

Réactions de précipitation

Au programme

Savoirs

- ◇ Constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité K_s
- ◇ Solubilité et condition de précipitation, domaine d'existence, facteurs influençant la solubilité.

Savoir-faire

- ◇ Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- ◇ 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.
- ◇ Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- ◇ Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- ◇ Exploiter les courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.
- ◇ Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.



Sommaire

| | |
|--|----------|
| I Équilibre d'un solide en solution | 3 |
| I/A Dissolution et précipitation | 3 |
| I/B Équilibre | 4 |
| I/C Condition d'existence d'un précipité | 5 |
| II Facteurs influençant la solubilité | 7 |
| II/A Température | 7 |
| II/B Effet d'ions communs | 7 |
| II/C Influence du pH | 8 |

Résultats phares



Liste des définitions

| | |
|---|---|
| Définition 4.1 : Solubilité | 3 |
| Définition 4.2 : Précipité et précipitation | 4 |
| Définition 4.3 : Produit de solubilité | 4 |



Liste des rappels

| | |
|--|---|
| Rappel 4.1 : Dissolution | 3 |
| Rappel 4.2 : Sens d'évolution d'un système | 5 |



Liste des propriétés

| | |
|--|---|
| Propriété 4.1 : Condition d'existence d'un précipité | 6 |
| Propriété 4.2 : Influence de la température | 7 |
| Propriété 4.3 : Effet d'ions communs | 7 |
| Propriété 4.4 : Influence du pH | 8 |



Liste des applications

| | |
|--|---|
| Application 4.1 : Calcul de solubilité | 4 |
| Application 4.2 : Précipitation ou non ? | 5 |
| Application 4.3 : Diagramme d'existence AgCl | 7 |
| Application 4.4 : Effet d'ions communs sur AgCl _(s) | 8 |



Liste des remarques

| | |
|---|---|
| Remarque 4.1 : Solides usuels | 3 |
| Remarque 4.2 : Solubilités tabulées | 3 |



Liste des exemples

| | |
|---|---|
| Exemple 4.1 : Solubilités usuelles | 3 |
| Exemple 4.2 : Rupture d'équilibre de dissolution | 6 |
| Exemple 4.3 : Utilisation pratique | 7 |
| Exemple 4.4 : Dissolution d'oxyde d'aluminium en fonction du pH | 8 |



Liste des points importants

| | |
|--|---|
| Important 4.1 : Méthode pour calculer une solubilité | 4 |
| Important 4.2 : Diagramme d'existence d'un solide | 6 |



Liste des erreurs communes

| | |
|---|---|
| Attention 4.1 : Produit de solubilité | 4 |
|---|---|

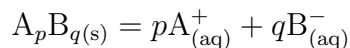


I Équilibre d'un solide en solution

I/A Dissolution et précipitation

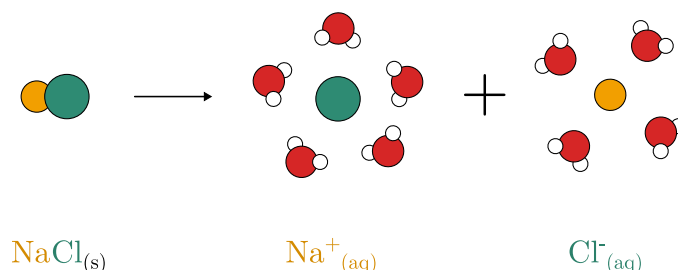
Rappel 4.1 : Dissolution

Une espèce solide $X_{(s)}$ est capable d'être dissoute, c'est-à-dire passer en solution¹ :



Remarque 4.1 : Solides usuels

- ◇ Le plus souvent, le solide se décompose en ions, et ce sont ces derniers qui seront solvatés.
- ◇ Chimiquement, la dissolution consiste en la séparation des molécules de X par le solvant, grâce aux interactions moléculaires :



Définition 4.1 : Solubilité

Un solide ne pourra souvent pas se dissoudre totalement dans l'eau, et il y aura à un moment une **saturation**. On appelle alors **solubilité** la **concentration maximale d'espèce dissoute** :

$$s = \frac{n_{\text{dis,max}}}{V}$$

Unité

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Remarque 4.2 : Solubilités tabulées

Souvent, les données tabulées utilisent le $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour passer de l'une à l'autre, il faut simplement convertir grâce à :

$$m_{\text{dissout}} = Mn_{\text{dissout}}$$

Exemple 4.1 : Solubilités usuelles

TABEAU 4.1 – Solubilités de quelques solides dans l'eau

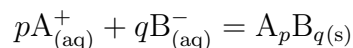
| Solide | Solubilité ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|-------------------|---|
| NaCl (sel) | 357 |
| Saccharose | 2000 |
| $\text{O}_{2(g)}$ | 1120 |

1. Dans notre cas, le solvant sera toujours l'eau.

Définition 4.2 : Précipité et précipitation

Un précipité est un **dépôt solide** en **équilibre** avec la phase aqueuse, qui apparaît lorsqu'une solution est **saturée** en composés ionique ou moléculaire.

