

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Chapitre 4 : Réactions de précipitation / dissolution

Certaines espèces neutres peuvent se révéler très peu solubles en solution aqueuse. Un équilibre hétérogène s'établit alors entre des espèces en solution et des espèces solides (précipité), liquides ou gazeuses. L'équilibre fait alors intervenir plusieurs phases distinctes. Ce type de réaction explique par exemple l'entartrage des canalisations par dépôt de calcaire, la « pollution thermique » des rivières et peut être utilisée pour la précipitation sélective d'ions métalliques présents dans un minerai ou le dosage d'ions en solution.

1 Réaction de dissolution d'un solide ionique

1.1 Définition

Introduisons une quantité de solide $AgCl_{(s)}$ dans un volume d'eau insuffisant pour le dissoudre complètement :

On obtient une **solution saturée** puisqu'il y a coexistence des espèces solides et en solution.

1.2 Produit de solubilité

Considérons l'équilibre de dissolution d'un précipité A_pB_q :

La constante thermodynamique d'équilibre associée à cette réaction est appelée produit de solubilité et notée K_s :

Exemples :

Attention ! On ne peut écrire l'expression du K_s que si les trois espèces A_pB_q , A^{q+} et B^{p-} coexistent en solution à l'équilibre, c'est-à-dire quand la solution est **saturée**.

1.3 Condition de précipitation

Si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il peut être complètement dissocié. La solution n'est alors pas saturée. De même, si les ions constitutifs d'un précipité sont mis en présence en trop faibles concentrations, le précipité peut ne pas se former. Pour obtenir un critère d'existence du solide, intéressons-nous au **quotient de réaction** à l'état initial Q . En prévoyant le sens d'évolution de l'équilibre, nous pouvons prévoir l'existence ou non du précipité.

Exemple : $AgCl_{(s)}$

Application :

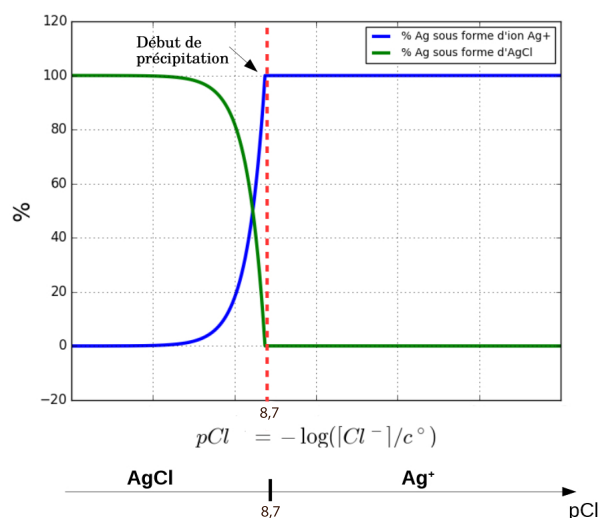
On introduit dans un bécher un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Pb^{2+} ($C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Cl^- ($C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$).

Y a-t-il précipitation de $PbCl_2$ ($K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$) ?

1.4 Diagramme d'existence

Contrairement aux équilibres acido-basiques et de complexation, on ne parle pas de diagramme de prédominance mais d'existence car le solide et les espèces en solution n'appartiennent pas à la même phase. Pour une solution de cations (resp. d'anions) à une concentration donnée, il s'agit de déterminer la valeur de $p(\text{anion})$ (resp. $p(\text{cation})$) pour laquelle la première particule de solide apparaît, c'est-à-dire la concentration seuil pour laquelle l'équilibre est établi (on peut alors écrire l'expression de K_s).

Exemple : $\text{AgCl}_{(s)}$



Le **diagramme de distribution** présente le pourcentage des espèces en fonction de pL (ici $p\text{Cl}$). Les **points anguleux** correspondent à l'apparition ou la disparition du précipité (domaine d'existence du solide vs. domaine de prédominance du soluté).

1.5 Précipitations compétitives

De la même façon que pour les équilibres acido-basiques et de complexation, on peut définir des couples donneur / accepteur, les classer sur une échelle de pK_s et utiliser la méthode de la réaction prépondérante.

