Equilibres hétérogènes solide-solution

Réactions de précipitation

Pour tout **soluté** mis en solution dans un volume déterminé de solvant, il existe une **limite de solubilité** à une température donnée, c'est la **solubilité maximale**.

Au-delà de cette limite, le solvant ne dissout plus **le soluté**, qui reste sous **forme solide**. On obtient donc un mélange hétérogène composé de deux phases : **la phase solution** et une autre phase.

Dans ce cours nous nous limiterons à la phase solide

Il s'établit **un équilibre entre les deux phases** (le solide non dissous et la ou les espèce(s) en solution).

L'activité d'un solide = 1, alors la **constante** d'équilibre associée dépendant **uniquement de la solubilité**.

La bizarrerie des termes :

- on ne parle de solubilité que lorsqu'il y a un composé insoluble!
- Lorsqu'une réaction forme un composé solide insoluble, il tombe au fond du réacteur : c'est une réaction de précipitation. Etymologiquement, la précipitation c'est la même racine que précipice, c'est la notion de tomber au fond du réacteur qui donne ce nom. Rien à voir avec la vitesse: il ne faut vraiment pas confondre vitesse et précipitation….

Dans ce cours sur les équilibres hétérogènes nous nous limitons au équilibre avec une phase solide de plus nous nous limitons à deux cas limites : les solides purement covalent et les solide purement ioniques

Précipitation et complexation

- $AgCl(s)=AgCl_{(aq)}$
- $K°(T)=[AgCl]_{(aq)}=s_0$
- solubilité moléculaire quelques fois appelée intrinsèque
- L'équilibre et la constante n'ont de sens que si du solide est présent.
- $AgCl=Ag^+ + Cl^-$
- $K_{d1} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]_{aq}}$
- Souvent s_0 est petit, et représente une faible fraction de la solubilité totale
- $S_T = [Ag^+] + [AgCl]_{aq} = [Ag^+] + s_0$
- de telle sorte qu'on simplifie le problème en écrivant uniquement
- $AgCl_{(s)}=Ag^+ + Cl^-$
- Et la constante associée
- $Ks=[Ag^+][Cl^-]= K_{d1}\ s_0$
- C'est une approximation qui en négligeant le complexe soluble AgCl revient à considérer que AgCl est un solide purement ionique. C'est l'approximation que nous ferons systématiquement cette année, l'an prochain, nous traiterons ces questions en prenant en compte toutes les espèces.

Cas d'une espèce covalente

L'écriture d'un équilibre de solubilité peut étonner :

$I_{2(s)}=I_2$

La constante d'équilibre de solubilité peut aussi être étonnante

$K = \frac{[I_2]}{1}$=4 10^{-3}

Notons que cette constante n'existe que quand le solide existe, sinon $[I_2]$ est VARIABLE; $[I_2]$=cte=s_0 en présence de solide est appelé solubilité moléculaire ou intrinsèque

Cas des solides ioniques

1) INTRODUCTION

$$CaCO_3\,(s) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ca^{2+}\,(aq) + CO_3^{2-}\,(aq)$$

sens **1** : **sens direct** : dissolution du carbonate de calcium

sens **2** : **sens inverse** : précipitation du carbonate de calcium

Dosage des ions chlorure par une solution de nitrate d ’argent

$$Cl^-\,(aq) + Ag^+\,(aq) = AgCl\,(s)$$

2) SOLUBILITÉ D ’UN COMPOSÉ IONIQUE

2.1) Solubilité : définition .

Soit une solution saturée d ’un composé peu soluble **A** , BaF_2 , par exemple :

La solubilité de A, notée s, est le quotient de la quantité de A qu ’il a fallu dissoudre pour obtenir cette solution saturée, par le volume V de solution à une température T donnée.

