

CHIMIE 6

PRÉCIPITATION, SOLUBILITÉ

Table des matières

1 Définitions	2
1.1 Constante d'équilibre	2
1.1.1 Constante d'équilibre de solubilisation	2
1.1.2 Rappel sur équilibres et sens de réaction	2
1.2 Solubilité	2
1.2.1 Définition	2
1.2.2 Calcul de la solubilité	3
1.2.3 Lien avec K_s	3
1.3 Condition de précipitation	3
1.3.1 A partir d'une solution ionique	3
1.3.2 Domaines d'existence	3
2 Facteurs d'influence de la solubilité	4
2.1 Température	4
2.2 Effet d'ion commun	4
2.2.1 Exemple	4
2.2.2 Généralisation	5
2.3 Influence du pH	5
2.3.1 Exemples	5
2.3.2 Redissolution	5

Nous avons vu dans le dernier TP que la mise en contact de deux solutions, l'une contenant des ions Cl^- et l'autre des ions Ag^+ conduit à l'apparition d'un précipité : le solide $AgCl$ se forme dès qu'une goutte de nitrate d'argent entre dans de l'eau minérale.

A l'inverse, une solution contenant des ions chlorure comme l'acide chlorhydrique ne forme aucun précipité avec des ions sodium (par exemple présents dans de la soude) alors que l'on connaît le solide $NaCl$.

Comment expliquer cette différence de comportement entre les deux solides ?

1 Définitions

1.1 Constante d'équilibre

1.1.1 Constante d'équilibre de solubilisation

On définit la constante de solubilité K_s pour les solides (appelés aussi précipités, ou encore sels) comme la constante d'équilibre de la réaction de solubilisation.

Par exemple :

- $NaCl_{(s)} \rightarrow Na_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ de constante d'équilibre $K_s = 37$;
- $AgCl_{(s)} \rightarrow Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ de constante d'équilibre $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$;
- $CaCl_{2(s)} \rightarrow Ca_{(aq)}^{2+} + 2Cl_{(aq)}^-$ de constante d'équilibre $K_s = 1,2 \cdot 10^3$.

A priori (attention à la stœchiométrie), plus K_s est grand, plus on peut dissoudre de soluté.

Comme souvent en chimie, on préfère manipuler des logarithmes de ces constantes d'équilibre afin de garder des nombres plus facilement comparables, on définit alors $pK_s = -\log_{10} K_s$.

On a alors $pK_s(NaCl) \simeq -1,57$ alors que $pK_s(AgCl) \simeq 9,75$: plus le pK_s est grand moins le composé est soluble.

Cette définition ne se restreint pas aux cristaux ioniques, on peut aussi l'appliquer à des solubilisations du type $C_{12}H_{22}O_{11(s)} \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$ (dissolution du sucre dans l'eau) ou encore $CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$ (dissolution du dioxyde de carbone).

1.1.2 Rappel sur équilibres et sens de réaction

La **constante d'équilibre** K est comme son nom l'indique une grandeur constante pour une réaction donnée (quand les conditions expérimentales comme température et pression sont fixées) : elle **ne dépend pas de la composition chimique du réacteur**.

On peut par contre calculer à chaque instant le **quotient de réaction** Q_r , qui lui **varie au cours du temps**.

A l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre.

On peut alors distinguer deux cas :

- si $Q_r < K$, alors le quotient de réaction va augmenter pour se rapprocher de K , donc on va former des produits : la réaction aura lieu dans le sens direct ;
- si $Q_r > K$, alors le quotient de réaction va diminuer pour se rapprocher de K , donc on va consommer des produits : la réaction aura lieu dans le sens indirect.

1.2 Solubilité

1.2.1 Définition

La **solubilité** est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre par unité de volume de la solution. On la note s et elle s'exprime en mol/L.

On peut aussi définir la solubilité massique comme la masse de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solution (par exemple $s_m(NaCl) = 357$ g/L).

En reprenant l'exemple du sel, on peut alors distinguer deux cas :

- soit tout le sel est dissous, on ne voit plus du soluté à l'état solide,
- soit il reste du solide, on parle alors de solution **saturée**.

1.2.2 Calcul de la solubilité

Considérons par exemple la dissolution du sulfate de plomb $PbSO_4$ de $pK_s = 7,8$ dans $V = 1$ litre de solution.

