

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 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

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 en 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 **complexation**.

I- Généralités

1- Solubilité et constante de solubilité

a- Définition

La **solubilité** notée s , 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**.

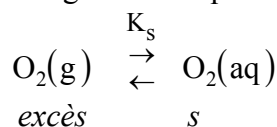
La **solubilité** s peut s'exprimer en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (dimensionnée à une concentration).

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 :



Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[\text{O}_2] / c^\circ}{P_{\text{O}_2} / P^\circ}$$

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

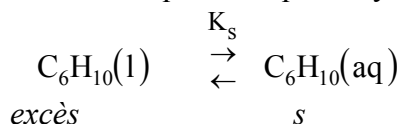
(fixée dans l'air à 0,2 bar sous une pression totale de 1 bar, en considérant que l'air est composé de 80% de diazote et 20% de dioxygène)

P° pression standard (1 bar, la pression partielle est exprimée en bar)

$$\text{soit } s = K_s \times P_{\text{O}_2}$$

ii- Cas des solutés liquides

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



Lorsque l'équilibre est atteint :

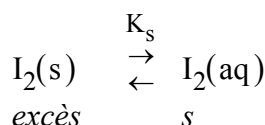
$$K_s = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}]}{1/c^\circ}$$

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

$$\text{soit } s = K_s$$

iii- Cas des solutés solides

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



Lorsque l'équilibre est atteint :

$$K_s = \frac{[\text{I}_2]}{c^\circ}$$

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

$$\text{soit } s = K_s$$

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

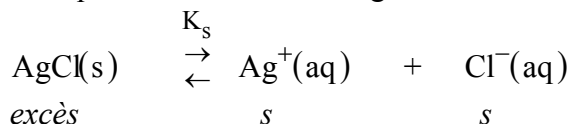
La mise en solution aqueuse d'un **solide ionique** conduit à la formation **d'ions hydratés**. En effet, l'eau est solvant :

- **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 :



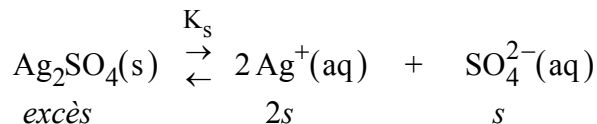
On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du chlorure d'argent :

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

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

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

Dans le cas du sulfate d'argent solide $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$, la mise en solution aqueuse se fait selon l'équilibre :



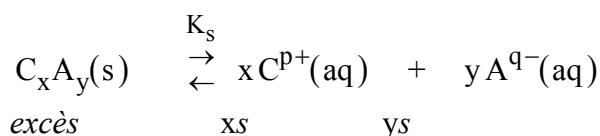
On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du sulfate d'argent :

$$K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)^2 \cdot \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{c^\circ}$$

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

Généralisation :

La mise en solution aqueuse d'un solide ionique, $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ se fait selon la réaction suivante :



On a à l'équilibre :

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

soit $K_s = (xs)^x \times (ys)^y$

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

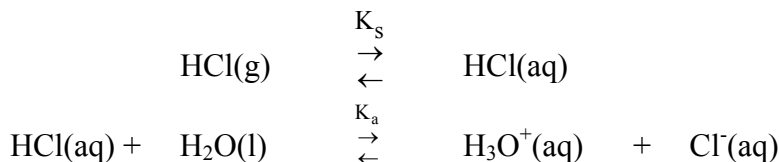
d- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique

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 $\text{Ag}(\text{OCOCH}_3)$

Dans le cas de la dissolution de chlorure d'hydrogène gazeux, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau :

