

Chapitre RC3 : Réactions de précipitation

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les réactions de précipitation, c'est-à-dire la formation (ou la disparition) d'un solide (nommé précipité) dans une solution (aqueuse, dans le cadre du programme). L'une des principales différences avec les équilibres chimiques étudiés précédemment est la possibilité de disparition totale du précipité ou autrement dit la possibilité de rupture d'équilibre. Les applications des réactions de précipitations sont multiples : caractérisation d'un élément, séparation de différentes espèces, purification,...

Par exemple, l'usage des ions fluorure dans les dentifrices donne naissance au composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{s})$, moins soluble dans les acides de la salive que l'émail naturel des dents.

L'ingestion de sulfate de baryum $\text{BaSO}_4(\text{s})$, pourtant hautement toxique, est réalisée pour améliorer la qualité des radios intestinales et est justifiée par la très faible solubilité du composé qui n'est ainsi pas absorbé par l'organisme.

Enfin, les calcaires sont des roches sédimentaires, tout comme les grès ou les gypses, facilement solubles dans l'eau et composées majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 , mais aussi de carbonate de magnésium MgCO_3 .

Objectifs du chapitre

- Étudier la dissolution d'un solide à partir d'une réaction de dissolution et de sa constante d'équilibre, le produit de solubilité K_s .
- Déterminer la solubilité et étudier les conditions de précipitation et les domaines d'existence du précipité.
- Étudier les facteurs chimiques qui influencent la solubilité : effet d'ions communs, du pH, principes de modération.

Capacités exigibles

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 d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable pertinente.

Prévoir l'état de saturation d'une solution.

Validé ?



Calcaire perforé

Chlorure d'argent AgCl Hydroxydes de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 

I Réactions de précipitation et de dissolution

I.1 Définitions

Définition – Dissolution – précipitation

- Une réaction de **dissolution** est réaction au cours de laquelle une espèce solide (s) se dissocie dans l'eau (aq).
- Pour un **solide ionique** $A_pB_q(s)$, les molécules se dissocient en leurs ions constitutifs :

La neutralité électrique de la solution impose :

- La réaction inverse est appelée réaction de **précipitation** :

Ex :

Compléments : On peut obtenir une phase solide en solution de deux façons :

- en introduisant un solide en excès dans l'eau, de sorte que la dissolution n'est plus possible,
- en mélangeant deux solutions contenant les espèces constitutives du précipité.

Remarque : Un **solide moléculaire**, comme le diiode I_2 ou l'acide benzoïque C_6H_5COOH , se dissocie en ses molécules constitutives lorsqu'il est dissout. Ces dernières sont solvatées par l'eau. Les équilibres s'écrivent : $I_2(s) = I_2(aq)$ et $C_6H_5COOH(s) = C_6H_5COOH(aq)$

Définition – Solubilité

- La **solubilité** s d'un solide est la quantité de matière (ou la masse) maximale de solide que l'on peut dissoudre dans $V = 1$ L d'eau. Elle s'exprime en $mol.L^{-1}$ (ou $g.L^{-1}$) et elle dépend de la température.
- Une solution dans laquelle il n'est plus possible de dissoudre un solide est dite **saturée**.

Ex : Dans l'eau à $20^\circ C$, la solubilité du chlorure de sodium $NaCl$ est $s = 358,5$ $g.L^{-1}$. La solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4$ à $25^\circ C$ est $s = 4,25.10^{-2}$ $g.L^{-1}$: il se dissout beaucoup moins bien.

I.2 Équilibres hétérogènes

2.a Produit de solubilité

Dans la suite, on raisonnera avec des solides ioniques mais les résultats s'appliquent également aux solides moléculaires.

