Chapitre XXI :
Equilibres de Solubilité/précipitation

Plan :

****

I- Généralités 2

1- Solubilité et constante de solubilité 2
a- Définition 2
b- Mise en solution aqueuse d'un soluté moléculaire sans réaction chimique 2
c- Mise en solution aqueuse d'un solide ionique ionique sans réaction chimique 3
d- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique 4

2- Constantes de précipitation et de précipitation 5
a- Constante de solubilité 5
b- Constante de précipitation 6

3- Condition de précipitation 6
a- Exemple 6
b- Généralisation 7

II- Facteurs influençant la solubilité 9

1- Température 9

2- Effet d'ions communs 9
a- Exemple : solubilité du chlorure d'argent dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 9
b- Généralisation 10

3- pH et précipitation 10
a- Précipitation selon le pH des hydroxydes de fer 10
b- Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium 11

4- Influence de la complexation 14

III- Influence de la précipitation sur les équilibres acido-basiques et d'oxydoréduction 16

1- Influence sur les équilibres acido-basiques 16
a- Exemple 16
b- Influence de la précipitation d'un hydroxyde métallique sur le pH 18

2- Influence sur les équilibres d'oxydoréduction 18
a- Dosage par précipitation suivi par potentiométrie 18
b- Généralisation 19

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

Chapitre XXI :
Equilibres de Solubilité/précipitation

Les réactions de ***précipitation*** interviennent dans différents domaines de la chimie :

- ***Séparation sélective*** des différents cations métalliques présents dans un minerai en ***hydrométallurgie*** ;
- ***Dépôt de calcaire*** dans les canalisations et entartrage des appareils électroménager ;
- ***Purification des solides*** par ***recristallisation*** en chimie organique.

Les réactions de ***dissolution*** sont étudiées dans le cas de solutés, initialement gazeux, liquides ou solides, peu solubles dans l'eau. Ce problème est crucial en ***hydrométallurgie***, où, pour le traitement du minerai en vue de l'obtention du métal par électrolyse, la mise ne solution aqueuse, est la condition, ***sine qua none***, des réactions ***acido-basiques***, d'***oxydoréduction***, de ***complexation*** ou de ***précipitation*** menées ultérieurement.

Dans ce chapitre seront mis en place les différents outils qui permettent l'étude des réactions de ***précipitation ou de mise en solution aqueuse***.
Nous étudierons, de plus, l'influence des réactions de ***précipitation*** sur les réactions :

- ***acido-basiques***,
- d'***oxydoréduction*** ou de c***omplexation***.

I- Généralités

1- Solubilité et constante de solubilité

a- *Définition*

La ***solubilité*** notée , est la ***quantité de matière maximale*** de soluté, gazeux, liquide ou solide, dissout dans un litre d'eau ***quand tous les équilibres sont atteints***. La solution aqueuse, contenant donc un excès de gaz, liquide ou solide, est dite ***saturée***.

La ***solubilité s*** peut s'exprimer en $g \cdot L^{-1}$ ou en $mol \cdot L^{-1}$ (dimensionnée à une concentration).

La ***constante de solubilité*** ou ***produit de solubilité*** (dans le cas de solides ioniques) K_s est la ***constante d'équilibre*** liée la réaction de mise en solution aqueuse du soluté gazeux, liquide ou solide et l'obtention d'espèces chimiques hydratées.

b- *Mise en solution aqueuse d'un soluté moléculaire sans réaction chimique*

i- *Cas des solutés gazeux*

La mise en solution aqueuse d'un soluté gazeux tel que le dioxygène se fait selon l'équilibre :

$$\underset{excès}{O_2(g)} \underset{\leftarrow}{\overset{K_s}{\rightarrow}} \underset{s}{O_2(aq)}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[O_2]/c^\circ}{P_{O_2}/P^\circ}$$

avec P_{O_2}, pression partielle en dioxygène en bar

(fixée dans l'air à 0,2 bar sous une pression totale de 1 bar, en considérant que l'air est composé de 80% de diazote et 20% de dioxygène)
P° pression standard (1 bar, la pression partielle est exprimée en bar)

soit $\boxed{s = K_s \times P_{O_2}}$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

ii- Cas des solutés liquides

La mise en solution aqueuse d'un soluté liquide tel que le cyclohexène se fait selon l'équilibre :

$$\underset{excès}{C_6H_{10}(l)} \overset{K_s}{\rightleftarrows} \underset{s}{C_6H_{10}(aq)}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[C_6H_{10}]/c^\circ}{1}$$

avec l'activité du cyclohexène liquide, seul dans sa phase, égale à 1

soit $\boxed{s = K_s}$

iii- Cas des solutés solides

La mise en solution aqueuse d'un solide moléculaire tel que le diiode se fait selon l'équilibre :

$$\underset{excès}{I_2(s)} \overset{K_s}{\rightleftarrows} \underset{s}{I_2(aq)}$$

Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[I_2]}{c^\circ}$$

avec l'activité du diiode solide, seul dans sa phase, égale à 1

soit $\boxed{s = K_s}$

c- Mise en solution aqueuse d'un solide ionique ionique sans réaction chimique

La mise en solution aqueuse d'un ***solide ionique*** conduit à la formation ***d'ions hydratés***. En effet, l'eau est solvant :

- ***ionisant*** : favorisant l'apparition d'une paire d'ions en raison de son fort moment dipolaire ;
- et ***dispersant*** : séparation de la paire d'ions et formation d'un cation et d'un anion hydratés car l'eau possède une forte permittivité relative élevée

De plus, l'eau solvate très bien :

- les cations, par ***interactions électrostatiques charge-dipôle*** et ***liaison acide/base de Lewis***,
- ainsi que les anions par ***interactions électrostatiques charge-dipôle*** et ***liaison hydrogène***.

Par exemple la mise en solution aqueuse de chlorure d'argent solide se fait selon l'équilibre suivant :

$$\underset{excès}{AgCl(s)} \overset{K_s}{\rightleftarrows} \underset{s}{Ag^+(aq)} + \underset{s}{Cl^-(aq)}$$

On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du chlorure d'argent :

$$K_s = \frac{[Ag^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[Cl^-]}{c^\circ}$$

l'activité du chlorure d'argent solide, seul dans sa phase, étant égale à 1soit

$$K_s = s^2 \quad \text{donc} \quad \boxed{s = \sqrt{K_s}}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

Dans le cas du sulfate d'argent solide $Ag_2SO_4(s)$, la mise en solution aqueuse se fait selon l'équilibre :

$$\underset{\textit{excès}}{Ag_2SO_4(s)} \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} \underset{2s}{2\,Ag^+(aq)} + \underset{s}{SO_4^{2-}(aq)}$$

On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du sulfate d'argent :

$$K_s = \left(\frac{[Ag^+]}{c^\circ}\right)^2 . \frac{[SO_4^{2-}]}{c^\circ}$$

$$\text{soit } K_s = (2s)^2 \times s \quad \text{donc} \quad \boxed{s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}}$$

Généralisation :

La mise en solution aqueuse d'un solide ionique, $C_xA_y(s)$ se fait selon la réaction suivante :

$$\underset{\textit{excès}}{C_xA_y(s)} \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} \underset{xs}{x\,C^{p+}(aq)} + \underset{ys}{y\,A^{q-}(aq)}$$

On a à l'équilibre :

$$K_s = \left(\frac{[C^{p+}]}{c^\circ}\right)^x . \left(\frac{[A^{q-}]}{c^\circ}\right)^y$$

$$\text{soit } K_s = (x\,s)^x \times (y\,s)^y$$

$$\text{donc} \quad \boxed{s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \times y^y}}}$$

d- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique

La mise en solution aqueuse d'un soluté peut s'accompagner d'une ***réaction chimique*** de ce soluté avec l'eau. La ***solubilité*** est alors bien plus grande. En effet, il y a alors déplacement d'équilibre dans le sens direct (celui de la mise en solution aqueuse), la ***solubilité*** augmente donc.

La mise en solution aqueuse peut donc s'accompagner :

- d'une ***réaction acido-basique*** comme par exemple avec le chlorure d'hydrogène HCl, du dioxyde de carbone CO_2 ou l'acétate d'argent $Ag(OCOCH_3)$
  Dans le cas de la dissolution de chlorure d'hydrogène gazeux, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau :

$$HCl(g) \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} HCl(aq)$$

$$HCl(aq) + H_2O(l) \overset{K_a}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La solubilité du chlorure d'hydrogène est égale :

$$\boxed{s = [H_3O^+] = [Cl^-]}$$

L'acide chlorhydrique étant totalement dissocié dans l'eau ; il s'agit d'un acide fort !

