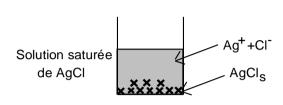
AQ2 REACTIONS DE DISSOLUTION OU DE PRECIPITATION

I. Définition : Solution saturée

• Un composé ionique solide (ex.: NaCl, AgCl) ne peut pas se dissoudre en solution en toute proportion
 → Il existe une limite à la solubilité du composé.

<u>Solution saturée</u> = les espèces ioniques ou moléculaires en solution sont en présence de la phase solide.

Ex.: AgCl peu soluble





•Si le solide ionique est un sel (obtenu par mélange équimolaire d'un acide et d'une base) on admettra qu'il est totalement soluble, car dans l'hypothèse des solutions diluées sa limite de solubilité n'est jamais atteinte.

Ex.: NaCl_s
$$\xrightarrow{\text{eau}}$$
 Na $_{\text{aq}}^+$ + Cl $_{\text{aq}}^-$

Il n'existe pas de sel réellement soluble mais on admet le résultat suivant pour la limite de notre étude :

- Sels solubles : on peut dissoudre plus de 10 g par litre
- Sels insolubles : on peut dissoudre moins de 1g par litre

II. Equilibres de précipitation

II.1. Produit de solubilité

Dans le cas où la solution est saturée il existe un équilibre chimique hétérogène:

$$\mathsf{AgCl}_{s} \xleftarrow{\underset{pr\acute{e}cipitation}{\textit{dissolution}}} \mathsf{Ag}^{+} + \mathsf{Cl}^{-}$$

La constante de cet équilibre est le produit de solubilité de $AgCl_s$: $K_s(T) = [Ag^+].[Cl^-]$

Les solides n'interviennent pas dans les constantes des équilibres hétérogènes (activité d'un solide dans une solution vaut 1).

Comme toutes les constantes d'équilibre chimique K_S ne dépend que de la température.

On définit aussi pK_S = - Log₁₀K_S (donné dans les tables à 25° C)

Exemples: $Hg(OH)_2$ $pK_S = 25,8$ $CaSO_4$ $pK_S = 4,6$

II.2. Solubilité

Solubilité (s) d'un composé = nombre de moles de ce composé que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. (s en mol.l⁻¹)

Exemples:

• Hg(OH)₂ = Hg²⁺ + 2HO⁻ K_S = 10^{-25.8} Equilibre excès s 2s
$$K_S = [Hg^{2+}].[HO^-]^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1.58 \ 10^{-9} \ mol.L^{-1}$$

II.3. Condition de précipitation

Soit l'éventuel équilibre hétérogène:
$$AC_s \xrightarrow[nrécinitation]{dissolution} A^- + C^+$$
. (E)

Supposons que l'on introduise dans une solution les composés A^- et C^+ avec les molarités respectives $[A^-]_0$ et $[C^+]_0$. On calcule alors de quotient de la réaction qui, pour ce type d'équilibre s'appelle <u>le produit ionique</u> $Q_R = [A^-]_0$. $[C^+]_0$

- si Q_R < K_s la réaction évolue dans le sens (1) c'est à dire la formation des ions, il n'y a pas précipitation
- → la solution est dite insaturée
- si Q_R ≥ K_s la réaction évolue dans le sens (-1) c'est à dire la formation du sel, il y a précipitation
- → la solution est saturée, la précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre caractérisé par: [A-].[C+]= K_s.

Condition de précipitation se traduit donc par : $[A^-]_0$. $[C^+]_0 \ge K_S$ et la précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre défini par: $[A^-]$. $[C^+]=K_S$.

Exemples:

•
$$CaSO_4$$
 $pK_S = 4,6$

 \rightarrow Conditions initiales [Ca²⁺]₀ = 10⁻² mol.l⁻¹ et [SO₄²⁻]₀ = 10⁻³ mol.l⁻¹

$$Q_R = [Ca^{2+}]_0$$
. $[SO_4^{2-}]_0 = 10^{-5} < K_S = 10^{-4.6} \Rightarrow iI \text{ n'y a pas de précipité}$