Elle s’exprime généralement en **mole.L^{-1}** :

mole

mole.L^{-1} → $$s = \frac{n(A)}{V}$$

L

Dans la pratiques elle est aussi s’exprimée en **g.L^{-1}**

g

g.L^{-1} → $$s = \frac{m(A)}{V}$$

L

Exemples :

Dissolution de AgCl :

	$AgCl\ (s)$	=	Ag^+	+	Cl^-
E.I.	n_0		-		-
équilibre (mol)	$n_0 - n$		n		n
équilibre ($mol.L^{-1}$)	-		s		s

$$s = \frac{n(AgCl)_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

Dissolution de BaF_2 :

	$BaF_2\ (s)$	=	Ba^{2+}	+	$2\ F^-$
E.I.	n_0		-		-
équilibre (mol)	$n_0 - n$		n		$2\times n$
équilibre ($mol.L^{-1}$)	-		s		$2\times s$

$$s = \frac{n(BaF_2)_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ba^{2+}] = \frac{[F^-]}{2}$$

Remarque : dans l 'équilibre ci-dessus , la réaction acide-base de l 'eau avec les ions fluorure a été négligée .

2.2) Produit de solubilité $\mathbf{K_s}$.

Soit une solution **saturée** en chlorure d ’argent : le système est le siège de l ’équilibre :

$$\mathbf{AgCl\ (s) \quad = \quad Ag^+ \quad + \quad Cl^-}$$

(équilibre hétérogène)

Cet équilibre est caractérisé par une constante d ’équilibre thermodynamique appelée **produit de solubilité** et notée $\mathbf{K_s}$ **.**

Ici nous obtenons:

$$\mathbf{K_s = [Ag^+]\times[Cl^-] = 2{,}0 \times 10^{-10} \quad à\ 25°C}$$

L’activité d’une phase solide (le précipité) est en effet égale à 1.

K_S n ’a pas d ’unité et ne dépend que de la température

Attention à la stoechiométrie !

$$BaF_2\,(s) \quad = \quad Ba^{2+} \quad + \quad 2\,F^-$$

$$K_S = [Ba^{2+}] \times [F^-]^2$$

On définit également pKs, qui est la quantité tabulée dans les tables de référence internationales :

$$pK_s = -\log K_s$$

Plus le composé est soluble, plus K_S est grand et plus pK_s est petit.

2.3) Calculs de solubilité

La connaissance du produit de solubilité permet de calculer la solubilité **s** d ’un composé peu soluble .

exemple 1 : solubilité du chlorure d’argent

	AgCl (s)	**=**	**Ag^+**	**+**	**Cl^-**
équilibre mol.L^{-1}	-		s		s

$$\mathbf{K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 2{,}0 \times 10^{-10}}$$

d ’où $\mathbf{K_s = s^2}$

et $\mathbf{s = (K_s)^{1/2} = 1{,}4 \times 10^{-5}\ mole.L^{-1}}$

exemple 2 : solubilité du fluorure de baryum $\mathbf{BaF_2}$

	BaF_2 (s)	=	Ba^{2+}	+	$2\ F^-$
équilibre (mole.L^{-1})	-		s		2 s

$$K_s = [Ba^{2+}] \times [F^-]^2 = 1{,}0 \times 10^{-6}$$

d 'où $K_s = \boxed{s \times (2\ s)^2} = 4\ s^3$ et $s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$

Les coefficients stoechiométriques interviennent deux fois !

$\Rightarrow$ $s = 6{,}3 \times 10^{-3}$ mole.L^{-1}

2.4) Condition de précipitation

- Soit une solution saturée de chlorure d 'argent : les trois espèces , Ag^+, Cl^- et AgCl (s) coexistent : le système est en équilibre .

C_{Ag^+} et C_{Cl^-} vérifient : $\mathbf{K_s = [Ag^+] \times [Cl^-]}$

- Si la solution n'est pas saturée , il n 'y a pas de solide et le système est hors d 'équilibre chimique.

- On mélange une solution contenant des ions Ag^+ et une solution contenant des ions Cl^- .

Soient C_{Ag^+} et C_{Cl^-} les concentrations apportées dans le mélange, y a-t-il précipitation ou non ?

