

Réactions de précipitation

Programme

Précipitation	
Réactions de dissolution ou de précipitation - constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s - solubilité et condition de précipitation - domaine d'existence - facteurs influençant la solubilité.	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. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Exploiter des courbes de solubilité en fonction d'une variable pertinente. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.
	Pratiquer une démarche expérimentale illustrant la dissolution ou la précipitation en solution aqueuse.

I- OBSERVATIONS

La mise en solution d'un composé A **dans l'eau** aboutit à la prise en charge de l'espèce A **par les molécules d'eau**.

Il existe deux principaux cas :

a) Le cas des composés moléculaires : la molécule A conserve son intégrité et les molécules d'eau s'organisent autour de A en fonction de leur polarité (solvatation).

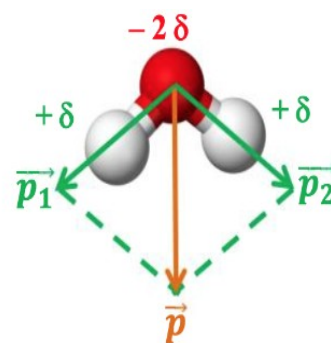
Exemples :

- mise en solution de dichlore gazeux dans l'eau : $\text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_{2(aq)}$
- mise en solution d'éthanol liquide dans l'eau : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(aq)}$
- mise en solution du sucre (saccharose) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ dans l'eau : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)} \leftrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(aq)}$

b) Le cas des solides ioniques : un solide ionique est un **solide électriquement neutre constitué d'anions et de cations**, dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne.

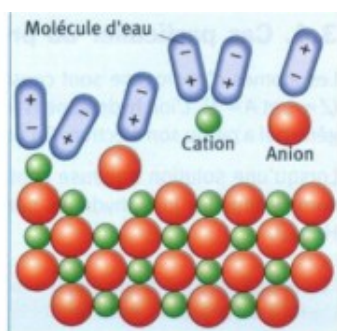
Les **solides ioniques** peuvent **se dissocier en leurs ions constitutifs dans l'eau** qui est un solvant dispersant (permittivité relative* ϵ_r élevée) et solvant (moment dipolaire μ élevé).

*Au niveau microscopique, la permittivité d'un matériau est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le matériau.

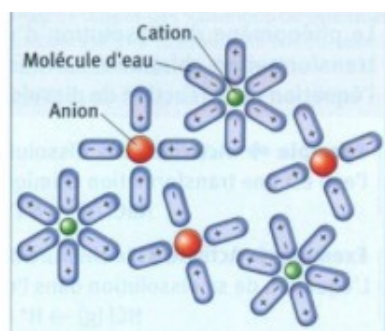


Grâce au caractère dispersant et solvant de l'eau, la **solubilité** des solides ioniques est grande en général.

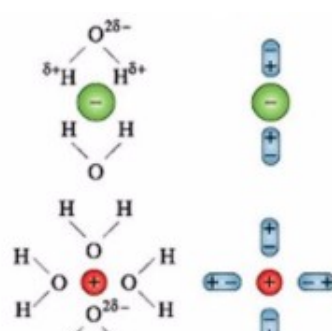
Exemple : solubilité du sel de cuisine: $s(\text{NaCl}, \text{eau}, 15^\circ\text{C}) = 357 \text{ g.L}^{-1}$



1



2



3

Etape 1 dissociation du solide ionique	Etape 2 hydratation (ou solvation) des ions	Etape 3 dispersion des ions
Un cristal ionique constitué d'ions liés par des forces électrostatiques, au contact de l'eau, commence à se dissoudre. Pour nous à l'œil nu, il semble disparaître dans l'eau. En fait le cristal est en cours de destruction : les ions sont séparés les uns des autres par le solvant. Ils se libèrent dans le liquide chacun de leur côté : ils sont trop petits pour être visibles individuellement.	La molécule d'eau étant polarisée, elle s'associe aux ions positifs par son côté oxygène et aux ions négatifs par son côté hydrogène. C'est l'hydratation. Ils peuvent s'entourer de 2 à 10 molécules d'eau.	Sous l'effet de l'agitation thermique, les ions hydratés s'éloignent peu à peu les uns des autres, ils se dispersent dans le solvant.

