

COURS

DEFINITION : Ce chapitre va étudier majoritairement des **équilibres hétérogènes** ; ce sont des équilibres chimiques faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

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

I – DISSOLUTION ET CONDITION DE PRECIPITATION

A – CORPS PURS CONDENSES MOLECULAIRES

DEFINITION : Pour rappel, un **corps pur condensé moléculaire** est un solide ou un liquide qui n'est pas de nature anionique.

Dans le cas de corps condensés moléculaires, l'équilibre met en jeu le corps pur condensé et l'espèce moléculaire solvatée :

Exemples :

B – SOLIDES IONIQUES : PRODUIT DE SOLUBILITE

1 – GENERALITES

Lorsque le solide est **de nature ionique** (AgCl(s) , $\text{CaSO}_4\text{(s)}$ ou encore $\text{Fe(OH)}_2\text{(s)}$) l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution :

Exemple :

Dans la suite, nous admettrons en absence d'informations particulières que si un solide est constitué d'ions, celui-ci se solubilise en solution aqueuse sous forme d'ions. Dans ce genre de situation, il n'y a pas d'ambiguïté et on ne précise pas toujours l'appartenance des ions à la phase aqueuse.

2 – CONSTANTE D'ÉQUILIBRE : PRODUIT DE SOLUBILITE

L'équilibre précédent :

est qualifié **d'équilibre de solubilisation ou de solubilité**. Lorsqu'il est établi à une température donnée (c'est-à-dire lorsque le solide **est effectivement présent**), une constante d'équilibre est vérifiée. Elle est traditionnellement notée K_s :

La grandeur pK_s est aussi rencontrée, avec :

Remarques :

- Si le solide n'est pas présent, qu'il est totalement dissout, il y a **rupture d'équilibre**.
- K_s ne dépend que de la température. En termes d'ordre de grandeur, elle est généralement inférieure à 1.

Exemples :

3 – CONDITIONS D'EXISTENCE DU SOLIDE : Q ET K_s

La difficulté des problèmes mettant en jeu le phénomène de précipitation provient du fait que la constante d'équilibre K_s n'est vérifiée **que si le solide est effectivement présent**. Ceci n'est pas toujours le cas : en particulier si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il est entièrement solubilisé et le solide n'est pas présent en solution (**solution non saturée**).

On va utiliser le **quotient de réaction Q** : au contraire de K° , celui-ci prend en compte les conditions dans lesquelles il est calculé, notamment la situation initiale :

Ainsi le critère suivant est mis en évidence :

- si $Q < K_s$: **la solution n'est pas saturée**, il n'y a pas de solide : le sens d'évolution spontané correspond au sens direct du bilan de solubilisation ;
- si $Q = K_s$: il y a **équilibre** solide/espèces en solution ;
- si $Q > K_s$: il y a **précipitation** et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_s$: le sens d'évolution spontané correspond au sens indirect du bilan de solubilisation.

APPLICATION 1 : on va mélanger $V = 3,0$ mL d'une solution de chlorure de sodium et $V = 5,0$ mL d'une solution de nitrate d'argent, ces deux solutions étant de concentrations $C = 0,0100$ mol·L⁻¹ et $C = 0,0200$ mol·L⁻¹. Doit-on s'attendre à voir un précipité apparaître ? Décrire l'état final.

C – GAZ

Un gaz A (g) peut éventuellement se dissoudre en solution aqueuse sous une forme solvatée A (aq). Le passage en solution de la molécule gazeuse est décrit par l'équation-bilan (dite de **dissolution du gaz**, de solubilisation du gaz ou encore de solubilité du gaz) :

Lorsque cette transformation aboutit à un équilibre chimique en solution diluée, **une constante d'équilibre est vérifiée**, sous la forme :

Si K° existe, alors il y a équilibre et présence à la fois de A en solution et de A gaz : **la solution est dite saturée en gaz**.

Ainsi, des gaz comme le diazote, le dioxygène ou le dioxyde de carbone peuvent être solubilisés en solution aqueuse sous forme moléculaire. D'autres gaz (par exemple HCl(g)) subissent une dissociation en solution aqueuse et se solubilisent sous forme ionique (H_3O^+ et Cl^- dans le cas du chlorure d'hydrogène).