 \rightarrow Conditions initiales $[Ca^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } [SO_4^{2-}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$$\begin{array}{l} Q_R = [Ca^{2+}]_0. \; [SO_4{}^{2-}]_0 = 10^{-4} > K_S = 10^{-4,6} \Rightarrow \text{il y a formation de précipité} \\ \text{A l'équilibre } (10^{-2} - x \;)^2 = 10^{-4,6} \qquad \Rightarrow x = 5 \; 10^{-3} \; \text{mol.l}^{-1} \\ \qquad \Rightarrow [Ca^{2+}] = \; [SO_4{}^{2-}] = 5 \; 10^{-3} \; \text{mol.l}^{-1} \end{array}$$

• $Hg(OH)_2$ $pK_S = 25.8$ Conditions initiales $[Hg^{2+}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.I}^{-1}$ et $[OH^-]_0 = 10^{-3} \text{ mol.I}^{-1}$

$$\begin{split} Q_R = [Hg^{2+}]_0. & \ [OH^-]_0{}^2 = 10^{-9} > K_S = 10^{-25,8} \Rightarrow il \ y \ a \ formation \ de \ précipité \\ A \ l'équilibre \ (10^{-3} - 2x \)^2 \ . \ (10^{-3} - x \) = 10^{-25,8} \\ On \ fait \ l'hypothèse \ de \ calcul \ qu'à \ l'équilibre \ [OH^-] = \epsilon \ (c'est \ l'espèce \ qui \ fait \ défaut) \\ \Rightarrow x = 5 \ 10^{-4} \ mol.l^{-1} \\ \Rightarrow [Hg^{2+}] = 5 \ 10^{-4} \ mol.l^{-1} \\ \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Hg^{2+}]}} = 5,6 \ 10^{-12} \ mol.l^{-1} \ (l'hypothèse \ est \ vérifiée \) \end{split}$$

III. Diagrammes de prédominance

III.1. Couple précipité ion métallique

Soit la réaction de précipitation :
$$A^- + C^+$$
. $\xrightarrow{précipitation} Précipitation AC_s$

Nous avons vu que le solide apparaît lorsque $[A^-]_0$. $[C^+]_0 \ge K_S$ et la précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre chimique caractérisé par: $[A^-]$. $[C^+] = K_S$.

Lors de l'apparition du premier grain de AC_S on peut considérer que la concentration en cations métalliques C⁺ n'a pas variée, ce qui permet de calculer la valeur limite de [A⁻] pour laquelle il y a précipitation.

On pose $[C^+]_0=c_0$. $[A^-]$. $c_0=K_S \Rightarrow (pA)_{lim}=-log[A^-]_{lim}=log c_0+pK_S$ On en déduit:

- Si pA ≤ (pA)_{lim} alors le précipité AC_S existe.
- Si pA > (pA)_{lim} alors le précipité AC_S n'existe pas.

Graphe du domaine d'existence du solide:

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

Exemples:

$$\rightarrow$$
 AgCl pK_S = 10, [Ag⁺]₀ = c₀ = 10⁻² mol.l⁻¹

Au premier grain de précipité d'AgCl, la concentration en Ag+ n'a pas varié et l'équilibre est réalisé

$$\Rightarrow K_S = [Cl^-][Ag^+]_0$$

\Rightarrow [Cl^-]_{lim} = $K_s/c_0 = 10^{-8}$ mol. l^{-1}

$$\rightarrow$$
 Fe(OH)₂ pK_S = 15, [Fe²⁺]₀ = c₀ = 10⁻² mol.l⁻¹

Au premier grain de précipité d'AgCl, la concentration en Fe²⁺ n'a pas varié et l'équilibre est réalisé

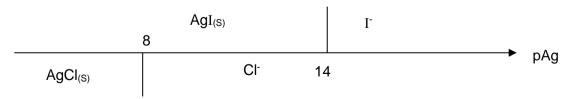
$$\Rightarrow K_S = [OH^-]^2 [Fe^{2+}]_0$$

$$\Rightarrow pOH_{lim} = \frac{1}{2}(pK_s - pc_0) = 6.5$$

On a plus l'habitude de travailler avec le pH : pH = pK_e -pOH

$$\rightarrow$$
 AgCl pK_S = 10, AgI pK'_S = 16 [Cl⁻]₀ = [l⁻]₀ = 10⁻² mol.l⁻¹

Ici on choisit de graduer l'axe en pAg



Etat de la solution au premier grain de AgCl :

pAg = 8 et [Cl⁻]=
$$10^{-2}$$
 mol.l⁻¹ \Rightarrow [l⁻] = K'_S / [Ag⁺] = 10^{-8} mol.l⁻¹

