



## Chapitre VIII-4

### Equilibres de solubilité et de précipitation

#### Plan :

<b>I- Généralités</b> .....	<b>2</b>
<b>1- Solubilité et constante de solubilité</b> .....	<b>2</b>
<i>a- Définition</i> .....	<i>2</i>
<i>b- Mise en solution aqueuse d'un solide moléculaire sans réaction chimique</i> .....	<i>2</i>
<i>c- Mise en solution aqueuse d'un ionique sans réaction chimique</i> .....	<i>3</i>
<i>d- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique</i> .....	<i>4</i>
<b>2- Condition de précipitation</b> .....	<b>5</b>
<i>a- Exemple</i> .....	<i>5</i>
<i>b- Généralisation</i> .....	<i>6</i>
<b>3- Effet d'ions communs</b> .....	<b>8</b>
<i>a- Exemple : solubilité du chlorure d'argent dans une solution aqueuse de chlorure de sodium</i> .....	<i>8</i>
<i>b- Généralisation</i> .....	<i>9</i>
<b>II- Influence de paramètres physiques ou chimiques sur la précipitation</b> .....	<b>9</b>
<b>1- Température</b> .....	<b>9</b>
<b>2- pH et précipitation</b> .....	<b>9</b>
<i>a- Précipitation selon le pH des hydroxydes de fer</i> .....	<i>9</i>
<i>b- Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium</i> .....	<i>10</i>
<b>3- Influence de la complexation</b> .....	<b>14</b>

Les équilibres de précipitation interviennent dans différents domaines de la chimie :

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

Dans ce chapitre seront mis en place les différents outils qui permettent l'étude des équilibres de précipitation ou de mise en solution aqueuse. Nous étudierons l'influence des équilibres de précipitation sur les équilibres acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation.

## I- Généralités

### 1- Solubilité et constante de solubilité

#### a- Définition

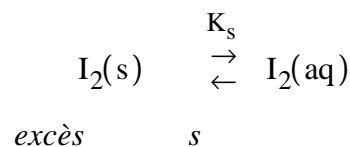
La solubilité  $s$  est la quantité maximale de solide dissout dans un litre d'eau quand tous les équilibres sont atteints. La solution contenant donc un excès de solide, elle est dite *saturée*.

La solubilité  $s$  peut s'exprimer en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ou en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La constante de solubilité ou produit de solubilité (dans le cas de solides ioniques),  $K_s$ , est la constante d'équilibre liée à la mise en solution aqueuse du solide.

#### b- Mise en solution aqueuse d'un solide moléculaire sans réaction chimique

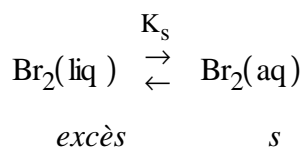
La mise en solution aqueuse d'un solide moléculaire tel que le diiode se fait selon l'équilibre :



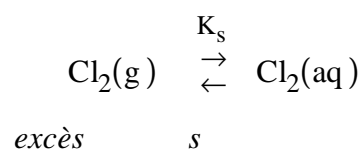
On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du diiode, l'équilibre étant atteint :

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

*A remarquer*, qu'on définit également la solubilité d'un liquide ou d'un gaz dans l'eau :



On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du dibrome :  $s = K_s$

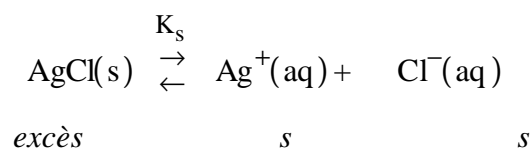


On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du dichlore :  $s = K_s$

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

La mise en solution aqueuse d'un solide ionique conduit à la formation d'ions hydratés car 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 et solvate très bien les cations, interactions charge-dipôle, ainsi que les anions, interactions charge-dipôle et liaison hydrogène).

