
TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

EN SOLUTION AQUEUSE

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

CHAPITRE XI	EQUILIBRES DE PRÉCIPITATION	2
Introduction		3
I Obtention d'un précipité		3
II Produit de solubilité		3
II.1 Mise en solution d'un sel - Définition du K_s		3
II.2 Condition de précipitation		4
II.3 Généralisation		4
III Solubilité dans l'eau pure		5
III.1 Définition - Cas des ions indifférents dans l'eau		5
III.1.a Exemple du chlorure d'argent AgCl (s)		5
III.1.b Cas général		5
III.2 Cas des ions à caractère acido-basique dans l'eau		6
IV Paramètres de l'équilibre de précipitation		6
IV.1 Influence de la température		7
IV.2 Effet d'ion commun		8
IV.3 Diagramme d'existence d'un précipité		8
IV.4 Précipitation compétitive - Echelle de $\text{p}K_s$		9
IV.4.a Sélectivité et transfert d'anions		9
IV.4.b Transfert de cations		9
IV.5 Influence du pH sur la solubilité		10
IV.5.a Principe		10
IV.5.b Solubilité des hydroxydes amphotères		10

CHAPITRE XI

EQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

Sommaire

Introduction	3
I Obtention d'un précipité	3
II Produit de solubilité	3
II.1 Mise en solution d'un sel - Définition du K_s	3
II.2 Condition de précipitation	4
II.3 Généralisation	4
III Solubilité dans l'eau pure	5
III.1 Définition - Cas des ions indifférents dans l'eau	5
III.1.a Exemple du chlorure d'argent AgCl (s)	5
III.1.b Cas général	5
III.2 Cas des ions à caractère acido-basique dans l'eau	6
IV Paramètres de l'équilibre de précipitation	6
IV.1 Influence de la température	7
IV.2 Effet d'ion commun	8
IV.3 Diagramme d'existence d'un précipité	8
IV.4 Précipitation compétitive - Echelle de $\text{p}K_s$	9
IV.4.a Sélectivité et transfert d'anions	9
IV.4.b Transfert de cations	9
IV.5 Influence du pH sur la solubilité	10
IV.5.a Principe	10
IV.5.b Solubilité des hydroxydes amphotères	10

Introduction

Jusqu'à présent nous avons toujours supposé les équilibres homogènes (1 seule phase), avec des espèces totalement solubles en solution aqueuse. Mais en réalité, de nombreux composés ioniques ou moléculaires ont des limites de solubilité faibles ("on ne peut pas dissoudre plus qu'une certaine quantité par litre d'eau"). Lorsque la solution est saturée, il apparaît une phase solide coexistant avec la phase aqueuse : ce dépôt solide est appelé *précipité*, on lui adjoint "(s)" pour préciser son état solide.

I Obtention d'un précipité

Méthode XI.1 – Obtention d'un précipité

On peut obtenir un précipité :

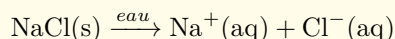
- ★ *soit en partant du solide et en l'introduisant en excès dans l'eau*. Ainsi le chlorure d'argent solide, AgCl(s) , conduit à une solution saturée de couleur blanche : $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.
- ★ *soit en partant de deux solutions limpides*, contenant l'une la particule échangée Cl^- (solution incolore de chlorure de potassium $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$), et l'autre l'accepteur Ag^+ (solution incolore de nitrate d'argent $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). Leur mélange conduit aussitôt à un précipité blanc : $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl(s)}$.

II Produit de solubilité

II.1 Mise en solution d'un sel - Définition du K_s

Définition XI.1 – Sels solubles

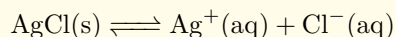
NaCl(s) est un sel dit **soluble**, sa réaction de mise en solution est **totale** :



Ici, la limite de solubilité est atteinte *très difficilement*.

