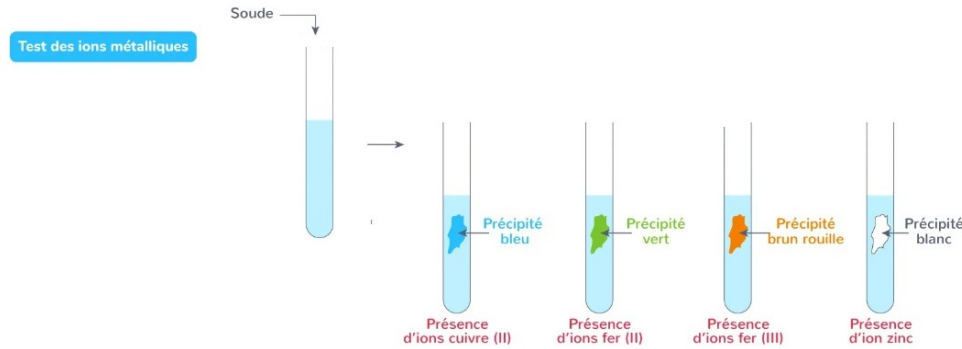


SA2 : Réactions de précipitation en solution aqueuse



Au delà des tests caractéristiques des ions métalliques rencontrés au collège, les réactions de précipitation interviennent dans nombre de situations domestiques ou industrielles : entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, obtention de cristaux artificiels, dosage des ions chlorure dans une boisson etc. Dans ce chapitre nous allons étudier de façon quantitative la formation et la dissolution des précipités.

Plan du cours

I Préparation de solutions par dissolution	2
I.1 Rappels sur les solides ioniques	2
I.2 Saturation d'une solution	2
I.3 Produit de solubilité	3
I.4 Lien entre solubilité et produit de solubilité .	3
I.5 Effet de la température	4

II Précipitation	5
II.1 Définition	5
II.2 Condition de précipitation	5
II.3 Diagramme d'existence d'un précipité	6
II.4 Effet d'ion commun	7
II.5 Influence du pH	7
II.6 Précipitation compétitive	8

À savoir par ❤️

- ✓ Connaître les généralités sur les solides ioniques : électroneutralité, règles de nomenclature et d'écriture.
- ✓ Définition du produit de solubilité.
- ✓ Condition de précipitation d'un solide ionique.
- ✓ Connaître les paramètres influençant la solubilité d'un composé ionique.
- ✓ Expliquer l'effet d'ion commun.

À savoir faire 🖋️

- ✓ Écrire l'équation de dissolution d'un composé ionique.
- ✓ Établir le lien entre la solubilité d'un composé ionique et son K_s .
- ✓ Construire un diagramme d'existence d'un précipité.
- ✓ Exploiter l'effet d'ion commun.

I Préparation de solutions par dissolution de solides ioniques

I.1 Rappels sur les solides ioniques



Rappels

Un solide ionique est toujours neutre, ce qui détermine la stœchiométrie = le rapport entre le nombre de cations et d'anions dans l'entité. Si les deux ions ne portent pas la même valeur de charge (par exemple -1 et +2), la stœchiométrie du solide n'est pas 1 : 1 .

On nomme un solide ionique avec le nom de l'anion en premier, ce qui donne « anion de cation », exemple : chlorure de magnésium.

Dans la formule d'ion solide ionique :

- On écrit toujours le cation en premier, exemple : MgCl_2 .
- Les charges des ions n'apparaissent pas (la charge totale de l'entité étant nulle).
- On utilise des parenthèses uniquement lorsqu'un nombre stœchiométrique concerne un ion polyatomique, exemple : $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Application directe

Nommer et donner la formule chimique du solide ionique constitué d'ions chromate CrO_4^{2-} et argent Ag^+ .

I.2 Saturation d'une solution

On a vu dans AM2 qu'un solide ionique est fortement soluble dans l'eau, car il s'agit d'un solvant polaire, mais « fortement » ne veut pas dire sans limite.

Exemple : si on introduit une petite quantité de sel (chlorure de sodium) dans l'eau et que l'on agite, le solide se dissout. Si on continue, un dépôt solide persiste à partir d'une certaine quantité de solide introduite : la solution est dite « saturée ».



Définition

Solubilité s d'un solide : c'est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.

Elle s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (solubilité molaire) ou en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (solubilité massique).

