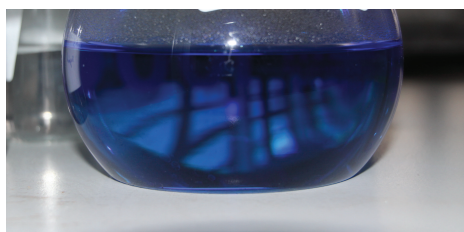


Réactions de Précipitation



	1
1 Formation de précipités	1
1.1 Solubilité d'un corps	1
1.2 Produit de solubilité	2
1.3 Conditions de précipitation	3
1.4 Relation solubilité - produit de solubilité	5
1.5 Domaine d'existence du solide	5
1.6 Diagramme de distribution	7
2 Réactions de précipitation	8
2.1 Couple donneur / accepteur	8
2.2 Réactions de précipitation compétitives	8
3 Facteurs influençant la solubilité	9
3.1 Effet d'ions communs	9
3.2 Acido-basicité d'un des ions	10
3.3 Influence du pH : voir TD	12
4 Dosages par précipitation	12
5 Applications : Formation d'un précipité à partir de 2 sels solubles	12

Dans les chapitres précédents, nous avons toujours supposé les équilibres homogènes, c'est-à-dire les espèces totalement solubles en solution aqueuse.

En fait, de nombreux composés ioniques ou moléculaires ont des limites de solubilité faibles. Lorsque la solution est saturée, il apparaît une phase solide coexistant avec la phase aqueuse.

Ce n'est pas le cas pour de nombreux composés ioniques et moléculaires.

1. Formation de précipités

1.1. Solubilité d'un corps

Exceptés quelques cas de miscibilité totale (eau-alcool par exemple), on ne peut en généralement pas dissoudre dans une quantité donnée de solvant une quantité illimitée de soluté.

Une solution saturée d'un composé ionique correspond à une solution dans laquelle il n'est pas possible de dissoudre davantage de solide. On a alors atteint un équilibre solide/ions dissous.

Définition

On appelle **solubilité** la quantité (mol) de solide qui s'est dissoute dans 1 litre d'eau pure, elle est notée **s**.

Une solution est dite saturée si le soluté solide coexiste avec les espèces en solution. Le dépôt solide est appelé **précipité**.

Un corps est dit « peu soluble » si sa solution est très rapidement saturée.

- AgCl : espèce peu soluble

.....

.....

.....

.....

.....

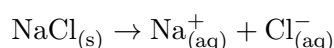
.....

Comme tous les équilibres, celui-ci peut être réalisé de 2 façons :

— A partir du solide et du solvant, on a **dissolution** : sens (1) →

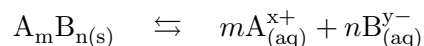
— A partir d'une solution contenant des solutés qui devient saturée et on a **précipitation** : sens (2) ←.

- 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.



1.2. Produit de solubilité

On considère un composé ionique A_mB_n et la solution saturée des ions A^{x+} et B^{y-} qui résulte de sa dissociation. On a donc l'équilibre :

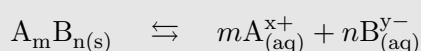


(avec $x.m = y.n$).

La constante d'équilibre porte le nom particulier de **produit de solubilité**, noté $K_s(T)$.

Définition

Le produit de solubilité noté K_s est la constante d'équilibre de la réaction de simple dissociation du composé ionique en ses ions constitutifs, d'équation bilan :



La solubilité diminue quand le pK_s augmente (K_s diminue).

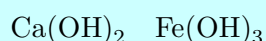


Contrairement aux équilibres en phase homogène, on ne peut utiliser la loi d'action de masse que si la solution est saturée (présence du précipité).

Rappel : Comme toutes les constantes d'équilibre le produit de solubilité ne dépend que de la température T .

Application I

Écrire l'équilibre de dissolution des composés solides suivants et donner l'expression de leur produit de solubilité :



1.3. Conditions de précipitation

On considère initialement l'ajout de solide $AB_{(s)}$ dans une solution contenant ses ions constitutifs A^+ et B^- . On note Q_r le quotient de réaction associé à l'équation de dissolution dans un état donné du système.

