

Chapitre 7

ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION**I. Définitions****1) Réactions de précipitation**

Certains composés ioniques sont peu solubles en solution aqueuse. Un équilibre hétérogène apparaît alors en solution entre le solide ionique, appelé **précipité**, et les ions qui le constituent.

Equilibre entre le précipité $MnXp$ et les ions associés M^{p+} et X^{n-} : $MnXp_{(sol)} \rightleftharpoons n M^{p+} + p X^{n-}$

La réaction dans le sens direct est appelée **réaction de dissolution du précipité** ; dans le sens indirect, c'est la **réaction de précipitation**.

2) Produit de solubilité

Le **produit de solubilité**, noté **Ks**, est la constante de l'équilibre de dissolution du précipité.

$MnXp_{(sol)} \rightleftharpoons n M^{p+} + p X^{n-}$ $K_S = [M^{p+}]^n [X^{n-}]^p$ où $C_0 = 1 \text{ mol. L}^{-1}$

Bien évidemment, c'est une fonction de la température.

3) Condition de précipitation

Exemple du sel NaCl. Mettons des cristaux de Chlorure de Sodium en solution aqueuse et remuons. Si la quantité introduite de cristaux reste inférieure à une certaine limite, les cristaux se dissolvent, il n'y a pas de précipité, le Sodium et le Chlore se retrouvent totalement sous forme ionique en solution – on parle de **solution non saturée** pour une solution comportant les ions M^{p+} et X^{n-} , mais pas la forme solide $MnXp$.

Il faut introduire suffisamment de cristaux de Chlorure de Sodium (357 g. L^{-1} au moins) pour qu'il y ait apparition de NaCl solide. On dit que **la solution est saturée**. Si on continue d'ajouter alors des cristaux de Chlorure de Sodium, on n'augmentera pas la concentration en ions dans la solution -elle a atteint son maximum à l'apparition du précipité- l'excès de cristaux de Chlorure de Sodium restera solide au fond du béccher.

De manière générale, si on met en présence des ions M^{p+} et X^{n-} en solution, le précipité ne se formera que si les concentrations en ions sont suffisantes.

Condition de précipitation avec des ions M^{p+} et X^{n-} présents ensemble :

On calcule le quotient de la réaction de dissolution du précipité $Q_0 = [M^{p+}]_0^n [X^{n-}]_0^p$ avec les concentrations initiales et on la compare au produit de solubilité.

Si $Q_0 \geq K_S$, la condition de précipitation est vérifiée, $MnXp_{(sol)}$ se forme.

En particulier si $Q_0 = K_S$, le système chimique initial est déjà dans les proportions de l'équilibre, la quantité de précipité formé est complètement négligeable devant les quantités d'ions encore en solution.

Si $Q_0 < K_S$, la condition de précipitation n'est pas vérifiée, $MnXp_{(sol)}$ ne se forme pas.

Exemple 1 : On place 10^{-6} mol d'ions Ag^+ et 10^{-6} mol d'ions Cl^- dans un litre d'eau pure. Que se passe-t-il ?
On donne $pK_S(AgCl) = 10$.

Exemple 2 : On place 10^{-2} mol d'ions Ag^+ et 10^{-2} mol d'ions Cl^- dans un litre d'eau pure. Que se passe-t-il ?
On donne $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 10$.

4) Condition d'existence du précipité

a) Condition d'existence du précipité

Condition d'existence du précipité $\text{MnXp}_{(\text{sol})}$ en solution aqueuse :

On place une certaine quantité du solide $\text{MnXp}_{(\text{sol})}$ en solution aqueuse ; que se passe-t-il ?

On suppose la dissolution du précipité totale. On arrive à une solution hypothétique dans laquelle tous les ions sont en solution. On compare alors la quantité $[M^{p+}]_0^n [X^{n-}]_0^p$ au produit de solubilité K_s .

Si $[M^{p+}]_0^n [X^{n-}]_0^p < K_s$, la condition d'existence du précipité n'est pas vérifiée. Il ne peut pas y avoir de solide $\text{MnXp}_{(\text{sol})}$ en solution aqueuse ; il est donc bien dissout complètement.

Si $[M^{p+}]_0^n [X^{n-}]_0^p > K_s$, la condition d'existence du précipité est vérifiée. Il ne peut pas être complètement dissout. Il reste donc $\text{MnXp}_{(\text{sol})}$ en solution aqueuse. Une partie seulement de $\text{MnXp}_{(\text{sol})}$ passe en solution.

Si $[M^{p+}]_0^n [X^{n-}]_0^p = K_s$, le précipité reste présent en solution, mais en des quantités infimes.