Une solution est obtenue par dissolution d'un soluté, solide ionique ou composé moléculaire, dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, la solution obtenue est une solution aqueuse.

Remarque : **une solution électrolytique** est une solution contenant des ions. Alors elle conduit le courant mais est électriquement neutre (compensation globale des charges électriques).

Dans la suite, nous allons principalement nous intéresser à la dissolution/précipitation des sels ioniques peu solubles (ceux pour lesquelles la saturation est très vite atteinte). On observe alors la formation d'un précipité (solide non dissous).

II- DISSOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE DANS L'EAU

1- Saturation et solubilité :

La dissolution est un phénomène limité.

Définition : la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans 1 L de solvant à une température donnée est appelée **solubilité**, notée s .

Elle s'exprime en mol.L^{-1} (ou en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Elle dépend du solvant, du solide et de la température.



Solubilité : $s(\text{acide benzoïque}_{(s)}, \text{eau}, 25^\circ\text{C}) = 2,4 \text{ g.L}^{-1}$.

On peut dissoudre jusqu'à 2,4 g d'acide benzoïque solide dans 1L d'eau à 25°C .
On a $M_{\text{acide benzoïque}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$. Que vaut s en mol.L^{-1} à 25°C ?

Réponse: $s = 2,4/60 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une solution est dite **saturée** en composé solide $A_{(s)}$ si elle ne peut plus dissoudre davantage de ce composé.

On atteint la saturation, c'est-à-dire la limite de solubilité, lorsqu'apparaît le premier grain de solide en solution. À partir de ce moment, toute nouvelle quantité de solide ajoutée n'est pas dissoute et se dépose au fond.



Quelle est la quantité maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 200 mL ?

Réponse: $n = s V = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

2- Produit de solubilité d'un solide ionique peu soluble

Une solution **saturée** en composé ionique solide $A_xB_{y(s)}$ est siège de l'**équilibre de dissolution** :



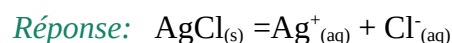
où il y a **coexistence du solide** et des **ions solvatés**. Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre, notée **K_s** , et appelée **produit de solubilité**.

Comme toute constante de réaction, $K_s(T)$ dépend uniquement de la température.

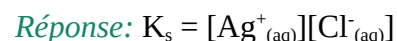


Soit une solution saturée de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$.

Equation de dissolution :

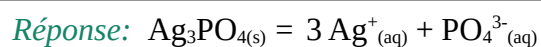


Lorsque la solution est saturée, la réaction de dissolution est à l'équilibre, donc:



Soit une solution saturée de phosphate d'argent $Ag_3PO_{4(s)}$.

Equation de dissolution :



Lorsque la solution est saturée, la réaction de dissolution est à l'équilibre, donc:



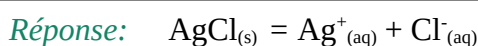
3- Lien entre produit de solubilité K_s et solubilité s dans l'eau pure



Calculons la solubilité du chlorure d'argent $AgCl$ dans l'eau pure à 25°C.

Donnée : à 25°C, $K_s(AgCl) = 2,0 \cdot 10^{-10}$

Dès qu'un solide est présent, faire les tableaux d'avancement en mol (ou en $mol.L^{-1}$, mais dans ce cas ne pas donner de valeur pour le solide (écrire « solide »))



E.F. solide s s

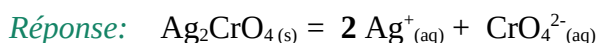
$$K_s = [Ag^+_{(aq)}][Cl^-_{(aq)}] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} \quad s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$



Calculons la solubilité du chromate d'argent $Ag_2CrO_{4(s)}$ dans l'eau pure à 25°C.