III.2. Cas d'un hydroxyde amphotère

Prenons l'exemple de Al(OH)_{3(S)}

C'est une espèce basique si on prend en compte la réaction :

$$AI(OH)_{3(s)} \xrightarrow{\leftarrow} AI^{3+} + 3OH^{-} K_S = [AI^{3+}] \cdot [OH^{-}]^3 = 10^{-32}$$

C'est une espèce acide si on prend en compte la réaction

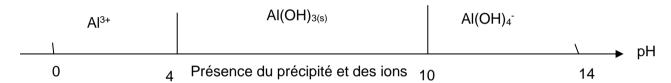
$$AI(OH)_{3(s)} + 2H_2O \xrightarrow{\leftarrow} AI(OH)_4^- + H_3O^+ K = [AI(OH)_4^-].[H_3O^+] = 10^{-12}$$

Traçons le diagramme de prédominance et d'existence si $[Al^{3+}]_0 = c_0 = 10^{-2}$ mol. l^{-1} .

- Au premier grain de précipité d' Al(OH)_{3(s)}, la concentration en Al³⁺ n'a pas varié et l'équilibre est réalisé
 - ⇒ $K_S = [AI^{3+}]_0.[OH^{-}]^3 = 10^{-32}$ ⇒ $pOH_{lim} = 1/3(pK_s-pc_0) = 10$ ⇒ pH = 4
- Au dernier grain de précipité tout l'aluminium se retrouve sous la forme du complexe : $[Al(OH)_4] = c_0$ et l'équilibre est réalisé :

$$\Rightarrow K = c_0.[H_3O^+] = 10^{-12}$$
$$\Rightarrow pH_{lim} = pK-pc_0$$
$$\Rightarrow pH = 10$$

• D'où le diagramme



IV. Diagrammes de distribution

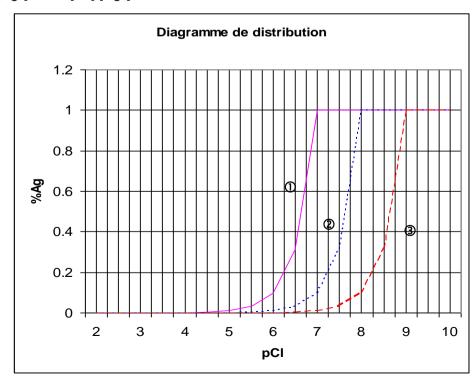
Il est possible d'obtenir un diagramme de distribution d'espèces pour faire apparaître la limite d'existence du précipité.

Exemple le diagramme de distribution des ions Argent I en solution en fonction de pCl pour différentes concentrations initiales en Ag^+

$$\begin{array}{l} \text{Si pCl} > pK_S - pc_0 \ \ [Ag^+]/[Ag^+]_0 = 1 \\ \text{Si pCl} < pK_S - pc_0 \ \ [Ag^+]/[Ag^+]_0 = K_S/[Cl^-]/[Ag^+]_0 \end{array}$$

①
$$[Ag^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

② $[Ag^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
③ $[Ag^+]_0 = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$



V. Facteurs influençant l'équilibre de précipitation

V.1. Influence de la température

La plus part des composés ioniques voient leur solubilité augmenter dans l'eau avec la température. Les valeurs tabulées des pKs sont données à 25°C = 298K.

Il existe cependant des contre-exemples comme le carbonate de calcium CaCO₃ principal constituant du calcaire. Sa solubilité diminue quand la température augmente d'où l'entartrage des canalisations d'eau chaude, bouilloires et autre machine à café.

V.2. Effet d'ion commun

- Définition : il y a effet d'ion commun :
- quand un composé ionique est dissous dans une solution contenant déjà l'un des ions qui constituent le composé : par exemple dissolution du chlorure d'argent dans une solution contenant des ions Ag+ ou Cl-
- quand on ajoute à une solution d'un composé jonique, une solution contenant l'un des jons qui constituent le composé ionique : par exemple ajout d'une solution d'ions chlorure à une solution de chlorure d'argent.
- L'effet d'ion commun diminue la solubilité
- Exemple :

Déterminer la solubilité du sulfate d'argent :

- a) dans l'eau pure ;
- b) dans une solution de sulfate de sodium de concentration C = 10⁻¹ mol.L⁻¹.

Donnée: $pK_S (Ag_2SO_4) = 4.8$.

