

CHAPITRE 24

Réactions de dissolution et de précipitation

L'entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, la séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, l'obtention de cristaux artificiels, le dosage des ions chlorure dans une boisson sont autant d'exemples dans lesquels interviennent des **précipités**.

Le but de ce chapitre est d'étudier les conditions de formation et de dissolution de précipités, dans le cadre de la thermodynamique chimique. Nous nous focaliserons sur les solutés ioniques en solution aqueuse.

1 Rappels sur la dissolution et la précipitation

La **dissolution** est une technique expérimentale très utile en chimie : en mélangeant un **soluté** et un **solvant**, on obtient une **solution**.

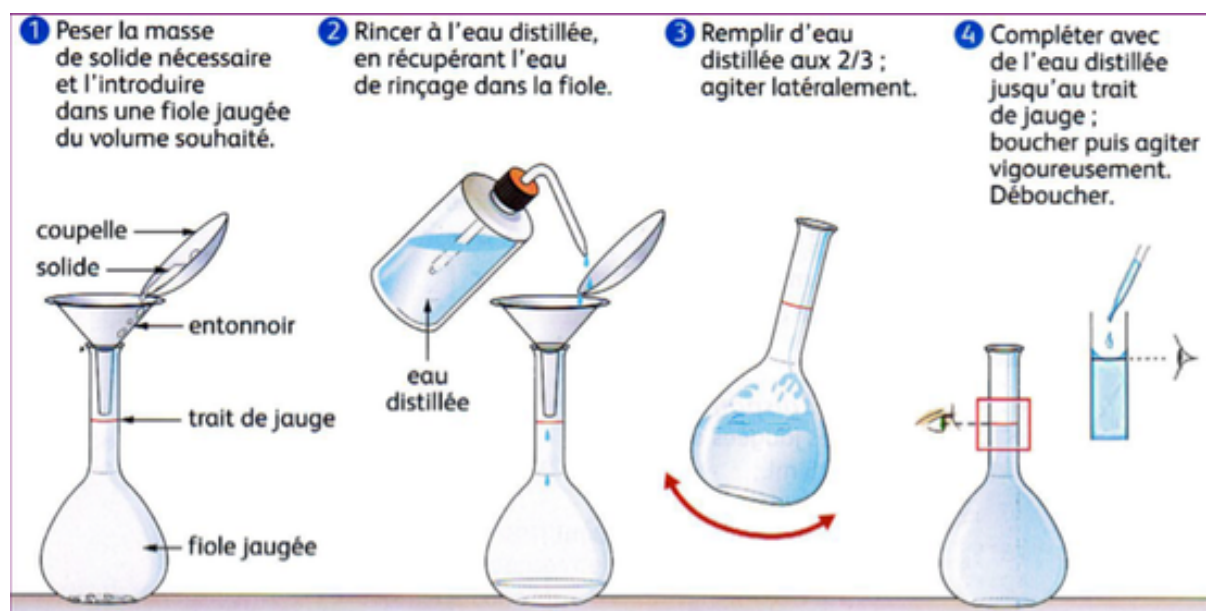


FIGURE 1 – Protocole de dissolution d'un soluté solide dans un solvant liquide

Le protocole décrit ci-dessus permet d'obtenir par dissolution une solution de nature et de concentration choisies au préalable. La pesée du solide et le choix de fiole jaugée permettent de fixer la **concentration en masse**

$$c = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Si la concentration à atteindre est donnée en **quantité de matière**, soit en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors

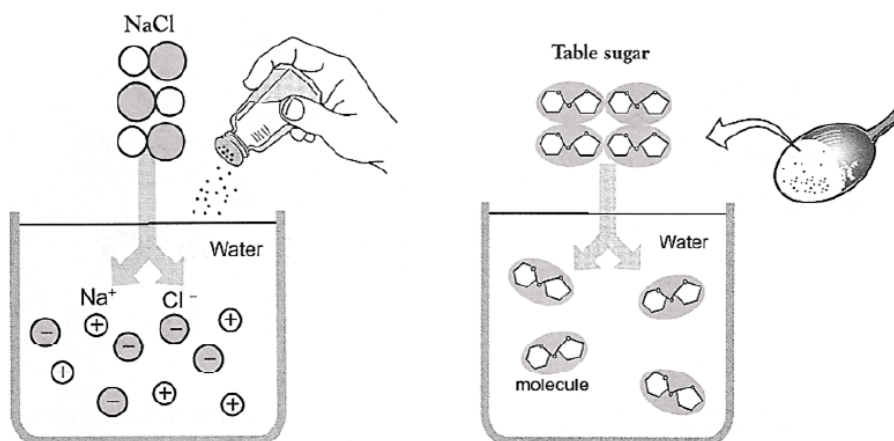
$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

La grandeur qui fait le lien entre les deux définitions de la concentration est la masse molaire (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$c = C \times M.$$

L'eau peut dissoudre aussi bien des solides moléculaires que des solides ioniques.

