

Les Réactions de précipitation

Les transformations chimiques en solution aqueuses jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie et dans les processus environnementaux. Les questions de solubilité des gaz ou des solides dans l'eau est primordiale. Les polluants contenus dans l'atmosphère se dissolvent dans les gouttes d'eau des nuages et rendent les pluies acides ce qui entraîne l'érosion des monuments. Le phénomène contraire a lieu lorsque le calcium et les ions carbonates précipitent dans les canalisations formant le calcaire et les obstruant.



1890



1980

I. Equilibre de précipitation

1. Produit de solubilité

Soit un solide ionique $A_\alpha B_\beta (s)$ constitué du cation A^{n+} et de l'anion B^{m-} . _____

a. *Ecrire la relation de conservation de la charge.*

b. *Ecrire l'équation générale correspondante ainsi que le produit de solubilité K_s .*

c. *A quelle condition sur la solution, l'équilibre est-il établi ?*

La comparaison des produits de solubilité va permettre de déterminer la quantité de solide pouvant se dissoudre en solution ainsi que la concentration maximale d'ions solvatés avant qu'ils ne précipitent. Les produits de solubilité peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeurs. Il est donc plus aisé de les comparer sur un axe avec une échelle logarithmique.

On définit donc :



d. Classer les précipités d'hydroxyde. On vous fournit les données suivantes :

$$Fe(OH)_3 K_S = 2,8 \cdot 10^{-39} ; Cu(OH)_2 K_S = 5,0 \cdot 10^{-19}$$

—————→ pK_s

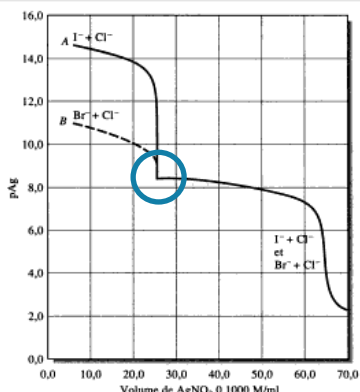
2. Condition de précipitation

e. Considérons la réaction qui a eu lieu dans le tube ①. On a introduit des ions Ag⁺ et Cl⁻ en solution avec les concentrations initiales [Ag⁺]₀ et [Cl⁻]₀. On cherche à déterminer à partir de quelles concentrations initiales, on pourra observer la précipitation du solide dans le tube à essai.

Généralisation :

En absence du précipité A_αB_{β(s)} :

En présence du précipité A_αB_{β(s)} :



Lorsque _____ il y a formation du précipité et les concentrations en ions diminuent jusqu'à ce qu'elles satisfassent l'égalité avec K_s. L'égalité est appelée **la limite de précipitation**. Il y aura **discontinuité** de certaines grandeurs à la limite de précipitation.

Par exemple : lors du dosage des ions Cl⁻ et I⁻ par une solution d'ions Ag⁺, on voit l'apparition d'un **point anguleux** lors de l'apparition de AgCl dans le bécher.

3. Diagramme d'existence et de distribution/répartition

En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas dans la même phase. Le but est d'indiquer sur un diagramme le domaine d'existence d'un solide en fonction des concentrations des ions qui le constituent.

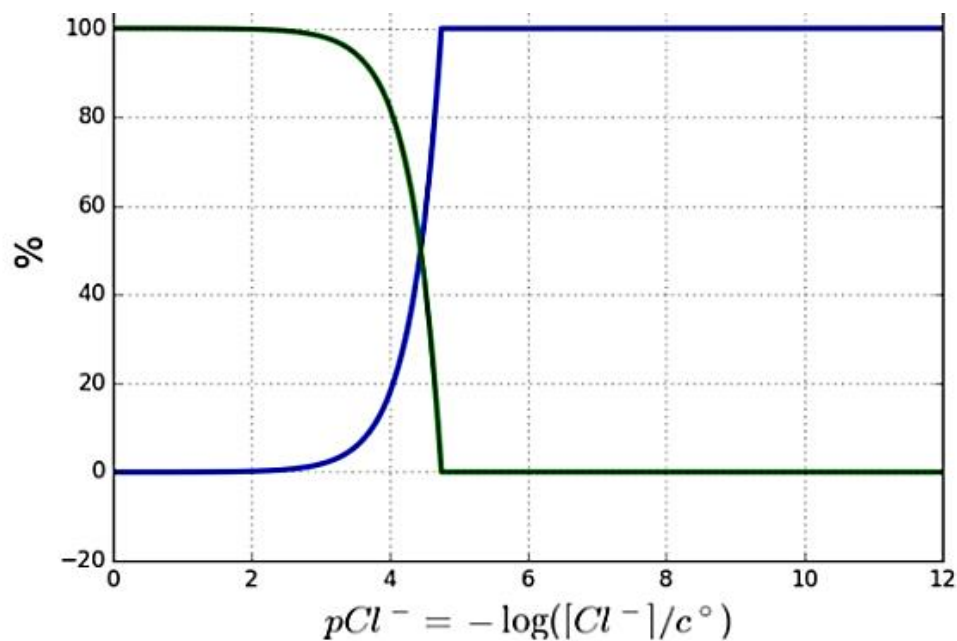
Nous allons étudier le cas du précipité AgCl mais la méthode sera identique quel que soit le précipité étudié.

