

Cours S2 B.1 : Équilibres de précipitation des composés ioniques

Définitions

Produit de solubilité

Soit une solution saturée du composé ionique $C_xA_y(s)$ en équilibre avec ses ions en solution aqueuse $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$; on écrit la réaction de dissolution telle que :



alors, on définit le produit de solubilité, noté K_s , comme étant la constante d'équilibre où n'intervient que les concentrations des espèces dissoutes en solution diluée :

$$K^{\circ} = K_s = \frac{a(C^{p+}_{(aq)})_{eq}^x a(A^{q-}_{(aq)})_{eq}^y}{a(C_xA_y(s))_{eq}} = \frac{[C^{p+}]_{eq}^x [A^{q-}]_{eq}^y}{(C^{\circ})^{x+y}} \Rightarrow K_s = [C^{p+}]_{eq}^x [A^{q-}]_{eq}^y$$

On a toujours $K_s < 1$, c'est-à-dire que la dissolution est un phénomène limité.

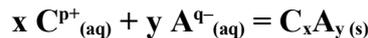
On définit aussi $pK_s = -\log K_s > 0$, soit $K_s = 10^{-pK_s}$.

Exemples : – AgCl $K_s = \left(\frac{[Ag^+]_{eq}}{C^{\circ}} \right) \left(\frac{[Cl^-]_{eq}}{C^{\circ}} \right) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $pK_s = 9,80$;

– Ag₂CrO₄ $K_s' = \left(\frac{[Ag^+]_{eq}}{C^{\circ}} \right)^2 \left(\frac{[CrO_4^{2-}]_{eq}}{C^{\circ}} \right) = 1,6 \cdot 10^{-12}$ et $pK_s' = 11,80$.

Réaction de précipitation

Si on mélange les mêmes ions $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$ en quantité suffisante, c'est la réaction inverse de la dissolution qui se produit, il y a apparition du solide $C_xA_y(s)$ que l'on appelle alors un précipité :



Pour la précipitation la constante d'équilibre vaut : $K^{\circ} = \frac{1}{K_s} = 10^{pK_s} > 1$ (réaction spontanée).

Limite de saturation

Soit le système : $C_xA_y(s)$, $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$; il existe deux cas possibles :

– les trois espèces coexistent à l'équilibre, **la solution aqueuse est saturée** et on peut écrire comme précédemment :

$$K_s = \frac{[C^{p+}]_{eq}^x [A^{q-}]_{eq}^y}{(C^{\circ})^{x+y}} = \text{cste}$$

– il n'y a pas de solide, la solution aqueuse n'est pas saturée, le système est dit « **hors équilibre** », on ne peut plus définir le produit de solubilité K_s et donc son écriture n'a plus aucun sens.

Par contre, on peut toujours utiliser le quotient de la réaction Q , qui dans le cas présent s'écrit :

$$Q = \frac{[C^{p+}]_{solution}^x [A^{q-}]_{solution}^y}{(C^{\circ})^{x+y}} < K_s \Rightarrow \begin{array}{c} \text{dissolution totale} \quad | \quad \text{précipité} \\ \hline \text{Ks} \end{array} \quad \text{Q} \rightarrow$$

Condition de précipitation lors du mélange des deux ions

Méthode de prévision

Soit l'équation bilan de précipitation : $C^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} = CA_{(s)}$ de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{1}{K_s} > 1$

On calcule alors $(Q_{pr})_0 = \frac{(C^\circ)^2}{[C^+]_0[A^-]_0}$ le quotient de la réaction de précipitation du précipité censé se former à partir des concentrations initiales des ions en solution.

On compare ensuite la valeur trouvée à celle du $K^\circ = \frac{1}{K_s}$ de la même réaction.

Les deux cas suivants sont possibles :

- si $(Q_{pr})_0 > K^\circ$, alors pas de précipitation, le solide ne se forme pas ;
- si $(Q_{pr})_0 < K^\circ$, alors il y a précipitation, le solide se forme jusqu'à saturation, selon la réaction de précipitation (la réaction est déplacée dans le sens direct).

Application

Soit 10,0 mL de nitrate d'argent à 10^{-3} mol.L⁻¹ et 10,0 mL de chlorure de sodium à 10^{-3} mol.L⁻¹ avec $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $M(\text{AgCl}) = 143$ g.mol⁻¹ ; quelle est la masse de solide formé ?