On peut alors faire un tableau d'avancement :

Réaction	$PbSO_4$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
Etat initial	n	0	0
Etat final	n - sV	sV	sV

On peut alors calculer le quotient de réaction $Q_r = \frac{a(Pb^{2+})a(SO_4^{2-})}{a(PbSO_4)} = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{c^0}$.

Ainsi, à l'équilibre on doit avoir $K_s = Q_{r,eq} = \left(\frac{s}{c^0}\right)^2$, on en déduit donc que pour le sulfate de plomb, $s = c^0 \sqrt{K_s} \simeq 1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Remarque

Pour une solution saturée, les concentrations des ions est toujours la même (par exemple ici, dès qu'il y aura du sulfate de plomb solide, on saura que $[Pb^{2+}] \simeq 0,13$ mmol/L).

Remarque

C'est cette propriété qui est utilisée dans les électrodes au calomel saturé ou au chlorure d'argent (entre autres) : puisque la solution est saturée, la concentration des espèces dissoutes est constante, et donc le potentiel d'oxydoréduction, exprimée par la formule de Nernst est constant.

1.2.3 Lien avec K_s

Exemple du iodure de plomb PbI_2 , $pK_s = 8,1$.

On fait un tableau d'avancement, lorsque la solution est saturée à la concentration s . On a alors $[Pb^{2+}] = s$ et $[I^-] = 2s$.

Le calcul du quotient de réaction à l'équilibre donne alors $Q_r = \frac{s \times (2s)^3}{(c^0)^3} = K_s$, donc $s = (K_s/4)^{1/3} \simeq 1,3$ mmol/L.

On voit donc que malgré un pK_s plus grand que pour $PbSO_4$, donc un K_s plus petit, la stœchiométrie de la réaction de dissolution entraîne que l'iodure de plomb est plus soluble que le sulfate de plomb.

Attention

La comparaison des K_s permet de comparer les solubilités uniquement si la stœchiométrie de la réaction est la même, sinon, il faut calculer les solubilités.

1.3 Condition de précipitation

1.3.1 A partir d'une solution ionique

Exemple de la précipitation de $AgCl$ lors de l'ajout de deux gouttes de nitrate d'argent chacune de volume $V_g \simeq 0,05$ mL, dans 100 mL d'acide chlorhydrique pour les deux solutions à la concentration de 1 mol/L.

On a alors $[Cl^-] \simeq 1$ mol/L et $[Ag^+] \simeq 10^{-3}$ mol/L.

Le quotient de réaction de dissolution vaut donc $Q_r = 10^{-3} \gg K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$. La dissolution a alors lieu dans le sens indirect (diminution de Q_r), il y a bien précipitation !

Si on remplace le nitrate d'argent par de la soude, verra t'on un précipité de $NaCl$?

On a alors toujours $Q_r = 10^{-3} \ll K_s = 37$, donc la réaction a toujours lieu dans le sens direct : pas de précipité !

Les composés très peu solubles vont permettre d'obtenir facilement des précipités : ce sont les réactions utilisés pour vérifier la présence de certains ions en solutions, par exemple les ions halogénures (chlorure, bromure, iodure) qui précipitent en présence d'ions argent (formation d'halogénure d'argent $AgCl$, $AgBr$ ou AgI), ou les ions zinc en présence de soude (formation de $Zn(OH)_2$).

1.3.2 Domaines d'existence

Imaginons une solution de nitrate d'argent à la concentration de 0,1 mol/L considérée constante. On cherche à savoir sous quelle forme on va trouver l'argent en présence d'ions Cl^- .

Qualitativement, en l'absence de Cl^- , on n'aura que des ions Ag^+ , en présence d'une grande quantité de Cl^- , il sera sous forme $AgCl$. Frontière ?

L'apparition du premier grain de précipité $AgCl$ aura lieu lorsque le quotient de réaction sera égal à la constante de solubilité K_s , donc lorsque $[Ag^+][Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, donc quand $[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

On peut alors tracer un diagramme de prédominance en fonction de $pCl = -\log_{10}[Cl^-]$, avec une frontière à $pCl = 8,7$. A gauche de la frontière, prédominance de $AgCl$, à droite, de Ag^+ .

Il faut donc ne pas rincer un bécher ayant contenu une solution de nitrate d'argent à l'eau du robinet, mais à l'eau distillée!