Remarque : la réaction des ions sulfate avec l'eau est négligée

a) Solubilité s dans l'eau pure

$$Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$
 $K_S = 10^{-4.8}$
Exces 2s s

Equilibre

$$K_S = [Ag^+]^2 . [SO_4^{2-}] = 4s^3 \implies s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = 1.6 \ 10^{-2} \ mol. L^{-1}$$

b) Solubilité s' dans une solution de sulfate de sodium de concentration C = 10⁻¹ mol.L⁻¹.

$$Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$
 $K_S = 10^{-4.8}$

ΕI

Equilibre

$$K_S = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^2] = 4s'^2(C+s')$$

On remarque que s<< C

$$\Rightarrow$$
 K_s = 4s'²C \Rightarrow s' = $\sqrt{\frac{K_s}{4C}}$ = 6.3 10⁻³ mol.L⁻¹

L'hypothèse est valide et s' est inférieure à s

• Explication qualitative de l'effet d'ion commun

Soit une solution saturée de sulfate d'argent, elle est le siège de l'équilibre :

$$Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$
 $K_S = 10^{-4.8}$

Le produit ionique ou quotient de réaction $Q = [Ag^{+}]_{eq}^{2} \cdot [SO_{4}^{2}]_{eq} = K_{S}$

On introduit sans dilution des ions sulfate $\Rightarrow [SO_4^{2-}] > [SO_4^{2-}]_{eq}$

$$\Rightarrow$$
 Q > K_S

Le produit ionique doit diminuer ; l'équilibre est déplacé dans le sens inverse, soit la formation du précipité et donc une diminution de la solubilité.

V.3. Influence du pH

V.3.1. Exemple 1: AgCH₃CO₂

Données : $AgCH_3CO_2 pK_s = 2.7$

 CH_3CO_2H/CH_3CO_2 $pK_A = 4.8$

Etablir l'expression de la solubilité en fonction du domaine de pH

• Les réactions :

$$AgCH_3CO_2 = Ag^+ + CH_3CO_2^-$$

 $CH_3CO_2^- + H_2O = CH_3CO_2H + HO^-$

• Les relations :

Conservation de la matière $s = [Ag^+] = [CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2H]$ $K_s = [Ag^+] \cdot [CH_3CO_2^-] + [CH_3CO_2]$ $K_A = \frac{h \cdot [CH_3CO_2]}{[CH_3CO_2H]}$

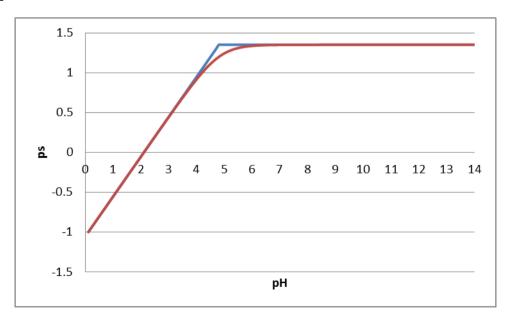
• Calculs :

$$[CH_3CO_2^-] = K_s/s$$

 $[CH_3CO_2H] = h[CH_3CO_2^-]/K_A = \frac{hK_s}{sK_A}$

Ainsi s² =
$$K_s + \frac{hK_s}{K_A}$$

Si on trace le diagramme de prédominance de l'acide acétique



V.3.2. Exemple 2 : Solubilité du carbonate de nickel

Données: $NiCO_3$ pK_s = 8

 H_2CO_3/HCO_3 $pK_{A1} = 6.3$ HCO_3 CO_3 $pK_{A2} = 10.3$

Etablir l'expression de la solubilité en fonction du domaine de pH

• Les réactions :

$$NiCO_3 = Ni^+ + CO_3^{2^-}$$

 $CO_3^{2^-} + H_2O = HCO_3^- + HO^-$
 $HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3^- + HO^-$

• Les relations :

Conservation de la matière $S = [Ni^+] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$ Constante d'équilibre $S = [Ni^+] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

