

Solubilité et précipitation

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 26 mai 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : précipitation, solubilité, recristallisation, effet d'ion commun, précipitation sélective.

Niveau : PCSI

Pré-requis :

- Solvatation [PCSI]
- Evolution d'un système chimique (constante d'équilibre, quotient réactionnel) [PCSI]
- Acido-basicité [PCSI]
- Complexation [PCSI]
- Opérateur $p = -\log$ [PCSI]

Bibliographie :

- Définition IUPAC de précipitation (*precipitation*) [Niveau : *]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* [Niveau : *]
- Vignes, *BUP*, **91**, n° 790 (pp. 35-60) [Niveau : **]
- Mathé, *Actualité chimique*, mars 2003 (pp. 31-35) [Niveau : ***]

Plan proposé

I - Thermodynamique des réactions de précipitation	2
A/ Produit de solubilité	2
B/ Condition d'existence d'un solide	2
C/ Solubilité d'un composé	3
II - Influence de différents paramètres sur la solubilité	4
A/ Influence de la température	4
B/ Effet d'ion commun	5
C/ Influence du pH	5

Introduction pédagogique

La chimie des solutions est une séquence-phare dans le programme de PCSI puisqu'elle sera régulièrement utilisée dans le cursus des étudiants, notamment en travaux pratiques. Après avoir présenté les réactions d'oxydoréduction, les réactions acido-basiques et les réactions de complexation, on peut clore cette séquence avec les équilibres de précipitation qui posent parfois plus de problèmes aux élèves. Il permet également de réinvestir ce qui a été vu dans les précédents chapitres sur les réactions acido-basiques et de complexation.

Ce cours ne vise à présenter que la thermodynamique des réactions de précipitation. Toutefois, sans l'introduction des lois de modération des déplacements d'équilibre, introduites en PC, la seconde partie sur les facteurs influençant la solubilité sera abordée de manière plus descriptive.

Les titrages par précipitation seront abordés en TP et pourront faire l'objet d'une note annexe au cours.

Difficultés :

- il faut raisonner sur le quotient réactionnel pour savoir si une solution est saturée ou non ;
- la relation entre solubilité et produit de solubilité dépend de la stœchiométrie du solide ionique ;
- il faut comparer les solubilités et non les produits de solubilité si l'on considère deux espèces ou deux milieux réactionnels différents.

Exemples de TD : déterminer une solubilité.

Exemples de TP :

- extraction de l'aluminium de la bauxite ;
- étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température ;
- titrage par précipitation (méthode de Mohr).

Introduction

Le dernier type d'équilibre que l'on peut rencontrer en solution aqueuse est l'équilibre de précipitation. Ces réactions sont rencontrées au laboratoire, par exemple comme une méthode de titrage mais également en synthèse organique pour obtenir ou purifier un produit. Elles sont également largement utilisées dans l'industrie pour extraire ou purifier des métaux, ou encore pour dépolluer des environnements.

Objectifs – Définir la solubilité et le produit de solubilité.
Déterminer l'influence de différents paramètres sur la solubilité d'une espèce.

I - Thermodynamique des réactions de précipitation

Définition – Précipitation : sédimentation d'un solide, appelé **précipité**, dans une solution liquide s'il est présent en trop grande quantité.

A/ Produit de solubilité

Les espèces peu solubles en phase aqueuse peuvent être présentes sous deux formes : sous forme solvatée et sous forme de précipité.

Pour les solides moléculaires, l'équilibre **hétérogène** entre ces deux formes est simple.

Exemple : pour le diiode, cet équilibre est : $I_{2(s)} = I_{2(aq)}$.

Pour les solides ioniques, l'eau qui est un solvant polaire et dissociant peut séparer les paires d'ions.

Exemples : pour le chlorure d'argent, $AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$.

Remarque – On pourrait également considérer la dissolution d'un gaz, au programme de PCSI.

Ces équilibres hétérogènes sont associés à une constante d'équilibre K_s appelée **produit de solubilité**. Si l'on reprend l'exemple du chlorure d'argent, on a :

$$K_s = \frac{a(Ag^+_{(aq)})a(Cl^-_{(aq)})}{a(AgCl_{(s)})} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{(c^\circ)^2} \quad (1)$$

On que la solution est diluée donc on peut assimiler concentrations et activités. En outre, le précipité est seul dans sa phase solide donc son activité vaut 1.