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

Dans le cas de la dissolution du dioxyde de carbone gazeux, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau:

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} H_2CO_3(aq)$$

$$CO_2(aq) + 2H_2O(l) \overset{K_{a1}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + 2H_2O(l) \overset{K_{a2}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Le dioxyde de carbone ou acide carbonique est un diacide dans l'eau ! La solubilité du dioxyde de carbone s'exprime selon :

$$\boxed{s = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

Dans le cas de la dissolution de l'acétate d'argent solide, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau

$$Ag(CH_3CO_2)(s) \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} Ag^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$$

$$CH_3CO_2^-(aq) + H_2O \overset{K_b}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} CH_3CO_2H(aq) + HO^-(aq)$$

La solubilité de l'acétate d'argent est égale :

$$\boxed{s = [Ag^+] = [CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H]}$$

- d'une ***réaction d'oxydoréduction*** :

$$Cl_2(g) \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} Cl_2(aq)$$

$$Cl_2(aq) + H_2O \overset{K_{dismutation}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} H^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

$$\boxed{s = [Cl^-] + [Cl_2] = [HClO] + [Cl_2]}$$

- d'une ***réaction de complexation*** :

$$Al(OH)_3(s) \overset{K_s^{acide}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} Al^{3+}(aq) + 3\ HO^-(aq)$$

$$Al(OH)_3(s) + H_2O \overset{K_s^{basique}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} [Al(OH)_4]^- + H^+(aq)$$

La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est égale :

$$\boxed{s = [Al^{3+}] + [[Al(OH)_4]^-]}$$

2- Constantes de précipitation et de précipitation

a- *Constante de solubilité*

La mise en solution aqueuse d'un solide ionique, $C_xA_y(s)$ se fait selon la réaction suivante :

$$C_xA_y(s) \overset{K_s}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} xC^{p+}(aq) + yA^{q-}(aq)$$

On a à l'équilibre :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

$$K_s = \left(\frac{[C^{p+}]}{c^\circ}\right)^x \cdot \left(\frac{[A^{q-}]}{c^\circ}\right)^y$$

l'activité du solide ionique, seul dans sa phase étant égale à 1
concentration à l'équilibre

b- *Constante de précipitation*

La précipitation d'un solide ionique, $C_xA_y(s)$ se fait selon l'équilibre :

$$x\,C^{p+}(aq) \quad + \quad y\,A^{q-}(aq) \quad \overset{K_p}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} \quad C_xA_y(s)$$

La constante de précipitation est donc l'inverse de celle de solubilité :

$$K_p = \frac{1}{K_s}$$

l'activité du solide ionique, seul dans sa phase étant égale à 1
concentration à l'équilibre

3- Condition de précipitation

a- *Exemple*

Soit 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 10^{-3} mol · L^{-1}. A cette solution, on ajoute v mL d'une solution de chlorure de sodium à 10^{-1} mol · L^{-1}.
On souhaite établir la valeur du volume v à verser en solution de chlorure de sodium pour observer un début de précipitation du chlorure d'argent.
Tant que le solide n'apparaît pas, il y a simplement dilution des ions argent et chlorure. A la formation du premier « grain » de chlorure d'argent, l'équilibre entre le solide et ses ions en solution est atteint, soit :

$$K_p = \frac{1}{K_s}$$

	$Ag^+(aq)$	+	$Cl^-(aq)$	$\overset{\rightarrow}{\underset{\leftarrow}{}}$	$AgCl(s)$
début de précipitation	$\frac{100\times10^{-3}}{100+v}$		$\frac{v\times10^{-1}}{100+v}$		1 *grain*

Il est possible en première approximation de négliger v devant 100 mL. On a alors d'après la constante de solubilité, l'équilibre étant atteint :

$$K_s = \frac{[Ag^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[Cl^-]}{c^\circ}$$

$$\text{soit } K_s = \frac{100\times10^{-3}}{100+v} \times \frac{v\times10^{-1}}{100+v} \approx \frac{100\times10^{-3}}{100} \times \frac{v\times10^{-1}}{100}$$

$$\text{on en déduit : } K_s \approx 10^{-6} \times v$$

Or pour le chlorure d'argent, la valeur de pK_s est de 10. On a alors un début de précipitation dès que v est supérieur à 10^{-4} mL.
Autrement dit, dès que la première goutte de solution de chlorure de sodium est versée dans la solution de nitrate d'argent, il y a formation du précipité de chlorure d'argent.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.