Par exemple, le chlorure de sodium solide $\text{NaCl}_{(s)}$ (solide ionique) et le saccharose solide $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$ (solide moléculaire) sont tous les deux solubles dans l'eau, mais cette dissolution diffère dans ses détails :



L'eau brise les liaisons ioniques du chlorure de sodium qui se dissocie en ses ions constitutifs Na^+ et Cl^- : l'eau salée conduit alors l'électricité (la solution est **électrolytique**).

L'eau sépare les molécule de saccharose en brisant les liaisons de Van der Waals, la structure moléculaire du saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ reste intacte : l'eau sucrée ne conduit pas l'électricité (la solution n'est pas électrolytique).

Exercice d'application 1 :

1. Écrire les équations de réaction qui modélisent :

- la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau ;
- la dissolution du saccharose dans l'eau.

2. Dans chacun des deux cas, on introduit une masse $m = 5,00 \text{ g}$ de soluté dans une fiole jaugée de $V = 100,00 \text{ mL}$ au cours de la dissolution.

- Calculer la concentration C en soluté apporté.
- Exprimer la concentration effective de chaque espèce en solution en fonction de la concentration en soluté apporté.

Donnée : $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

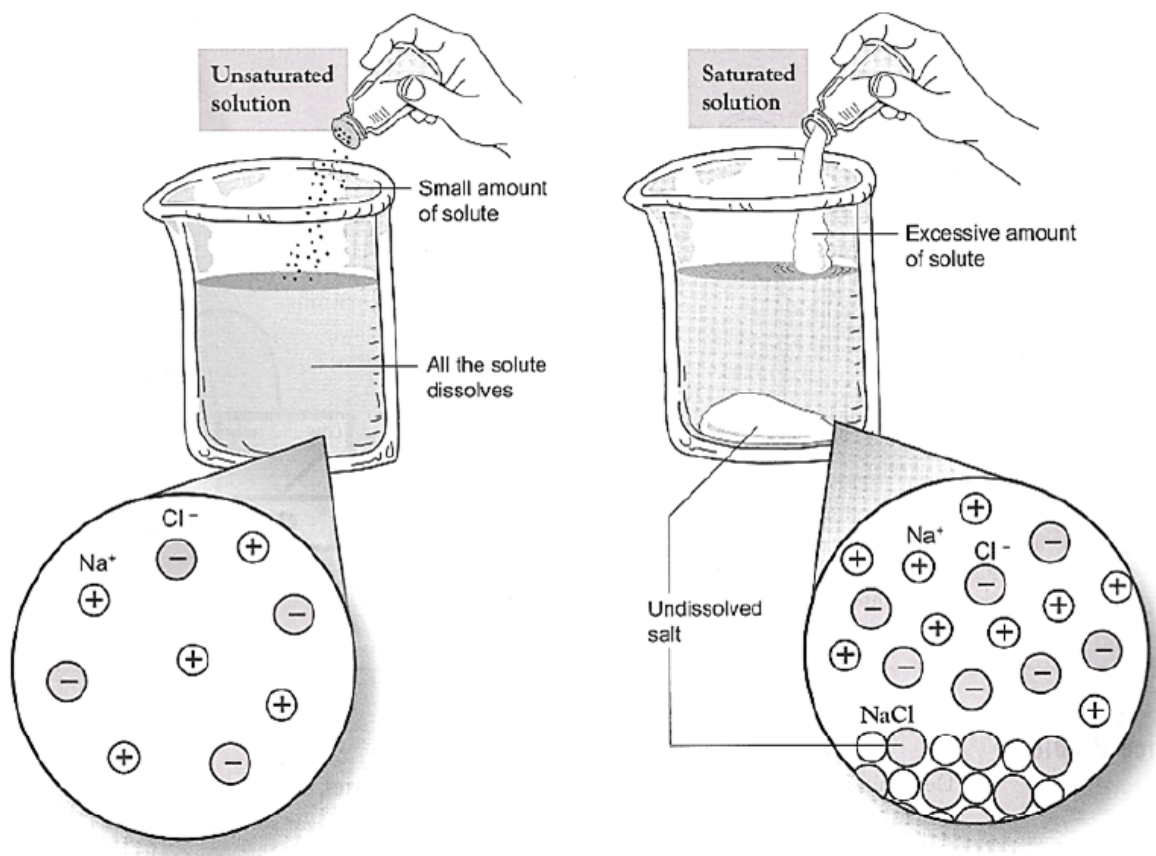
Une espèce chimique est **soluble** dans un solvant si elle s'y dissout (elle passe en solution car bien solvatée), et insoluble sinon (ne passe pas en solution car difficilement solvatée).