Définition XI.2 – Sels peu solubles

AgCl(s) est un sel dit **peu soluble** car sa solution est **très rapidement saturée**. On a alors l'équilibre :



Définition XI.3 – Produit de solubilité

On définit alors la **constante d'équilibre de dissolution** K_s , appelée **produit de solubilité**, par :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$$

K_s ne dépend que de la température, c'est une constante d'équilibre thermodynamique.

II.2 Condition de précipitation

Propriété XI.1 – Condition de précipitation

On ne peut appliquer la LAM (loi d'action des masses), c'est-à-dire la relation de produit de solubilité à l'équilibre, *que si la phase solide coexiste avec la solution, et donc uniquement si la solution est saturée*. Si la solution n'est pas saturée (*i.e.* il n'y a pas de précipité mais seulement des espèces dissoutes), les concentrations ioniques sont trop faibles pour que la phase solide apparaisse. Le quotient de réaction Q est donc inférieur à la constante d'équilibre K_s :

$$\begin{aligned} \text{solution saturée : } K_s &= [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} \\ \text{solution insaturée : } Q_{\text{dissolution,final}} &= [\text{Ag}^+]_{\text{final}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{final}} < K_s \end{aligned}$$

Conclusion : la condition de précipitation correspond à $Q_{\text{dissolution,initial}} \geq K_s$ et le système évolue alors vers un état d'équilibre pour lequel $Q_{\text{dissolution,final}} = K_s$.

Exemple XI.1 – Formation d'un précipité à partir de deux sels solubles

On mélange un volume V_1 d'une solution de nitrate d'argent de concentration C_1 et un volume V_2 d'une solution de chlorure de sodium de concentration C_2 . Dans l'état initial E.I. (noté "0"), c'est-à-dire juste après mélange, on a : $[\text{Ag}^+]_0 = [\text{NO}_3^-]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = C'_1$ et $[\text{Na}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = C'_2$.

Ces divers ions sont indifférents dans l'eau du point de vue acido-basiques et la seule réaction possible est la réaction de précipitation de AgCl(s) .

- ★ Si $Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 \cdot [\text{Cl}^-]_0 = C'_1 C'_2 < K_s$, la solution reste insaturée : pas de précipité.
- ★ Si $Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 \cdot [\text{Cl}^-]_0 = C'_1 C'_2 \geq K_s$, la solution atteint la saturation : il y a formation d'un précipité blanc de AgCl(s) .

A l'équilibre, lorsqu'il y a coexistence du précipité et des espèces ioniques, on dit que **le K_s est vérifié** et on a :

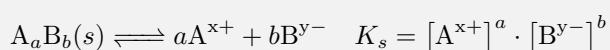
$$K_s = (C'_1 - x_{\text{éq}})(C'_2 - x_{\text{éq}})$$

Conclusion : le produit des concentrations ioniques, à l'équilibre, est égal au K_s .

II.3 Généralisation

Propriété XI.2 – Réaction de dissolution d'un sel quelconque et produit de solubilité associé

Pour tout solide en équilibre avec ses ions constitutifs, on définit le produit de solubilité K_s :



Les tables thermodynamiques nous donnent les valeurs de $\text{p}K_s = -\log K_s$, à 25°C. Pour AgCl(s) par exemple, on a $\text{p}K_s(\text{AgCl(s)}) = 9,75$ à 25°C.

III Solubilité dans l'eau pure

III.1 Définition - Cas des ions indifférents dans l'eau

Définition XI.4 – Solubilité d'un solide

On appelle **solubilité** la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 litre d'eau pure. Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

III.1.a Exemple du chlorure d'argent AgCl (s)

Effectuons un bilan de matière sur une solution saturée de AgCl(s) :

La solubilité correspond à $S = \xi/V$, c'est-à-dire à **l'avancement volumique à l'équilibre**.
On peut écrire plus rapidement :

On a à l'équilibre $K_s = S^2$, d'où $S = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \sqrt{K_s} =$

III.1.b Cas général

Propriété XI.3 – Produit de solubilité et solubilité

Pour tout sel partiellement soluble, dont les ions en solution n'ont pas de caractère acido-basique, ou si ce caractère reste négligeable dans l'eau pure :

La solubilité a pour expression : $S = \frac{1}{a} [\text{A}^{x+}]_{\text{éq}} = \frac{1}{b} [\text{B}^{y-}]_{\text{éq}}$.

