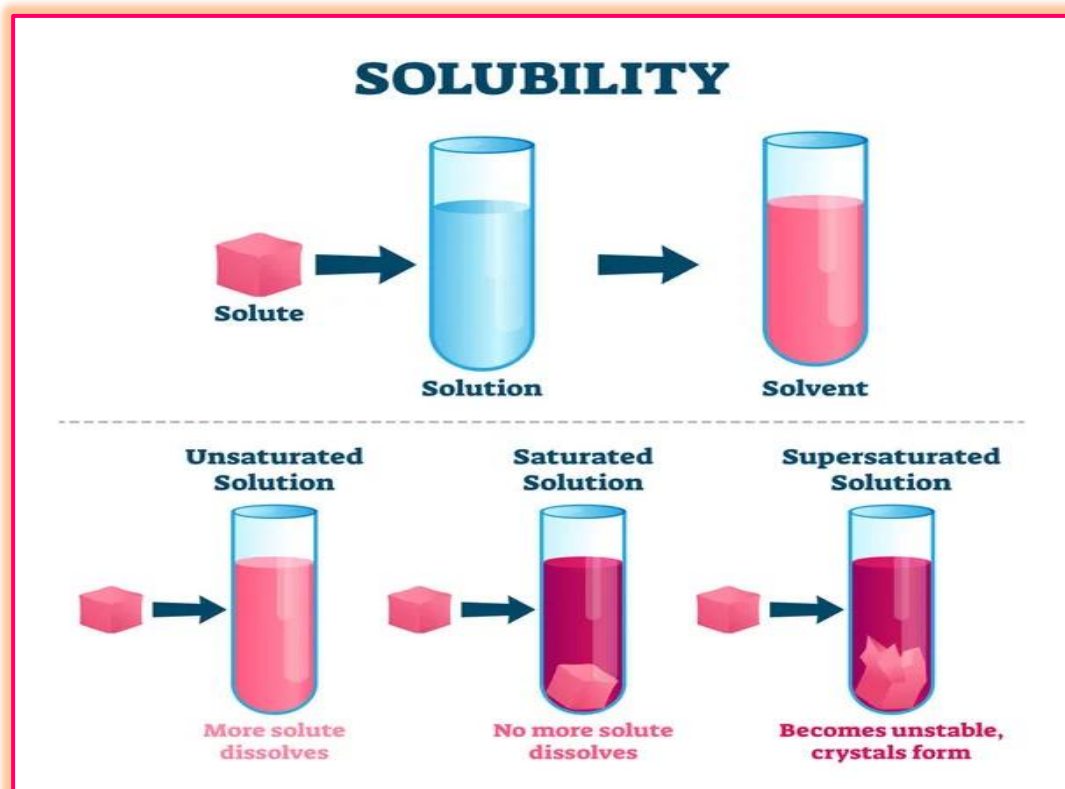




Chapitre V : L'équilibre de précipitation ; solubilité et produit de solubilité



Dr : ZAABAT.Nabila

Cours TCSNV L1 de thermodynamique et chimie des solutions minérales

Année universitaire 2023-2024



Chapitre V : L'équilibre de précipitation ; solubilité et produit de solubilité

1-Introduction

La solubilité, concept clé dans divers domaines, trouve de nombreuses applications pratiques dans notre quotidien, ainsi que dans des secteurs tels que la médecine, l'industrie chimique et l'environnement.

Nutrition et santé La solubilité des nutriments et des médicaments dans les liquides biologiques, comme le sang, affecte leur absorption et leur efficacité dans l'organisme, ce qui est crucial pour la nutrition et le traitement médical.

la radiologie : utilisation du sulfate de baryum dans les examens radiologiques intestinaux. Bien que le sulfate de baryum soit toxique s'il est absorbé par l'organisme, il est ingéré dans ce contexte spécifique en raison de sa très faible solubilité en $\text{BaSO}_4(\text{s})$. Cette propriété lui permet de ne pas être absorbé par le système digestif, mais plutôt d'agir comme un agent de contraste dans le tractus intestinal, améliorant ainsi la qualité des images radiographiques.

Formation de calculs rénaux : La solubilité des sels minéraux dans l'urine peut influencer la formation de calculs rénaux. Des concentrations élevées de certains minéraux, tels que le calcium, l'oxalate et l'urate, peuvent entraîner la précipitation de cristaux et la formation de calculs si leur solubilité est dépassée.