On appelle **précipitation** la réaction de formation du solide à partir de ses composés ioniques :



Manipulation 4.1 : Précipitation d'hydroxyde de cuivre

<https://www.youtube.com/watch?v=G-o2zF1Kbxo>

Lorsque l'on ajoute de la soude (Na^{+}, HO^{-}) à une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, SO_4^{2-}), un précipité solide d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ apparaît. On peut le filtrer et l'isoler.

On retrouve cette situation pour beaucoup d'autres solutions, avec de nombreux précipités : $AgCl$, $Zn(OH)_2$, etc.

Il y a deux façons d'obtenir un précipité :

- 1) **En introduisant un excès de solide dans l'eau** : si on dissout du sel dans l'eau, passé une certaine quantité le sel ne se dissout plus : il reste du solide au fond de la solution ;
- 2) **En mélangeant deux solutions contenant les espèces constituant le précipité** : c'est le cas de l'expérience présentée.

I/B Équilibre

Définition 4.3 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la **réaction de dissolution**, noté K_s .
Par exemple :



Avec

$$K_s = \frac{[Ag^{+}]_{eq} \times [Cl^{-}]_{eq}}{c^{o2}}$$

On définira également $pK_s = -\log K_s$.

Attention 4.1 : Produit de solubilité

Le produit de solubilité est associé à la réaction de dissolution !

Important 4.1 : Méthode pour calculer une solubilité

- 1) Écrire la réaction **de dissolution** et dresser le tableau d'avancement en **supposant la saturation** ;
- 2) Exprimer s en fonction de ξ_{eq} puis les **concentrations en fonction de s** ;
- 3) Exprimer K_s en fonction de s et résoudre.

Application 4.1 : Calcul de solubilité

Calculer la solubilité en $mol \cdot L^{-1}$ puis en $g \cdot L^{-1}$ pour les espèces suivantes :

- 1) $NaCl_{(s)}$ de $K_s = 36$ avec $M_{NaCl} = 58,44 g \cdot mol^{-1}$;
- 2) $PbI_{2(s)}$ de $pK_s = 7,5$ avec $M_{PbI_2} = 461,01 g \cdot mol^{-1}$.

1) 1

| Équation | | $\text{NaCl}_{(s)}$ | $=$ | $\text{Na}^+_{(aq)}$ | $+$ | $\text{Cl}^-_{(aq)}$ |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----|----------------------|-----|----------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n | | 0 | | 0 |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $n - \xi_{\text{eq}}$ | | ξ_{eq} | | ξ_{eq} |

2) Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Na}^+]_{\text{eq}} = s \\ [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = s \end{cases}$

3) Or, $K_s = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eq}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{c^{\circ 2}} = \left(\frac{s}{c^{\circ}}\right)^2$
 $\Rightarrow s = c^{\circ} \sqrt{K_s} \Rightarrow s = 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

2) 1

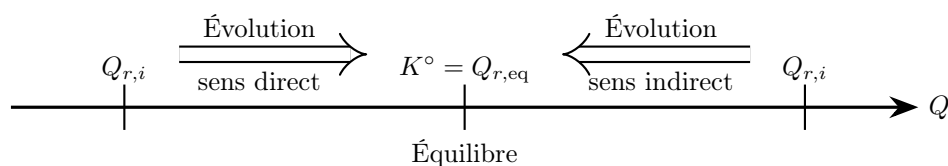
| Équation | | $\text{PbI}_{2(s)}$ | $=$ | Pb^{2+} | $+$ | $2\text{I}^-_{(aq)}$ |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----|-------------------|-----|----------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n | | 0 | | 0 |
| Final | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $n - \xi_{\text{eq}}$ | | ξ_{eq} | | $2\xi_{\text{eq}}$ |

2) Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = s \\ [\text{I}^-]_{\text{eq}} = 2s \end{cases}$

3) Or, $K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}{c^{\circ 3}} = 4 \left(\frac{s}{c^{\circ}}\right)^3$
 $\Rightarrow s = c^{\circ} \left(\frac{10^{-\text{p}K_s}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

I/C Condition d'existence d'un précipité

Rappel 4.2 : Sens d'évolution d'un système



Application 4.2 : Précipitation ou non ?

