

## Chapitre 3 : les réactions de précipitation et de dissolution

Dans les chapitres précédents sur les solutions aqueuses, nous avons toujours supposé les solutions que toutes les espèces étaient totalement solubles en solution aqueuse. Or en réalité toutes les espèces possèdent une limite de solubilité qui peut être :

- importante, comme pour le chlorure de sodium (mais existe bien : voir les marais salants)
- faible, comme pour les halogénures d'argent dont la formation sert de test de présence des ions halogénures.

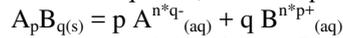
Lorsqu'une **solution est saturée**, il apparaît un solide, appelé **précipité**, qui coexiste avec la phase aqueuse.

De la même façon, un précipité ou un solide se dissout entièrement ou pas en solution aqueuse suivant les conditions opératoires. D'où certains intérêts : séparation de mélanges, protection contre les caries (les ions fluorures forment un composé  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}$  moins soluble que l'émail naturel dans les acides comme la salive).

### I Equilibres de précipitation et de dissolution d'un solide et grandeurs associées

#### 1) Produit de solubilité $K_s$

- Soit un solide ionique  $A_pB_q$  qui se dissout, en solution aqueuse, selon l'équation :



La constante de cet équilibre s'appelle le produit de solubilité de  $A_pB_q$  et est notée  $K_s$ .

$K_s = \dots\dots\dots$  On introduit  $pK_s = -\log(K_s)$

Pour que cette relation soit vérifiée il faut que l'équilibre chimique soit établi, c'est-à-dire que **le solide (cristal ou précipité) soit présent** ainsi que les ions en solution. La solution est alors dite saturée.

Exemple : donner le produit de solubilité \*  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$  : .....  
 \*  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  : .....

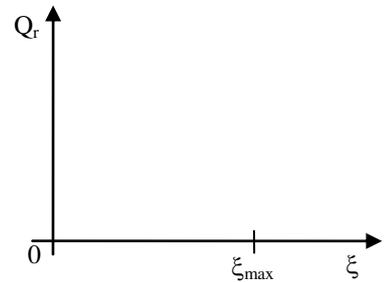
- Dans le cas des solides moléculaires, comme  $\text{I}_{2(s)}$ , l'équation s'écrit :  
 $\text{I}_{2(s)} = \text{I}_{2(aq)}$        $K_s = \dots\dots\dots$
- Dans le sens de formation du solide à partir des ions, la constante vaut  $1/K_s$ .
- Tendance : plus  $K_s$  est élevé, toute chose égale par ailleurs, et plus .....

#### 2) Dissolution totale ou dissolution partielle ?

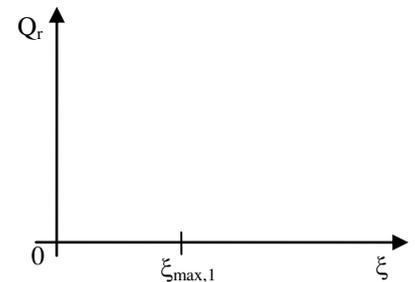
On veut dissoudre du sel de cuisine  $\text{NaCl}_{(s)}$  dans l'eau.

La grande différence théorique avec par exemple la mise dans l'eau d'un acide  $\text{AH}_{(aq)}$  et les conditions initiales du tableau d'avancement ci-dessous :

Etat	avancement	$\text{AH}_{(aq)}$	$+ \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$= \text{A}^-_{(aq)}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$Q_r$
EI	0	$n_0$	solvant	0	0	
Einter	$\xi$	$n_0 - \xi$	solvant	$\xi$	$\xi$	
EF d'équilibre	$\xi_e$	$n_0 - \xi_e$		$\xi_e$	$\xi_e$	
EF si réaction totale	$\xi_{\max}$	$n_0 - \xi_{\max} = \dots$		$\xi_{\max}$	$\xi_{\max}$	



Etat	avancement	$\text{NaCl}_{(s)}$	$= \text{Na}^+_{(aq)}$	$+ \text{Cl}^-_{(aq)}$	$Q_r$
EI	0	$n_0$	0	0	
Einter	$\xi$	$n_0 - \xi$	$\xi$	$\xi$	
EF d'équilibre atteint ????	$\xi_e$	$n_0 - \xi_e$	$\xi_e$	$\xi_e$	
EF si réaction totale	$\xi_{\max}$	$n_0 - \xi_{\max} = \dots$	$\xi_{\max}$	$\xi_{\max}$	



$K_s(\text{NaCl}) = 38,98$  à  $25^\circ\text{C}$

- On plonge 0,5 mol de  $\text{NaCl}$  dans 100 mL l'eau. Déterminer l'état du système final.
- Déterminer la quantité de  $\text{NaCl}$  à dissoudre afin que la solution soit juste à saturation. Quel est alors l'état final ?
- On rajoute du sel solide. L'équilibre de dissolution est-il déplacé ? Quel est l'état final rencontré ?

