

1 Observations expérimentales

Lorsque l'on ajoute de la soude ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+; \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}; \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$), un précipité solide d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ apparaît. On peut l'isoler (par filtration ou décantation) : **c'est une phase distincte de la solution**. On peut également citer comme exemple : $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ (ions $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$), $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ (ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$), $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ (ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$), etc.

Définition. Un **précipité** est un solide en équilibre avec la phase aqueuse, qui apparaît lorsqu'une solution est saturée en composés ioniques ou moléculaires. Un précipité est neutre électriquement.

Il y a deux façons d'obtenir un précipité :

- en mélangeant deux solutions contenant les espèces constitutives du précipité, en quantités suffisantes : c'est le cas de l'expérience. On met en contact une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}; \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) et une solution de soude ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+; \text{HO}_{(\text{aq})}^-$) pour obtenir le précipité solide $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.
- en introduisant un excès de solide dans l'eau : si on dissout du sel (chlorure de sodium) dans l'eau, passé une certaine quantité, le sel ne se dissout plus : il reste du solide au fond de la solution.

Nous allons étudier ces deux situations dans la suite. Avant cela, nous devons définir une constante d'équilibre.

2 Le produit de solubilité

Définition. Le **produit de solubilité**, noté K_s , est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Par exemple :



En considérant la valeur des concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

Il est important de préciser qu'il s'agit des concentrations à l'équilibre (si le précipité est absent, il peut y avoir rupture d'équilibre).

On définit $\text{p}K_s = -\log(K_s)$. Le produit de solubilité ne dépend que de la température.

Application

Exprimer les produits de solubilité des espèces suivantes :

- NaCl (ions Na^+ et Cl^-). On écrit : $\text{NaCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$

$$K_s = [\text{Na}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

— $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (ions Cu^{2+} et HO^-). On écrit : $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^-$

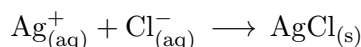
$$K_s = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}}^2$$

3 Condition d'existence d'un précipité

3.1 Introduction

Question posée : On ajoute 10^{-5} mol d'ions $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ dans 10 mL de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}_{(\text{aq})}^+; \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$) à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un précipité de chlorure d'argent apparaît-il ? On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Reformulons la question autrement : la réaction de formation du précipité



se produit-elle dans le sens direct ? Pour répondre à cette question, comparons le quotient de réaction à l'instant initial :

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i}$$

à la constante de réaction :

$$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_s} = 10^{\text{p}K_s}$$

Pour que la réaction se passe dans le sens **direct**, $Q_{r,i}$ doit être plus petit que K . On a $[\text{Ag}^+]_i = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-]_i = \frac{10^{-5}}{10 \times 10^{-3}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi :

$$Q_{r,i} = 10^6$$

$Q_{r,i} < K$ donc **il y a formation du précipité**.

Plus quantitativement, la condition :

$$Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \quad \text{peut se réécrire} \quad [\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i > K_s$$

Le précipité n'existe que si les concentrations des espèces en solution sont suffisantes.

3.2 Diagramme d'existence d'un précipité

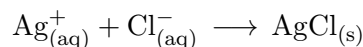
Pour un précipité, on parle de son existence et non de sa prédominance. Dès que la relation avec le K_s est établie, le précipité existe et est en équilibre avec la solution.

Vous devez savoir tracer un graphique d'existence d'un solide $\text{AB}_{(s)}$ en fonction de $\text{pB} = -\log([\text{B}^-]_i)$ dans une solution de $\text{A}_{(\text{aq})}^+$ à c_0 .

Exemple

Traçons le diagramme d'existence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de pCl pour une solution de $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ à $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le précipité existe si la réaction de précipitation



se produit dans le sens direct. Sa constante de réaction est :

$$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} = \frac{1}{K_s}$$

Le quotient de réactionnel à l'instant initial est :

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i} = \frac{1}{c_0 [\text{Cl}^-]_i}$$

Pour former du précipité, il faut que la réaction se produisent dans le sens direct, donc que $Q_{r,i}$ soit plus petit que K . La condition est donc :

$$Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \quad \text{soit} \quad c_0 \times [\text{Cl}^-]_i > K_s$$

ou encore :

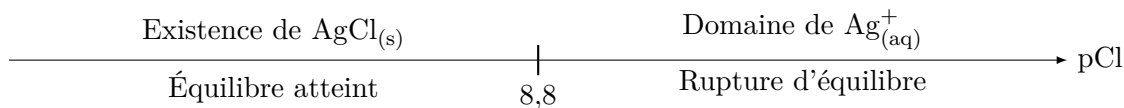
$$[\text{Cl}^-]_i > \frac{K_s}{c_0}$$

$$-\log([\text{Cl}^-]_i) < -\log(K_s) + \log(c_0)$$

Finalement :