On ajoute $n = 10^{-5} \text{ mol}$ d'ions Cl^- dans $V_0 = 10 \text{ mL}$ de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Obtient-on un précipité de chlorure d'argent AgCl ?

La réaction de formation de AgCl est



Sens direct $\Rightarrow Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{c^{o2}}{[Ag^+]_i[Cl^-]_i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \boxed{\frac{[Ag^+]_i[Cl^-]_i}{c^{o2}} > K_s}$

A.N. : $[Ag^+]_i = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[Cl^-]_i = n/V_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \boxed{[Ag^+]_i[Cl^-]_i = 10^{-6} > K_s}$

Il y a donc bien formation du précipité.

Propriété 4.1 : Condition d'existence d'un précipité

◇ **Dissolution** : $A_pB_{q(s)} = pA_{(aq)}^+ + qB_{(aq)}^- \quad K_s$

▷ **Solide = équilibre = saturation**

\Leftrightarrow suffisamment de solide initial

$$Q_{r,f}^{\text{dis}} = Q_{r,\text{eq}} = K_s$$

▷ **Pas de solide = pas d'équilibre**

\Leftrightarrow solide totalement dissout

$$Q_{r,f}^{\text{dis}} < K_s$$

◇ **Précipitation** : $pA_{(aq)}^+ + qB_{(aq)}^- = A_pB_{q(s)} \quad K^\circ = K_s^{-1}$

▷ **Solide = équilibre**

\Leftrightarrow suffisamment d'ions

$$\frac{[A^+]_i^p[B^-]_i^q}{(c^o)^{p+q}} > K_s \quad \text{et} \quad Q_{r,f}^{\text{pre}} = Q_{r,\text{eq}}^{\text{pre}} = K^\circ$$

▷ **Pas de solide = pas d'équilibre**

\Leftrightarrow pas assez d'ions

$$Q_{r,i}^{\text{pre}} > K^\circ \Leftrightarrow \frac{[A^+]_i^p[B^-]_i^q}{(c^o)^{p+q}} < K_s$$

Exemple 4.2 : Rupture d'équilibre de dissolution

En reprenant l'application 4.1, s'il n'y a pas de solide ça veut dire qu'il a été entièrement consommé; alors,

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = n < \xi_{\text{eq}} \Leftrightarrow Q_{r,f} = \frac{[Ag^+]_f \times [Cl^-]_f}{c^{o2}} < \frac{[Ag^+]_{\text{eq}} \times [Cl^-]_{\text{eq}}}{c^{o2}} = K_s \Leftrightarrow \boxed{Q_{r,f} < K_s} \quad \blacksquare$$

Important 4.2 : Diagramme d'existence d'un solide

Pour un solide, soit il existe soit il n'existe pas : on ne parle pas de prédominance mais d'existence. La construction d'un tel diagramme reflète ce qui a été déterminé plus tôt :

Un précipité existe si la solution est chargée en ions

On trace donc les domaines d'un solide A_pB_q en fonction de la concentration d'un de ses ions *via* pA ou pB.

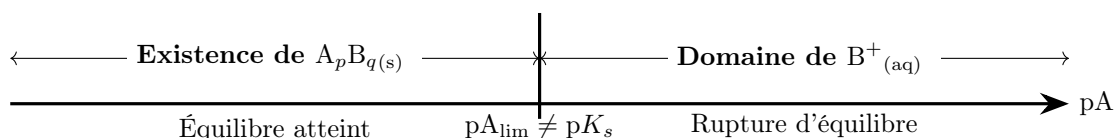


FIGURE 4.1 – Diagramme d'existence générique

Méthode : On détermine le pA_{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 $Q_{\text{eq}} = K_s$ est vérifié, mais les concentrations des ions ne sont pas modifiées par la précipitation.



Application 4.3 : Diagramme d'existence AgCl

Tracer le diagramme d'existence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de $p\text{Cl}$, pour une solution de Ag^+ à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On reprend le résultat de l'application 4.2 avec $[\text{Ag}^+]_i = c_0$:

$$\frac{[\text{Ag}^+]_i[\text{Cl}^-]_i}{c_0^2} > K_s \Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_i}{c_0} > \frac{K_s}{c_0} \Leftrightarrow p\text{Cl} < pK_s + \log(c_0) \Rightarrow \text{A.N. : } p\text{Cl}_{\text{lim}} = 8,8$$