APPLICATION 2 : Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 , avec des quantités variables d'eau H_2O et de sulfure de dihydrogène H_2S (ou sulfure d'hydrogène). Nous prendrons ici une pression totale $p = 10$ bar. La composition molaire du biogaz considéré est : 60 % de méthane, 39 % de dioxyde de carbone, 0,10 % de sulfure d'hydrogène et 0,90 % d'eau. L'eau liquide peut dissoudre le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. À l'équilibre chimique à $T = 300\text{K}$:

$$K_{\text{CO}_2}^\circ = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]p^\circ}{c^\circ p_{\text{CO}_2}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad K_{\text{H}_2\text{S}}^\circ = \frac{[\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]p^\circ}{c^\circ p_{\text{H}_2\text{S}}} = 1,0 \cdot 10^{-1}.$$

Calculer la concentration $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ des gouttelettes d'eau en contact avec le dioxyde de carbone. Afin de simplifier les calculs numériques, vous pourrez arrondir le pourcentage à 40 %. À l'aide de la constante $K_{\text{H}_2\text{S}}$, calculer la concentration en $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ lorsque la solution est en équilibre avec le biogaz (H_2S à 0,10 %, pression totale $p = 10$ bar).

Comme précédemment, on peut définir un critère de saturation ou non-saturation :

- si $Q < K_{\text{gaz}}^\circ$: la solution n'est pas saturée, le gaz se solubilise en solution aqueuse jusqu'à atteindre l'équilibre chimique (si la quantité de matière est suffisante) ;
- si $Q = K_{\text{gaz}}^\circ$: il y a équilibre gaz/espèces en solution ;
- si $Q > K_{\text{gaz}}^\circ$: il y a dégazage (libération d'espèce gazeuse par la solution) et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_{\text{gaz}}^\circ$. La solution est saturée.

II – DIAGRAMME D'EXISTENCE D'UN SOLIDE IONIQUE

En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase.

Des **diagrammes d'existence ou d'absence** sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur $pX = -\log [X]$ (avec X ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité. Tracer de tels diagrammes requiert un raisonnement toujours identique : **se placer à la limite de précipitation, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance X et calculer la valeur de pX pour laquelle la première particule de précipité apparaît** (et donc pour laquelle le produit de solubilité K_s est vérifié pour la première fois).

Exemple : Tracer le diagramme d'existence du précipité AgI(s) gradué en $pI = -\log [I^-]$ à partir d'une solution de nitrate d'argent (à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Le pK_s de AgI(s) est égal à 15,2 à 298 K.

III – SOLUBILITE

A – DEFINITIONS

DEFINITION : La **solubilité d'un solide ou d'un gaz** est la quantité maximale de ce solide (ou de ce gaz) que l'on peut dissoudre dans 1L de solution. Cette solubilité peut être exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou de façon massique en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Remarque importante : Un corollaire important de cette définition est souvent utilisé en pratique : **si une solution ($V = 1\text{L}$) est saturée, la quantité de solide passé en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée**. Notons que la nature de la solution peut influencer sur la valeur de la solubilité. Il convient alors de préciser clairement la solution dans laquelle la solubilité d'un solide est calculée.

Exemple : précipité PbSO_4 (s) de $pK_s = 7,8$

B – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

La **variation de la température** influe sur la valeur numérique d'une solubilité.

Dans le cas des solides, on observe souvent une **augmentation de la solubilité par élévation de température** (sans que ce résultat soit généralisable).

Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une **diminution de la solubilité du gaz** lorsque la **température augmente**.

Cette influence de la température possède des conséquences environnementales importantes dans la mesure où l'industrie utilise souvent l'eau des lacs et des rivières pour le refroidissement. L'eau rejetée à une température supérieure à la température d'entrée provoque une pollution thermique : le dioxygène gazeux est moins soluble dans cette eau qui a par ailleurs tendance à se situer au-dessus de l'eau plus froide (elle est moins dense). Le phénomène peut réduire de façon importante la quantité de dioxygène disponible pour le maintien de la vie aquatique en profondeur.

La variation de **la pression** influe sur la valeur numérique de la solubilité d'un gaz. Une **augmentation de pression est corrélée à une augmentation de la solubilité du gaz en solution** (puisque la concentration en forme dissoute augmente avec la pression).

C – INFLUENCE DE L'EFFET D'IONS COMMUN

Nous nous préoccupons dans ce paragraphe de la solubilisation d'un solide (ionique) sous forme d'ions.

1 – MISE EN EVIDENCE

Ainsi, l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité a **conduit à une diminution de la solubilité du solide** : il s'agit de **l'effet d'ion commun**. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

2 – GENERALISATION

Un **effet d'ion commun** est rencontré à chaque fois que l'un des ions intervenant dans l'équilibre de solubilité est apporté de façon extérieure.

