide et de l'ion C^+ sont séparés par une frontière identifiée par :

$$Q_r = K_s$$

**Méthode: Détermination de la frontière**

Pour déterminer la frontière du diagramme on se fait comme suit :

- 1) On suppose le système sous la forme d'une solution saturée par un unique grain de solide. Il y a donc équilibre thermodynamique.
- 2) On écrit l'équation bilan de dissolution :



- 3) On écrit la loi d'action des masses grâce à l'équilibre obtenu :

$$K_s = \frac{a_{C^{p+}}^x \times a_{A^{q-}}^y}{a_{C_x A_y}} = \frac{[C^{p+}]_F^x \times [A^{q-}]_F^y}{C^o{}^2}$$

- 4) On isole pA à la frontière :

$$pA_F = -\log\left(\frac{[A]_F}{C^o}\right) = \frac{pK_s + x \log\left(\frac{[C]_F}{C^o}\right)}{y}$$

Remarques

- Attention, on remarque que la frontière n'est pas fixée pour un précipité. Elle dépend des coefficients stœchiométriques lors de la dissolution et de la concentration initiale en métal. C'est pourquoi lors du tracé d'un diagramme on la fixe par convention.
- Il est bien évidemment possible de choisir une abscisse en pA ou pC ($-\log\left(\frac{[C^+]}{C^o}\right)$). On fixe par convention dans chaque cas la concentration qui n'est pas dans l'abscisse.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 1

II Solubilité d'un solide

II.1 Définition

Définition: Solubilité

La solubilité d'un solide dans un solvant est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans ce solvant par unité de volume, quelque soit la forme finale des ions constitutifs. La solubilité est notée s et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou parfois en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

II.2 Expressions de la solubilité

Pour déterminer la solubilité d'un solide, on procède selon la méthode *Etat final lors de la dissolution d'un solide* en considérant que le solide est en excès.

a) En l'absence de réaction simultanée

Dans ce cas simple, la solubilité est l'avancement volumique de la réaction de dissolution. On en déduit donc les deux expressions ci-dessous :

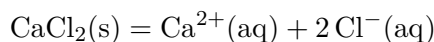
$$s = \frac{[C^{p+}]_{eq}}{x}$$
$$s = \frac{[A^{q-}]_{eq}}{y}$$

Remarque

Ces deux expressions sont vraies en l'absence d'effet d'ion commun.

Exemple

Si on considère la dissolution de CaCl_2 , on pourra écrire :



On a alors :

$$s = [\text{Ca}^{2+}]_{eq} = \frac{[\text{Cl}^{-}]_{eq}}{2}$$

✎ Pour s'entraîner: Exercices 2, 3, 4, 5, 6 et 7

b) En présence de réactions simultanées

Il est possible que le système soit le siège de plusieurs réactions dont la solubilisation du solide. Si un des ions, une fois dissout, peut réagir et former des produits, il faut alors modifier l'expression de la solubilité et prendre en compte les produits issus des autres réactions. Il s'agit d'un cas particulier de déplacement d'équilibre.

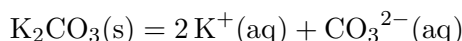
Lorsque l'un des ions constitutifs peut réagir pour former une autre forme soluble, la solubilité est modifiée :

$$s = \sum_i \frac{[A_i]}{a_i}$$

avec A_i l'ensemble des formes adoptées par A en solution et a_i un facteur résultant des coefficients stœchiométriques lors de la dissolution du solide et de la conservation de la quantité de matière.

Exemple

Considérons la dissolution du carbonate de potassium dans l'eau :



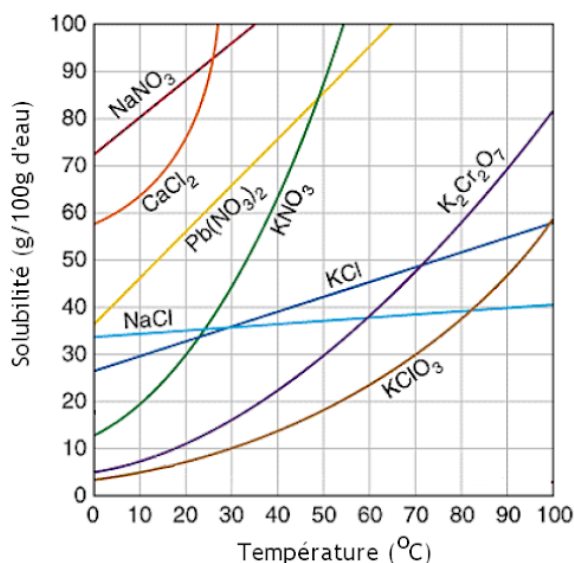
L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase. Il peut donc se protoner jusqu'à deux fois pour former HCO_3^{-} et H_2CO_3 . On a donc pour expression de la solubilité :

$$s = \frac{[\text{K}^{+}]}{2} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^{-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

II.3 Facteurs influençant la solubilité

a) Température

La solubilité dépend de la constante de solubilisation et donc de la température.



Remarque

La plupart des solubilités augmentent avec la température mais pas toutes. C'est en particulier le cas du calcaire : CaCO_3 .

b) Effet d'ion commun

Définition: Effet d'ion commun

La présence au préalable d'un ion constitutif diminue la solubilité. C'est l'effet d'ion commun.

Pour résoudre l'effet d'ion commun, il suffit d'appliquer les méthodes précédentes en prenant en compte la concentration non nulle d'un produit.

✍ Pour s'entraîner: Exercice 3

c) Influence du pH

Lorsqu'un ou plusieurs des ions constitutifs sont des espèces acido-basiques, le pH influe sur l'équilibre acido-basique entre ceux-ci et leur forme conjuguée. Cela influe bien entendu sur la solubilité.

Méthode: Solubilité et pH

Pour trouver l'expression de la solubilité en fonction du pH, on applique :

- 1) Exprimer la solubilité en fonction de l'ion et de ses formes acido-basiques associées.
- 2) Exprimer les différentes constantes d'acidité en jeu en fonction des concentrations.
- 3) Simplifier alors l'expression de la solubilité.

✍ Pour s'entraîner: Exercices 9,10 et 11