Exemple : Mélange de $AgCl$ et I^-

Données : $pK_s(AgCl) = 10$; $pK_s(AgI) = 16$.

2 Solubilité

Définition

Exemples : Calcul de $s(AgCl)$ et $s(Ag_2CO_3)$ dans l'eau pure.

On donne : $pK_s(AgCl) = 10$ et $pK_s(Ag_2CO_3) = 11$.

Attention ! La comparaison des valeurs de pK_s n'a de sens que si le nombre d'ions échangés est le même pour les couples comparés.

Remarque : Les tableaux d'avancement sont écrits en quantité de matière (raisonnement sur 1 L) puisqu'on ne peut pas définir une concentration pour le précipité.

2.1 Influence de la température

Les solides sont **généralement plus solubles à chaud qu'à froid** (ex : sucre dans le café). Cela se traduit par la dépendance de la constante de solubilité avec la température : $\frac{dK_s}{dT} > 0$.

T (°C)	0	20	30	40	60	80	100
$s(\text{NaCl}) \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	357	359	361	364	371	380	392
$s(\text{Ca(IO}_3)_2) \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	0,9	2,4	3,8	5,2	6,5	6,6	6,7

Il y a cependant quelques **exceptions** dont le carbonate de calcium CaCO_3 appelé couramment calcaire et qui est **plus soluble à froid qu'à chaud**. Ainsi, les résistances chauffantes des bouilloires sont très souvent entartrées car le calcaire précipite à la surface du métal quand il est chaud.

Bilan :

- ★ Si la dissociation du solide est exothermique ($\Delta_{diss}H < 0$),

- ★ Si la dissociation du solide est endothermique ($\Delta_{diss}H > 0$),

2.2 Effet d'ions communs

Si on dissout un solide dans une solution contenant déjà un de ses ions constitutifs ou si on ajoute une solution de ces ions à une solution saturée en ce solide, **la solubilité de ce solide diminue par rapport à celle dans l'eau pure**.

Exemple : $\text{AgCl}_{(s)}$ en présence de $\text{Cl}^-_{(aq)}$

2.3 Influence de la complexation

Si un solide est constitué d'un cation susceptible d'être complexé, alors l'ajout d'un ligand adapté provoque une évolution du système dans le sens de la dissolution : **la solubilité du solide augmente par rapport à celle de l'eau pure.**

Exemple : $AgCl_{(s)}$ en présence de $NH_{3(aq)}$.

2.4 Influence du pH

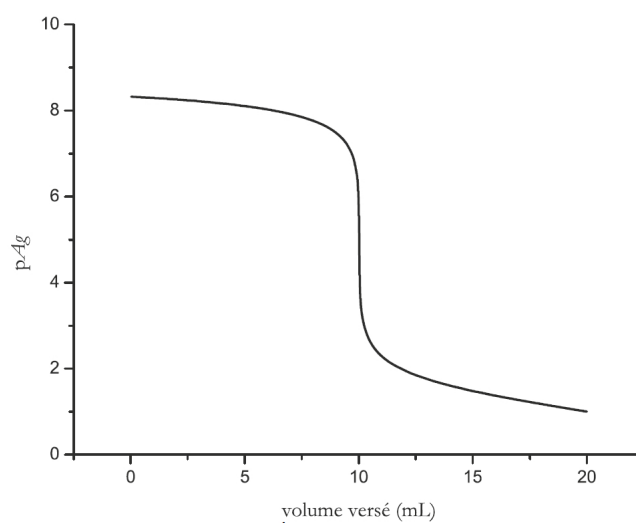
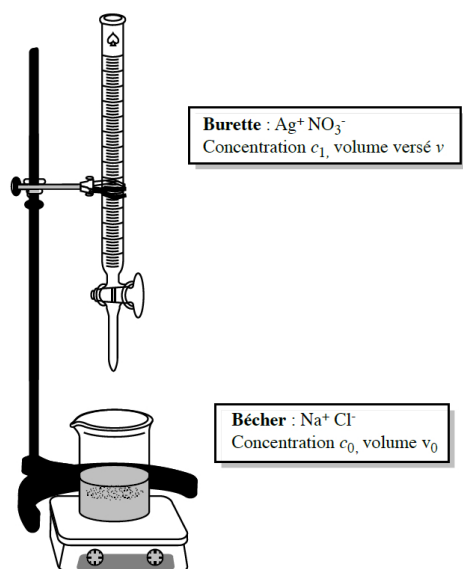
Si un solide est constitué d'un anion basique, alors l'ajout d'acide provoque une évolution du système dans le sens de la dissolution : **la solubilité du solide augmente par rapport à celle de l'eau pure.**