2 Facteurs d'influence de la solubilité

2.1 Température

La température a un effet non négligeable sur la solubilité, comme on le sait dans la vie courante. Certains composés se dissolvent mieux dans de l'eau chaude (donc augmentation de la solubilité), par exemple le sel de table. A l'inverse, pour d'autres, c'est l'inverse (par exemple le carbonate de calcium $CaCO_3$, "tartre" dans une bouilloire).

Règle générale : on sait rien dire!

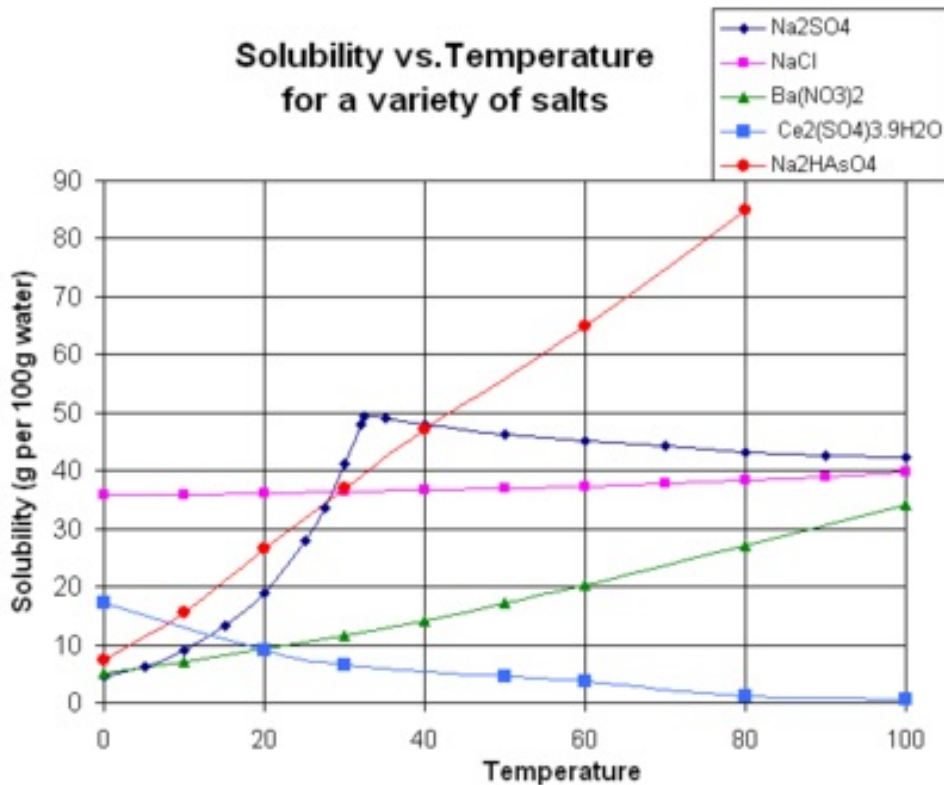


FIGURE 1 – Effet de la température sur la solubilité de certains solides.

2.2 Effet d'ion commun

2.2.1 Exemple

Etudions la solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4$ dans une solution de sulfate de cuivre Cu^{2+}, SO_4^{2-} à la concentration $c = 0,1$ mol/L.

Lorsque la solution est saturée, on a $[Pb^{2+}] = s'$ et $[SO_4^{2-}] = c + s'$. On peut donc calculer le quotient de réaction de dissolution de $PbSO_4$ et le comparer à la constante de solubilité : $s'(c + s') = K_s$.

On a donc $s' = \frac{\sqrt{c^2 + 4K_s} - c}{2} \simeq 1,6 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Cette valeur est à comparer à celle obtenue pour la solubilité dans l'eau où l'on avait trouvé $s = 1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. On a donc $s' \simeq 10^{-3}s$, le sulfate de plomb est 1000 fois moins soluble dans l'eau que dans la solution de sulfate de cuivre.

La cause en est la présence des ions sulfate déjà en quantité non négligeable, c'est l'**effet d'ion commun**

2.2.2 Généralisation

Pour un solide donné, on dissout jusqu'à arriver au K_s , mais s'il y a déjà présence d'un des ions formés, on arrivera plus vite au K_s , donc la solubilité est plus petite.