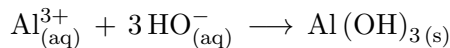
$$\text{pCl} < \text{p}K_s - \text{p}c_0 = 8,8$$

Le diagramme d'existence du chlorure d'argent est :



3.3 Cas particulier d'un précipité hydroxyde

Traçons le diagramme d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ en fonction de pH pour une solution de Al^{3+} à $c_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le précipité existe si la réaction de précipitation



se produit dans le sens direct. Sa constante de réaction est $1/K_s$. Le quotient de réactionnel à l'instant initial est :

$$\frac{1}{[\text{Al}^{3+}]_i \times [\text{HO}^-]_i^3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i^3}{c_0 K_e^3}$$

En effet $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$. Pour former du précipité, il faut que $Q_{r,i}$ soit plus petit que K . Soit :

$$Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \quad \text{donc} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i^3}{c_0 K_e^3} < \frac{1}{K_s}$$

La condition se réécrit :

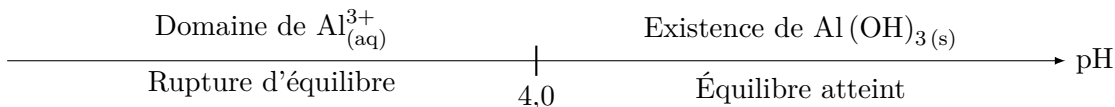
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i^3 < \frac{c_0 K_e^3}{K_s}$$

ou encore :

$$-3 \log([\text{H}_3\text{O}^+]_i) > -\log(c_0) - 3 \log(K_e) + \log(K_s)$$

$$\text{pH} > \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s + \frac{1}{3}\text{p}c_0 = 4,0$$

Le diagramme d'existence de l'hydroxyde d'aluminium est donc :



4 La solubilité

Définition. La solubilité est la quantité de matière (ou la masse) maximale d'un composé pouvant être dissoute par litre de solution. Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

À saturation, il y a équilibre chimique entre le précipité et la solution. Par exemple :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

4.1 Solubilité dans l'eau pure

On considère le cas de AgCl , de $pK_s = 9,8$. On place n moles de chlorure d'argent dans l'eau pure (quantité suffisante pour arriver à saturation : à l'état final, il reste du précipité) :

Équation de la réaction	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
État initial	$n \quad 0 \quad 0$
État final	$n - \xi_f \quad \xi_f \quad \xi_f$

- ❶ On exprime s en fonction de ξ_f (définition). On a mis une quantité n de solide, il en reste $n - \xi_f$, on a donc dissout ξ_f moles de précipité. On note V le volume de la solution. La solubilité est donc :

$$s = \frac{\xi_f}{V}$$

- ❷ On exprime les concentrations en fonction de s . D'après le tableau d'avancement $n_{\text{Ag}^+} = \xi_f$ donc :

$$[\text{Ag}^+]_f = \frac{\xi_f}{V}$$

Ainsi $[\text{Ag}^+]_f = s$. De même, $[\text{Cl}^-]_f = s$.

- ❸ L'équilibre chimique est atteint car on est à saturation : il y a équilibre entre le précipité et la solution à l'état final :

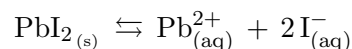
$$K_s = [\text{Ag}^+]_f \times [\text{Cl}^-]_f$$

Ainsi :

$$s^2 = K_s \quad \text{soit} \quad s = \sqrt{K_s} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Application

Calculer la solubilité de l'iodure de plomb PbI_2 dans l'eau pure. Il se forme des ions I^- et Pb^{2+} en solution. Voyons une autre forme de rédaction. La réaction de dissolution est :



Une mole de PbI_2 dissoute donne une mole d'ions Pb^{2+} et deux moles d'ions I^- en solution. Ainsi :

$$n_{\text{Pb}^{2+}, \text{en solution}} = n_{\text{PbI}_2, \text{dissoute}} \quad \text{et} \quad n_{\text{I}^-, \text{en solution}} = 2n_{\text{PbI}_2, \text{dissoute}}$$

En divisant par le volume de la solution :

$$[\text{Pb}^{2+}] = s \quad \text{et} \quad [\text{I}^-] = 2s$$

La solution est saturée, il y a équilibre entre le solide et la solution, les concentrations vérifient :

$$[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = K_s$$

Ainsi :

$$s \times (2s)^2 = K_s$$

$$4s^3 = K_s$$

soit

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.2 Paramètre influençant la solubilité

4.2.1 Température

La température a un effet sur le K_s donc sur la solubilité. En général, la solubilité croît lorsque la température croît.

