

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

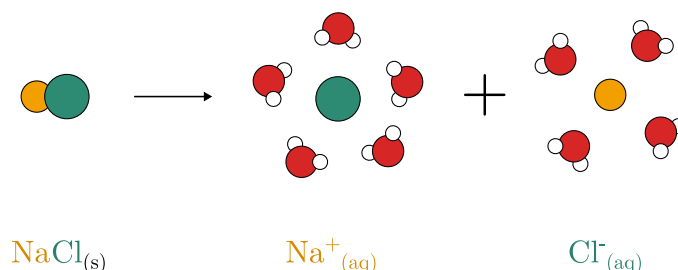
I/A Dissolution et précipitation

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** :

Unité

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 :

Exemple 4.1 : Solubilités usuelles

TABLEAU 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 ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$), un précipité solide d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaît. On peut le filtrer et l'isoler.

On retrouve cette situation pour beaucoup d'autres solutions, avec de nombreux précipités : AgCl , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 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 constituantes du 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 :

On définira également $\text{p}K_s = -\log K_s$.

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

- 1) $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ de $K_s = 36$ avec $M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 2) $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ de $\text{p}K_s = 7,5$ avec $M_{\text{PbI}_2} = 461,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) 1

Équation		=			+		
Initial	$\xi = 0$						
Final	$\xi_f =$						

2

3

2) 1

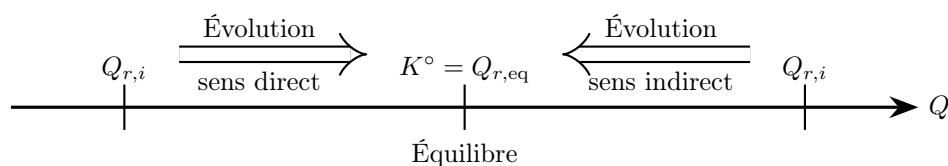
Équation		=			+		
Initial	$\xi = 0$						
Final	$\xi_f = \xi_{eq}$						

2

3

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 $n = 10^{-5}$ mol d'ions Cl^- dans $V_0 = 10$ 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 ?

Propriété 4.1 : Condition d'existence d'un précipité

◇ Dissolution :	$A_p B_{q(s)} = pA_{(aq)}^+ + qB_{(aq)}^-$	K_s
▷ Solide = équilibre = saturation		▷ Pas de solide = pas d'équilibre
⇔ suffisamment de solide initial		⇔ solide totalement dissout
<hr/>		
◇ Précipitation :	$pA_{(aq)}^+ + qB_{(aq)}^- = A_p B_{q(s)}$	$K^\circ =$
▷ Solide = équilibre		▷ Pas de solide = pas d'équilibre
⇔ suffisamment d'ions		⇔ pas assez d'ions

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,

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 $A_p B_q$ 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 pCl , 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 $[\text{Ag}^+]_i = c_0$:

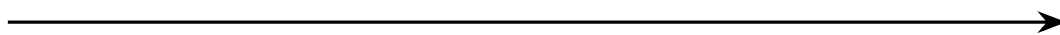


FIGURE 4.2 – Diagramme d'existence de AgCl

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		=		+
Initial	$\xi = 0$			
Final	$\xi_f =$			

2

3

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	+	→	+
$\xi = 0$			
$\xi_{\text{eq}} =$			

FIGURE 4.3 – Graph ps-pH