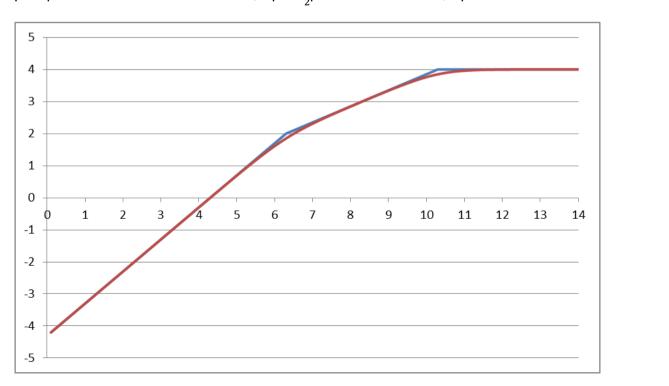
$$K_{A2} = \frac{h.[CO_3^2]}{[HCO_3]}$$

$$K_{A1} = \frac{h.[HCO_3]}{[H_2CO_3]}$$

• Calculs :

$$\begin{split} &[CO_3^{2^-}] = K_s / s \\ &s = [CO_3^{2^-}] (1 + \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2^-}]} + \frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{2^-}]}) \\ &s^2 = K_S (1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}}) \end{split}$$

Si on trace le diagramme de prédominance des espèces di carbonate



V.4. Réactions de complexation

V.4.1. Mise en évidence

La plupart des ions métalliques formant des précipités peuvent former ce que l'on nomme des ions complexes, à savoir un cation métallique entouré de plusieurs anions ou molécules bases de Lewis.

Exemples

• Ag+ + Cl- = AgCl(s) un précipité blanc qui noircit à la lumière

 $Ag^{+} + 2NH_{3} = Ag(NH_{3})_{2}^{+}$

Si on verse dans un tube à essai du nitrate d'argent et du chlorure d'argent on observe le précipité.

Si on y ajoute de l'ammoniac le précipité disparait, il y a formation d'un ion complexe.

• $AI^{3+} + 3HO^{-} = AI(OH)_{3(s)}$

 $AI(OH)_{3(s)} + HO^{-} = AI(OH)_4^{-}$

Si on verse dans un tube à essai du chlorure d'aluminium et un peu de soude on observe un précipité, si on ajoute encore de la soude le précipité disparait, il y a formation d'un ion complexe.

Pour toutes ces réactions de complexation il existe des constantes qui sont tabulées. Il suffit d'utiliser la loi d'action de masse pour les utiliser.

V.4.2. Influence sur la solubilité

En présence des ions cyanures CN^- , les ions argent Ag^+ forment un précipité et un complexe d'indice de coordinence 2 c'est-à-dire $Ag(CN)_2^-$. On donne $c_0 = 1,0 \ 10^{-1} \ mol.L^{-1}$.

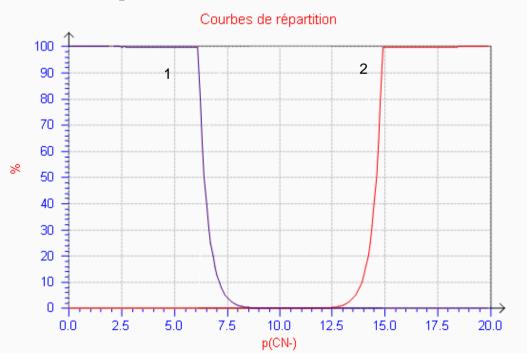
• Ecrire la réaction de formation du précipité :

 $Ag^+ + CN^- = AgCN_{(s)}$

• Ecrire la réaction de disparition du précipité :

 $AgCN_{(s)} + CN^{-} = Ag(CN)_{2}^{-}$

Le document fourni ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions cyanures à une solution déci molaire d'ions argent



• Identifier les courbes :

Plus pCN est petit et plus il y a d'ions CN⁻ en solution, ainsi il y a suffisamment d'ions pour former le complexe $Ag(CN)_2$.

Plus pCN est grand et moins il y a d'ions CN en solution, ainsi il n'y en a pas assez pour former le précipité.

Donc la courbe 1 correspond à Ag(CN)₂ et la courbe 2 à CN.

• Que représentent les deux points anguleux ?

Comme on l'a vu pour les diagrammes de distribution, l'apparition du précipité induit un point anguleux sur le diagramme.

Ainsi le point anguleux de la courbe 2 correspond à l'apparition du précipité, celui de la courbe 1 à sa disparition.

• Déduire du tracer les constantes des équilibres écrits au début de l'exercice :

$$Ag^{+} + CN^{-} = AgCN_{(s)}$$
 $K_{1} = 1/K_{s} = 1/[Ag^{+}].[CN^{-}]$

Au premier grain de précipité on lit sur le diagramme : pCN = 15.