On peut déterminer l'évolution d'un système en comparant Q_r au produit de solubilité K_s .

- Le solide se dissout jusqu'à disparition du solide. Si la solution est non saturée $Q_r < K_s$, le système n'est pas en équilibre. Pour qu'il y parvienne il faut que Q_r **augmente** c'est-à-dire que les concentrations des ions dissous **augmente**. On observe donc une **dissolution** du corps jusqu'à ce que Q_r soit égal à K_s .

.....

.....

.....

Condition de non précipitation $Q_r = [A^+][B^-] < K_s$

- Si $Q_r = K_s$, le système est en équilibre. Même si l'on rajoute du solide, la quantité dissoute ne changera pas, la concentration des ions dissous reste inchangée.

.....

.....

.....

Condition d'équilibre : saturation $Q_r = [A^+][B^-] = K_s$

- Si on ajoute des ions A^+ et B^- , $Q_r > K_s$, le système n'est pas en équilibre. Pour qu'il y parvienne il faut que Q_r **diminue** c'est-à-dire que les concentrations des ions dissous **diminuent**. On observe donc une **précipitation** du corps jusqu'à ce que Q_r soit égal à K_s .

.....

.....

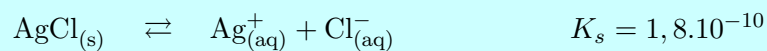
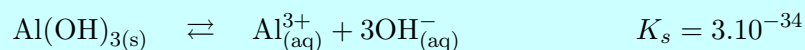
.....

Condition de précipitation : $Q_r = [A^+][B^-] > K_s$.

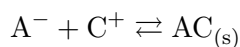
La précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre.



Le produit des concentrations ioniques à l'équilibre ne peut jamais être supérieur à K_s .

1.4. Relation solubilité - produit de solubilité**Application 3****Application 4****1.5. Domaine d'existence du solide**

Soit la réaction de précipitation



Le solide apparaît lorsque $[\text{A}^{-}]_0 [\text{C}^{+}]_0 \geq K_s$ et la précipitation se poursuit jusqu'à l'équilibre chimique caractérisé par $[\text{A}^{-}]_{\text{eq}} [\text{C}^{+}]_{\text{eq}} = K_s$.

On considère un milieu dans lequel la concentration des cations est fixée (arbitrairement) c_0 .

On peut calculer la valeur limite $[\text{A}^{-}]$ lors de l'apparition du premier grain de $\text{AC}_{(s)}$.

On pose $[\text{C}^{+}]_0 = c_0$.

$$[\text{A}^{-}] c_0 = K_s \quad \Rightarrow \quad pA_{\text{lim}} = -\log [\text{A}^{-}]_{\text{lim}} = \log c_0 + pK_s.$$

On en déduit :

- si $pA \leq pA_{lim}$ alors le précipité AC_s existe.
- si $pA > pA_{lim}$ alors le précipité AC_s n'existe pas.