Donnée : à 25 °C, $K_s(Ag_2CrO_4) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.



solide 2 s s

$$K_s = [Ag^+_{(aq)}]^2[CrO_4^{2-}_{(aq)}] = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad s = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ mais $s(\text{AgCl}) < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ donc Ag_2CrO_4 est plus soluble que AgCl .
Conclusion : de deux composés, le plus soluble n'est pas toujours celui qui a le plus grand K_s car ce dernier dépend de la stoechiométrie.

4- Condition de précipitation

Objectif : prévoir une éventuelle précipitation suite à la mise en solution d'espèces ioniques, c'est à dire savoir si une solution sera saturée ou non.



Considérons une solution contenant des ions Pb^{2+} et I^- aux concentrations initiales $[\text{Pb}^{2+}]_0$ et $[\text{I}^-]_0$. Le précipité PbI_2 peut-il se former ?

Données : $pK_s(\text{PbI}_2) = 8,2$;

concentrations initiales: $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}^-]_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Méthode :

a - Ecrire l'équation de la réaction de précipitation susceptible de se produire :

Réponse: $\text{PbI}_{2(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$

b - Déterminer la valeur numérique de sa constante d'équilibre (à l'aide des données de l'énoncé).

$K_s = 10^{-pK_s}$ ($pK_s = -\log K_s$)

Réponse: $K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-8,2}$

c - Calculer Q_{initial} :

Quotient de réaction initial

Réponse:

$$\text{PbI}_{2(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$$

E.I. solide $[\text{Pb}^{2+}]_0$ $[\text{I}^-]_0$

$$Q_i = [\text{Pb}^{2+}]_0 \cdot [\text{I}^-]_0^2$$

d - $[\text{Pb}^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}^-]_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comparer Q_{initial} et K_s . Y'a-t-il apparition d'un précipité ?



$\text{PbI}_{2(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)}$ Constante d'équilibre de cette réaction : K_s

Trois situations sont possibles :

$Q_{\text{initial}} > K_s$: le système évolue dans le sens : le solide précipite.

Le système évolue jusqu'à ce que $Q_{\text{eq}} = K_s$

L'équilibre est alors établi. La solution est saturée.

$Q_{\text{initial}} = K_s$: Le système n'évolue pas, **la solution est juste saturée** (limite d'apparition du premier grain de solide).

$Q_{\text{initial}} < K_s$: (réaction dans le sens $\longrightarrow$ impossible, car il n'y a pas de solide au départ). **L'équilibre hétérogène ne peut pas être établi. Le précipité n'existe pas.** Les ions sont libres en solution. La solution n'est **pas saturée**.

Réponse: $Q_i = [\text{Pb}^{2+}]_0 \cdot [\text{I}^-]_0^2 = (4 \cdot 10^{-2}) \cdot (3 \cdot 10^{-2})^2 = 36 \cdot 10^{-6} > 10^{-8,2}$
 $(10^{-8,2} = 6,3 \cdot 10^{-9})$. **Le précipité se formera.**

Condition de non précipitation $Q_i < K_s$

Condition d'équilibre : saturation $Q_i = K_s$

Condition de précipitation : $Q_i > K_s$. La précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre.