Soit le **quotient de réaction** défini par $\mathbf{Q = C(Ag^+)_0 \times C(Cl^-)_0}$

$Q = K_s$

la solution est saturée ou à la limite de la saturation

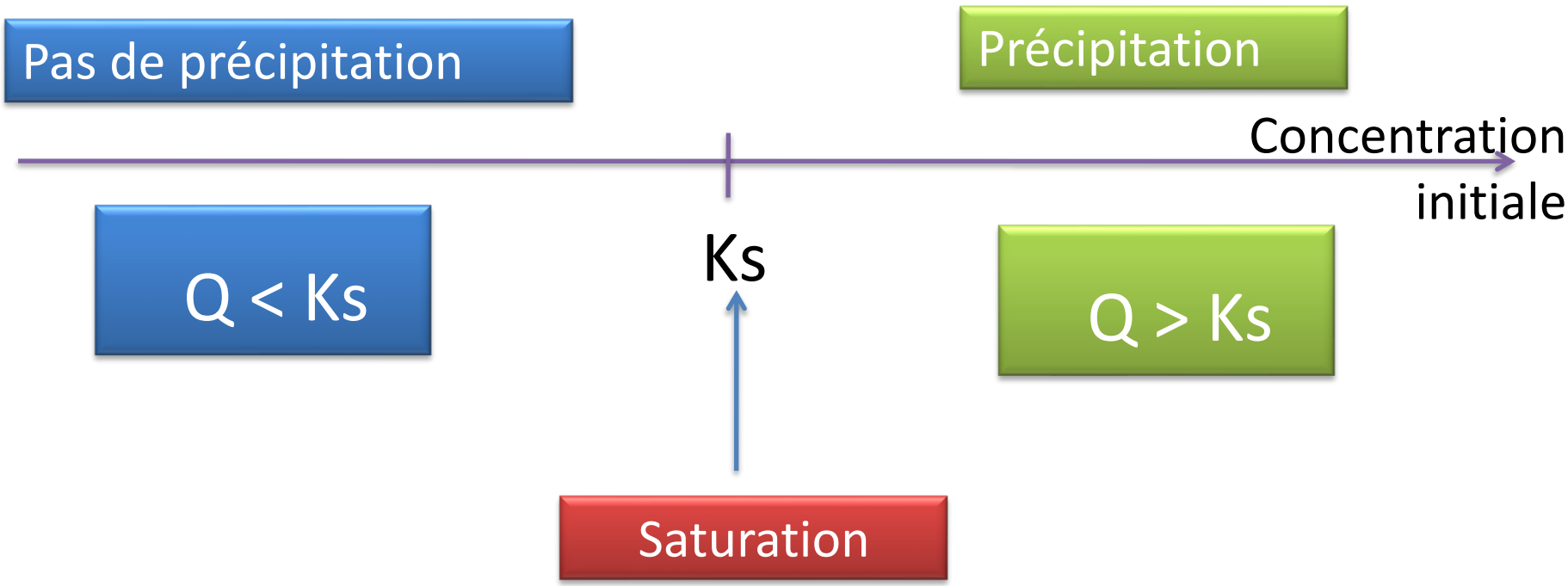
$Q < K_s$
pas de précipité

$Q > K_s$ le précipité
se forme jusqu'à ce que $Q = K_s$

Condition de précipitation : il y a précipitation si le produit ionique ou quotient réactionnel Q est supérieur ou égal au produit de solubilité K_s: la formation du précipité se poursuit jusqu'à ce que le quotient réactionnel devienne égal au produit de solubilité .

Il y a précipitation si $Q \geq K_S$

Résumé


Pas de précipitation
Précipitation
Concentration initiale
Q < Ks
Ks
Q > Ks
Saturation

Application : y a-t-il précipitation quand on mélange 100 cm^3 d'une solution de dichlorure de zinc ($C = 2{,}0\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$) et 150 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium ($C = 2{,}0\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$) ?

Donnée : $Zn(OH)_2$; pKs = 17,0 .