Pour l'équilibre suivant :

Si les ions sont apportés de façon extérieure, une **loi de modération** permet de comprendre que : l'équilibre est déplacé dans le sens de formation du précipité. En effet, le solide est formé plus facilement, sa solubilité diminue.

DEFINITION : Une **loi de modération** indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation.

Ici, la perturbation est l'ajout extérieur d'ion commun, la position de l'équilibre est modifiée de façon à consommer cet ajout d'ions.

D – INFLUENCE DU PH

Lorsque l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité (d'un gaz ou d'un solide) manifeste des propriétés acido-basiques, **la solubilité est sensible au pH**.

1 – GENERALITES

Soit un équilibre de solubilité :

Imaginons que B est une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions H^+ , le pH diminue et B est consommé par réaction A/B :

Conséquences qualitatives (liées à loi de modération) :

- la consommation de l'espèce B déplace l'équilibre de solubilisation du solide (ou du gaz) A vers la droite : **la solubilité de A (s ou g) augmente si le pH diminue** (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes).
- A l'inverse, si B est acide, une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde HO^- par exemple) provoquera la disparition de B et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de A (s ou g)).

Avec les constantes d'équilibre :

2 – EXEMPLES

- Solubilité de CH_3COOAg

Cet exemple nous donnera le raisonnement général à mettre en place pour exprimer la solubilité s de CH_3COOAg (s) en fonction de la concentration en H_3O^+ , puis du pH :

Données : $pK_s = 2,7$ $pK_a (CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

Etape 1 : exprimer s en fonction de la concentration en anions et en cations

Etape 2 : utiliser K_s et K_a pour exprimer s en fonction de h

Etape 3 : simplifier le problème pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$ et $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$

Etape 4 (si demandée) : tracer p_s en fonction du pH en passant par le tracé des deux asymptotes précédentes

Interprétation :

- Si pour un pH donné la concentration c en espèces dissoutes (en ions Ag^+ ou en espèces acétiques CH_3COOH ou CH_3COO^-) est telle que $p_c > p_s$ (nous sommes au-dessus de la courbe), la solution n'est pas saturée, le solide n'existe pas.
- Si la concentration c est telle que $p_s = p_c$, la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité.
- Le domaine situé au-dessous de la courbe est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Remarque : Si cette courbe est fournie, on peut l'exploiter pour retrouver les constantes d'équilibre K_s et K_a par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

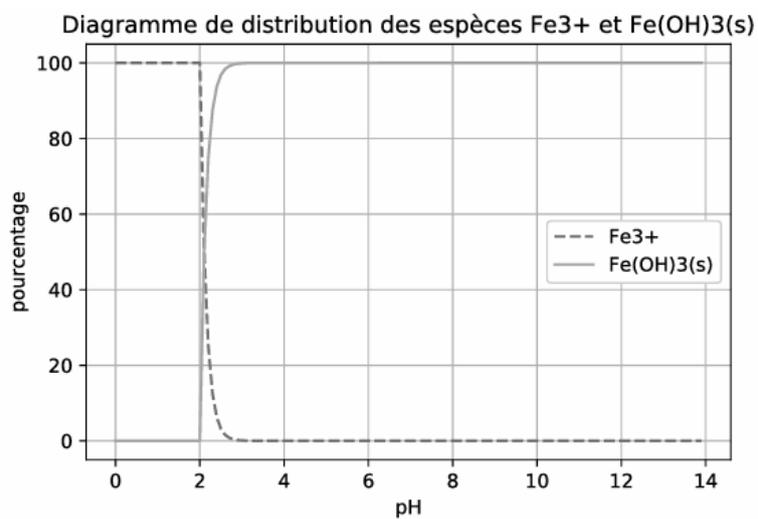
- Solubilité des carbonates

Etude de la solubilité du carbonate de calcium (calcaire) : CaCO_3 (s)

Données : $\text{pK}_s = 8,3$ $\text{pK}_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ $\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$

3 – CAS DES HYDROXYDES ET HYDROXYDES AMPHOTERES

- Domaine d'existence d'un hydroxyde



- **Domaine d'existence d'un hydroxyde amphotère**

La situation est moins simple que dans le premier cas de diagramme d'existence étudié précédemment : le problème réside dans la **redissolution** possible du précipité en milieu basique (par ajout d'un excès d'ions hydroxyde HO^-).

Diagramme de distribution des espèces Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Al}(\text{HO})_4^-$