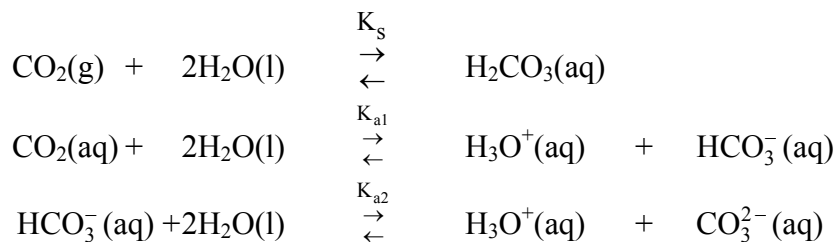


La solubilité du chlorure d'hydrogène est égale :

$$s = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$$

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

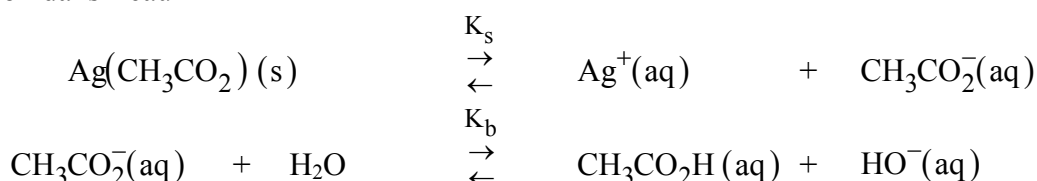
Dans le cas de la dissolution du dioxyde de carbone gazeux, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau :



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

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

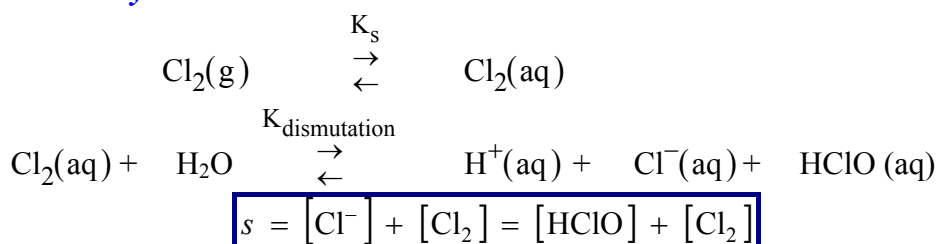
Dans le cas de la dissolution de l'acétate d'argent solide, on a les réactions suivantes lors de sa dissolution dans l'eau :



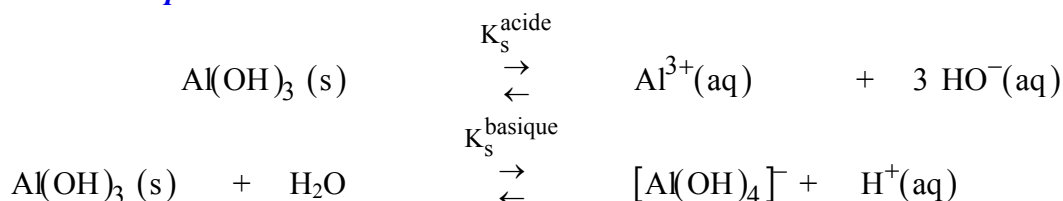
La solubilité de l'acétate d'argent est égale :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$$

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



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



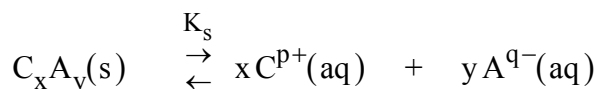
La solubilité de l'hydroxyde d'aluminium est égale :

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

2- Constantes de précipitation et de précipitation

a- Constante de solubilité

La mise en solution aqueuse d'un solide ionique, $\text{C}_x\text{A}_y(\text{s})$ se fait selon la réaction suivante :



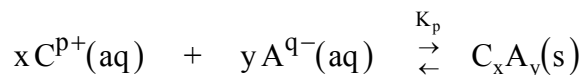
On a à l'équilibre :

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

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 :