- f.** Tracer le diagramme d'existence du précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ gradué en $p\text{Cl}$ à partir d'une solution de nitrate d'argent à la concentration $C_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}$. Le pK_s de AgCl est égal à 9,75 à 298K.

→ pCl

On peut également tracer le diagramme de répartition des espèces tout comme pour les acides et bases. On peut y visualiser la limite d'existence du précipité AgCl pour une concentration $C_0 = 10^{-5} \text{ mol/L}$ en ion Ag^+ .

- g.** Légènder chaque courbe et retrouver le diagramme d'existence d' AgCl .



→ pCl

Autre exemple : cas des hydroxydes.

Le produit de solubilité d'un hydroxyde permet de déterminer le pH de début de précipitation pH_d d'un hydroxyde connaissant la concentration initiale de l'ion métallique.

h. Ici on considère une solution d'ion Al^{3+} à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ pour former $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ $\{K_S = 10^{-33}\}$ qui peut se redissoudre en milieu très basique en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ $\{K^\circ = 10^2\}$.



Le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée, ce qui diffère des diagrammes de prédominance acido-basiques pour lesquels les frontières sont fixées indépendamment des concentrations des solutions étudiées.

Concentration de tracé = concentration des espèces étudiées

II. Solubilité

1. Définition

Remarques :

- s étant la quantité maximale que l'on peut dissoudre : on est à saturation \rightarrow l'équilibre existe.
- Si une solution est saturée, la quantité de solide {ou de gaz} passée en solution est égale à la solubilité du solide {ou du gaz} dans la solution considérée.
- La nature de la solution peut influencer sur la valeur de la solubilité comme nous le verrons plus en détail dans le III.

a. Compléter le tableau d'avancement. En déduire l'expression de la solubilité.

En mol	$A_\alpha B_\beta (s)$	\rightleftharpoons	αA^{n+}	+	βB^{m-}
E.I.	$n_{\text{excès}}$		0		0
E.Eq					
E.Eq. Avec s					

Dans un volume V :

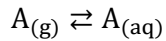
2. Etat de saturation en solide

b. Déterminer la relation entre s et K_s .

c. Déterminer la solubilité de $Fe(OH)_3$ $\{K_s = 2,8 \cdot 10^{-39}\}$ et $Cu(OH)_2$ $\{K'_s = 5,0 \cdot 10^{-19}\}$.

3. Etat de saturation en gaz

Un gaz $A_{(g)}$ peut éventuellement se dissoudre en solution aqueuse sous une forme solvaté $A_{(aq)}$. Le passage en solution de la molécule gazeuse est décrit par l'équation-bilan {dite de **dissolution du gaz** ; de **solubilisation du gaz** ou de **solubilité du gaz**} :



d. Déterminer la constante de cet équilibre.



Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence de dioxygène. C'est un mélange composé essentiellement de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 avec des quantités variables d'eau et de sulfure de dihydrogène H_2S . Nous prendrons ici une pression totale $p = 10$ bar. La composition molaire du biogaz considéré est : 60% de CH_4 , 39% de CO_2 , 0,10% de H_2S et 0,90% d'eau. L'eau liquide peut dissoudre le CO_2 et le H_2S .

e. Sachant que $K^{\circ}_{CO_2} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ et $K^{\circ}_{H_2S} = 1,0 \cdot 10^{-1}$, déterminer les concentrations dans l'eau liquide en CO_2 et H_2S lorsque la solution est en équilibre avec le biogaz.