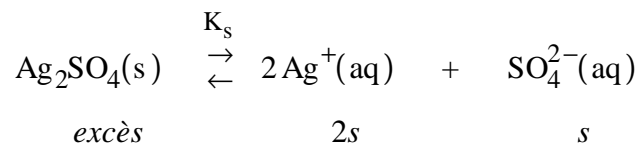
Par exemple la mise en solution aqueuse de chlorure d'argent solide se fait selon l'équilibre suivant :



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

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

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

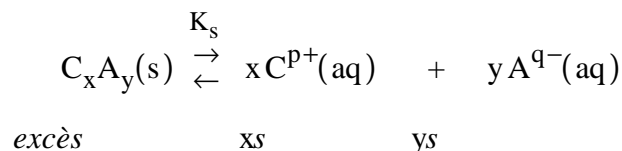


On a dans le cas de la mise en solution aqueuse du sulfate d'argent :

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

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

**Généralisation** : la mise en solution aqueuse d'un solide ionique,  $\text{C}_x\text{A}_y(s)$  se fait selon l'équilibre suivant :



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

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

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

#### d- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique

La mise en solution aqueuse d'un solide moléculaire ou ionique peut se faire sans réaction chimique comme ci-dessus ou avec réaction chimique. Il y a alors déplacement d'équilibre dans le sens direct (celui de la mise en solution), la solubilité augmente donc.

La mise en solution aqueuse peut donc s'accompagner :

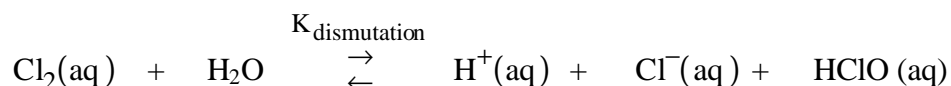
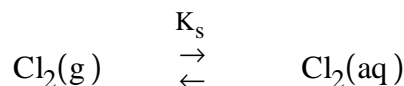
- d'une réaction acido-basique comme par exemple :



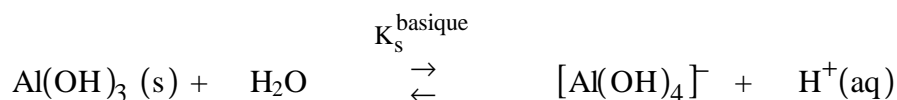
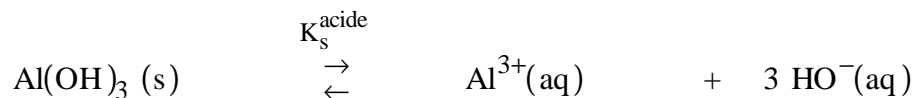
La solubilité de l'acétate d'argent est égale :

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

- d'une réaction d'oxydoréduction :



- d'une réaction de complexation :



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

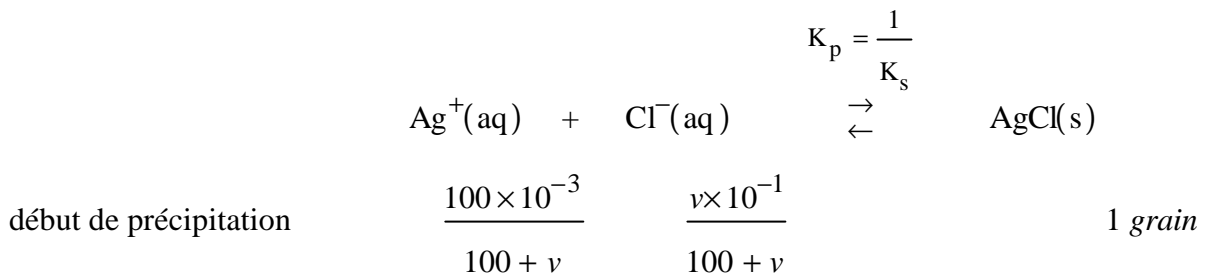
$$s = [\text{Al}^{3+}] + [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]$$

## 2- 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 :

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

soit 
$$K_s = \frac{100 \times 10^{-3}}{100 + v} \times \frac{v \times 10^{-1}}{100 + v} \approx \frac{100 \times 10^{-3}}{100} \times \frac{v \times 10^{-1}}{100}$$

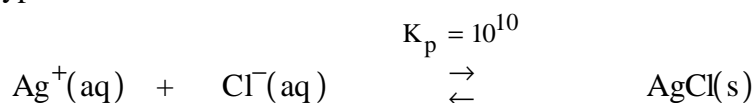
on en déduit :  $K_s \approx 10^{-6} \times v$

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.

