

Réactions de précipitation

Sommaire

I Équilibre d'un solide en solution	2
I/A Précipité et solubilité	2
I/B Obtention par dissolution	2
I/C Obtention par précipitation	3
I/D Diagramme d'existence	4
II Facteurs influençant la solubilité	4
II/A Température	4
II/B Effet d'ions communs	5
II/C Précipitation compétitive	5
II/D Influence du pH	5

Capacités exigibles

- ☐ Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s .
- ☐ Solubilité et condition de précipitation, domaine d'existence, facteurs influençant la solubilité.
- ☐ Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- ☐ 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.

- ☐ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- ☐ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ☐ Exploiter les courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.
- ☐ Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.

L'essentiel

Définitions

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

Propriétés

- ☐ TM5.1 : Condition d'existence d'un précipité . . . 3
- ☐ TM5.2 : Influence de la température 4
- ☐ TM5.3 : Effet d'ions communs 5
- ☐ TM5.4 : Précipitation compétitive 5
- ☐ TM5.5 : Influence du pH 5

Remarques

- ☐ TM5.1 : Rupture d'équilibre de dissolution . . . 3

Applications

- ☐ TM5.1 : Calcul de solubilité 2
- ☐ TM5.2 : Précipitation ou non ? 3
- ☐ TM5.3 : Diagramme d'existence AgCl 4
- ☐ TM5.4 : Effet d'ions communs sur $\text{AgCl}_{(s)}$ 5
- ☐ TM5.5 : Précipitation compétitive 5
- ☐ TM5.6 : Acétate d'argent et pH 6
- ☐ TM5.7 : Carbonate de zinc et pH 6

Points importants

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

Erreurs communes

- ☐ TM5.1 : Produit de solubilité 2

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 ses composés ioniques. La **solubilité** est alors la **concentration maximale d'espèce dissoute** :

Unité

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 :

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 constitutantes 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 .

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

1) 1

Équation		=	+
Initial	$\xi = 0$		
Final	$\xi_f =$		

2

3

2) 1

Équation		=	+
Initial	$\xi = 0$		
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$		

2

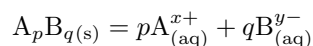
3

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 :

♥ Propriété TM5.1 : Condition d'existence d'un précipité

Soit la dissolution :


 $K^\circ =$

Condition d'existence

Solution saturée

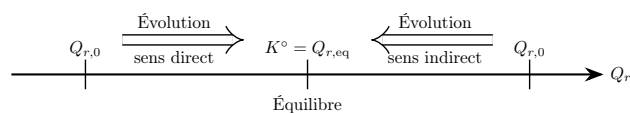
Solution insaturée

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



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 ?**

Formation de AgCl :

Sens direct

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 pCl , 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 $[\text{Ag}^+]_0 = c_0$:



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 **cristallise 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 $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

1	Équation	=	+
	Initial $\xi = 0$		
	Final $\xi_f =$		

2

3

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 $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$ et $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

- 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)

2)

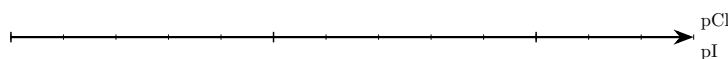


FIGURE TM5.3

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 :

- ◇ Lorsqu'un des ions est **basique**, la solubilité augmente **milieu acide** ;
- ◇ Lorsqu'un des ions est **acide**, la solubilité augmente **milieu basique**.

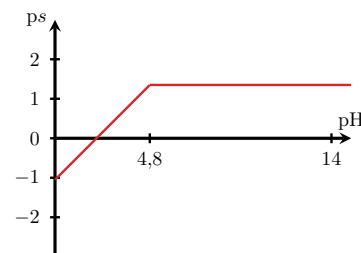
♥ Outils TM5.1 : Conservation de la matière

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 TM5.6 : Acétate d'argent et pH

Soit $pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$ et $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

- 1) Quelles sont les deux réactions d'intérêt ? Que deviennent les ions éthanoates de la première réaction ? Exprimer alors la solubilité de l'acétate d'argent en fonction des concentrations d'espèces en solution.
- 2) À l'aide des constantes d'équilibre, exprimer la solubilité de l'acétate d'argent en fonction du pH et des constantes d'équilibre, puis interpréter le diagramme ci-contre.



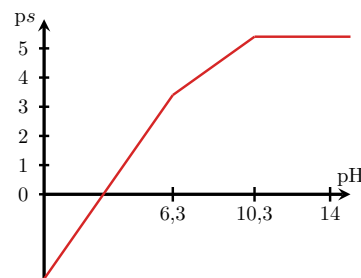
1)

2)

Application TM5.7 : Carbonate de zinc et pH

$\text{ZnCO}_{3(s)}$ est un sel peu soluble, de $pK_s = 10,8$, et $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ est un diacide de $pK_1 = 6,3$ et $pK_2 = 10,3$.

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



1)

Équa°	=	+
$\xi = 0$		
$\xi_{\text{eq}} =$		

2) ◇

◇

◇