Dans le cas d'une solution saturée, le solide et ses ions constitutifs coexistent, ce qui se traduit par l'équilibre : solide = α cation + β anion , pour lequel on dresse un tableau d'avancement :

	équation :	solide = α cation + β anion		
	avancement /mol	quantités de matières /mol		
état initial	0	n_i	0	0
état final	ξ_f	$n_i - \xi_f$	$\alpha \xi_f$	$\beta \xi_f$

À l'équilibre, la quantité de matière de solide ionique dissous vaut l'avancement ξ_f . Pour 1 L de solution on peut donc dissoudre $\frac{\xi_f}{V}$, ce qui correspond à l'avancement volumique.

♥ Propriété

La solubilité molaire s est égale à l'avancement volumique $s = x_f = \frac{\xi_f}{V}$ de la réaction de dissolution (dans une solution saturée sinon il n'y pas d'équilibre, tout le solide est dissous).



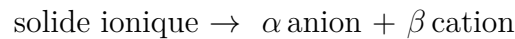
Remarque

Certaines solubilités étant très élevées, elles affectent la densité de la solution, si bien que les exprimer en kg par litre de solution n'est pas toujours le plus pertinent. On parle plutôt de solubilité par kg d'eau pure. Par exemple, une solution formée à partir de 1 kg d'eau et 300 g de sel NaCl n'est pas saturée, mais son volume est de 1,1 L car la densité de l'eau salée est significativement différente de celle de l'eau pure.

I.3 Produit de solubilité

♥ Définitions

Réaction de dissolution : c'est la réaction qui modélise la transformation dans le sens :



Produit de solubilité, noté K_s : c'est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du solide ionique.

On définit aussi le pK_s : $pK_s = -\log K_s$.

La valeur de K_s est liée à la solubilité du solide : plus il est soluble, plus K_s est élevée, et plus pK_s est faible.



Remarque

La transformation dans le sens : $\alpha \text{ anion} + \beta \text{ cation(s)} \rightarrow \text{solide}$ est appelée réaction de précipitation ($\rightarrow \text{II}$).

Quand un solide se dissout, deux situations sont possibles :

- le solide se dissout complètement ; alors l'équilibre n'est pas atteint. Le quotient de réaction reste inférieur au produit de solubilité tout au long de la transformation : $Q_r < K_s$
- le solide ne se dissout pas complètement ; l'équilibre est atteint lorsque $Q_r = K_s$

I.4 Lien entre solubilité et produit de solubilité

Exemple

Établir l'expression du K_s de l'équilibre de dissolution du chlorure de magnésium.

	équation :	$\text{MgCl}_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$		
	avancement /mol	quantités de matières /mol		
état initial	0	n_i	0	0
état final	ξ_f			

Il est donc possible, connaissant K_s de prévoir la solubilité d'un solide ionique.

Application directe

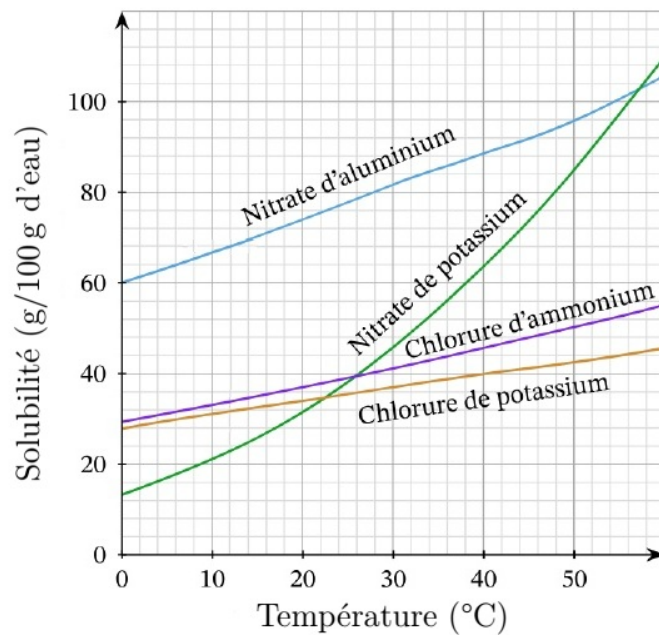
Q1. Déterminer la solubilité molaire du chlorure d'argent de formule brute AgCl .

Q2. Même question pour le phosphate d'argent, de formule brute Ag_3PO_4 .

Données (à 20 °C) : $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$; $\text{p}K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 19,9$

1.5 Effet de la température

Comme toutes les constantes d'équilibre, le produit de solubilité K_s dépend de la température. La solubilité s augmente généralement avec la température (donc K_s aussi, et $\text{p}K_s$ diminue avec la température).