Application : la recristallisation est une méthode de purification en chimie. Le mélange du composé A et l'impureté B sont dissous dans la plus petite quantité de solvant chaud pour bien dissoudre le mélange, apportant ainsi une solution saturée ; la solution est ensuite laissée à refroidir ; comme la solution refroidit, la solubilité des composés diminue et le composé désiré cristallise. Il faut que les impuretés soient plus solubles que le composé recherché.

4.2.2 Effet d'ion commun

Définition. L'effet d'ion commun est l'effet de la présence en solution d'un des ions du solide sur la solubilité du solide. Il cause la diminution de la solubilité.

Reprenons l'exemple du chlorure d'argent :



Calculons la solubilité de ce composé si il y a déjà $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cl^- en solution.

Équation de la réaction	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
État initial	n		0		cV
État final	$n - \xi_f$		ξ_f		$cV + \xi_f$

❶ On exprime s en fonction de ξ_f (définition, voir plus haut) :

$$s = \xi_f / V$$

❷ On exprime les concentrations en fonction de s (tableau) :

$$[\text{Ag}^+]_f = \frac{\xi_f}{V} = s \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-]_f = \frac{cV + \xi_f}{V} = c + s$$

❸ On écrit le K_s (saturation donc l'état final est l'équilibre chimique) :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_f \times [\text{Cl}^-]_f$$

Donc :

$$s(c + s) = K_s$$

Pour faire l'application numérique, on peut supposer que $s < 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c'est la valeur trouvée pour l'eau pure, et l'effet d'ion commun diminue la solubilité) donc $s \ll 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi $c + s \approx c$ et :

$$s \times c \approx K_s$$

$$s \approx \frac{K_s}{c} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

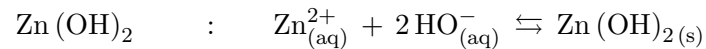
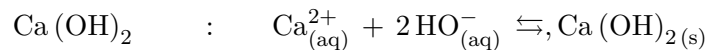
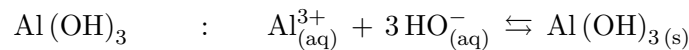
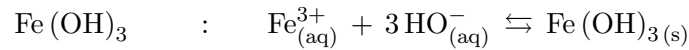
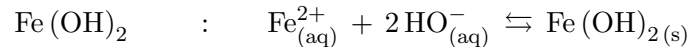
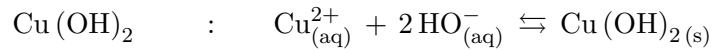
La solubilité est diminuée significativement par la présence de l'ion en solution.

La présence d'un des ions du solide en solution diminue sa solubilité.

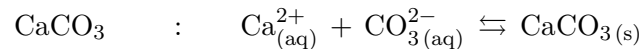
4.2.3 Effet du pH

Beaucoup de précipités contiennent des ions aux propriétés acido-basiques. On peut citer :

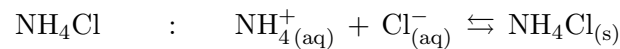
— les précipités hydroxydes, composés de cations métalliques et d'ions hydroxyde :



— les carbonates, comme le carbonate de calcium :



— plus rarement, le cation peut présenter des propriétés acides, comme dans le chlorure d'ammonium :



Considérons le carbonate de calcium :

- si le pH est très élevé, l'ion carbonate est majoritaire devant l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$: les ions carbonates en solution ne réagissent pas et la solubilité n'est pas affectée par les propriétés acido-basiques.
- Si le pH est plus bas, l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ est majoritaire. Ainsi, une fois mis en solution, l'ion carbonate réagit avec un acide pour former l'ion hydrogénocarbonate. Ainsi $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} < s$. Or, on conserve :

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = s \quad \text{et} \quad [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = K_s(\text{CaCO}_3)$$

ainsi, dans ce cas, la solubilité augmente lorsque le pH diminue. Nous traiterons quantitativement ce problème en TD.

Remarque. Certains composés forment en milieu très basiques des complexes hydroxydes en solution comme Al(OH)_4^- ou Zn(OH)_4^{2-} . Dans ce cas, leur formation induit une augmentation de la solubilité aux pH très basiques.