B/ Condition d'existence d'un solide

Un solide ne commence à précipiter en solution qu'au delà d'une certaine concentration. Pour déterminer le critère d'existence, on peut utiliser le quotient réactionnel Q_r et la loi d'action des masses.

— si $Q_r < K_s$, la réaction tend à former les espèces solvatées. On n'observe donc pas de précipité ;

— si $Q_r > K_s$, la réaction tend à former le précipité. On dit qu'elle est **saturée**.

Pour les solides ioniques, on peut tracer un diagramme de prédominance gradué en $pX = -\log[X]$, où $[X]$ est la concentration en l'un des ions X du solide.

Exemple – Diagramme d'existence du iodure d'argent (Source : Fosset (p. 870)).

On ajoute à une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ à $c = 0,1$ mol/L une solution d'iodure de potassium. A quelle concentration d'iodures ajoutés observe-t-on la formation du précipité ?

Le produit de solubilité de l'iodure d'argent s'exprime :

$$K_s = 10^{-15,2} \quad (2)$$

A la limite de la précipitation, le quotient réactionnel est égal au produit de solubilité :

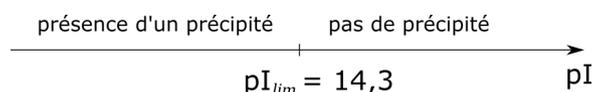
$$K_s = Q_r = \frac{c [I^-]_{lim}}{(c^o)^2} \quad (3)$$

On en déduit donc l'expression de la concentration limite en ions iodure :

$$[I^-]_{lim} = \frac{K_s (c^o)^2}{c} \Leftrightarrow pI_{lim} = pK_s + \log(c) \quad (4)$$

| Application numérique – $pI_{lim} = 14,3$

En raisonnant sur Q_r , on peut tracer le diagramme d'existence suivant :



Si $pI < 14,3$, il y a un excès d'ions iodures en solution donc on observe la formation d'un précipité. C'est l'inverse si $pI > 14,3$.

C/ Solubilité d'un composé

Définition – Solubilité : quantité maximale d'un solide ou d'un gaz que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau à une température donnée. Elle s'exprime en g/L ou en mol/L.

On en déduit alors que dans une solution saturée, la concentration des espèces dissoutes est égale à la solubilité du solide.

Exemple – Solubilités du sulfate de plomb et du iodure de plomb (Source : Fosset (p. 872)).

On considère deux solutions saturées respectivement en sulfate de plomb $PbSO_4$ et en iodure de plomb PbI_2 . Quel solide ionique a la plus grande solubilité ?

On dresse un premier tableau d'avancement pour $PbSO_4$:

	$PbSO_4$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
Etat initial	excès	0	0
Etat final	excès	s_1	s_1

On en déduit un lien entre la solubilité et le produit de solubilité :

$$K_{s,1} = s_1^2 \Leftrightarrow s_1 = \sqrt{K_{s,1}} \quad (5)$$

| **Application numérique** – $K_{s,1} = 10^{-7,8}$ donc $s_1 = 1,3 \times 10^{-4}$ mol/L.

On fait de même pour l'iodure de plomb et on en déduit un lien entre la solubilité et le produit de solubilité :

$$K_{s,2} = s_2 \times (2s_2)^2 = 4s_2^3 \Leftrightarrow s_2 = \sqrt[3]{\frac{K_{s,2}}{4}} \quad (6)$$

	PbI ₂	Pb ²⁺	2 I ⁻
Etat initial	excès	0	0
Etat final	excès	s ₂	2 s ₂

| **Application numérique** – $K_{s,2} = 10^{-8,1}$ donc $s_2 = 1,3 \times 10^{-3}$ mol/L.

Bien que $K_{s,2} < K_{s,1}$, on voit que $s_2 > s_1$. Pour savoir quelle espèce précipite en premier, il faut comparer les solubilités et non les produits de solubilité car la stœchiométrie du solide ionique a une influence sur la valeur de la solubilité.

II - Influence de différents paramètres sur la solubilité

La solubilité d'une espèce est très dépendante du milieu dans lequel elle se trouve.