Le produit de solubilité est vérifié à l'équilibre d'où $K_s = [\text{A}^{x+}]_{\text{éq}}^a \cdot [\text{B}^{y-}]_{\text{éq}}^b = (aS)^a (bS)^b$ soit :

$$K_s = a^a b^b S^{(a+b)}$$

Exercice XI.1 – Solubilité de Ag_2CrO_4

Connaissant le $\text{p}K_s = 11,9$ du chromate d'argent et en supposant sa basicité négligeable, calculer sa solubilité.

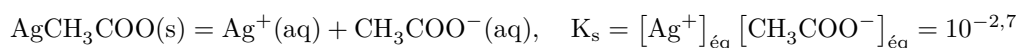
III.2 Cas des ions à caractère acido-basique dans l'eau

Propriété XI.4 – Prise en compte du caractère acido-basique

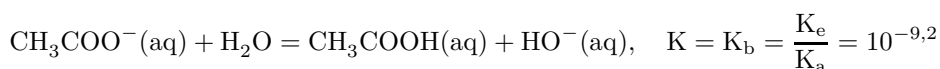
Lorsque les ions, qui apparaissent lors de la dissolution du solide peuvent réagir sur l'eau en raison d'un caractère acide ou basique, la solubilité doit tenir compte de toutes les espèces en solution.

Exemple XI.2 – Dissolution de l'éthanoate d'argent

On dissout de l'éthanoate d'argent $\text{AgCH}_3\text{COO(s)}$ dans l'eau jusqu'à saturation :



Les ions éthanoate réagissent en tant que base sur l'eau ($\text{p}K_a = 4,8$) selon :



La solubilité est déterminée par $S = [\text{Ag}^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} + [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}$.

L'hypothèse de base faible (partiellement dissociée et majoritaire) permet de considérer les équilibres séparément et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \gg [\text{CH}_3\text{COOH}]$.

On a donc comme première réaction prépondérante :

On peut ensuite considérer la dissociation partielle de l'ion éthanoate dans l'eau :

Hypothèse : base très faiblement dissociée ($S - \omega \simeq S$) d'où :

$$K_b = \frac{\omega_{\text{éq}}^2}{S - \omega_{\text{éq}}} \simeq \frac{\omega_{\text{éq}}^2}{S}$$

c'est-à-dire

$$\omega_{\text{éq}} = \sqrt{K_b S} \quad \text{et donc} \quad \text{pH} =$$

On vérifie bien que $\omega_{\text{éq}} \ll S$.

IV Paramètres de l'équilibre de précipitation

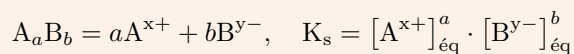
On s'intéresse aux facteurs suivants :

- ★ température
- ★ ajout d'un constituant actif (effet d'ion commun)
- ★ précipitation compétitive
- ★ influence du pH

IV.1 Influence de la température

Propriété XI.5 – Thermodynamique de la mise en solution d'un cristal ionique

On reprend le cas général suivant :



Lors de la mise en solution, il se produit un double phénomène :

- la destruction du solide ionique : endothermique (absorption de chaleur)
- l'hydratation des ions : exothermique (dégagement de chaleur)

Propriété XI.6 – Dissolution endothermique - Réaction facilitée à température élevée

Le bilan de ces deux étapes peut être endothermique ou exothermique. Néanmoins, le cas le plus fréquent est celui de la *dissolution globalement endothermique*, la destruction du solide ionique est d'autant meilleure que l'on apporte de la chaleur, c'est-à-dire que l'on chauffe. **La solubilité augmente donc usuellement avec la température.**

Exemple : le Nesquik se dissout mieux dans du lait chaud que dans du lait froid !

