

Réactions de précipitation

Sommaire

I Équilibre d'un solide en solution	3
I/A Précipité et solubilité	3
I/B Obtention par dissolution	3
I/C Obtention par précipitation	4
I/D Diagramme d'existence	5
II Facteurs influençant la solubilité	6
II/A Température	6
II/B Effet d'ions communs	6
II/C Précipitation compétitive	7
II/D Influence du pH	7
II/E Influence d'autres réactions	8

Capacités exigibles

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s <input type="checkbox"/> Solubilité et condition de précipitation, domaine d'existence, facteurs influençant la solubilité. <input type="checkbox"/> Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution. <input type="checkbox"/> Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. <input type="checkbox"/> Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. <input type="checkbox"/> Exploiter les courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. <input type="checkbox"/> Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse. |
|--|---|

✓ L'essentiel

☰ Définitions

- TM5.1 : Précipité et solubilité 3
- TM5.2 : Produit de solubilité 3
- TM5.3 : Précipitation 4

⚡ Propriétés

- TM5.1 : Condition d'existence 5
- TM5.2 : Influence de la température 6
- TM5.3 : Effet d'ions communs 6
- TM5.4 : Précipitation compétitive 7
- TM5.5 : Influence du pH 7
- TM5.6 : Conservation de la matière 8

✍ Applications

- TM5.1 : Calcul de solubilité 4
- TM5.2 : Précipitation ou non ? 5
- TM5.3 : Diagramme d'existence AgCl 6
- TM5.4 : Effet d'ions communs sur AgCl_(s) 6
- TM5.5 : Précipitation compétitive 7
- TM5.6 : Oxyde d'aluminium et pH 8
- TM5.7 : Précipitation et acide-base 8

📌 Remarques

- TM5.1 : Rupture d'équilibre de dissolution 4

📄 Exemples

- TM5.1 : Solubilités usuelles 3
- TM5.2 : Recristallisation 6

♥ Points importants

- TM5.1 : Obtention d'un précipité 3
- TM5.2 : Méthode de calcul de solubilité 4
- TM5.3 : Diagramme d'existence solide 5

⚠ Erreurs communes

- TM5.1 : Produit de solubilité 3

I Équilibre d'un solide en solution

I/A Précipité et solubilité

Expérience TM5.1 : Précipitation d'hydroxyde de cuivre

<https://www.youtube.com/watch?v=G-o2zF1Kbxo>

Lorsque l'on ajoute de la soude (Na^+, HO^-) à une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$), un précipité solide d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaît. On peut le filtrer et l'isoler.

Définition TM5.1 : Précipité et solubilité

Un précipité est un **dépôt solide** en **équilibre** avec la phase aqueuse, qui apparaît lorsqu'une solution est **saturée** en composés ionique ou moléculaire.

On appelle alors **solubilité** la **concentration maximale d'espèce dissoute** :

$$s = \frac{n_{\text{dis,max}}}{V}$$

Unité

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Exemple TM5.1 : Solubilités usuelles

Souvent, les données tabulées utilisent le $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour passer de l'une à l'autre, il faut simplement convertir grâce à :

$$m_{\text{dissout}} = Mn_{\text{dissout}}$$

TABLEAU TM5.1 – Quelques solubilités

Solide	Solubilité ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
NaCl (sel)	357
Saccharose	2000
$\text{O}_2(\text{g})$	1120

Important TM5.1 : Obtention d'un précipité

Il y a deux façons d'obtenir un précipité :

- 1) **En introduisant un excès de solide dans l'eau** : si on dissout du sel dans l'eau, passé une certaine quantité le sel ne se dissout plus : il reste du solide au fond de la solution ;
- 2) **En mélangeant deux solutions contenant les espèces constituantes du précipité** : c'est le cas de l'expérience présentée.

I/B Obtention par dissolution

♥ Définition TM5.2 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la **réaction de dissolution**, noté K_s .



Avec

$$K_s = \frac{[\text{A}^{x+}]_{\text{eq}}^p [\text{B}^{y-}]_{\text{eq}}^q}{(c^\circ)^{p+q}} \quad \text{et} \quad \text{p}K_s = -\log K_s$$

Attention TM5.1 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est associé à la réaction de dissolution !

Important TM5.2 : Méthode de calcul de solubilité

- 1) Écrire la réaction de dissolution, dresser le tableau en supposant la saturation ;
- 2) Exprimer s en fonction de ξ_{eq} puis les concentrations en fonction de s ;
- 3) Exprimer K_s en fonction de s et résoudre.