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

Application 5

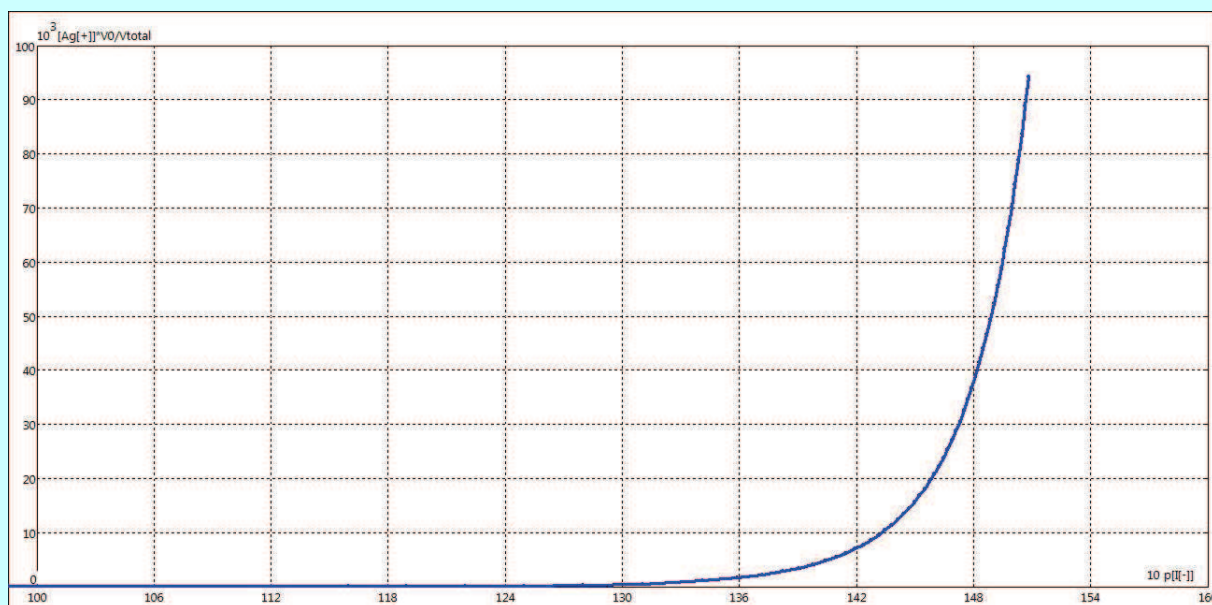
On considère une solution de nitrate d'argent de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ à laquelle on ajoute sans variation de volume une solution d'iodure de potassium. Déterminer $pI = -\log[I^-]$ pour lequel il y a précipitation. Tracer le diagramme d'existence du précipité en fonction de pI .
 $pK_s(AgI) = 16.2$.

1.6. Diagramme de distribution

Il est possible, en utilisant un logiciel de simulation, de tracer des diagrammes de distribution d'espèces. Il apparaît alors nettement la limite d'existence du précipité. Celle-ci dépend de la concentration en cation.

Exemple

Pourcentage d'ions argent (Ag^+) en solution en fonction de $pI = -\log[\text{I}^-]$ lors de l'ajout d'une solution d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent de concentration $c = 0.1\text{mol/L}$.



2. Réactions de précipitation

2.1. Couple donneur / accepteur

Exemple : $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

$\text{AgCl}_{(s)}$ est donneur de Ag^+ ou de Cl^- Cl^- est accepteur de Ag^+ et réciproquement.
On constitue donc le couple donneur/accepteur AgCl/Cl^- ou AgCl/Ag^+

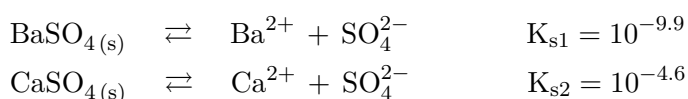
Les pK_s permettent de comparer la force des donneurs ou des accepteurs, à condition d'écrire la réaction avec une particule échangée.

Ce formalisme est néanmoins " moins rigoureux " que celui utilisé pour les réactions acido-basiques : on ne compare pas nécessairement des réactions de même nature.

2.2. Réactions de précipitation compétitives

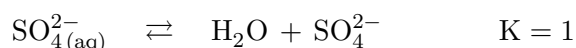
• Transfert d'anions :

Si une solution renferme deux cations pouvant précipiter avec un même anion, la prévision des réactions se fait grâce au produit de solubilité.



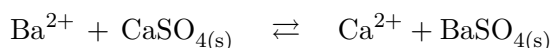
Le sulfate de baryum est le donneur le plus faible car le moins soluble. Inversement, l'ion baryum est l'accepteur le plus fort d'ion sulfate.