### 3) Inversement : conditions de précipitation

On mélange  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  et  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  aux concentrations apportées  $[\text{Ag}^+]_0$  et  $[\text{Cl}^-]_0$ .  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  apparaît-il ?

Exemple : On dissout *entièrement*  $10^{-3}$  mol de  $\text{AgNO}_3$  et  $10^{-3}$  mol de  $\text{NaCl}$  dans 100 mL d'eau.

On prendra  $\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 10$  et  $\text{pK}_s(\text{AgI}) = 16$

- La solution est-elle saturée pour  $\text{AgCl}$  ?
- On ajoute  $10^{-4}$  mol de  $\text{NaI}$  qui se dissout totalement.  $\text{AgI}_{(\text{s})}$  existe-t-il ?

### 4) Domaine d'existence et de non existence



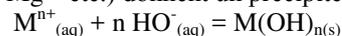
Un solide, seul dans sa phase solide, ne peut prédominer sur autre chose. Il ne peut qu'exister ou pas.

Pour tracer le diagramme d'existence d'un solide ionique, il est impératif de fixer la concentration apportée d'un des ions afin d'étudier la présence ou non du solide en faisant varier la concentration en solution de l'autre ion. **A côté du diagramme, on précisera toujours la concentration apportée de l'ion en question.**

Exemple : tracer le diagramme d'existence  $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$  gradué en  $\text{pPb}$  à partir d'une solution de  $\text{NaCl}$  à  $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; on donne  $\text{pK}_s(\text{PbCl}_2) = 4,6$

Exercice d'application (à connaître) : séparation des ions métalliques par précipitation sélectives de leurs oxydes.

De nombreux cations métalliques  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc.) donnent un précipité en présence d'ions  $\text{HO}^-$  :



$\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = 38$  ;  $\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}) = 15$  ;  $\text{pK}_s(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}) = 5,2$

A l'issue du traitement d'une eau usée, on obtient une eau contenant les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec une concentration égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque cation. Proposer une méthode de séparation des 3 cations.

Coup de pouce : déterminer les domaines d'existence et de non existence des 3 précipités sur un même axe gradué en pH.

## II Equilibre de dissolution d'un gaz

Supposons le gaz  $A_{(g)}$ . Il peut se dissoudre en solution aqueuse selon l'équation de dissolution suivante :

$A_{(g)} = A_{(aq)}$  de constante  $K$

A l'équilibre, la solution est dite saturée en gaz  $K = \dots\dots\dots$

Applications :

A l'ouverture d'une bouteille de champagne, que se passe-t-il ? Expliquer.

$K$  dépend de la température et a tendance à diminuer, dans ce cas, avec la température. Que se passe-t-il quand on chauffe un verre de coca-cola ? Expliquer.

## III Solubilités

### 1) Définition

- La solubilité d'un solide, notée  $s$ , est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre par litre de solution. Elle s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$  et peut être donnée en  $\text{g.L}^{-1}$ .

Corollaire : si une solution est saturée (présence de solide au sein de la phase aqueuse), la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité  $s$  pour un litre de solution.

- La solubilité d'un gaz correspond, de manière logique et plus simple, à la quantité de gaz dissous par litre de solution, à l'équilibre.

### 2) Calcul de solubilité dans l'eau pure

Déterminer la solubilité  $s$  de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$  à  $25^\circ\text{C}$  dans l'eau pure.  $\text{p}K_s = 11,8$

### 3) Facteurs influençant la solubilité

#### a) Température

En général,  $K_s$  augmente avec la température donc  $\dots\dots\dots$

Exceptions notables :  $\dots\dots\dots$

#### b) Effet d'ions communs

On suppose que la température et le volume sont fixes. Calculer la solubilité du bromure d'argent ( $\text{p}K_s = 12,3$  à  $25^\circ\text{C}$ ) dans les deux cas suivants :

- Dans l'eau pure
- Dans une solution aqueuse de bromure de sodium de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### c) Influence de la complexation

i) *L'un des ions du solide peut intervenir dans un complexe indépendant*

*Expérience :*

	$\text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{NO}_{3(aq)}^-$ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$\text{NH}_{3(aq)}$ $1,0 \cdot 10^0 \text{ mol.L}^{-1}$	couleur
1	1 mL			incolore
2		1 mL		incolore
3			1 mL	incolore
4	1 mL	1 mL		
5	1 mL		1 mL	incolore
6	1 mL	1 mL	1 mL	

Observation : remplir la dernière colonne

Interpréter les expériences qualitatives précédentes.