Exemple 3 : On place 10^{-4} mol de AgCl dans un litre d'eau pure ; que se passe-t-il ?

Exemple 4 : On place 10^{-6} mol de AgCl dans un litre d'eau pure ; que se passe-t-il ?

b) Diagramme d'existence du précipité

Considérons une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration C . On verse des ions Cl^- dans cette solution. Pour quelle concentration en Cl^- y a-t-il apparition du précipité AgCl ?

Donnée : $\text{pKs} = 10$

Le précipité se forme pour $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_s$, soit encore $[\text{Cl}^-] \geq \frac{K_s}{C}$. Si $[\text{Cl}^-] < \frac{K_s}{C}$, le précipité n'existe pas.

On résume cela par un **diagramme d'existence** de AgCl en fonction de $p\text{Cl} = -\log([\text{Cl}^-])$. La valeur limite est $p\text{Cl}_{\text{lim}} = \text{pKs} - pC$.

FIGURE

5) Solubilité

Déf : La solubilité d'un solide ionique dans l'eau est la quantité de solide pouvant être dissoute par litre de solution. Elle est notée s et est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (parfois en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

La solubilité n'est pas le produit de solubilité. La solubilité dépend du produit de solubilité.

Exemple 5 : Quelle est la solubilité de AgCl dans de l'eau pure ?

Exemple 6 : Quelle est la solubilité de AgCl dans de l'eau contenant déjà $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chlorures ?

Exemple 7 : Quelle est la solubilité de PbI_2 dans de l'eau pure ?

Donnée : $\text{pK}_s(\text{PbI}_2) = 8$

II. Facteurs influençant les équilibres de précipitation

1) Influence de la température

Comme on l'a déjà vu, les constantes d'équilibre dépendent de la température. C'est donc le cas pour le produit de solubilité et par ricochet pour la solubilité.

Pour la plupart des solides, la solubilité augmente avec la température.

Exemple : C'est plus facile de dissoudre du sel NaCl dans un liquide chaud que dans un liquide froid.

Contre-exemple : Le calcaire CaCO_3 a sa solubilité qui diminue avec la température ; d'où l'entartrage observé des canalisations d'eau chaude, bouilloires et machines à laver...

2) Déplacement de l'équilibre par ajout d'un ion commun

Considérons l'équilibre de précipitation : $\text{MA}_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-$

Si on ajoute des ions M^+ ou A^- , on déplace l'équilibre dans le sens « \leftarrow », c'est-à-dire dans le sens de la formation du précipité; on diminue la solubilité.

Au contraire, si on ajoute à la solution un ion utilisant M^+ dans une autre réaction, par exemple: $\text{M}^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}^+$, pour compenser cette consommation des ions M^+ , la réaction de précipitation se déplace dans le sens « \rightarrow », donc la solubilité augmente. A la limite, on peut dissoudre totalement le précipité (cas où la condition d'existence du précipité n'est plus vérifiée).

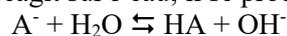
On arrive à une conclusion en tout point identique si on fait intervenir une réaction consommant les A^- plutôt que les M^+ .

Cf exemples 5 et 6, on a vu que la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ était moindre dans une solution contenant déjà des ions Cl^- que dans l'eau pure.

3) Influence du pH

Considérons l'équilibre de précipitation : $\text{MA}_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-$

Supposons que A^- est une base faible qui réagit sur l'eau; il se produit la réaction acidobasique :



Equation bilan : $\text{MA}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{HA} + \text{OH}^-$

L'équilibre est déplacé dans le sens « \rightarrow », c'est-à-dire dans le sens de la dissolution du précipité; on augmente la solubilité. A la limite, on peut dissoudre totalement le précipité.

En pratique, si la constante de l'équilibre acidobasique précédent est petite devant celle de précipitation, on peut négliger cette réaction et prendre pour réaction prépondérante la réaction de précipitation. Si au contraire la constante de l'équilibre acidobasique précédent est grande devant celle de précipitation, on peut considérer que l'acide faible réagit très vite ; on prend alors comme réaction prépondérante l'équation-bilan.

Exercice 8 : Calculer la solubilité du cyanure d'argent AgCN dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 3$.

Données : $\text{pK}_s(\text{AgCN}) = 14$ et $\text{pK}_a(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9$.

Exercice 9 : On dissout de l'éthanoate d'argent AgCH_3COO dans de l'eau pure jusqu'à saturation de la solution. Quel est le pH de la solution ?

Données : $\text{pK}_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$ et $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$