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

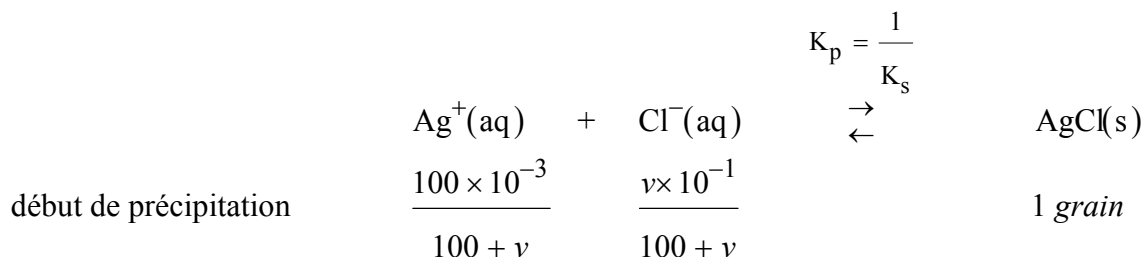
3- Condition de précipitation

a- Exemple

Soit 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A cette solution, on ajoute v mL d'une solution de chlorure de sodium à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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 :



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 :

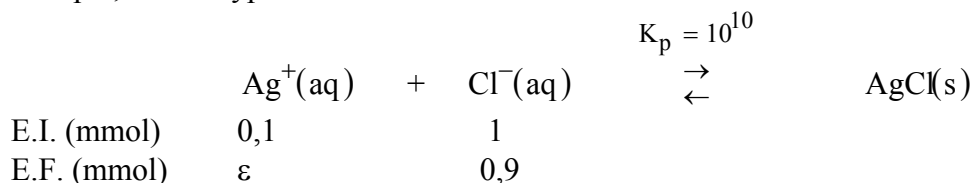
$$\begin{aligned}
 K_s &= \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} \\
 \text{soit } K_s &= \frac{100 \times 10^{-3}}{100 + v} \times \frac{v \times 10^{-1}}{100 + v} \approx \frac{100 \times 10^{-3}}{100} \times \frac{v \times 10^{-1}}{100} \\
 &\text{on en déduit : } K_s \approx 10^{-6} \times v
 \end{aligned}$$

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.

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 :



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

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

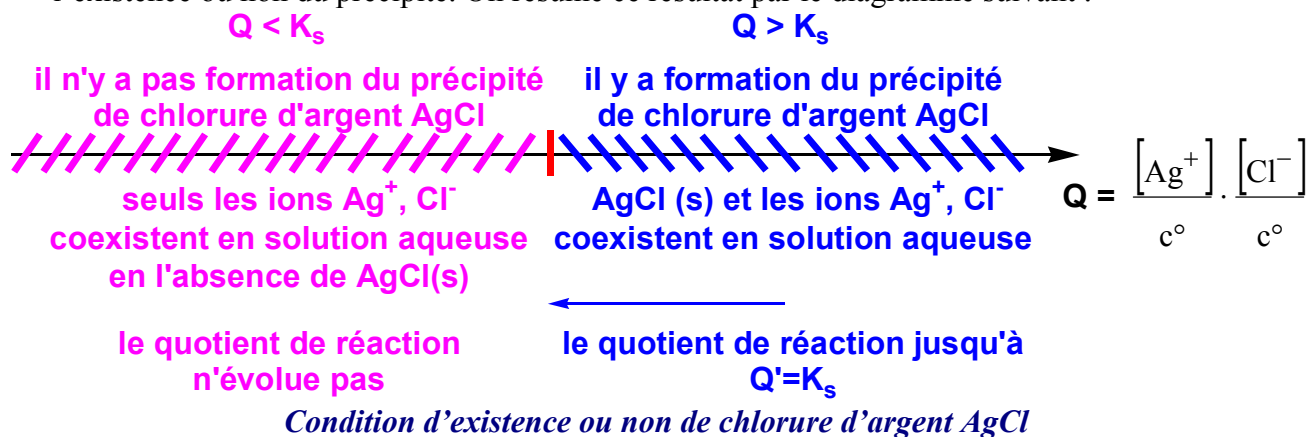
$$\text{soit } [\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

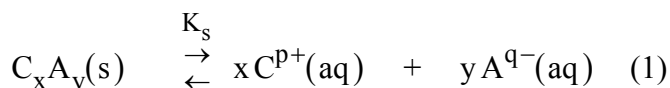
(concentration hors état d'équilibre, on prend en général les concentrations initiales)

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 :



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 en solution aqueuse du solide ionique $C_xA_y(s)$ a pour expression :



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