Il y a précipitation si $\mathbf{Q \geq K_s}$

Expression du quotient réactionnel :

$$\mathbf{Zn(OH)_2\ (s) \quad = \quad Zn^{2+} \quad + \quad 2\ OH^-}$$

$$\mathbf{K_S = [Zn^{2+}]_{éq} \times [OH^-]_{éq}^{\ 2} = 1{,}0 \times 10^{-17}}$$

$$\mathbf{Q = [Zn^{2+}]_0 \times [OH^-]_0^{\ 2}}$$

Calcul des concentrations apportées :

	$Zn(Cl_2)$	$\xrightarrow{n\,H_2O}$	Zn^{2+}	+	$2\,Cl^-$	$V_1 = 100\ cm^3$
E.I.	$C\times V_1$		-		-	
E.F. (mol)	-		$C\times V_1$		$2\times C\times V_1$	

	$NaOH\ (s)$	$\xrightarrow{n\,H_2O}$	Na^+	+	OH^-	$V_2 = 150\ cm^3$
E.I.	$C'\times V_2$		-		-	
E.F. (mol)	-		$C'\times V_2$		$C'\times V_2$	

$$C(Zn^{2+})_0 = \frac{C\times V_1}{V_1+V_2} = 8{,}0\times10^{-5}\ mol.L^{-1}$$

$$C(OH^-)_0 = \frac{C'\times V_2}{V_1+V_2} = 1{,}2\times10^{-4}\ mol.L^{-1}$$

$$Q = C(Zn^{2+})_0 \times C(OH^-)_0{}^2 = 1{,}15\times10^{-12}$$

Le piège classique est d'oublier les dilutions !!

Conclusion : $Q > K_S$ Il y a précipitation

2.5) Effet d ’ion commun.

Il y a effet d ’ion commun :

•quand un composé ionique est dissous dans une solution contenant déjà l’un des ions qui constituent le composé : par exemple dissolution du chlorure d’argent dans une solution contenant des ions Ag^+ ou Cl^-

•quand on ajoute à une solution d’un composé ionique, une solution contenant l’un des ions qui constituent le composé ionique : par exemple ajout d ’une solution d ’ions chlorure à une solution de chlorure d ’argent .

L ’effet d ’ion commun diminue la solubilité s

Application : déterminer la solubilité du sulfate d'argent :

a) dans l 'eau pure ;

b) dans une solution de sulfate de sodium de concentration $C = 1{,}0\ mole.L^{-1}$.

Donnée : $pK_S\ (Ag_2SO_4) = 4{,}8$.

Remarque : la réaction des ions sulfate avec l'eau est négligée .

a) solubilité **s** dans l ’eau pure

équilibre de dissolution :

	Ag_2SO_4 (s)	=	$2\ Ag^+$	+	SO_4^{2-}
équilibre (mole.L^{-1})	-		2 s		s

$$K_s = [Ag^+]^2 \times [SO_4^{2-}] = 1{,}58\times10^{-5}$$

$$K_S = 4\,s^2 \times s = 4\,s^3 \qquad \text{d ’où } s = \left(\frac{K_S}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 1{,}6\times10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1}$$

b) solubilité **s ’** dans une solution de sulfate de sodium de concentration C = 1,0 mole.L^{-1} .

Le sulfate de sodium est un électrolyte fort (sel très soluble) qui se dissout totalement .

	Na_2SO_4 (s)	=	2 Na^+	+	SO_4^{2-}
E.F. (mol.L^{-1})	-		2 C		C

équilibre de dissolution du sulfate d ’argent :

	Ag_2SO_4 (s)	=	2 Ag^+	+	SO_4^{2-}
E.I.	-		0		C
équilibre (mol.L^{-1})	-		2 s ’		C + s ’

$$K_S = 4\,s'^2 \times (C + s')$$

Hypothèse : $K_S << 1$ donc $s' << C$ d ’où $C + s' \approx C$

$$K_S \approx 4\,s'^2 \times C \quad \text{et} \quad s' = \left(\frac{K_S}{4 \times C}\right)^{\frac{1}{2}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol.L}^{-1} \ (<C)$$

explication qualitative de l ’effet d ’ion commun

Soit une solution saturée de sulfate d ’argent , elle est le siège de l ’équilibre :