La **solubilité** s d'une espèce chimique dans un solvant est la quantité maximale de cette espèce qui peut être dissoute par litre de solution.

$$s = \frac{n_{\text{dissoute,max}}}{V_{\text{solution}}}.$$

Au-delà de ce seuil, la solution est **saturée**.

On nomme aussi solubilité la grandeur définie en remplaçant la quantité de matière par la masse dans la formule ci-dessus. C'est le contexte ou l'unité qui nous permet alors de savoir de laquelle on parle.



À 25°C, la solubilité de NaCl dans l'eau est $s = 360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur est élevée, donc NaCl est qualifié de soluble dans l'eau. La solubilité de AgCl dans l'eau est $s = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur est très faible, donc AgCl est qualifié d'insoluble dans l'eau.

On peut, dans une certaine mesure, expliquer qualitativement la solubilité ou son absence en invoquant les interactions entre entités du soluté et du solvant : liaisons de Van der Waals (de Keesom, Debye et London), liaisons hydrogène, interactions dipôle-ion, etc (voir chapitre 2).

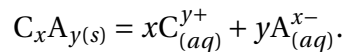
Dans certaines situations, on peut observer la réaction inverse de la dissolution, à savoir la **précipitation** : un solide, souvent mou au départ, apparaît dans la solution ou se dépose sur les parois.

2 Thermodynamique des réactions de dissolution et de précipitation

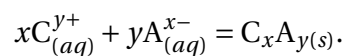
2.1 Équations de dissolution et de précipitation

Les **précipités** sont des composés ioniques solides dont la formule brute est de la forme $C_xA_y(s)$, où C^{y+} désigne un **cation** et A^{x-} un **anion**.

La **réaction de dissolution** du précipité dans le solvant eau est de la forme



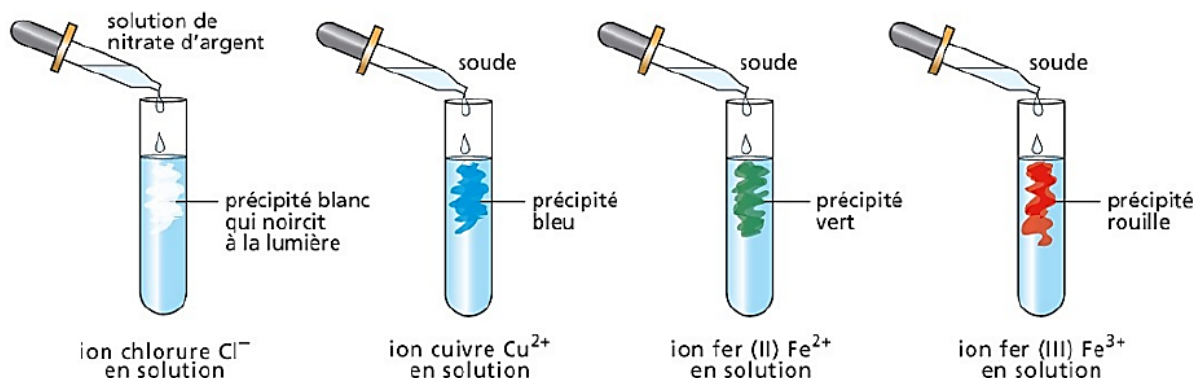
La **réaction de précipitation** est la réaction de formation du précipité, dans l'eau, à partir de ses ions constitutifs, c'est donc l'inverse de la précédente :



Exercice d'application 2 :

1. Écrire les réactions de dissolution dans l'eau du nitrate de plomb (II) $Pb(NO_3)_2$ et du carbonate de sodium Na_2CO_3 .