Application TM5.1 : Calcul de solubilité

Calculer la solubilité en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les espèces suivantes :

- 1) $\text{NaCl}_{(s)}$ de $K_s = 36$ avec $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 2) $\text{PbI}_{2(s)}$ de $\text{p}K_s = 7,5$ avec $M_{\text{PbI}_2} = 461,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) 1)

Équation		$\text{NaCl}_{(s)}$	=	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
Initial	$\xi = 0$	n		0		0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		ξ_{eq}

2) Par définition,

$$n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Na}^+]_{\text{eq}} = s \\ [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = s \end{cases}$$

3) Or,

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{c^\circ{}^2} = \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^2$$

$$\Rightarrow s = c^\circ \sqrt{K_s} \Rightarrow s = 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 350 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

2) 1)

Équation		$\text{PbI}_{2(s)}$	=	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$2\text{I}_{(\text{aq})}^-$
Initial	$\xi = 0$	n		0		0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}}$		ξ_{eq}		$2\xi_{\text{eq}}$

2) Par définition,

$$n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = s \\ [\text{I}^-]_{\text{eq}} = 2s \end{cases}$$

3) Or,

$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}{c^\circ{}^3} = 4 \left(\frac{s}{c^\circ}\right)^3$$

$$\Rightarrow s = c^\circ \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,92 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Remarque TM5.1 : Rupture d'équilibre de dissolution

S'il n'y a pas de solide en solution à l'état final, ça veut dire qu'il a été entièrement consommé :

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = n < \xi_{\text{eq}} \Leftrightarrow Q_{r,f} = \frac{[\text{Na}^+]_f[\text{Cl}^-]_f}{c^\circ{}^2} < \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{c^\circ{}^2} = K_s \Leftrightarrow Q_{r,f} < K_s \quad \blacksquare$$

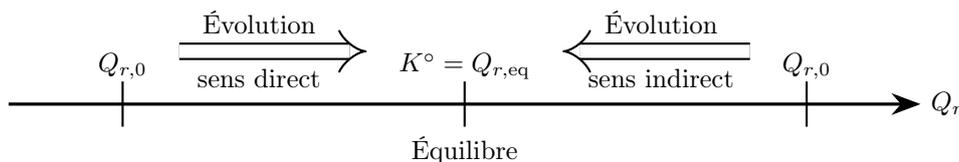
I/C Obtention par précipitation

Définition TM5.3 : Précipitation

On appelle **précipitation** la réaction de formation du solide à partir de ses composés ioniques :



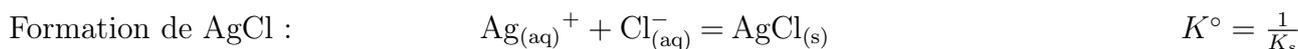
Rappel TM5.1 : Sens d'évolution d'un système



Application TM5.2 : Précipitation ou non ?

On ajoute $n = 10^{-5}$ mol d'ions Cl^- dans $V_0 = 10$ mL de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $c_0 = 10^{-3}$ mol·L $^{-1}$. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Obtient-on un précipité de chlorure d'argent AgCl ?

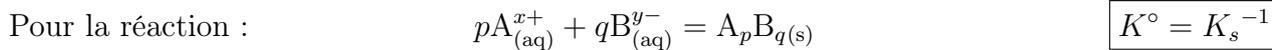


Sens direct $\Rightarrow Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0} < K^\circ$

$\Leftrightarrow \frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0}{c^{\circ 2}} > K_s$ avec $\begin{cases} [\text{Ag}^+]_0 = c_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cl}^-]_0 = n/V_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$

A.N. : $[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0 = 10^{-6} > K_s$ il y a donc bien formation du précipité.

♥ Propriété TM5.1 : Condition d'existence



Condition	Solution saturée	Solution insaturée
$\frac{[\text{A}^{x+}]_0^p[\text{B}^{y-}]_0^q}{(c^\circ)^{p+q}} \geq K_s$ $\Leftrightarrow Q_{r,0}^{\text{dis}} \geq K_s$	$\frac{[\text{A}^{x+}]_{\text{eq}}^p[\text{B}^{y-}]_{\text{eq}}^q}{(c^\circ)^{p+q}} = K_s$ $\Leftrightarrow Q_{r,\text{eq}}^{\text{dis}} = K_s$	$\frac{[\text{A}^{x+}]_f^p[\text{B}^{y-}]_f^q}{(c^\circ)^{p+q}} < K_s$ $\Leftrightarrow Q_{r,f}^{\text{dis}} < K_s$

I/D Diagramme d'existence

Important TM5.3 : Diagramme d'existence solide

Pour un solide, soit il existe soit il n'existe pas : on ne parle pas de prédominance mais d'**existence**. La construction d'un tel diagramme reflète ce qui a été déterminé plus tôt :

Un précipité existe si la solution est suffisamment chargée en ions

On trace donc les domaines d'un solide A_pB_q en fonction de la concentration d'un de ses ions.