Méthode XI.2 – Principe de recristallisation

Cette technique permet de purifier un produit solide issu d'une synthèse organique, souvent contaminé par de faibles quantités d'impuretés. Elle repose sur la différence de solubilité entre le produit à isoler et les impuretés, à chaud et à froid.

En effet, la solubilité d'un solide augmente généralement avec la température ; la recristallisation consiste donc à dissoudre d'abord le solide à purifier dans un solvant ou dans un mélange de plusieurs solvants chaud, généralement à l'ébullition, puis à refroidir la solution pour provoquer la cristallisation du solide que l'on isole par filtration.

Quant aux impuretés, trois cas peuvent se présenter :

- ① elles sont insolubles dans le solvant chaud : une simple filtration de la solution chaude permet de les éliminer ;
- ② elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid ; la plus grande partie reste habituellement dissoute au moment de la cristallisation du produit principal et est éliminée avec le filtrat ;
- ③ elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid ; la filtration isole un produit contaminé et, dans ce cas, la recristallisation est peu efficace. La purification est d'autant plus aisée que le taux initial d'impuretés est plus faible.

IV.2 Effet d'ion commun

Propriété XI.7 – Loi de modération des équilibres - Effet d'ion commun

L'ajout d'un constituant actif, à volume constant, entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

Exercice XI.2 – Solubilité de AgBr en présence de NaBr

On donne $pK_s(\text{AgBr}) = 12,3$ à 25°C . Calculer la solubilité du bromure d'argent :

- a) dans l'eau pure
- b) dans une solution de bromure de sodium à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.3 Diagramme d'existence d'un précipité

Prenons un milieu où la concentration en ions chlorure est fixée à C_0 . Faisons varier celle en ions argent et étudions la précipitation du chlorure d'argent. Le quotient de réaction dans l'état initial s'écrit : $Q_0 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] C_0$.

Propriété XI.8 – Diagramme d'existence

Le précipité apparaît si :

Le précipité n'existe pas si :

Conclusion : le diagramme de prédominance est désormais remplacé par **un diagramme d'existence**.

Par symétrie, on peut effectuer les mêmes raisonnements en échangeant le rôle des ions Ag^+ et Cl^- .

IV.4 Précipitation compétitive - Echelle de pK_s

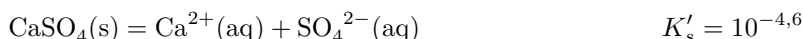
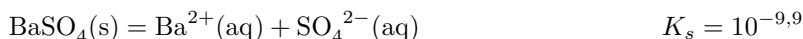
IV.4.a Sélectivité et transfert d'anions

Propriété XI.9 – Sélectivité de précipitation par rapport à l'anion

Si une solution renferme deux cations pouvant précipiter avec un même anion, la prévision de la réaction prépondérante se fait grâce à la comparaison des pK_s des couples mis en jeu.

Exemple XI.3 – Echange d'ions sulfate SO_4^{2-}

$\text{BaSO}_4/\text{Ba}^{2+}$ est un couple Donneur/Accepteur de la particule SO_4^{2-} de même que le couple $\text{CaSO}_4/\text{Ca}^{2+}$:

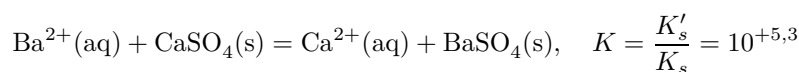


$\text{BaSO}_4(\text{s})$ est le donneur le plus faible car le moins soluble. A l'inverse, Ba^{2+} est l'accepteur le plus fort d'ion sulfate SO_4^{2-} (pour donner $\text{BaSO}_4(\text{s})$).

Précipitation sélective si une solution contient initialement des ions Ba^{2+} et des ions Ca^{2+} , il y a précipitation sélective de $\text{BaSO}_4(\text{s})$ lors de l'ajout d'ions SO_4^{2-} selon :



Redissolution d'un précipité par formation d'un autre précipité c'est la réaction qui se fait selon la "règle du gamma" :



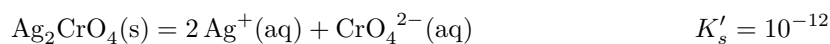
IV.4.b Transfert de cations

Propriété XI.10 – Sélectivité de précipitation par rapport au cation

Si une solution renferme désormais deux anions pouvant précipiter avec un même cation, la prévision de la réaction ayant lieu se fait aussi grâce au pK_s .