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 :

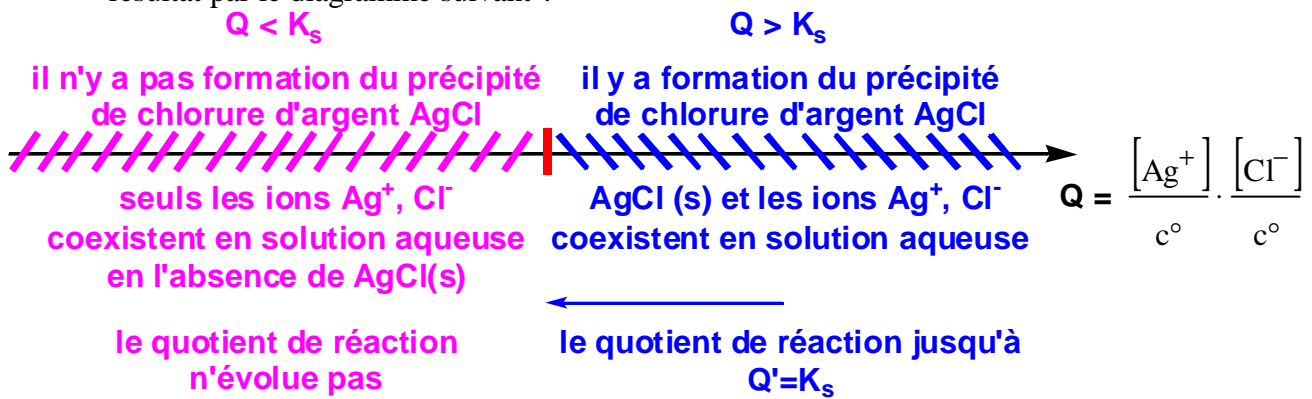


E.I. (mmol)	0,1	1
E.F. (mmol)	$\epsilon$	0,9

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

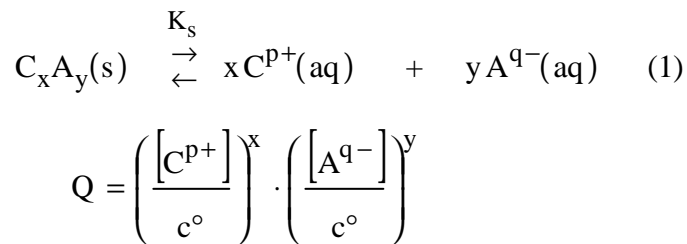
$$10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot \frac{0,9}{110} \quad \text{soit} \quad [\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La condition d'existence du précipité de chlorure d'argent se fait selon une échelle de quotient de réaction, noté Q avec  $Q = \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ}$  (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 :

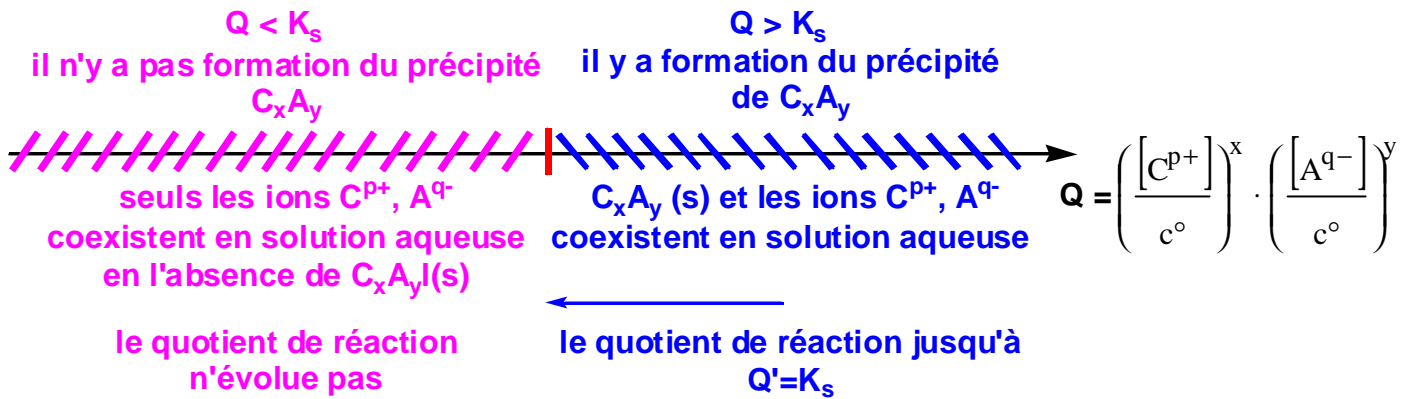


**b- Généralisation**

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 :



La comparaison du quotient de réaction avec la constante de solubilité  $K_s$  permet de prévoir l'existence ou non de ce précipité. La condition d'existence ou non du précipité se traduit par le diagramme suivant :



A noter qu'à l'équilibre, lorsque la solution est saturée,  $K_s = Q$ .