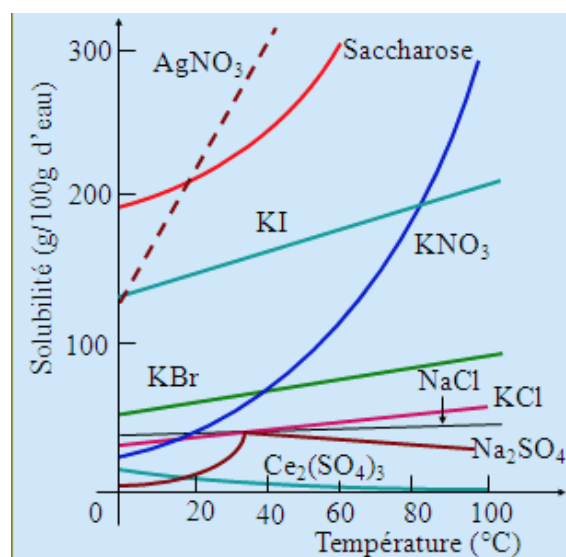
III- FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITE

1- Effet de la température

Cas des solides

En général, la **solubilité des solides augmente** quand la **température augmente**

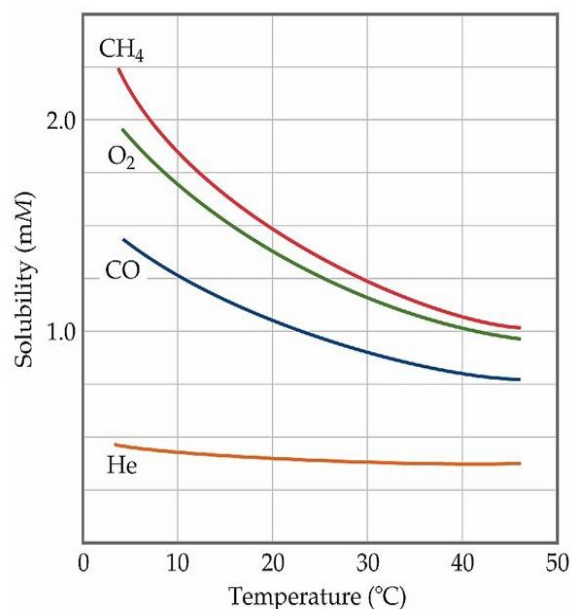
Remarque : ceci n'est pas vrai pour le calcaire $\text{CaCO}_{3(s)}$: sa solubilité diminue lorsque la température augmente. C'est pourquoi le calcaire se dépose plus facilement sur les tuyaux d'eau chaude (saturation plus vite atteinte dans l'eau chaude).



Cas des gaz

La **solubilité des gaz diminue** quand la **température augmente**.

Ainsi, la concentration en dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ dans l'eau froide en équilibre avec l'air est plus importante que dans l'eau chaude.



2- Effet d'ion commun

On parle d'effet d'ion commun lorsqu'un ion est commun à plusieurs espèces dissoutes dans la même solution.



On a calculé au I.3 la solubilité de AgCl dans l'eau pure à 25°C ($pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$). On a trouvé : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

solide s s

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}] = s^2$$

$$s = \sqrt{k_s} \quad s = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Que devient la solubilité dans une solution de chlorure de sodium : Na^+, Cl^- (infiniment soluble) à $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$?

Réponse: $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

solide s' s' + 0,1

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}] = s'(s' + 0,1) = 2,0 \cdot 10^{-10}$$

$$s'^2 + 0,1s' = 2,0 \cdot 10^{-10} \quad s'^2 + 0,1s' - 2,0 \cdot 10^{-10} = 0$$

$$x_1 = 9.9999999253475 \cdot 10^{-10} \text{ d'où } s' = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_2 = -0.100000001 \text{ (impossible car négative).}$$

L'effet d'ion commun diminue la solubilité.

Il s'agit d'un phénomène très général connu sous le nom de principe de Le Chatelier qui dit que lorsqu'un système chimique à l'équilibre est perturbé, il évolue dans une direction qui minimise cette perturbation.

En général, la solubilité d'un composé ionique est plus faible dans une solution contenant un ion commun que dans l'eau pure.

3- Influence de la complexation

Un précipité peut être dissous par la formation d'un complexe.