Si le volume versé en chlorure de sodium est inférieur à 10^{-4} mL, il n'y a pas formation de précipité, si ce même volume est supérieur à 10^{-4} mL, il y a précipitation de chlorure d'argent et consommation des ions argent et chlorure de manière totale. A l'équilibre, les concentrations en ces ions restantes sont reliées à la constante d'équilibre.

Par exemple, dans l'hypothèse où le volume de solution de chlorure de sodium est de 10 mL :

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{K_p = 10^{10}}} AgCl(s)$$

	$Ag^+(aq)$		$Cl^-(aq)$
E.I. (mmol)	0,1		1
E.F. (mmol)	ε		0,9

La quantité restante en ion argent se déduit de la constante de solubilité :

$$10^{-10} = \left[Ag^+\right] \cdot \frac{0,9}{110}$$

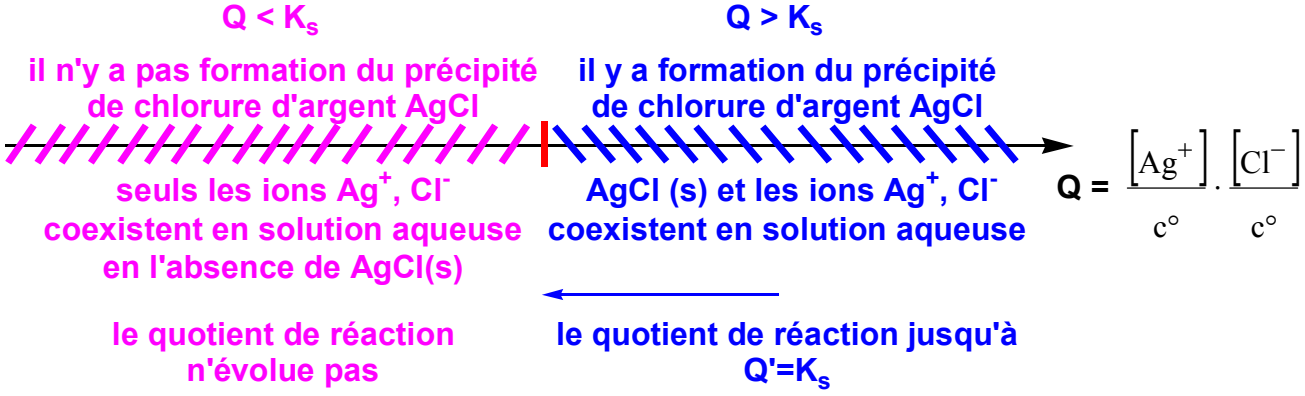
$$\text{soit } \left[Ag^+\right] = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La condition d'existence du précipité de chlorure d'argent se fait selon une échelle de quotient de réaction, noté Q :

$$Q = \frac{\left[Ag^+\right]}{c^\circ} \cdot \frac{\left[Cl^-\right]}{c^\circ}$$

(concentration hors état d'équilibre, on prend en général les concentrations initiales)

La comparaison de ce ***quotient de réaction*** avec la constante de solubilité K_s permet de prévoir l'existence ou non du précipité. On résume ce résultat par le diagramme suivant :



Condition d'existence ou non de chlorure d'argent AgCl

b- Généralisation

La condition d'existence du précipité se fait selon une échelle de quotient de réaction. Dans le cas où le précipité est de formule, $C_xA_y(s)$, le quotient de réaction lié à la réaction (1) de mise ne solution aqueuse du solide ionique $C_xA_y(s)$ a pour expression :

$$C_xA_y(s) \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{K_s}} x\,C^{p+}(aq) + y\,A^{q-}(aq) \quad (1)$$

$$Q = \left(\frac{\left[C^{p+}\right]}{c^\circ}\right)^x \cdot \left(\frac{\left[A^{q-}\right]}{c^\circ}\right)^y$$ concentrations hors équilibre

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 19 pages.