Remarque

Le calcaire CaCO_3 est une exception. Sa solubilité diminue avec la température, cela explique pourquoi le fond des bouilloires est beaucoup plus sujet aux dépôts que celui des carafes d'eau.

II Précipitation

II.1 Définition

♥ Définition

Précipité : solide ionique dispersé dans une solution aqueuse où il est en équilibre avec ses ions constitutifs. Il se forme lors d'une réaction de précipitation, où deux solutions contenant des ions solubles réagissent pour produire un composé insoluble.



Remarque

la formation d'un précipité suit des règles de solubilité précises et dépend de la température, du pH et de la concentration des réactifs → II.2,3,4.

La réaction de précipitation se produit lorsqu'on mélange deux solutions, et qu'un cation présent dans une solution est susceptible de former un précipité avec un anion de l'autre solution. Comment prévoir si le précipité va se former et pouvoir écrire une condition de précipitation ?

II.2 Condition de précipitation

★ Méthode

Méthode pour prévoir si un précipité va se former :

- ➊ Calculer les concentrations initiales des 2 ions. ⚠ Prise en compte de la dilution lors du mélange !
- ➋ Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$:
 - si $Q_{r,i} < K_s$: il ne se forme pas de précipité
 - si $Q_{r,i} > K_s$: un précipité se forme, l'équilibre est atteint (le solide et les ions coexistent)

🔪 Application directe

On mélange une solution (S_1) de sulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) avec une solution (S_2) de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). Ag^+ peut précipiter avec SO_4^{2-} pour former Ag_2SO_4 . Le précipité va-t-il se former ?

Données :

pour S_1 : $C_1 = 8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_1 = 10 \text{ mL}$

pour S_2 : $C_2 = 8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_2 = 10 \text{ mL}$

$K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \times 10^{-5}$ à 20°C

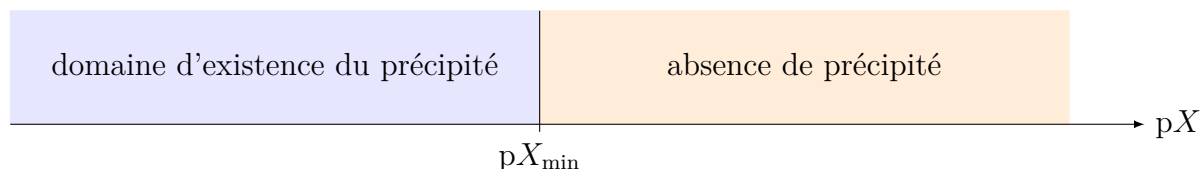
II.3 Diagramme d'existence d'un précipité

La condition de précipitation vue au II.2 permet de tracer des diagrammes d'existences de précipité.

★ Méthode

Méthode pour tracer un diagramme d'existence de précipité XY :

- ❶ Déterminer la concentration maximale de l'ion X (celle de l'ion Y étant fixée, on l'appelle en général concentration de tracé C_t) pour que le précipité ne se forme pas en exploitant $Q_{r,i} = K_s$ à la limite de formation du précipité.
- ❷ En déduire la valeur de pX_{\min} minimale pour laquelle le précipité ne se forme pas.
- ❸ Représenter sur un axe :



🔪 Application directe

À une solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium. Établir le diagramme d'existence de l'iodure d'argent.

Donnée : $K_s(\text{AgI}) = 16,2$

💡 Remarques

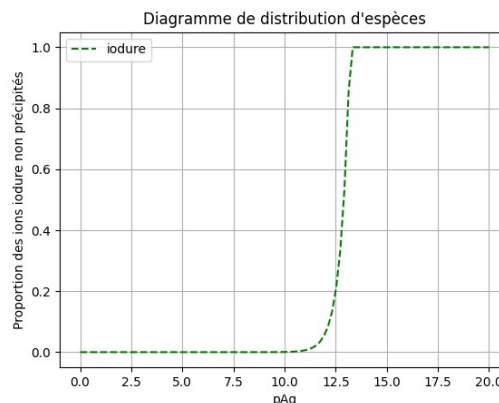
- Le pX à la frontière n'est pas égal au pK_s , la concentration de tracé intervient également.
- Le précipité étant solide, donc seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens puisqu'elle consiste à comparer des concentrations. Les domaines associés aux précipités sont toujours des domaines d'existence, et ne doivent pas être confondus avec des domaines de prédominance.
- Pour les hydroxydes, c'est-à-dire les précipités formés à partir de l'ion HO^- , on représente souvent le diagramme d'existence en fonction du pH plutôt que de $p\text{OH} = -\log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^\circ}\right)$.