On complète cette échelle par le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ en fixant par convention :



Intérêt :

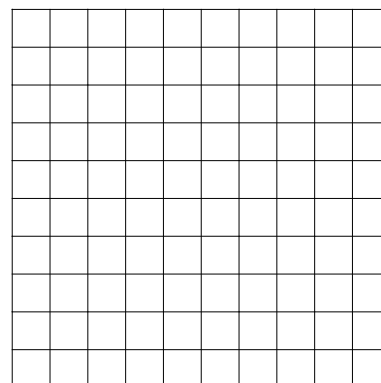
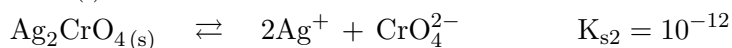
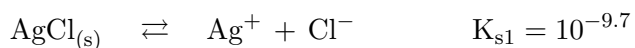
- ◇ précipitation sélective : formation de $\text{BaSO}_{4(s)}$ sans que $\text{CaSO}_{4(s)}$ précipite.
- ◇ redissolution d'un précipité par formation d'un autre précipité :



• Transfert de cations :

Si une solution renferme deux anions pouvant précipiter avec un même cation, la prévision des réactions se fait grâce au produit de solubilité ou grâce à une échelle de pK_s .

Il faut veiller à comparer des réactions échangeant le même nombre de particules (on choisit en général 1).



Intérêt : Dans le titrage des ions chlorure par les ions argent, les ions chromate peuvent jouer le rôle d'indicateur de fin de réaction (le précipité AgCl est blanc, le précipité Ag_2CrO_4 est rouge).

3. Facteurs influençant la solubilité

3.1. Effet d'ions communs

Exemple

Solubilité de AgCl dans l'eau pure ? On donne $pK_s = 9,8$.

.....

.....

.....

.....

Exemple

Solubilité de AgCl dans une solution (Na^+, Cl^-) à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$:

.....

.....

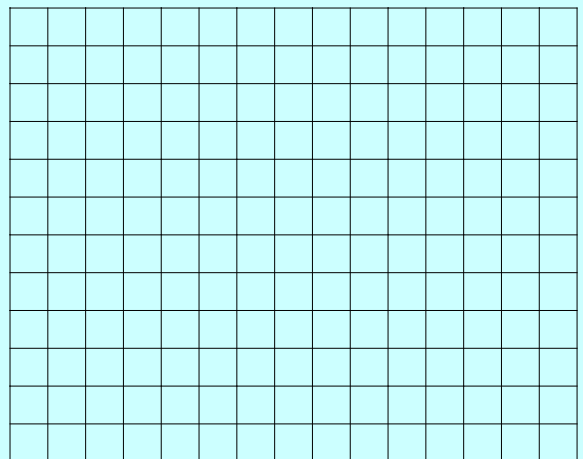
.....

.....

La solubilité d'un corps ionique dans une solution contenant l'un de ses ions est inférieure à celle de ce corps dans l'eau pure (effet d'ion commun). En effet, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens $\leftarrow$.

3.2. Acido-basicité d'un des ions

Exemple



3.3. Influence du pH : voir TD

- ◇ Cas où un ion a un caractère acido-basique
- ◇ Cas des hydroxydes métalliques

4. Dosages par précipitation

Les réactions de précipitation étant quantitatives ($K = 1/K_s \gg 1$), on peut les utiliser comme réactions support de titrage, à partir du moment où l'on est en mesure de déterminer le point équivalent. Les méthodes usuelles sont :

- le suivi potentiométrique (cette méthode est envisageable si un ion métallique " usuel " est présent dans la solution (ex : Ag^+ , Fe^{2+} , ...).
- le suivi conductimétrique.
- le suivi colorimétrique (indicateur coloré).

5. Applications : Formation d'un précipité à partir de 2 sels solubles

- Identification d'un ion présent dans une solution par obtention d'un précipité caractéristique de l'ion (par exemple précipité blanc AgCl qui noircit à la lumière, caractéristique des ions Cl^- , obtenu par action du nitrate d'argent).
- Dosage d'un ion dans une solution en le faisant passer en totalité dans un précipité que l'on peut filtrer, sécher et peser (méthode gravimétrique).
- Séparation des espèces ioniques, en ajoutant une autre solution qui permettra d'obtenir un précipité avec les ions à éliminer (par exemple HCl + la solution donne un précipité de PbCl_2 , AgCl_2 , HgCl_2 ; ce qui permet d'éliminer de la solution les ions plomb, argent et mercure).