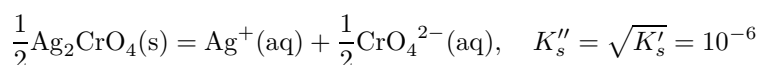
Exemple XI.4 – Echange d'ions argent Ag^+

considérons les deux réactions suivantes :



Attention ! Si on veut comparer les deux couples mis en jeu, *il faut toujours se ramener à l'échange d'un seul ion Ag^+* .

On écrit donc la réaction de dissolution de Ag_2CrO_4 sous la forme :



Remarque : $\text{AgCl}(\text{s})$ est un précipité blanc tandis que $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ est un précipité rouge. Ainsi lors du titrage des ions chlorure par les ions argent, les ions chromates CrO_4^{2-} peuvent servir d'indicateur de fin de réaction.

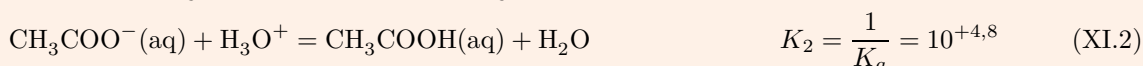
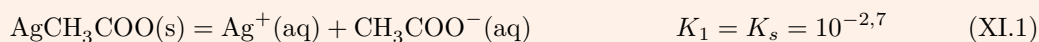
IV.5 Influence du pH sur la solubilité

IV.5.a Principe

Propriété XI.11 – Dissolution d'un précipité par ajout d'acide

Pour un sel soluble à caractère acido-basique, modifier le pH du milieu permet d'améliorer sa solubilité. Ainsi, *la solubilité d'un sel basique augmente en milieu acide.*

Exemple :



Conclusion : la consommation de CH_3COO^- par un milieu acide provoque le **déplacement de l'équilibre** (1) dans le sens de la dissolution du précipité.

Remarque : réciproquement, la solubilité d'un sel acide augmente en milieu basique, et la solubilité d'un sel amphotère augmente dans les deux zones extrêmes de pH.

Démonstration XI.1

Reprenons l'exemple du sel AgCH_3COO placé en milieu acide. La solubilité vaut :

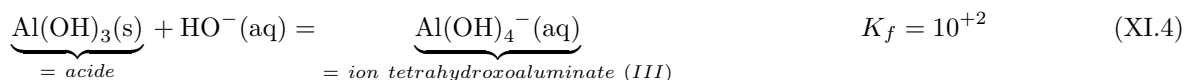
$$S = [\text{Ag}^+]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$$

soit $S^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$, ce qui signifie donc que S **augmente si h augmente**.

On visualise en général l'influence du pH, sous la forme d'un **diagramme** $\text{pS} = f(\text{pH})$ avec $\text{pH} \in [0; 14]$.

IV.5.b Solubilité des hydroxydes amphotères

L'exemple classique est celui de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$, qui réagit selon deux équilibres :



Si nous disposons dans un bécher d'une solution de nitrate d'aluminium $\text{Al}^{3+} + 3\text{NO}_3^-$, de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et que nous ajoutons de la soude concentrée (effet de dilution négligeable), nous verrons le précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ se former selon (-3) et se redissoudre selon (4).

Diagramme d'existence du précipité

Expression de la solubilité en fonction du pH**Domaines de prédominance des espèces dissoutes****Domaines d'ultrapédominance des espèces dissoutes**

Remarque : pour les domaines de majorité, on n'a pas comme en Acide/Base des intervalles de largeur 2 unités $[\text{pK}_a - 1; \text{pK}_a + 1]$.

Graphe $pS = f(\text{pH})$