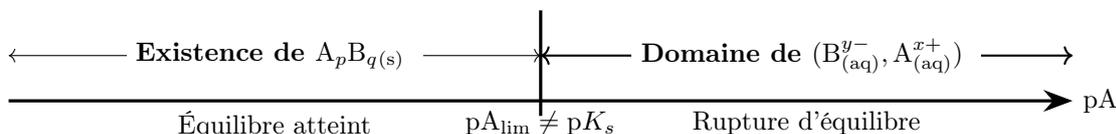


FIGURE TM5.1 – Diagramme d'existence générique

Application TM5.3 : Diagramme d'existence AgCl

Tracer le diagramme d'existence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de $p\text{Cl}$, pour une solution de Ag^+ à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On reprend le résultat de l'application 5.2 avec $[\text{Ag}^+]_0 = c_0$:

$$\frac{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]}{c_0^2} \geq K_s \Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]}{c_0} \geq \frac{K_s}{c_0}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{p\text{Cl} \leq pK_s + \log(c_0)} \Rightarrow \text{A.N. : } \underline{p\text{Cl}_{\text{lim}} = 8,8}$$

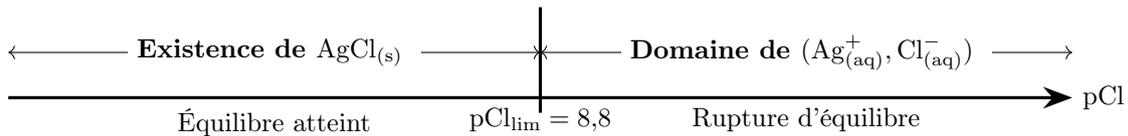


FIGURE TM5.2 – Diagramme d'existence de AgCl

II Facteurs influençant la solubilité

II/A Température

Propriété TM5.2 : Influence de la température

La solubilité dépend de la température car le produit de solubilité dépend de la température ($K_s(T)$). La plupart du temps, **la solubilité augmente avec T** . Contre-exemple : le calcaire.

Exemple TM5.2 : Recristallisation

On peut se servir de cette propriété à des fins de purification. Supposons que l'on dispose d'un mélange d'un composé A avec une impureté B dont on veut se débarrasser. Si on trouve un solvant dans lequel les impuretés sont plus solubles que le composé principal, on peut réaliser une **recristallisation** :

- 1) On dissout le mélange dans la plus petite quantité de **solvant chaud** pour bien dissoudre le mélange, apportant ainsi une solution **saturée** ;
- 2) La solution est ensuite laissée à refroidir, ce qui diminue les solubilités ;
- 3) Et le composé désiré **crystallise en premier** tandis que les **impuretés restent en solution**.

II/B Effet d'ions communs

♥ Propriété TM5.3 : Effet d'ions communs

Lors d'une dissolution, si la solution contient déjà l'un des ions du solide alors la saturation apparaît plus tôt : **la solubilité diminue**.

Application TM5.4 : Effet d'ions communs sur $\text{AgCl}_{(s)}$

Calculer la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ s'il y a déjà $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- en solution et comparer la solubilité obtenue au résultat attendu sans. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

1		Équation		
		$\text{AgCl}_{(s)}$	$=$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$ + $\text{Cl}_{(aq)}^-$
Initial	$\xi = 0$	n	0	cV
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$	$n - \xi_{eq}$	ξ_{eq}	$cV + \xi_{eq}$

2 Par définition, $n_{dis,max} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Ag}^+]_{eq} = s \\ [\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{cV + \xi_{eq}}{V} = c + s \end{cases}$

3 Sans ions chlorure initialement, on aurait

$$s_{pur} = c^o \sqrt{K_s} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Or,
$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^o2} = \frac{s(c + s)}{(c^o)^2}$$

On suppose $s \ll 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \frac{s \cdot c}{c^o2} \approx K_s \Leftrightarrow s \approx K_s \frac{c^o2}{c}$

$\Rightarrow s = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll c \checkmark$ et $s \ll s_{pur} \checkmark$

II/C Précipitation compétitive

Propriété TM5.4 : Précipitation compétitive

Si une solution contient 2 ions successibles de précipiter avec un 3ème, on détermine celui qui se forme en premier par une étude des diagrammes d'existences de chaque solide.

Application TM5.5 : Précipitation compétitive

Soit une solution d'ions Ag^+ de $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement et en même quantité des ions I^- et Cl^- . On donne $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$ et $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

- 1) Quel précipité se forme en premier ?
- 2) On part d'une solution saturée en $\text{AgCl}_{(s)}$. Que se passe-t-il si on ajoute des ions I^- ?