Un diagramme de distribution permet de déterminer graphiquement si une solution est saturée ou non en un précipité XY . 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. Exemple :

```

01| ## PRECIPITATION DE L'IODURE D'ARGENT
02|
03| import numpy as np
04| import matplotlib.pyplot as plt
05|
06| #Saisie de la valeur du produit de solubilité
07| pKs=16.2 #iodure d'argent
08|
09| #Concentrations des anions I- dans le mélange initial
10| CI =0.001 #ions iodure, en mol/L
11|
12| #Création d'une liste de valeurs d'abscisses
13| pAg=np.linspace(0,20,100)
14|
15| #Boucles de calcul des concentrations d'ions non précipités
selon la valeur du pAg
16| fI=[]
17|
18| for x in pAg :
19|     if CI*10**(-x)>10**(-pKs) :
20|         fI.append(10**(-pKs+x)/CI)
21|     else :
22|         fI.append(1)
23|
24| #Tracé des courbes
25| plt.figure(1)
26| #plt.plot(pAg,fCl,'b--', label='chlorure')
27| plt.plot(pAg,fI,'g--', label='iodure')
28| plt.xlabel('pAg')
29| plt.ylabel('Proportion des ions iodure non précipités')
30| plt.title('Diagramme de distribution d\'espèces')
31| plt.legend()
32| plt.grid()
33| plt.show()

```



II.4 Effet d'ion commun

Exemple

Comparer la solubilité de AgCl dans l'eau pure à celle dans une solution d'eau salée ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) à $c_1 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Donnée $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.

Propriété

Effet d'ion commun : 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. En effet, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens de formation du solide.

II.5 Influence du pH

Lorsque l'un des ions a également des propriétés acido-basiques, le couplage entre acido-basicité et précipitation impacte la solubilité :

- Si un des ions du précipité est une base, la solubilité augmente en milieu acide.
- Réciproquement, si un des ions est un acide, la solubilité augmente en milieu basique.

II.6 Précipitation compétitive

a) Transfert d'anions

Si une solution renferme deux cations pouvant précipiter avec un même anion, la prévision de réaction se fait en comparant le produit de solubilité K_s .

Exemple : échange d'ion sulfate SO_4^{2-}



⇒ Donneur (de SO_4^{2-}) le plus faible, car précipité moins soluble :

Et accepteur (de SO_4^{2-}) le plus faible, car il précipite moins facilement :

On peut tracer une échelle des $\text{p}K_s$:

On peut envisager 2 types d'applications :

— la redissolution d'un précipité de par ajout d'ions

Exemple : redissolution de CaSO_4 par ajout de Ba^{2+}

Écrire l'équation bilan de cette transformation et déterminer sa constante d'équilibre. Conclure.

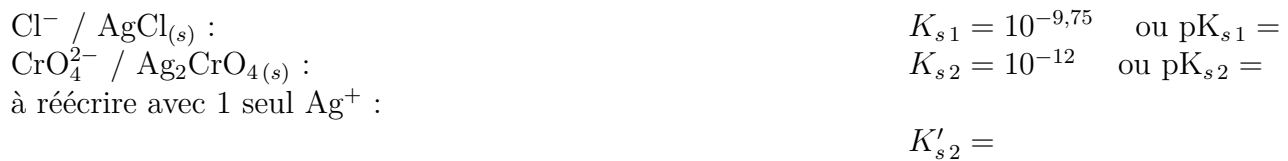
— la précipitation sélective

Exemple : on ajoute progressivement des ions SO_4^{2-} dans une solution contenant des ions Ba^{2+} et Ca^{2+} à la même concentration $C_1 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que se passe-t-il? Tracer sur un même diagramme l'existence des précipités qui peuvent se former. Conclure.

b) Transfert de cations

Si une solution contient deux anions pouvant précipiter avec un même cation, même type de prévision, **en comparant des réactions échangeant un même nombre de particules, en général 1.**

Exemple : échange d'ions argent



⇒ Accepteur (d'ions Ag^+) le plus fort, car il précipite le plus facilement :
Et donneur (d'ions Ag^+) le plus fort, car il a une solubilité plus grande :

On peut tracer une échelle des $\text{p}K_s$:

Applications sur le même principe que pour l'échange d'anions : On peut donc redissoudre un précipité de Ag_2CrO_4 par ajout d'ions Cl^- .

Ou faire précipiter $\text{AgCl}_{(s)}$ en premier par ajout d'ions Ag^+ dans une solution contenant à la fois des ions Cl^- et CrO_4^{2-} à la concentration $C_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.