Déterminer la solubilité de  $\text{AgCl}_{(s)}$  dans l'eau pure et la comparer à celle obtenue dans une solution d'ammoniac à  $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

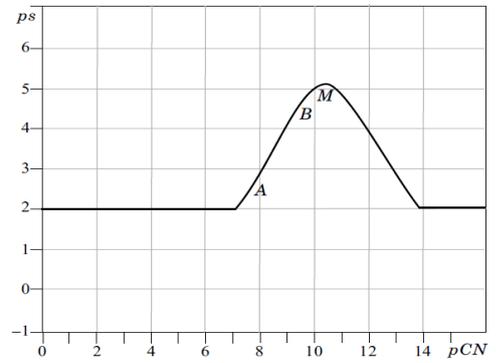
Données :  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$        $\log \beta_2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 7,2$

ii) *Le solide est « amphotère »*

Une solution concentrée de cyanure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ) est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  sans variation de volume. On obtient le diagramme  $ps = f(p\text{CN})$  ci-contre.

Données :  $\text{Ag}^+$  forme un précipité  $\text{AgCN}_{(s)}$  et un complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  avec les ions cyanures.

Interpréter qualitativement la forme de ce diagramme (une étude quantitative sera faite en exercice, similaire au paragraphe d) ii)



#### d) Influence du pH

i) *L'un des ions a des propriétés acidobasiques*

*Expérience :*

Ajout d'ions carbonates à une solution contenant des ions calcium.

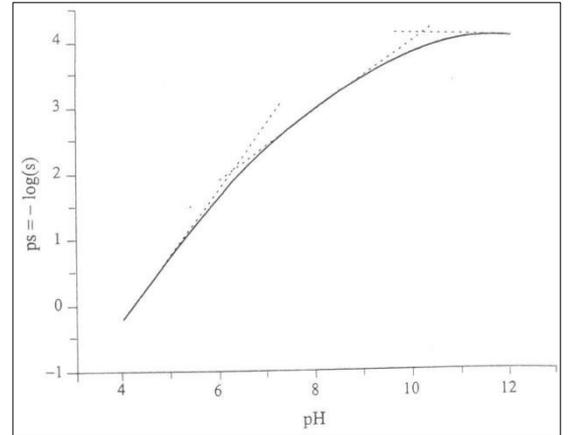
Observation :

Abaissement du pH. Observation :

Données :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  est un diacide de  $pK_a$  égaux à 6,4 et 10,3 et  $pK_S(\text{CaCO}_3) = 8,4$

a) Interpréter de façon qualitative les des observations.

b) Retrouver le diagramme  $ps = f(\text{pH})$  du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_{3(s)}$  (calcaire) ci-contre :



c) A  $\text{pH} = 6$ , on dissout  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  dans un litre de solution. La solution est-elle saturée ?

ii) *Le solide est amphotère : cas des hydroxydes métalliques*

*Expérience :*

ajout progressif d'une solution de soude dans une solution contenant des ions  $\text{Al}^{3+}$  : Observation :

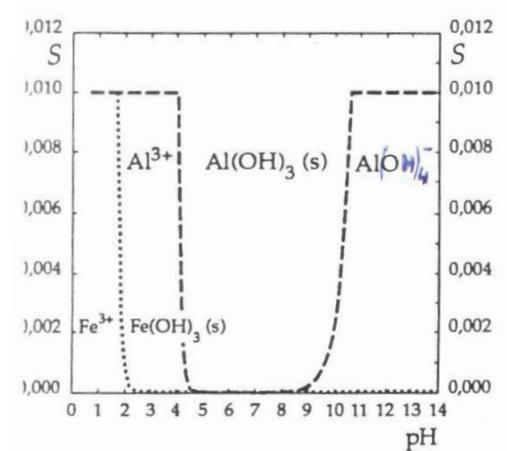
ajout progressif d'une solution de soude dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  : Observation :

a) Interpréter de façon qualitative les observations.

b) Interpréter et retrouver les coordonnées des points anguleux sur la simulation suivante où on utilise une solution d'ions  $\text{Al}^{3+}$  de concentration apportée  $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :

Données :  $pK_S(\text{Al}(\text{OH})_3(s)) = 32$  et  $\log(\beta_4) = 34$  pour  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

c) Construire le graphique  $ps = f(\text{pH})$  correspondant.



#### IV Précipitation lors d'un titrage

Titrage de 10mL d'une solution contenant des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions  $\text{Mg}^{2+}$  par de la soude à 0.1M. On fait un suivi par pHmétrie.

Donnée :  $pK_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 11$

a) *interpréter l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  en justifiant par des calculs de constante d'équilibre.*

b) *Déterminer la concentration apportée des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq)*

c) *Déterminer la concentration initiale des ions  $\text{Mg}^{2+}$ .*

d) *Retrouver le  $pK_S$  de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en utilisant la courbe.*