L'effet d'ion commun diminue la solubilité d'un solide lorsque l'un des ions formés est déjà présent dans la solution. Cet effet est utilisé pour augmenter la précipitation d'un solide très soluble (par exemple précipitation de $NaCl$ par ajout d'une solution de nitrate de sodium Na^+, NO_3^-).

2.3 Influence du pH

2.3.1 Exemples

Prenons le carbonate de nickel $NiCO_3$, et regardons l'influence du pH sur sa solubilité.

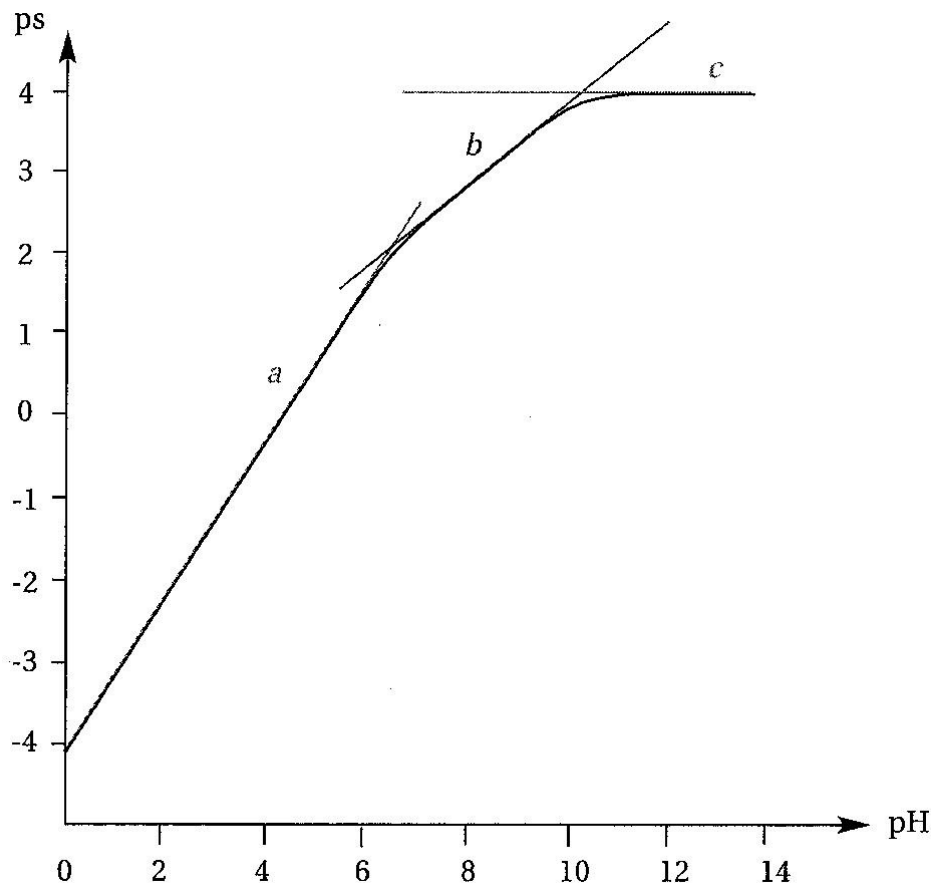


FIGURE 2 – Evolution de la solubilité de $NiCO_3$ en fonction du pH. (Rappel $ps = -\log_{10} s$)

On observe une augmentation de la solubilité en solution acide. Pourquoi ?

Si on reprend le diagramme de prédominance de la base CO_3^{2-} , on obtient que cette base n'est prédominante que pour $pH > pKa_2 = 10,3$, et la première acidité a un $pKa = 6,4$. Ainsi, lorsque le pH est petit, la base CO_3^{2-} est transformée en acide HCO_3^- ou H_2CO_3 , et donc la solubilité augmente pour pouvoir atteindre K_s .

De manière générale, les solides à base d'hydroxyde HO^- se dissolvent bien mieux dans les solutions acides puisque les ions HO^- formés lors de la dissolution disparaissent par réaction avec les H_3O^+ de la solution (réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau).

Exemple : quelle est la solubilité de l'hydroxyde d'étain $Sn(OH)_2$ ($pK_s = 28$) dans de l'eau pure, et dans une solution acide tamponnée à $pH = 2$?