Définition – Produit de solubilité

- Lorsque le **solide** est **présent** en contact avec la solution, il s'établit un **équilibre chimique de dissolution**.
- La constante d'équilibre de la réaction d'équation $A_pB_q(s) = pA^{n+}(aq) + qB^{m-}(aq)$ est appelée **produit de solubilité**, noté K_s et s'exprimant :

On définit également :

Solide	NaCl	AgCl	Ca(OH) ₂	Cu(OH) ₂	I ₂
Quelques valeurs : K_s	39	$1,6.10^{-10}$	$5,5.10^{-6}$	$5,0.10^{-19}$	$1,3.10^{-3}$
pK_s	-1,6	9,7	5,3	18,3	2,9

Remarques :

- L'activité du solide, seul dans sa phase en contact avec la solution, est égale à 1 : $a(A_pB_q(s)) = 1$.
- \triangle L'équilibre n'existe que si le solide est présent, donc pour une solution saturée. Le K_s caractérise les concentrations maximales que peuvent atteindre les ions en solution lorsque le solide existe.

- À priori, plus le produit de solubilité K_s est élevé (plus le pK_s est faible), plus la solubilité d'une espèce est importante. ⚠ Attention toutefois à ne pas comparer hâtivement deux espèces car la relation entre solubilité et K_s dépend fortement de la stœchiométrie.
- Comme toute constante d'équilibre chimique, le produit de solubilité $K_s(T)$ dépend de la **température**. Il en résulte que la solubilité s varie en fonction de la température.

2.b Détermination de la solubilité dans l'eau pure d'une espèce à partir du K_s

Méthode – Détermination de la solubilité

- On dresse le **tableau d'avancement** de la réaction de dissolution en supposant que le **solide est en excès**, de sorte qu'il en reste à l'équilibre final.
- L'**avancement volumique** x_{eq} à l'équilibre correspond à la **solubilité** s en mol.L^{-1} : $s = x_{eq}$.
- On écrit la **loi d'action des masses** $Q_{eq} = K_s$ afin de déterminer la valeur de s .

Exemple ou exercice d'application – Solubilité de diverses espèces

- Déterminer la solubilité s du chlorure d'argent dont le pK_s est donné à 25°C : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.
- Comparer les solubilités du sulfate de plomb PbSO_4 ($pK_{s1} = 7,8$) et de l'iodure de plomb PbI_2 ($pK_{s2} = 8,1$).

Le résultat est-il conforme à ce que l'on pourrait attendre en comparant rapidement les pK_s ?

2.c Condition d'existence du solide : quotient de réaction Q et produit de solubilité K_s

Une des difficultés des problèmes mettant en jeu des phénomènes de précipitation réside dans le fait que le produit de solubilité K_s n'est atteint que si le solide existe, donc si la solution est saturée.

En effet, si la quantité initiale de solide est trop faible pour saturer la solution, la réaction de dissociation atteint son avancement maximal, le solide est totalement consommé et le quotient de réaction final reste inférieur au K_s : il y a rupture d'équilibre.

Propriété – Condition d'existence du solide

Pour savoir si l'équilibre hétérogène est établi, il faut comparer le quotient de réaction Q au produit de solubilité K_s , qui est la constante d'équilibre.

— Si $Q > K_s$:

— Si $Q < K_s$:

— Lorsque $Q = K_s$:

Exemple ou exercice d'application – Dissolution totale ou précipitation ?

- On verse $n = 10^{-6}$ mol de $\text{AgCl}(s)$ dans $V = 1$ L d'eau. La dissolution est-elle totale ? $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.
 - On mélange $V_1 = 10$ mL d'une solution de chlorure de potassium KCl à $c_1 = 10^{-3}$ mol.L^{-1} avec un volume $V_2 = 10$ mL de solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $c_2 = 10^{-3}$ mol.L^{-1} .
- Va-t-on observer un précipité de chlorure d'argent ?

2.d Diagramme d'existence

De façon similaire aux diagrammes de prédominance des équilibres acido-basiques, on peut établir un **diagramme d'existence** d'un solide en fonction d'une grandeur $pX = -\log[X]$, s'exprimant en fonction de la concentration $[X]$ d'un de ses ions constitutifs. *Par exemple* :

Remarques :

- On parle de diagramme d'existence et non de prédominance car on ne peut pas parler de concentration du solide. Soit il existe, soit il n'existe pas, mais il ne peut pas prédominer en solution.
- Plus l'espèce B est concentrée, plus le pB sera faible. L'ajout de B correspond à un déplacement vers la gauche sur le diagramme.
- Le solide se trouve donc dans la partie de gauche du diagramme, lorsque les espèces sont concentrées.