Exemple : $Ag(CH_3COO)_{(s)}$ en milieu acide

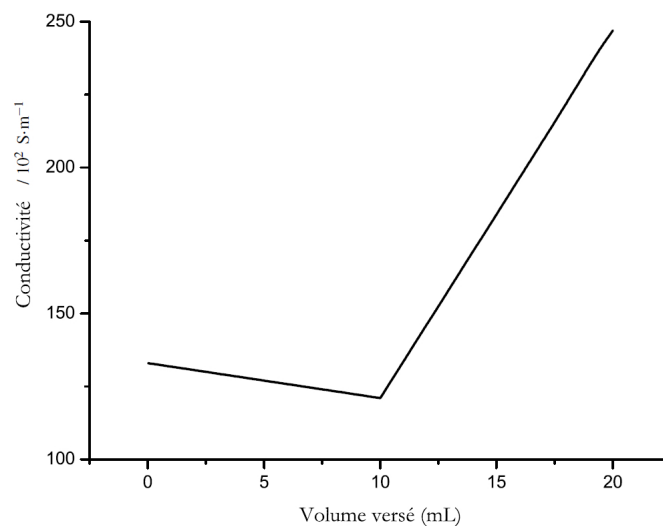
3 Titrage par précipitation

Exemple : titrage d'une solution de chlorure de sodium ($NaCl$) par une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$).

- ★ **Suivi potentiométrique** : une électrode d'argent permet de suivre la concentration en ions argent et de tracer pAg en fonction de V (voir chapitre 5)



- ★ **Suivi conductimétrique** : le suivi de la conductivité σ en fonction du volume donne des branches d'hyperbole ou des droites si la dilution est négligeable ou si l'on trace la conductivité corrigée de la dilution $\sigma' = \sigma \frac{V+V_0}{V}$.



★ **Suivi colorimétrique :**

Titrage direct par la méthode de Mohr : ajout d'ions chromate CrO_4^{2-} dans le bécher qui peuvent former un précipité rouge Ag_2CrO_4 avec les ions argent ($pK_s = 12$).

Titration indirecte par la méthode de Charpentier-Volhard : ajout d'un excès d'ions Ag^+ sur les ions Cl^- puis ajout d'ions Fe^{3+} et titrage de la solution par les ions SCN^- ($pK_s(AgSCN) = 12$, $\beta(Fe(SCN)^{2+}) = 2$, complexe rouge).

Remarque : Importance du pH du milieu

- ★ $pH < 8$ pour éviter $Ag(OH)_{(s)}$
- ★ $pH > 6$ pour éviter la solubilisation de Ag_2CrO_4 (méthode de Mohr)
- ★ $pH < 2$ pour éviter $Fe(OH)_{3(s)}$ (méthode de Charpentier-Volhard)

4 Solubilité d'un gaz ou d'un solide moléculaire

Exemple : Cas de $O_{2(g)}$

Exemple : Cas de $I_{2(s)}$

Comme la solubilité de I_2 est faible, des ions iodure I^- sont ajoutés pour former le complexe triiodure I_3^- plus soluble et de même réactivité que I_2 .

Remarque : Il en est de même pour $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$. Attention cependant aux propriétés acido-basiques de CO_2 dissous dans l'eau (H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-}).

Leçons en lien avec ce chapitre :

- LC 7 : Évolution spontanée d'un système chimique
- LC 20 : Détermination de constantes d'équilibre
- LC 22 : Évolution et équilibre chimique
- LC 27 : Solubilité