Cette condition de précipitation se démontre à partir du *cours de thermodynamique de Spéciale* dans lequel on définit l'affinité de la réaction, notée  $A$ , opposé de l'enthalpie libre de réaction,  $\Delta_r G$ , et dont l'expression est :

$$A = - \Delta_r G = RT \ln \frac{K^\circ}{Q}$$

On démontre également le critère d'évolution spontané des équilibres :

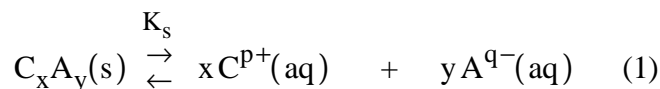
$$A \cdot d\zeta \geq 0$$

avec  $d\zeta$  variation élémentaire d'avancement chimique molaire

A l'équilibre, l'affinité chimique est nulle, l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  ( $Q = 0$  car dans l'état standard, les constituants sont purs et donc seuls dans leur phase, leur activité est égale à 1) est reliée à la constante d'équilibre :

$$A_{\text{éq}} = 0 \text{ et } \Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$$

Pour l'équilibre de mise en solution aqueuse d'un solide ionique,  $C_x A_y(s)$ , selon l'équilibre (1) :



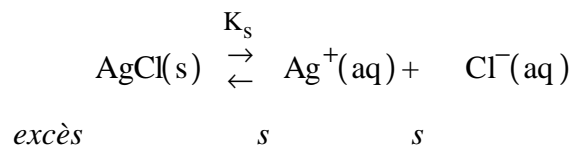
- $Q < K_s$ , l'affinité chimique est positive. On en déduit donc que l'avancement chimique molaire  $d\zeta$  est positif (d'après le critère d'évolution). Le solide se dissout donc dans l'eau, seuls les ions  $C^{p+}(aq)$  et  $A^{q-}(aq)$  sont présents dans l'eau ;
- $Q > K_s$ , l'affinité chimique est négative. On en déduit donc que l'avancement chimique molaire  $d\zeta$  est négatif (d'après le critère d'évolution). Il y a donc précipitation, le précipité  $C_x A_y(s)$  et ses ions  $C^{p+}(aq)$  et  $A^{q-}(aq)$  coexistent dans l'eau ;

- $Q = K_s$ , l'affinité chimique est nulle quelque soit l'avancement chimique molaire élémentaire. L'équilibre est atteint, les concentrations n'évoluent pas. Un grain de solide  $C_xA_y(s)$  coexiste avec ses ions  $C^{p+}(aq)$  et  $A^{q-}(aq)$ .

### 3- Effet d'ions communs

#### *a- Exemple : solubilité du chlorure d'argent dans une solution aqueuse de chlorure de sodium*

La solubilité du chlorure d'argent dans l'eau se calcule à partir de la constante d'équilibre  $K_s$  :



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

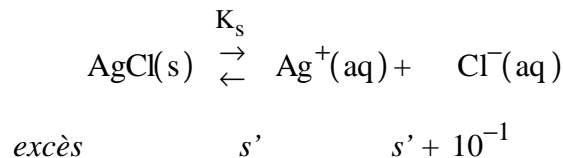
$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} = s^2 \quad \text{soit } s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On souhaite déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On peut prévoir que le quotient de réaction sera élevé (présence d'ions chlorure). Il y a donc de fortes chances pour qu'il y ait précipitation du chlorure d'argent. On peut donc en déduire que la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium est faible que celle dans l'eau.

En présence d'ions chlorure, l'équilibre de solubilité est déplacé dans le sens indirect (présence de produit) soit dans le sens de la précipitation, on peut donc très facilement prévoir que la solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de sodium est faible que celle dans l'eau.

Le bilan de matière en présence d'ions chlorure est :



En négligeant  $s'$  devant  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on a donc à partir de la constante de solubilité  $K_s$  :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} = s' \times (s' + 10^{-1}) \approx s' \times 10^{-1}$$