A/ Influence de la température

La solubilité a tendance à **augmenter** avec la température pour les solides.

Solvant	Température (°C)	s (mol/L)	s (g/L)
Eau pure	36,0	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	35,8	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	30,0	$3,22 \cdot 10^{-2}$	3,93
Eau pure	29,9	$3,19 \cdot 10^{-2}$	3,90
Eau pure	24,4	$2,67 \cdot 10^{-2}$	3,26

Figure 1 – Influence de la température sur la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau (Source : *Actualité chimique* (p. 33)).

Ce comportement est exploité en chimie organique lorsque l'on effectue une **recristallisation**. En effet, on choisit le solvant de recristallisation (qui peut être autre que l'eau) de telle sorte à ce qu'il solubilise le produit d'intérêt à chaud mais pas à froid, et qu'il solubilise les impuretés quelque soit la température. On peut ainsi purifier le produit en élevant la température puis en le laissant recristalliser.

Pour les gaz, leur solubilité diminue généralement lorsque la température augmente, mais elle augmente si la pression augmente.

B/ Effet d'ion commun

Exemple – Solubilité du chlorure d'argent dans une solution de chlorure de potassium (Source : Fosset (p. 872)).

On ajoute à une solution de chlorure de potassium KCl à $c = 0,1$ mol/L un volume négligeable de chlorure d'argent AgCl. Quelle est la solubilité de AgCl dans cette solution ?

On dresse le tableau d'avancement volumique de l'ajout de chlorure d'argent jusqu'à sa précipitation :

	AgCl	Ag ⁺	2 Cl ⁻
Etat initial	excès	0	c
Etat final	excès	s	$s + c$

Le produit de solubilité vérifie donc :

$$K_s = s(s + c) \quad (7)$$

On en déduit la valeur de la solubilité dans cette solution après résolution du polynôme du 2nd degré, ou en faisant l'hypothèse $s \ll c$ et en vérifiant qu'elle est bien vérifiée.

Application numérique – $s = 1,8 \times 10^{-9}$ mol/L.

Cette valeur est très inférieure à celle dans l'eau pure : $s_0 = 1,3 \times 10^{-5}$ mol/L.

Lorsque l'on souhaite dissoudre un solide ionique en solution, mais qu'elle contient déjà des ions communs à ceux du solide, on peut observer une **diminution de la solubilité** du solide. C'est ce que l'on appelle l'**effet d'ion commun**.

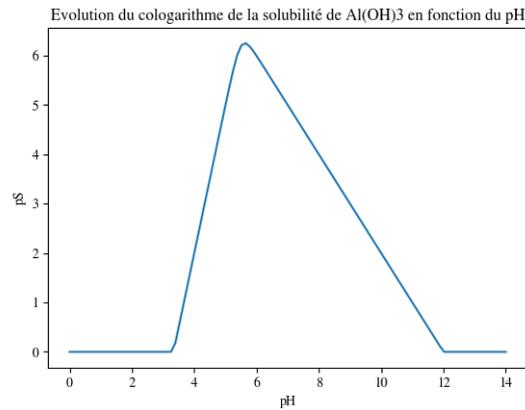
C/ Influence du pH

Si le précipité a des propriétés acidobasiques, par exemple si son produit de solubilité dépend du pH, sa solubilité dépendra elle aussi du pH.

Dans le procédé d'extraction de l'aluminium de la bauxite, on sépare cet élément des autres par précipitation sélective : on fait varier le pH de sorte à ce que certaines espèces soient solubles et les autres précipitent totalement. La dernière étape du traitement est la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. Pour maximiser le rendement d'extraction, on souhaite déterminer le minimum de solubilité de cet hydroxyde.

Développement mathématique – Fosset (p. 884).

Script Python – Evolution de la solubilité en fonction du pH
Le programme indique que le minimum de solubilité se trouve en $\text{pH} = 5,6$.



Conclusion

Les équilibres de précipitation sont caractérisés par une constante appelée produit de solubilité. Elle est reliée à la solubilité, concentration maximale d'une espèce que l'on peut dissoudre dans un solvant.

Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur la solubilité d'une espèce : la température, la pression, les autres espèces présentes en solution, le pH, ...