- Calcul des concentrations initiales dans le mélange :

$$n = n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol et } V = 20 \text{ mL donc } [\text{Ag}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- Calcul de $(Q_{pr})_0$: $(Q_{pr})_0 = \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0} = 4,0 \cdot 10^6 < 1/K_s = 6,2 \cdot 10^9 \Rightarrow$ précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$.

- Avancement de la réaction de précipitation supposée « quasi-totale » :

	Ag^+	$+ \text{Cl}^-$	$= \text{AgCl}_{(s)}$	$K^\circ = 1/K_s = 6,2 \cdot 10^9$
EI (en mol)	n	n	0	
EF (en mol)	$\varepsilon \approx 0$	$\varepsilon \approx 0$	n	<u>à saturation</u>

$$\text{Or } \frac{\varepsilon}{V} = C = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} \text{ et } K_s = \left(\frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) \left(\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} \right) = 1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow K_s = \frac{C^2}{(C^\circ)^2} \Leftrightarrow C = C^\circ \times \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$\text{on vérifie : } \varepsilon = C V_T = 1,3 \cdot 10^{-5} \times 0,02 = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \ll n(\text{AgCl}_{(s)}) = n = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{et } m(\text{AgCl}_{(s)}) = n(\text{AgCl}_{(s)}) M(\text{AgCl}) = 1,0 \cdot 10^{-5} \times 143 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,4 \text{ mg.}$$

Limite d'apparition d'un précipité dans une solution contenant un des ions

Présentation du problème

Lors de l'ajout (sans dilution) d'ions chlorure Cl^- , à une solution d'ions argent Ag^+ à la concentration initiale C_0 , on cherche à déterminer pour quelle valeur de la concentration en ion chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ le précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ va apparaître. Si $[\text{Cl}^-] < [\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ il n'y a pas de précipitation, si $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ il y a donc du précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$.

Application

Soit une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute, sans dilution, progressivement des ions chlorure Cl^- , on veut déterminer la concentration en ion chlorure $[\text{Cl}^-]_{\text{pr}}$ pour laquelle le précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$ ($pK_s = 9,80$) va précipiter.

On montre que le précipité apparaît quand :

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} = K_s, \text{ avec } [\text{Ag}^+]_0 = C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} = K_s / C_0 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur représente la limite de précipitation de $\text{AgCl}_{(s)}$ et on voit qu'elle dépend de la concentration initiale des ions argent donc de C_0 .

Domaine d'existence d'un précipité

Un solide étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens ; donc la seule question à se poser est : quand le précipité existe-t-il ? On a pris l'habitude d'étudier cette limite par rapport à l'un des ions dont la concentration est fixe en fonction de la variation de celle du contre-ion représentée par une échelle en $pX = -\log([X]_{\text{eq}})$.

Pour l'application précédente on a : $(p\text{Cl})_{\text{pr}} = -\log([\text{Cl}^-]_{\text{pr}}) = pK_s - pC_0 = 7,80$.

Il y a donc du précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$ dès que $[\text{Cl}^-] \geq [\text{Cl}^-]_{\text{pr}} \Leftrightarrow (p\text{Cl}) \leq (p\text{Cl})_{\text{pr}}$; on représente alors un diagramme d'existence du précipité :