Les réactions de précipitation, qui découlent de ces équilibres de solubilité, jouent un rôle crucial dans divers aspects de la vie quotidienne. Elles sont utilisées pour résoudre des problèmes aussi variés que la fabrication de produits pharmaceutiques, la purification de substances chimiques, ou encore la dépollution des eaux et des sols

2-Définition

2-1-Solubilité

On appelle solubilité notée s d'un composé solide le nombre de moles maximum de ce solide pouvant se dissoudre dans un certain volume d'eau. S est exprimée en mole/l ou g/l

Exemple :

$S_{\text{NaCl}} = 6 \text{ mol/L}$ NaCl est un composé très soluble

La solubilité de la plupart des solides augmente avec la température

2-2-Réaction de précipitation

C'est une réaction durant laquelle un produit peu soluble est formé. Ce dernier se nomme précipité et se dépose généralement au fond du récipient (à condition d'atteindre la saturation) .

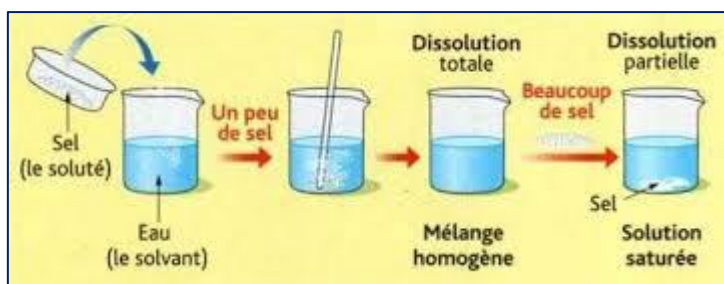


précipité

2-3-Solution saturée

Une solution saturée est obtenue par dissolution d'un soluté dans un solvant ; la solution est saturée lorsque le soluté introduit ne peut plus se dissoudre et forme un précipité.

Dans cette solution la quantité de solide ou la concentration de la solution ne change pas puisqu'il y a un échange constant d'ions entre le solide et la solution saturée.

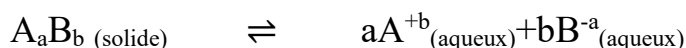


Une solution saturée est, une solution en équilibre dynamique avec du soluté non dissout.

3- Produit de solubilité (K_s)

Produit de solubilité dans le cas de solides ioniques est la constante d'équilibre liée à la mise en solution aqueuse du solide .

L'équilibre hétérogène d'un solide ionique de formule A_aB_b s'écrit d'après l'équation de dissolution :



D'après la loi d'action de masse on obtient la formule :

$$K_s = \frac{[A^{+b}]^a [B^{-a}]^b}{[A_aB_b]} \quad [A_aB_b]_{\text{solide}} = 1$$

$$K_s = [A^{+b}]^a \cdot [B^{-a}]^b \quad K_s \text{ s'appelle le produit de solubilité}$$

K_s est une constante sans unité, qui ne dépend que de la température

Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées

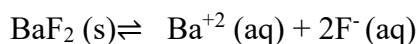
sous la forme 10^{-x}, ce qui justifie l'emploi fréquent du pK_s. $pK_s = -\log K_s$ donc $K_s = 10^{-pK_s}$

Remarque :

Le composé est d'autant **plus soluble** que **K_s est élevé**, donc que **pK_s est faible**.

Exemple :

Exprimer le produit de solubilité du fluorure de baryum BaF₂

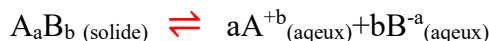


$$K_s = [Ba^{2+}] \times [F^{-}]^2$$

Composé	K _s
AgOH	1.95 × 10 ⁻⁸
Ag ₂ CrO ₄	1.12 × 10 ⁻¹²
Ag ₂ CO ₃	8.13 × 10 ⁻¹²
AgCl	1.77 × 10 ⁻¹⁰
AgBr	4.95 × 10 ⁻¹³
AgI	8.32 × 10 ⁻¹⁷
BaCrO ₄	1.17 × 10 ⁻¹⁰
BaSO ₄	1.07 × 10 ⁻¹⁰
BaF ₂	1.05 × 10 ⁻⁶
CaCO ₃	3.80 × 10 ⁻⁹

4-Relation entre solubilité et produit de solubilité

Soit la dissolution d'un composé ionique de formule générale A_aB_b :



$$C_0 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad t=0$$

$$(C_0-S) \qquad aS \qquad bS \qquad t=eq$$

Soit S la solubilité de A_aB_b . La dissolution de s mole de A_aB_b donne aS mole de A_a et bs mole de B_b . On peut écrire :

$$[A^{+b}] = aS \quad \text{et} \quad [B^{-a}] = bS$$

La relation entre K_s et s :

$$K_s = [A^{+b}]^a \cdot [B^{-a}]^b = (aS)^a \cdot (bS)^b = a^a \cdot b^b \cdot S^{a+b} \Rightarrow S = \left[\frac{K_s}{a^a \cdot b^b} \right]^{1/a+b}$$