Or
$$[Ag^{+}] = C_0 - \varepsilon = C_0$$

Il y a le précipité donc la constante d'équilibre est vérifiée : $K_s = [Ag^+].[CN^-] = 10^{-1}.10^{-15}$ Ainsi $K_1 = 10^{16}$

 $AgCN_{(s)} + CN^{-} = Ag(CN)_{2}^{-} K_{2} = [Ag(CN)_{2}^{-}]/[CN^{-}]$

Au dernier grain de précipité on lit sur le diagramme : pCN = 6.

Or $[Ag(CN)_2] = C_0 - \varepsilon = C_0$

Il y a le précipité donc la constante d'équilibre est vérifiée : $K_2 = [Ag(CN)_2^-]/[CN^-] = 10^{-1}/10^{-6}$ Ainsi $K_2 = 10^5$

• Déterminer le graphe approché ps = f(pCN)

Les réactions :

$$Ag^+ + CN^- = AgCN_{(s)}$$

 $AgCN_{(s)} + CN^- = Ag(CN)_2^-$

• Les relations :

Conservation de la matière $s = [CN^-] = [Ag^+] + [Ag(CN)_2]$

Constante d'équilibre

$$K_s = [Ag^+].[CN^-] = K_2 = [Ag(CN)_2]/[CN^-]$$

• Calculs :

$$[Ag^{+}] = K_s / [CN^{-}]$$

 $[Ag(CN)_2^{-}] = K_2 . [CN^{-}]$

Ainsi s =
$$\frac{K_s}{[CN^-]}$$
 + $K_2.[CN^-]$

Si on trace le diagramme de prédominance à l'aide du diagramme de distribution et des calculs précédents

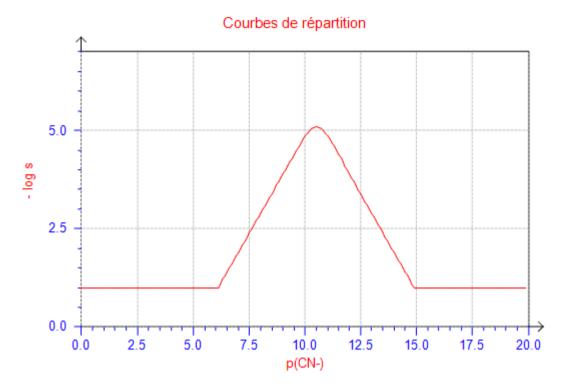
 \rightarrow Ag⁺ est majoritaire si [Ag⁺] > [Ag(CN)₂⁻] soit $\frac{K_s}{[CN^-]}$ > K_2 .[CN⁻] soit [CN⁻]²< K_s / K_2

On obtient alors Ag+ majoritaire si pCN > 10,5

 \rightarrow Ag(CN)₂⁻ est majoritaire si [Ag⁺] < [Ag(CN)₂⁻] soit $\frac{K_s}{[CN^-]}$ < K₂.[CN⁻] soit [CN⁻]²> K_s / K₂

On obtient alors Ag+ majoritaire si pCN < 10,5

	6 10,5	15	pCN
Ag(CN) ₂	Précipité Pre Ag(CN)2- Ag	ecipité Ag+ g+	
$s = C_0$	$S = \frac{K_s}{[CN^-]} + K$	$s = C_0$	
$ps = pC_0$ ps = -1	s =K ₂ .[CN ⁻]	$= \frac{K_s}{[CN']} \qquad ps = pC_0$ $= -16 - pCN \qquad ps = -1$	



AQ2 REACTIONS DE DISSOLUTION OU DE PRECIPITATION

I. Définition : Solution saturée	<u>1</u>
II. Equilibres de précipitation	1
II.1. Produit de solubilité	<u>1</u>
II.2. Solubilité	<u>1</u>
II.3. Condition de précipitation	<u>2</u>
III. Diagrammes de prédominance	<u>2</u>
III.1. Couple précipité ion métallique	<u>2</u>
III.2. Cas d'un hydroxyde amphotère	<u>4</u>
IV. Diagrammes de distribution	4
V. Facteurs influençant l'équilibre de précipitation	<u>5</u>
V.1. Influence de la température	<u>5</u>
V.2. Effet d'ion commun	<u>5</u>
V.3. Influence du pH	<u>6</u>
V.3.1. Exemple 1: AgCH ₃ CO ₂	6
V.3.2. Exemple 2 : Solubilité du carbonate de nickel	7
V.4. Réactions de complexation	<u>8</u>
V.4.1. Mise en évidence	8
V.4.2. Influence sur la solubilité	8