III. Facteurs influençant les équilibres de précipitation

1. Effet d'ions communs

Reprenons le cas de $\text{AgCl}_{(s)}$, $pK_S = 9,75$. On souhaite comparer la solubilité de AgCl dans l'eau pure et dans une solution contenant déjà des ions chlorures initialement à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$. On considère que l'on ajoute suffisamment de $\text{AgCl}_{(s)}$ pour que la solution obtenue soit saturée.

a. Calculer la solubilité s dans l'eau pure puis la solubilité s' dans la solution précédente.

On dit que Cl^- est **un ion commun** à la solution initiale et au précipité.

Conclusion :

2. Précipitations compétitives

Les ions plomb(II) Pb^{2+} sont susceptibles de précipiter avec des ions iodure I^- mais également avec les ions chlorure Cl^- . On donne $pK_s(PbCl_2) = 4,8$ et $pK_s(PbI_2) = 7,9$.

b. *Considérons une solution équimolaire en ions iodure et chlorure à 10^{-2} mol/L et ajoutons des ions Pb^{2+} . Ecrire les deux équations susceptibles d'avoir lieu en solution. Calculer leur constante d'équilibre.*

c. *On cherche la concentration minimale en Pb^{2+} pour que l'un des solides précipitent et l'autre pas. Préciser lequel des solides apparaît. Déterminer les quantités minimale et maximale de Pb^{2+} que l'on peut ajouter.*

Conclusion :

d. De la même manière, considérons une solution saturée en chlorure de plomb. L'addition d'ions iodure va provoquer la solubilisation de $PbCl_2$ et la formation de PbI_2 . Tracer un axe en pPb et écrire l'équation de la réaction observée.

3. Influence du pH

a. Etude qualitative

e. Prenons l'exemple du solide ionique $AgCH_3CO_{2(s)}$. Ecrire son équation de dissolution. Quelle serait l'influence d'une diminution de pH sur la solubilité de ce solide ?

Conclusion :

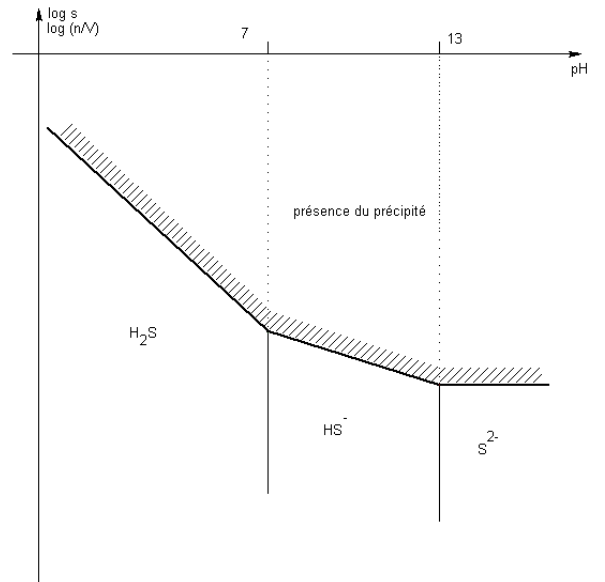
- **La solubilité d'un sel basique** augmente lorsque
- **La solubilité d'un sel acide** augmente lorsque
- **La solubilité d'un sel amphotère** augmente lorsque

b. Etude d'un composé ionique à anion basique

Prenons l'exemple de la solubilité s du sulfure d'argent $Ag_2S_{(s)}$ dont le $pK_S = 50$ placé dans une solution dont le pH est fixé. L'ion sulfure S^{2-} étant une dibase pouvant conduire à HS^- et H_2S , dont $pK_{A1} = 7,0$ et $pK_{A2} = 13$.

f. Tracer le diagramme de prédominance de S^{2-} . Puis écrire les trois équations de dissolution pouvant avoir lieu selon le pH de la solution.

g. Retrouver les équations des portions de droite de la figure ci-contre : déterminer l'évolution de la solubilité ($\log s$) en fonction du pH.



ANNEXE : PYTHON – Tracer des diagrammes de distribution

1. Cas des réactions de précipitation

❖ Reprenons l'exemple de la précipitation du chlorure d'argent

Il est possible de calculer les concentrations à l'équilibre en ions Ag^+ pour une gamme de valeur de concentrations en Cl^- .