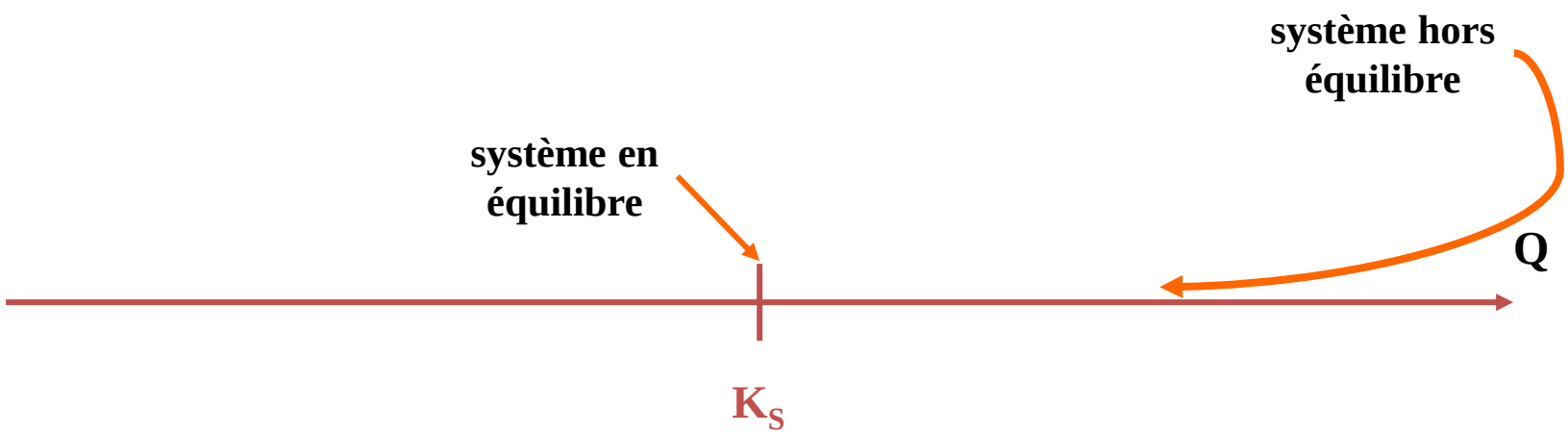
$$Ag_2SO_4\,(s) \quad = \quad 2\,Ag^+ \quad + \quad SO_4^{2-}$$

Le quotient de réaction $\mathbf{Q = [Ag^+]^2_{éq} \times [SO_4^{2-}]_{éq} = K_S}$

On introduit sans dilution des ions sulfate : conséquence : $\mathbf{[SO_4^{2-}] > [SO_4^{2-}]_{éq}}$

$$Q = [Ag^+]^2_{éq} \times [SO_4^{2-}] \quad > \mathbf{K_S}$$

l ’équilibre est déplacé dans le sens **inverse**



Quelques applications des réactions de précipitation

Voie numéro 1 du recyclage de batteries par précipitation sélective par CO_3^{2-} ou par OH^- de Cd et de Ni

En solvent non aqueux voie numéro 1 de purification des produits pharmaceutiques

Production de pigments colorés (CdS pour le jaune des tableaux, $PbCO_3$ la céruse, $PbCrO_4$ le jaune de certains tatouages…)

$CaCO_3$ le calcaire

$CaSO_4$ principal composant du plâtre

Dosage des ions sulfates par précipitation

Le dosage des sulfates (SO_4^{2-}) peut être mené par précipitation avec le baryum Ba^{2+} en milieu acide.

Il se forme un précipité de $BaSO_4$

$$\mathbf{SO_4^{2-}}(aq) + \mathbf{Ba^{2+}}(aq) \longrightarrow \mathbf{BaSO_4}(s)$$

On peut filtrer le précipité obtenu et le sécher sur un papier filtre préalablement pesé à sec. La masse du précipité obtenu permet de remonter à la teneur en sulfate = dosage gravimétrique