Méthode – Diagramme d'existence

On détermine le pX_{lim} d'apparition du solide en se plaçant à la **limite de la précipitation** : on suppose que la première molécule de solide vient d'apparaître, donc l'équilibre $Q_{eq} = K_s$ est vérifié, mais les concentrations des ions ne sont pas modifiées par la précipitation.

Exemple ou exercice d'application – Diagrammes d'existence

- Tracer le diagramme d'existence du solide $AgI(s)$ en fonction de pI pour une concentration initiale $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ag^+ . On donne $pK_{s1}(AgI) = 15,2$ à 298 K.
- Tracer le diagramme d'existence du solide $Cu(OH)_2(s)$ en fonction de pOH pour une concentration initiale $c = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en ion Cu^{2+} . On donne $pK_{s2}(Cu(OH)_2) = 18,3$ à 298 K.

II Facteurs influençant la solubilité

II.1 Effet d'ion commun

Les espèces intervenant dans une réaction de précipitation donnée peuvent également intervenir dans d'autres réaction chimiques.

Propriété – Effet d'ions communs

Lorsqu'une espèce constitutive d'un précipité est ajoutée en solution par une autre voie, la solubilité du précipité a tendance à diminuer. On parle alors d'**effet d'ions communs**.

Exemple ou exercice d'application – Effet d'ion commun : chlorure d'argent et chlorure de sodium

Voir exercice 4 du TD RC3.

II.2 Réaction consommant une espèce constitutive du précipité

Nous raisonnerons sur un exemple : on considère une **solution saturée** en chlorure d'argent $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$ (1). On ajoute dans cette solution de l'ammoniac $NH_3(aq)$, à la concentration c_0 , qui va réagir avec les ions argent $Ag^+(aq)$ selon la réaction de complexation $Ag^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+$ (2) de constante d'équilibre $K_2 = 10^{7,2} \gg 1$.

II.3 Effet du pH

Propriété – Effet du pH

- Lorsqu'une espèce dissoute intervenant dans l'équilibre de solubilité manifeste des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

Complément :

- Dans la nature, on observe de nombreux **hydroxydes métalliques** du type $M(OH)_n(s)$ où M^{n+} est un cation métallique (comme Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ...). La réaction de dissolution s'écrit $M(OH)_n(s) = M^{n+} + nHO^-$. Comme la base HO^- réagit avec les ions H_3O^+ , on s'attend à une solubilité plus élevée en milieu acide.
- Il sera courant d'établir les relations $ps = -\log(s)$ en fonction de $pH = -\log[H_3O^+]$.

Exemple ou exercice d'application – Solubilité de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ en fonction du pH

Voir exercice 5 du TD RC3.

II.4 Généralisation : lois de modération et principe de Le Chatelier

Les deux exemples que nous venons de traiter s'interprètent comme des déplacements de l'équilibre chimique sous l'effet d'une perturbation de ce dernier. On parle de **lois de modération**.

Principe ou loi physique – Lois de modération – Principe de LE CHATELIER

- Le **principe de Le Chatelier**, ou loi générale de modération, déduite d'observations expérimentales, a été énoncé par Henry LE CHATELIER en 1884. Ce principe est applicable dans le cadre d'un déplacement d'équilibre, et non pas d'une rupture d'équilibre.
- Il s'énonce ainsi : "Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet."

Autrement dit, lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre "réagit" (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation.

Concernant la solubilité sur les exemples précédents :

- **ajouter une espèce** constitutive (Cl^-) du précipité ($AgCl$) **diminue la solubilité** : les espèces constitutives réagissent pour former du précipité afin de limiter la concentration de cette espèce ;
- **consommer une espèce** constitutive (Ag^+) du précipité ($AgCl$) **augmente la solubilité** : le précipité se dissout "plus" afin de faire augmenter la concentration en cette espèce.
- pour les hydroxydes métalliques, une diminution du pH aura pour effet de consommer des ions OH^- , augmentant ainsi la solubilité du composé solide.

Remarque : le principe de LE CHATELIER s'applique de façon très large dans tous les domaines de la chimie faisant intervenir des équilibres.