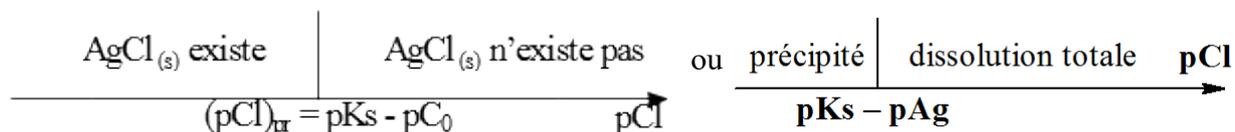
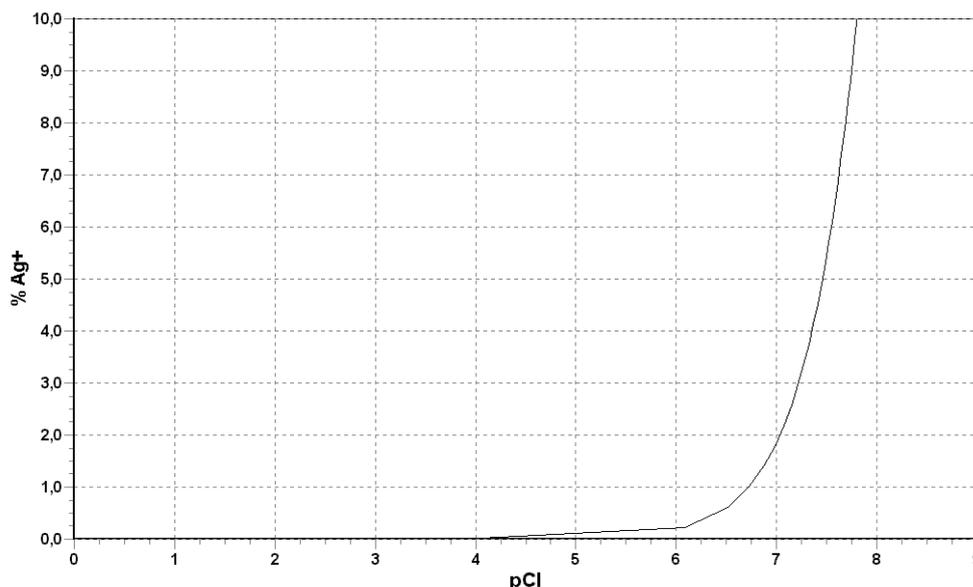


Diagramme de distribution

Si on cherche à représenter l'évolution du pourcentage des ions argent ($\% \text{Ag}^+ = [\text{Ag}^+] / C_0$) lors de l'addition des ions chlorures on constate qu'il faut s'intéresser séparément aux deux parties du diagramme d'existence :

- $(p\text{Cl}) \geq (p\text{Cl})_{\text{pr}} \Leftrightarrow$ il n'y a pas de précipité $\Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 = C_0 \Leftrightarrow \% \text{Ag}^+ = 100 \% ;$
- $(p\text{Cl}) \leq (p\text{Cl})_{\text{pr}} \Leftrightarrow$ le précipité existe $\Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] \Leftrightarrow \% \text{Ag}^+$ diminue fortement.



On trace uniquement ($\% \text{Ag}^+$) en fonction de ($p\text{Cl}$) ($\% \text{AgCl}_{(s)}$ n'est pas représenté).

Il existe un point anguleux à $(p\text{Cl})_{\text{pr}}$ qui est caractéristique de la formation, ou de la disparition, du précipité ; en effet, il se produit une rupture d'équilibre.

Dosages par précipitation

Généralités

- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et totale ($K^{\circ} > 10^3$).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$\left(\frac{n(A)}{v_A} = \frac{n(B)}{v_B} \right)$$

Exemple du dosage par précipitation des ions chlorure par les ions argent I

Présentation du dosage :

$\text{Cl}^- (C_0, V_0)$ et $\text{Ag}^+ (C_1, V)$ avec $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$ $K^{\circ} = 1/K_s = 10^{9,7}$ Réaction « quasi-totale »

Point équivalent : $n(\text{Cl}^-)_0 = n(\text{Ag}^+)_e \Leftrightarrow C_0 V_0 = C_1 V_e$

Indicateur d'équivalence ; méthode de MOHR :

On peut repérer l'équivalence en utilisant un anion susceptible de donner un précipité de couleur différente de celui de $\text{AgCl}_{(s)}$ et qui apparaît juste au moment de l'équivalence. C'est le cas des ions chromate CrO_4^{2-} qui donnent le précipité rouge brique de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(s)}$ ($pK_s = 12$).

Cette méthode est appelée méthode de MOHR, elle ne peut pas être utilisée en milieu acide à cause de l'existence du couple acido-basique $\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$ de $pK_a = 6,5$.

Montage potentiométrique :

En utilisant une électrode de mesure en argent et une électrode de référence au calomel saturée muni d'une allonge de verre remplie d'une solution concentrée de KNO_3 ,

La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes par un millivoltmètre correctement branché donne la ddp e : $E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{CS}} = 0,56 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$

À l'équivalence, $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$ augmente fortement et la ddp varie brutalement (saut de potentiel), on peut déterminer l'équivalence par la méthode des tangentes ou en cherchant un extremum pour $\frac{dE}{dV}$.