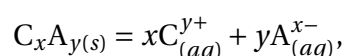
2. Les réactions de précipitation sont mises à profit dans les **tests de présence d'ions** en solution. Pour les exemples schématisés ci-dessous, écrire la réaction de précipitation.



2.2 Comparaison entre précipités, échelle de solubilité

2.2.1 Constante de solubilité d'un précipité

Par analogie avec la **constante d'acidité** K_a , on définit la **constante de solubilité** K_s (aussi appelée produit de solubilité) d'un précipité C_xA_y comme la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du précipité :



de sorte que

$$K_s = \frac{[C^{y+}]_{eq}^x [A^{x-}]_{eq}^y}{(c^\circ)^{x+y}}.$$

En tant que constante d'équilibre, K_s ne dépend que de la température pour un précipité donné.

On définit également, par analogie avec le pK_A :

$$pK_s = -\log(K_s).$$

Plus le pK_s est élevé, moins le composé est soluble.

La connaissance de la constante de solubilité K_s donne accès à la solubilité s d'un soluté dans l'eau pure. Pour ce faire, on écrit l'équation de dissolution du précipité, puis pour un excès de solide introduit, on exprime les concentrations des ions constitutifs du précipité à l'équilibre en fonction de la solubilité s , qu'on exprime alors en fonction de K_s .

Exercice d'application 3 :

Le produit de solubilité du sulfate d'argent Ag_2SO_4 dans l'eau à $25^\circ C$ est $K_s = 1,5 \times 10^{-5}$. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la solubilité du sulfate d'argent dans l'eau.

2.2.2 Critères d'évolution - condition de précipitation

Soit un système chimique constitué initialement (lors d'un mélange par exemple) d'ions C^{y+} et A^{x-} , mais pour lequel le précipité C_xA_y n'est pas présent (le système est donc nécessairement hors équilibre chimique).

Dans cet état initial, le quotient de réaction de la réaction de dissolution s'écrit :

$$Q_r = \frac{[C^{y+}]^x [A^{x-}]^y}{(c^\circ)^{x+y}}.$$

La comparaison du quotient de réaction initial Q_r avec le produit de solubilité K_s associé à l'équation de dissolution du précipité $C_xA_{y(s)} = xC_{(aq)}^{y+} + yA_{(aq)}^{x-}$ permet de prévoir le sens concret de l'évolution spontanée du système chimique :

▷ Si $Q_r < K_s$: le système chimique est hors équilibre chimique. L'évolution ne peut avoir lieu que dans le sens direct, ce qui est impossible car le précipité n'est initialement pas présent. Ainsi, le précipité n'existe pas et n'est pas en train de se former, la solution n'est pas saturée.

▷ Si $Q_r > K_s$: le système chimique est hors équilibre chimique, il évolue dans le sens indirect, qui est celui de la formation du précipité. Ainsi, le précipité est en train de se former, puisqu'il existe la solution est saturée. Le système évolue alors jusqu'à atteindre un équilibre chimique, avec $Q_r = K_s$.

Exercice d'application 4 :

Un expérimentateur effectue, à $25^\circ C$, le mélange de solutions contenant des ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- avec une concentration $C = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour chacun d'eux. Sachant que le produit de solubilité du chlorure de sodium $NaCl$ dans l'eau est $K_s = 38$ à cette température, prévoir si on observera ou non un précipité.

2.2.3 Domaine d'existence d'un précipité

La **frontière d'existence** du précipité C_xA_y est définie comme la limite d'apparition du précipité (apparition du premier grain de précipité). La constante d'équilibre vaut K_s à la frontière.

Un diagramme d'existence d'un précipité est un axe dont l'abscisse correspond, par exemple, à $pA = -\log([A^{x-}]/c^\circ)$. Parfois, on préfère mettre le pH en abscisse, notamment si des réactions acide-base sont susceptibles de dissoudre le précipité.

Exercice d'application 5 :

À une solution contenant les ions Ag^+ à la concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution de chromate de potassium ($2K^+ + CrO_4^{2-}$) suffisamment concentrée pour pouvoir négliger la dilution.