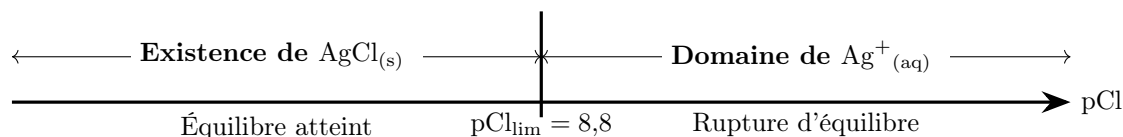


FIGURE 4.2 – Diagramme d'existence de AgCl

II Facteurs influençant la solubilité

II/A Température



Propriété 4.2 : Influence de la température

La solubilité dépend de la température car le produit de solubilité dépend de la température ($K_s(T)$). La plupart du temps, la solubilité augmente² avec T



Exemple 4.3 : Utilisation pratique

On peut se servir de cette propriété à des fins de purification. Supposons que l'on dispose d'un mélange d'un composé A avec une impureté B dont on veut se débarrasser. Si on trouve un solvant dans lequel les impuretés sont plus solubles que le composé principal, on peut réaliser une **recristallisation** :

- 1) On dissout le mélange dans la plus petite quantité de **solvant chaud** pour bien dissoudre le mélange, apportant ainsi une solution **saturée** ;
- 2) La solution est ensuite laissée à refroidir ;
- 3) Comme la solution refroidit, la solubilité des composés diminue, et le composé désiré cristallise tandis que les impuretés restent en solution.

II/B Effet d'ions communs



Propriété 4.3 : Effet d'ions communs

Lors d'une dissolution, si la solution contient déjà l'un des ions du solide alors la saturation apparaît plus tôt : la solubilité diminue.

2. Contre-exemple : le calcaire.



Application 4.4 : Effet d'ions communs sur $\text{AgCl}_{(s)}$

Calculer la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ s'il y a déjà $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- en solution et comparer la solubilité obtenue au résultat attendu sans. On donne $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$.

| Équation | | $\text{AgCl}_{(s)}$ | = | $\text{Ag}^+_{(aq)}$ | + | $\text{Cl}^-_{(aq)}$ |
|----------|--------------------|---------------------|---|----------------------|---|----------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | n | | 0 | | cV |
| Final | $\xi_f = \xi_{eq}$ | $n - \xi_{eq}$ | | ξ_{eq} | | $cV + \xi_{eq}$ |

2 Par définition, $n_{\text{dis,max}} = \xi_{eq} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Ag}^+]_{eq} = s \\ [\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{cV + \xi_{eq}}{V} = c + s \end{cases}$

3 Or,
$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}}{c^{\circ 2}} = \frac{s(c + s)}{(c^{\circ})^2}$$

On suppose $s \ll 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow s \times c \approx K_s \Leftrightarrow \boxed{s \approx \frac{K_s}{c}}$
 $\Rightarrow \underline{s = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$

II/C Influence du pH



Propriété 4.4 : Influence du pH

Lorsque les espèces en jeu appartiennent en plus à un couple acide-base, le pH a rôle sur la solubilité :

- ◇ Un solide **basique** aura une plus grande solubilité en **milieu acide** ;
- ◇ Un solide acide aura une plus grande solubilité en milieu basique.



Exemple 4.4 : Dissolution d'oxyde d'aluminium en fonction du pH

$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ appartient au couple acide-base



Étudions sa dissolution dans l'eau :

| Équation | $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} +$ | $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | $\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-_{(aq)}$ | $\text{H}^+_{(aq)}$ |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| $\xi = 0$ | n | excès | 0 | $[\text{H}^+]_0 V$ |
| $\xi_{eq} = sV$ | $n - sV$ | excès | sV | $[\text{H}^+]V$ |

D'où
$$K_s = \frac{s(s + [\text{H}^+]_0)}{c^{\circ 2}} = \frac{s[\text{H}^+]}{c^{\circ 2}}$$

 $\Rightarrow \text{p}K_s = \text{pH} + \text{ps} \Leftrightarrow \boxed{\text{ps} = \text{p}K_s - \text{pH}}$

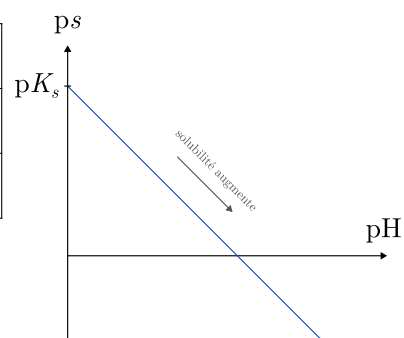


FIGURE 4.3 – Graph ps-pH