1) $p\text{Cl}_{lim} = pK_s(\text{AgCl}) + \log c_0 = 8,8$
 $p\text{I}_{lim} = pK_s(\text{AgI}) + \log c_0 = 15,2$

AgI se forme en premier.

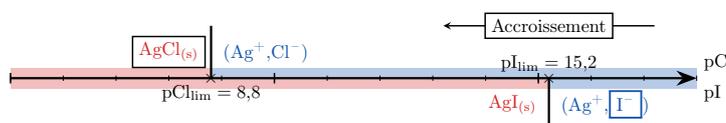


FIGURE TM5.3

- 2) On observe que $\text{AgCl}_{(s)}$ et I^- ont des domaines disjoints. Si on ajoute des ions I^- , le précipité de AgCl se dissout selon la réaction :



La réaction est **totale**, on a donc disparition du réactif limitant.

II/D Influence du pH

Propriété TM5.5 : Influence du pH

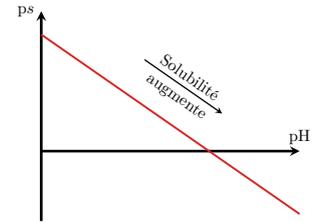
Lorsque les espèces appartiennent en plus à un couple acide-base, le pH a rôle sur la solubilité.

Application TM5.6 : Oxyde d'aluminium et pH

Soit le couple $\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$

Équation	$\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$
$\xi_{\text{eq}} = sV$	$n - sV \quad \text{excès} \quad sV \quad [\text{H}^+]V$

$$K_s = \frac{s[\text{H}^+]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \text{p}K_s = \text{pH} + \text{ps} \Leftrightarrow \boxed{\text{ps} = \text{p}K_s - \text{pH}}$$



II/E Influence d'autres réactions

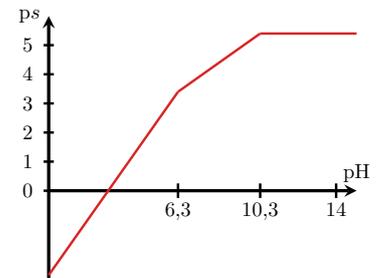
Propriété TM5.6 : Conservation de la matière

Si une espèce peut exister sous plusieurs formes en solution, la solubilité totale prend en compte la **somme des concentrations** de chaque forme, quitte à faire des approximations sur leur prédominance.

Application TM5.7 : Précipitation et acide-base

$\text{ZnCO}_3(s)$ est un sel peu soluble, de $\text{p}K_s = 10,8$, et $\text{H}_2\text{CO}_3(aq)$ est un diacide de $\text{p}K_1 = 6,3$ et $\text{p}K_2 = 10,3$.

- Exprimer la solubilité de ZnCO_3 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_s et des constantes d'acidités.
- Interpréter la courbe de solubilité en fonction du pH et attribuer à chaque segment de droite son équation.



- | | |
|------------------------|---|
| Équa° | $\text{ZnCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ |
| $\xi = 0$ | $n \quad 0 \quad 0$ |
| $\xi_{\text{eq}} = sV$ | $n - sV \quad sV \quad ?$ |

$$K_s = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = K_s \frac{c^{\circ 2}}{s}$$

Or, CO_3^{2-} existe sous d'autres formes :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}$$

Or
$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}c^{\circ}} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2c^{\circ}}$$

et
$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}}c^{\circ}} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_1c^{\circ}}$$

$$\Rightarrow s = K_s \frac{c^{\circ 2}}{s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2c^{\circ}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_1K_2c^{\circ 2}} \right) \Leftrightarrow \boxed{\frac{s^2}{c^{\circ 2}} = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_1K_2} \right)}$$

- $$\diamond \text{pH} \leq 6,3 \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx \frac{K_s}{K_1K_2} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow \boxed{\text{ps} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \text{p}K_1 - \text{p}K_2 + 2\text{pH})}$$

$$\Leftrightarrow \text{ps} = -2,88 + \text{pH}$$

- $$\diamond 6,3 \leq \text{pH} \leq 10,3 \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx \frac{K_s}{K_2} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^{\circ}} \Leftrightarrow \boxed{\text{ps} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \text{p}K_2 + \text{pH})}$$

$$\Leftrightarrow \text{ps} = 0,27 + 0,5\text{pH}$$

- $$\diamond 10,3 \leq \text{pH} \Rightarrow \frac{s^2}{c^{\circ 2}} \approx K_s \Leftrightarrow \boxed{\text{ps} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s)} \Leftrightarrow \text{ps} = 5,4$$