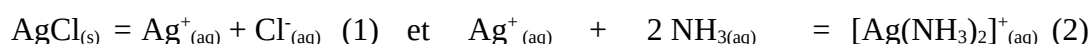
Soit une solution saturée de chlorure d'argent AgCl. Un précipité blanc est présent. Lorsque l'on ajoute goutte à goutte une solution concentrée d'ammoniac, le précipité disparaît.

Expliquer qualitativement ce phénomène.

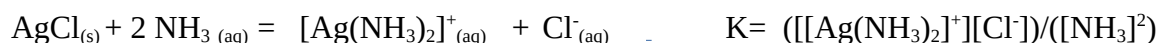
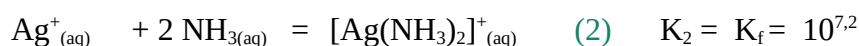
Au fur et à mesure de l'ajout de la solution d'ammoniaque, les ions Ag^+ (du précipité) vont former avec NH_3 le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ qui est soluble dans l'eau et donc le précipité va disparaître.

Ecrire la réaction de dissolution du précipité par formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Calculer sa constante.

Données : constante de formation globale de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$: $K_f = 10^{7,2}$; $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$.



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{et} \quad K_f = 10^{7,2} = ([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)$$



$$K = K_s \times K_f = 10^{7,2} \cdot 10^{-9,7} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3}$$

L'ajout de NH_3 augmente la solubilité du $\text{AgCl}_{(s)}$ et ce-dernier qui était quasi insoluble, devient soluble.

4- Influence du pH sur la précipitation

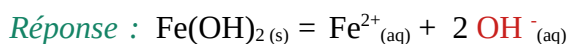
Le pH d'une solution peut affecter la solubilité d'un composé ionique en solution.



Par exemple, la solubilité de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans l'eau vaut $s = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

Données: masses molaires $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - Calculer le produit de solubilité .



solide s 2 s

$$s = (1,5 \times 10^{-3}) / (56 + 2 \times 16 + 2 \times 1) = (1,5 \times 10^{-3}) / 90 = 1,67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = s (2s)^2 = 4 s^3 \quad K_s = 4 \cdot (1,67 \times 10^{-5})^3 = 18,63 \times 10^{-15}$$

2 - Calculer le le pH à saturation.

Réponse :

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2 \times 1,67 \times 10^{-5} = 3,34 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

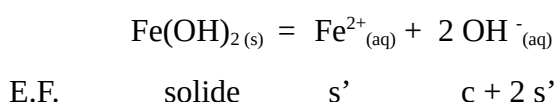
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / (3,34 \times 10^{-5}) = 3 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]) = 9,5$$

3 - Prévoir comment évolue la solubilité dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis la calculer.

Réponse :

L'hydroxyde de sodium contient des ions HO^- : par effet d'ion commun, la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va donc diminuer. En présence d'hydroxyde de sodium à concentration c , le tableau d'avancement devient:



$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$K_s = s'(c + 2s')^2 \quad K_s = 4.(1,67 \times 10^{-5})^3 = 18,63 \times 10^{-15}$$

On peut faire l'hypothèse (à vérifier ensuite) $s' < s \ll c$; $K_s \approx s'(c + 2s')^2 \approx s'c^2$

$$\text{D'où } s' = K_s / c^2$$

$s' = 18,63 \times 10^{-15} / (1 \cdot 10^{-3})^2 = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. L'hypothèse $s' \ll c$ est vérifiée, inutile de résoudre l'équation du second degré.

La solubilité pour ce composé, dépend du pH de la solution dans laquelle il est dissout. Si le pH est élevé, $[\text{OH}^-]$ sera importante. En accord avec l'effet d'ion commun, l'équilibre va évoluer dans le sens d'une diminution de la solubilité du composé.

Si le pH est faible, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sera importante. Ainsi $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va se dissoudre, les nouveaux OH^- vont être neutralisés par H_3O^+ , la solubilité va augmenter.