On cherche à tracer le diagramme d'existence du précipité de chromate d'argent $Ag_2CrO_{4(s)}$ en fonction de $pCrO_4^{2-}$, sachant que $K_s(Ag_2CrO_{4(s)}) = 10^{-12}$.

1. Écrire l'équation de dissolution du précipité de chromate d'argent.
2. Déterminer l'expression de la concentration en ions chromate à la limite d'apparition du précipité en fonction de K_s et C_0 , puis en déduire que $pCrO_4^{2-}{}_{\text{lim}} = pK_s + 2\log(C_0)$. Effectuer l'application numérique.
3. Rappeler la condition sur K_s et Q_r pour observer le précipité. En déduire une condition sur $[CrO_4^{2-}]$ et $[CrO_4^{2-}]_{\text{lim}}$ puis sur $pCrO_4^{2-}$ et $pCrO_4^{2-}{}_{\text{lim}}$.
4. Tracer alors le diagramme d'existence du précipité de chromate d'argent.

Exercice d'application 6 :

À une solution contenant les ions Al^{3+} à la concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium suffisamment concentrée pour négliger la dilution.

On cherche à déterminer le pH d'apparition et de disparition du précipité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, sachant que $pK_s(Al(OH)_3) = 33$ et que la constante d'équilibre associée à l'équation $Al(OH)_{3(s)} + HO_{(aq)}^- = Al(OH)_{4(aq)}^-$ est égale à $K = 2,5$.

1. Écrire l'équation d'équilibre entre les ions Al^{3+} et le précipité en présence d'hydroxyde de sodium.
2. Donner l'expression de $K_s(Al(OH)_3)$ en fonction de $[Al^{3+}]$ et $[HO^-]$. Exprimer $[Al^{3+}]$ à la limite d'apparition du précipité, puis utiliser la constante K_e associée à l'autoprotolyse de l'eau pour montrer que $[H_3O^+] = \left(\frac{C_0 K_e^3 (c^\circ)^2}{K_s}\right)^{1/3}$. En déduire le pH à la frontière, noté pH_1 .

On s'intéresse à présent à l'équilibre entre les ions $Al(OH)_4^-$ et le précipité.

3. À la limite de redissolution totale du précipité, donner la valeur de $[Al(OH)_4^-]$ puis montrer que $[H_3O^+] = \frac{K K_e (c^\circ)^2}{C_0}$ puis en déduire le pH à la frontière, noté pH_2 .
4. Tracer alors le diagramme d'existence du précipité $Al(OH)_3$.

Exercice d'application 7 :

À une solution contenant les ions chlorure Cl^- et iodure I^- à la même concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$). Les constantes de solubilité du chlorure d'argent et de l'iodure d'argent valent respectivement $pK_s(AgCl) = 9,8$ et $pK_s(AgI) = 16,1$.

1. Donner la valeur de $[Cl^-]$ à la limite d'apparition du chlorure d'argent solide. Exprimer alors $K_s(AgCl)$ puis la concentration en ions argent correspondante notée $[Ag^+]_{\text{lim},1}$. Faire l'application numérique.
2. Donner la valeur de $[I^-]$ à la limite d'apparition de l'iodure d'argent. Exprimer alors $K_s(AgI)$ puis la concentration en ions argent correspondante notée $[Ag^+]_{\text{lim},2}$. Faire l'ap-

plication numérique.

3. Déterminer alors lequel des deux précipités apparaît le premier.

Dans le cas où deux précipités sont possibles, il faut savoir déterminer leur ordre d'apparition : par pK_s décroissants.

2.2.4 Facteurs influençant la solubilité

La solubilité dépend :

▷ de la température. En général, la solubilité est une fonction croissante de la température. Le calcaire CaCO_3 est une exception, c'est pourquoi le fond des bouilloires est beaucoup plus sujet aux dépôts que celui des carafes d'eau.

▷ des propriétés acido-basiques des ions constitutifs du précipité (donc du pH) : lorsque l'un des ions constitutifs du précipité est une base, la solubilité augmente en milieu acide. Si l'un des ions constitutifs du précipité est acide, la solubilité augmente en milieu basique.

▷ de la présence en solution d'un ion constitutif du précipité en solution (effet d'ion commun) : la solubilité diminue.

▷ des équilibres mettant en jeu les ions constitutifs du précipité.