Exemple : Le chlorure de plomb $PbCl_2$ se dissout dans l'eau suivant l'équilibre

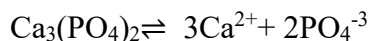


$$S = [Cl^-] / 2 = [Pb^{2+}] \Rightarrow K_s = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3}$$

Exemple2

Calculer la solubilité de $Ca_3(PO_4)_2$ (phosphate de calcium) sachant que $K_s = 4,9 \cdot 10^{-5}$

La dissolution de $Ca_3(PO_4)_2$:



$$K_s = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2$$

$$[Ca^{2+}] = 3S, \quad [PO_4^{3-}] = 2S$$

$$\Rightarrow K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 108S^5$$

$$S = \left(\frac{K_s}{108} \right)^{1/5} = 0,045 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

5-Conditions de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution du solide en équilibre avec ses ions.

Comment peut-on prévoir la formation d'un précipité dans un mélange de deux ions en solution ?

Pour répondre à cette question, il faut comparer le produit de solubilité K_s avec le produit ionique K_i calculé à partir des concentrations des espèces ioniques dans un état donné du système chimique hors l'équilibre.

Trois cas sont possibles :

Si $K_i < K_s$, l'équilibre chimique n'est pas atteint il n'y a pas de précipitation, **solution non saturée**.

Si $K_i = K_s$, l'équilibre est réalisé, **la solution est saturée**

Si $K_i > K_s$, il y a une précipitation.

A partir de K_i on peut déterminer s'il y a une précipitation dans la solution.

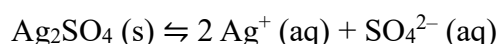
Exercice :

On mélange 10 mL de solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et 10 mL de solution de nitrate d'argent (AgNO_3), toutes deux à la concentration $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Y aura-t-il un précipité de Ag_2SO_4 (sulfate d'argent) ?

Donnée : $K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Corrigé :

La réaction s'écrit :



Les concentrations introduites des ions argent (I) et sulfate :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] / 2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le produit ionique K_i du mélange des deux solutions vaut :

$$K_i = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (4 \cdot 10^{-2}) = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

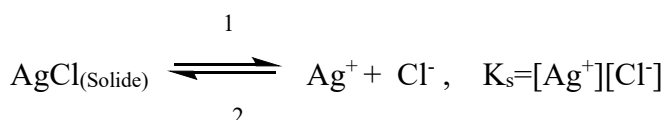
$K_i > K_s \Rightarrow$ le sulfate d'argent (Ag_2SO_4) précipite.

6-Influence de différents paramètres sur la solubilité

6-1-Effet de l'addition d'un ion sur la solubilité (l'effet d'ion commun)

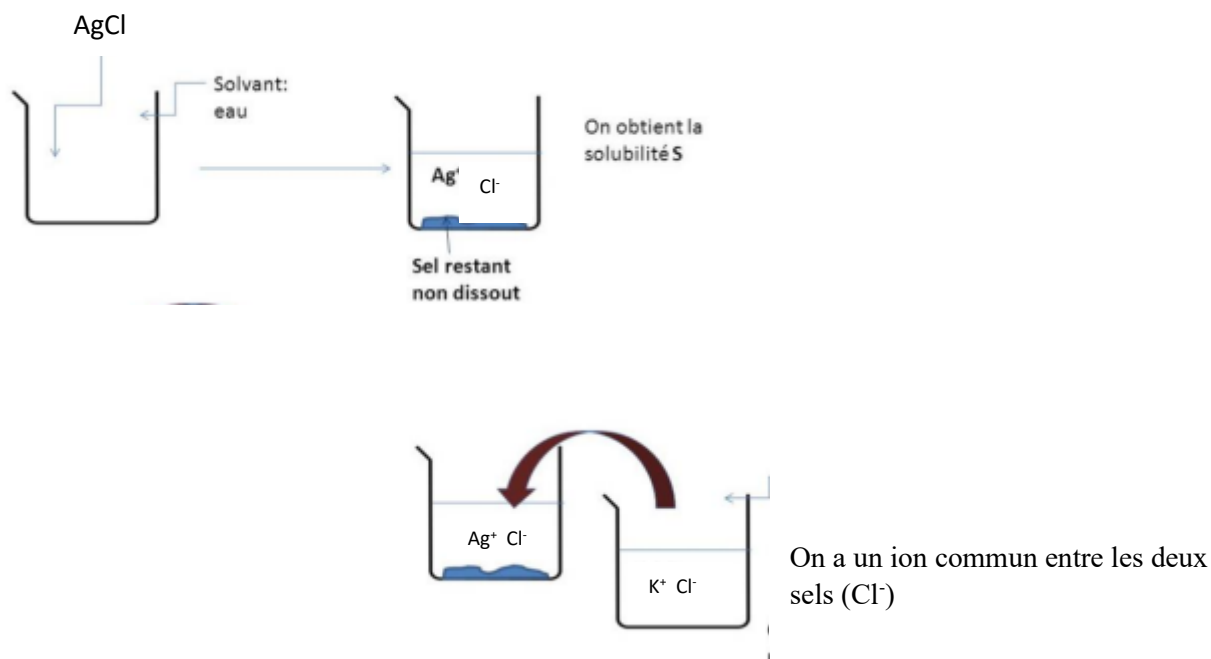
L'effet d'ion commun est un phénomène chimique qui survient lors de la dissolution d'un solide ionique sous forme d'ions. Il est utilisé pour décrire l'effet sur un équilibre existant par l'ajout d'une deuxième substance qui contient un ion commun c'est-à-dire le comportement d'un composé que l'on dissout dans une solution qui contient préalablement un ion de ce composé.

