

Equilibres en solution aqueuse

Chapitre 3 : Réactions de dissolution ou de précipitation

Introduction

De nombreux composés ioniques ($\text{CaCO}_{3(s)}$, $\text{AgCl}_{(s)}$) mais aussi moléculaires ($\text{I}_{2(s)}$, saccharose_(s)) ont des solubilités faibles dans l'eau : il apparaît souvent une phase solide qui coexiste avec la phase aqueuse : dans ce cas, la solution est dite saturée. Le solide qui se dépose est appelé le **précipité**.

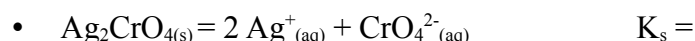
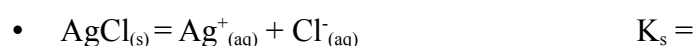
On rappelle que l'activité d'un constituant pur en phase solide vaut toujours 1.

I) Caractérisation des équilibres

1) Produit de solubilité K_s

Définition : Pour une solution saturée, la constante de solubilité K_s caractérise l'équilibre entre le solide et les ions issus du solide.

Exemples :



Remarque : On écrit toujours cet équilibre dans le sens solide \rightarrow ions

2) Solubilité

La **solubilité** s est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution saturée. Elle s'exprime en mol/L ou g/L.

On peut la relier au produit de solubilité K_s . Pour cela, on procède à l'écriture du tableau d'avancement de la réaction en partant du solide initialement seul (pas d'ions à $t = 0$).

Exemples :

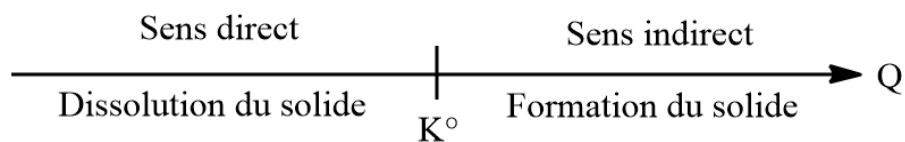


- $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$

3) Conditions de précipitation

Il faut que les espèces en solution soit suffisamment concentrées pour observer l'apparition d'un précipité.

On compare le quotient de réaction Q et la constante d'équilibre K_s pour prédire l'apparition d'un précipité.



Exemple : Soit une solution de 1 L contenant 10^{-3} mol d'ions Ag^+ et 10^{-3} mol d'ions Cl^- . Observe-t-on la formation du précipité AgCl ? On a $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,7}$.

4) Diagrammes d'existence

On fait apparaître le domaine d'existence du précipité $C_xA_{y(s)}$ sur un axe gradué en fonction de

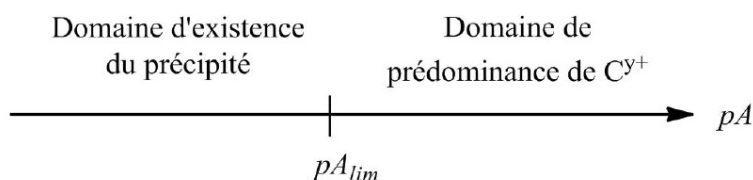
$$pC = -\log\left(\frac{[C^{y+}]}{c^\circ}\right) \quad \text{ou} \quad pA = -\log\left(\frac{[A^{x-}]}{c^\circ}\right) \quad \text{selon la particule échangée (anion } A^{x-} \text{ ou cation } C^{y+}\text{)}.$$

Soit une solution de cations C^{y+} de concentration initiale c_i . On ajoute progressivement une solution d'anions A^{x-} . Lorsque le premier grain de précipité $C_xA_{y(s)}$ apparaît, le quotient de réaction Q est égal au produit de solubilité K_s à la concentration limite en anion A^{x-} , notée $[A^{x-}]_{lim}$. On aura alors :

$$pA_{lim} = pK_s + \log(c_i/c^\circ).$$

Suivant la valeur de pA , on aura :

- pour $pA > pA_{lim}$, il n'y aura pas de précipité et on sera dans le domaine de prédominance du cation C^{y+} ,
- pour $pA < pA_{lim}$, il y aura formation de précipité et on sera dans le domaine d'existence du précipité.



Exemple : Soit une solution de 1 L contenant 10^{-3} mol d'ions Ag^+ . Tracer le diagramme d'existence. On a $K_s(AgCl) = 10^{-9,7}$.

5) Solubilité des gaz

En 1803, William Henry, physicien et chimiste Anglais, présente la loi qui porte désormais son nom :

En l'absence de réaction chimique, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression qu'exerce ce gaz au-dessus du liquide.

En cas de baisse de pression, le gaz peut ressortir du liquide et retrouver sa forme initiale

Exemples (à 20°C) :

Espèces	H ₂	N ₂	O ₂	C ₂ H ₄
K _H (bar)	1,72.10 ⁻⁵	1,86.10 ⁻⁵	3,98.10 ⁻⁵	20,5.10 ⁻⁵

- Equation-bilan :

- Constante d'équilibre :

II) Facteurs influençant la solubilité

1) Effet d'ions commun

L'effet d'ion commun est un phénomène chimique qui survient lors de la dissolution d'un solide ionique sous forme d'ions. **Si la solution dans laquelle on le place contient déjà un ou plusieurs de ces ions, sa solubilité se voit réduite.**

Exemple : Dissolution de chlorure d'argent dans un 1 litre d'acide chlorhydrique à 1 mol/L. Déterminer la solubilité du solide. On donne $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,7}$.

2) Influence du pH

Les ions issus de la solubilisation du solide peuvent réagir avec un acide (ou une base) présente dans le milieu. **La solubilité sera alors modifiée.**

Exemple :

- CaCO_3 $\text{pK}_s = 8,3$
- $(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-)$ $\text{pK}_{a1} = 6,4$
- $(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})$ $\text{pK}_{a2} = 10,3$