Eau pure : $Q_r = 4s^3 = K_s = 10^{-28}$, donc $s \approx 3 \cdot 10^{-10}$ mol/L
 Solution acide $Q_r = s'[HO^-]^2 = s'(10^{pH-14})^2 = K_s$
 donc $s' \approx 10^{-4}$ mol/L, donc $s' \approx 10^6 s$!!!

2.3.2 Redissolution

Expérimentalement, en partant d'une solution de $pH = 1$ contenant des ions Al^{3+} à la concentration $c = 0,01$ mol/L, lorsque l'on augmente le pH , on voit d'abord l'apparition d'un précipité à partir d'un pH_1 . Ce précipité reste

présent lors de l'augmentation du pH jusqu'à disparaître à partir d'un pH_2 . Comment l'expliquer ?

En fait les ions aluminium peuvent former le précipité $Al(OH)_3$ ($pK_s = 32$) ou bien subir une réaction de complexation $Al^{3+} + 4HO^- = Al(OH)_4^-$ de constante d'équilibre $\beta_4 = 10^{34}$

Ainsi, lorsque le pH devient voisin de pH_2 il y a dissolution de $Al(OH)_3$ selon la réaction $Al(OH)_3 + HO^- \rightarrow Al(OH)_4^-$.

Constante d'équilibre de la réaction de redissolution ?

Comme pour les réactions acido-basique, on fait une combinaison linéaire de réactions équilibrées. A l'équilibre, on a donc :

$$K = Q_r = \frac{a(Al(OH)_4^-)}{a(HO^-)a(Al(OH)_3)} = \frac{a(Al(OH)_4^-)}{a(HO^-)^4 a(Al^{3+})} \frac{a(HO^-)^3 a(Al(OH)_3)}{a(Al^{3+})} = K_s \beta_4 = 10^2.$$

On peut maintenant calculer les pOH (et donc les pH) d'apparition et de disparition.

Lors de l'apparition du précipité, on a $[Al^{3+}] \simeq c$ et donc $[HO^-] = \left(\frac{K_s}{c}\right)^{1/3} \simeq 10^{-10}$, on a donc $pH_1 = 4$.

Lors de sa disparition totale à pH_2 , on a alors tout l'aluminium qui est sous forme complexée $Al(OH)_4^-$, donc $[Al(OH)_4^-] \simeq c$.

On a donc $[HO^-] = \frac{c}{K} = 10^{-4}$, donc $pH_2 = 10$.

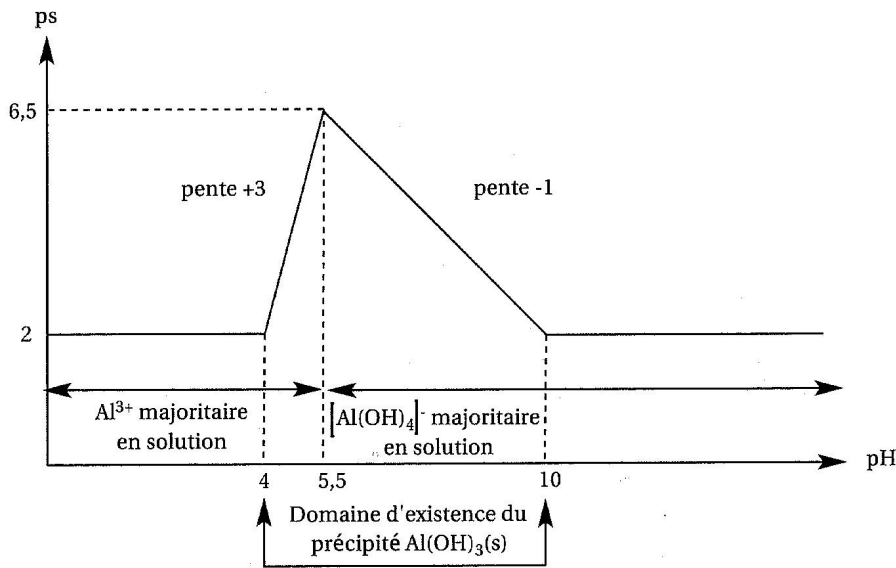


FIGURE 3 – Evolution de la solubilité de $Al(OH)_3$ en fonction du pH. La solubilité n'est pas définie hors du domaine d'existence du précipité, d'où les plateaux à 10^{-2} mol/L correspondant à la concentration initiale en Al^{3+} .