Dans le cas de ce type de composé, la solubilité en solution acide est plus importante qu'en solution basique ou neutre.

De très nombreux cations métalliques M^{n+} comme Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ... donnent en présence d'ions hydroxydes HO^- des **hydroxydes métalliques** $\text{M}(\text{OH})_{n(s)}$. ($\text{M}(\text{OH})_{n(s)} = \text{M}^{n+}_{(aq)} + n \text{HO}^{-}_{(aq)}$).

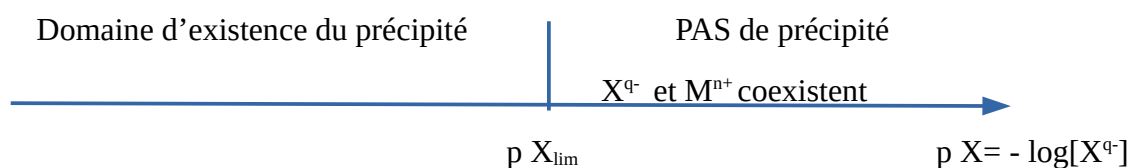
Exemple: $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{HO}^{-}_{(aq)}$ L'existence ou non de ce type de précipité dépend du pH.

IV. DIAGRAMME D'EXISTENCE D'UN PRECIPITE

Un **précipité étant seul dans sa phase**, la notion de prédominance n'a pas de sens :

un précipité existe ou n'existe pas.

À la **frontière du solide**, il existe **un unique grain de solide** et l'**espèce en solution** est encore à sa **concentration initiale**.



Soit la réaction de précipitation : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Le solide apparaît lorsque $[\text{Ag}^+]_0[\text{Cl}^-]_0 \geq K_s$ et la précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre chimique caractérisé par $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = K_s$.

On considère un milieu dans lequel la concentration des cations est fixée (arbitrairement) c_0 .

On peut calculer la valeur limite Cl^- lors de l'apparition du premier grain de $\text{AgCl}_{(s)}$.

On pose $[\text{Ag}^+]_0 = c_0$. D'où : $c_0 [\text{Cl}^-]_{\text{lim}} = K_s$.

$[\text{Cl}^-]_{\text{lim}} = K_s/c_0$ d'où $p[\text{Cl}^-]_{\text{lim}} = -\log [\text{Cl}^-]_{\text{lim}} = \log c_0 + pK_s$.

On en déduit :

- si $p[\text{Cl}^-] \leq p[\text{Cl}^-]_{\text{lim}}$ alors le précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ existe.
- si $p[\text{Cl}^-] > p[\text{Cl}^-]_{\text{lim}}$ alors le précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ n'existe pas

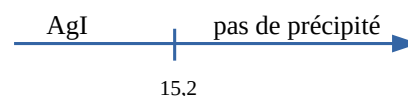
La valeur frontière définit donc le domaine d'existence du précipité et dépend de la concentration en cations arbitrairement fixée.



On considère une solution de nitrate d'argent de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ à laquelle on ajoute sans variation de volume une solution d'iodure de potassium. Déterminer $pI = -\log[I^-]$ pour lequel il y a précipitation. Tracer le diagramme d'existence du précipité en fonction de pI . $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$.

Réponse :

$$p[I^-]_{\text{lim}} = -\log [I^-]_{\text{lim}} = \log c_0 + pK_s = \log (0,1) + 16,2 = 15,2 .$$



Plan

I- OBSERVATIONS

II- DISSOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE DANS L'EAU

- 1- Saturation et solubilité :
- 2- Produit de solubilité d'un solide ionique peu soluble
- 3- Lien entre produit de solubilité K_s et solubilité s dans l'eau pure
- 4- Condition de précipitation

III- FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITE

- 1- Effet de la température
- 2- Effet d'ion commun
- 3- Influence de la complexation
- 4- Influence du pH sur la précipitation

IV. DIAGRAMME D'EXISTENCE D'UN PRECIPITE