En réalité le diagramme de distribution trace le pourcentage de chaque espèce en fonction de $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]$.

a. Ecrire la condition de précipitation puis déterminer l'expression du $\% \text{Ag}^+$ et celle du $\% \text{AgCl}$.

```
#Importation bibliotheque necessaire pour tracer les graphiques
import matplotlib.pyplot as plt

# Création des listes qui contiendront les abscisses et ordonnées à tracer
X = []
Y1 = []
Y2 = []

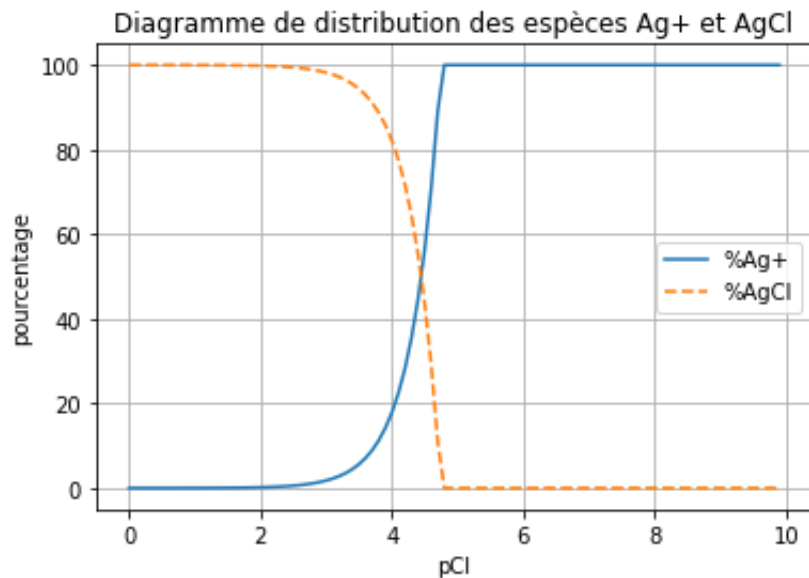
# Entrée des constantes propres au diagramme de répartition : concentration de tracé,
constante de solubilité et valeur de départ de pCl
Ks = 10**(-9.75)
C0 = 10**(-5)
pCl = 0

# Boucle permettant de calculer les pourcentages de Ag+ et AgCl en fonction de la
valeur de pCl.
# Boucle "if" pour savoir si le solide existe ou non en solution.
for i in range (100):
    if C0*(10**(-pCl)) < Ks :
        Ag = 100
        AgCl = 0
        X.append(pCl)
        Y1.append(Ag)
        Y2.append(AgCl)
        pCl = pCl+0.1
    else :
        Ag = 100 * Ks / (10**(-pCl)*C0)
        AgCl = 100 - Ag
        X.append(pCl)
        Y1.append(Ag)
        Y2.append(AgCl)
        pCl = pCl+0.1
```

```

# Tracé du diagramme de distribution
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(X, Y1)
ax.plot(X, Y2, ls='--')
ax.set(xlabel="pCl", ylabel="pourcentage", title="Diagramme de distribution des espèces
Ag+ et AgCl")
plt.legend(['%Ag+', '%AgCl'])
ax.grid()
plt.show()

```



2. Cas des réactions acido-basiques

Il est possible d'écrire un programme en langage Python qui permet de calculer le pourcentage d'acide et de base d'un couple en fonction du pH.

- b.** Dans le cas de l'acide éthanóïque CH_3COOH , déterminer la relation entre le rapport des concentrations d'acide et de base puis établir les équations donnant les pourcentages de la forme acide et de la forme basique.

```

#Importation bibliotheque necessaire pour tracer les graphiques
import matplotlib.pyplot as plt

# Création des listes qui contiendront les abscisses et ordonnées à tracer
X = []
Y1 = []
Y2 = []

# Entrée des constantes propres au diagramme de répartition : constante d'acidité et
valeur de départ de pH
pKa = 4.8
pH = 0

# Boucle permettant de calculer les pourcentages de base et d'acide en fonction de la
valeur du pH.
for i in range (140):
    base = 100 / (1+10**(pKa-pH))
    acide = 100 - base
    X.append(pH)
    Y1.append(base)
    Y2.append(acide)
    pH = pH+0.1

# Tracé du diagramme de distribution
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(X, Y1)
ax.plot(X, Y2, ls='--')
ax.set(xlabel="pH", ylabel="pourcentage", title="Diagramme de distribution de l'acide
éthanoïque")
plt.legend(['%CH3COO-', '%CH3COOH'])
ax.grid()
plt.show()

```