Exemple : Soit la dissolution du sel **AgCl** (chlorure d'argent) dans une solution de chlorure de potassium **KCl** (les ions Cl^- sont *communs*) selon la réaction suivante :



En utilisant le principe de Le Châtelier on montre que :

L'augmentation de la concentration de $[Cl^-]$ et la diminution de la concentration de $[Ag^+]$ provoque le déplacement de l'équilibre vers le sens 2 (vers la précipitation de $AgCl$). Donc la présence d'ion chlorure diminue la solubilité du chlorure d'argent ($AgCl$).



Remarque :

La solubilité d'un sel diminue dans une solution contenant déjà l'un des ions du composé dissous (ion commun).

Exercice :

Le produit de solubilité de sulfate de plomb ($PbSO_4$) $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$

- 1- Calculer la solubilité S dans l'eau pure
- 2- Calculer la solubilité S_2 dans une solution à 0,001 mole/L de sulfate de sodium Na_2SO_4

La solution :

1) La solubilité de $PbSO_4$ dans l'eau :



A l'équilibre S S

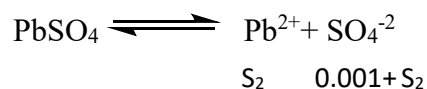
$$K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_s = S \times S$$

$$K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s}$$

$$S = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mole/L}$$

2) La solubilité S_2 dans une solution de sulfate de sodium :



$$K_s = S_2^2 + 0,001S_2 \Rightarrow S_2^2 + 0,001S_2 - 1,6 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$S_2 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mole/L} \quad (S_2 < S)$$

La solubilité de sulfate de plomb dans une solution de sulfate de sodium est **inférieure** à sa solubilité dans l'eau pure

6-2-Effet du pH

Si l'un des ions A^+ ou B^- d'un sel AB possède un caractère acide ou basique sa solubilité dépendra du pH.

Exemple

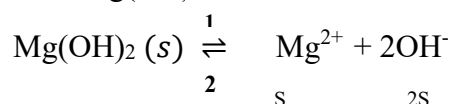
1-Calculer la solubilité s et le pH d'une solution saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Sachant que

$$K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

2-Calculer la solubilité S' de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à $\text{pH}=8$

Solution

1-La dissociation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s'écrit :



$$[\text{Mg}^{2+}] = S, \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Le pH de cette solution :

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow \text{pOH} = -\log 2s = 3,65 \text{ d'où } \text{pH} = 10,5$$

$$2-\text{pH}=9$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 6 \text{ donc } [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

$$K_s = S' \cdot (10^{-5})^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

$$S' = \frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{10^{-10}} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow S' > S$$

Lorsque le **pH diminue** \Rightarrow l'équilibre de la dissociation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se déplace dans **le sens 1** vers la dissociation de $\text{Mg}(\text{OH})_2 \Rightarrow$ **la solubilité augmente**

Remarque :

Si $[\text{OH}^-]$ (augmente), le pH augmente \Rightarrow **S (la solubilité) diminue**

Si $[\text{OH}^-]$ (diminue), le pH diminue \Rightarrow **S (la solubilité) augmente**