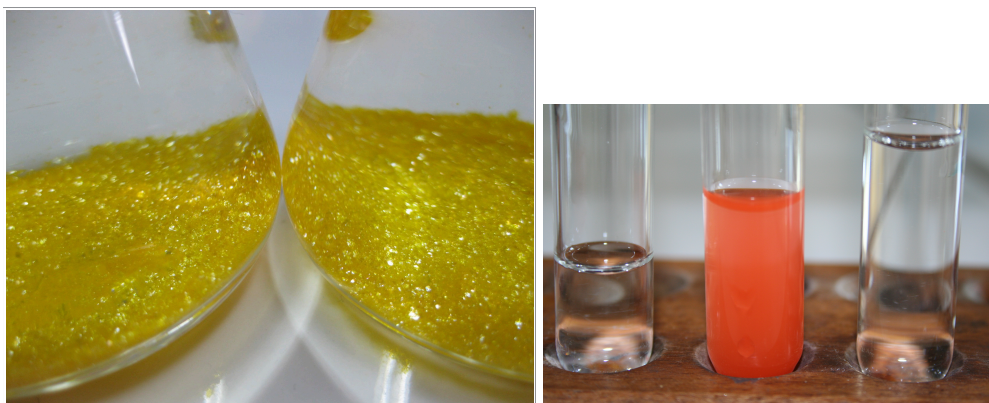


Transformations chimiques en solution aqueuse

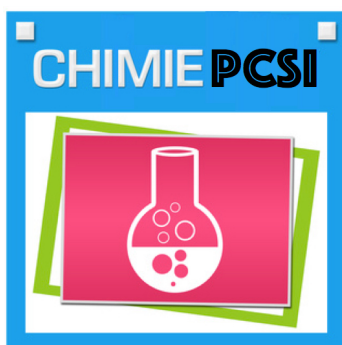
Chapitre 21_PC : Réactions de précipitation



expérience de la pluie d'or : cristaux de $\text{PbI}_{2(s)}$; formation de l'iodure de mercure(II)

Cours de chimie de seconde période de PCSI PSI





Réactions en solution aqueuse

Le plan du cours

Chapitre 21_PC

Précipitation

<u>I LA REACTION DE PRECIPITATION : L'ECHANGE D'ION OU DE MOLECULE D'UN SOLIDE</u>	3
1°) SATURATION D'UNE SOLUTION	3
2°) PRECIPITE	4
3°) PRODUIT DE SOLUBILITE	4
4°) DEFINITION DE LA SOLUBILITE S D'UN PRECIPITE	6
4.1. DEFINITION	6
4.2. QUELQUES EXEMPLES : CALCULS DE SOLUBILITES.	7
4.3. CAS D'UN GAZ	8
5°) SOLUBILITE ET EFFET D'IONS COMMUNS	9
<u>III CRITERE DE PRECIPITATION ET DIAGRAMME D'EXISTENCE D'UN PRECIPITE</u>	10
1°) PRECIPITATION OU PAS ? CRITERE DE PRECIPITATION	10
2°) DIAGRAMME D'EXISTENCE DES PRECIPITES.	11
3°) EXEMPLE	12
<u>IV. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA SOLUBILITE S</u>	14
1°) INFLUENCE DU PH : EXEMPLE DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROXYDE D'ALUMINIUM EN FONCTION DU PH	14
1.1. DIAGRAMME D'EXISTENCE DU SOLIDE	14
1.2. COMPLEMENTS : ETUDE DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROXYDE EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION	15
2°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	19

Equilibres de précipitation



Stalactites : concrétions de calcaire CaCO_3

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

En fait de nombreux composés ioniques ($\text{CaCO}_{3(s)}$, $\text{AgCl}_{(s)}$) mais aussi moléculaires ($\text{I}_2_{(s)}$, saccharose $_{(s)}$) ont des solubilités faibles dans l'eau : il apparaît souvent une phase solide qui coexiste avec la phase aqueuse : dans ce cas, la solution est dite **saturée**. Et le solide qui se dépose, s'appelle le « **précipité** ». Il est bon de rappeler que l'activité d'un constituant en phase solide vaut toujours 1.

I La réaction de précipitation : l'échange d'ion ou de molécule d'un solide

1°) Saturation d'une solution

Dans toute la suite de ce chapitre, un solide ionique est en équilibre avec ses ions en solution. Une solution qui est en contact avec le solide qui n'est pas entièrement dissous est une **solution saturée**.

2°) Précipité

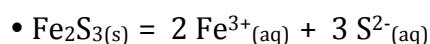
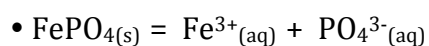
■ Equilibre envisagé : $M_p X_q(s) = p M^{a+}_{(aq)} + q X^{b-}_{(aq)}$

■ Le solide, ou précipité, étant électriquement neutre, alors $p.a = q.b$

■ Un équilibre comme le précédent ne peut s'établir que si **la solution est saturée en $M_p X_q(s)$** : il faut qu'il y en ait une quantité minimale.

■ Un équilibre comme le précédent est qualifié d'**hétérogène** parce qu'il met en jeu des réactifs dans deux phases différentes : une phase solide et une phase aqueuse.

Quelques exemples :



3°) Produit de solubilité

Equilibre envisagé :



D'après la relation de Guldberg et Waage :

$$K_s = \frac{a_{M^{a+}_{(aq),\acute{e}q}}^p \cdot a_{X^{b-}_{(aq),\acute{e}q}}^q}{a_{M_p X_{q(s),\acute{e}q}}} = \frac{\frac{[M^{a+}_{(aq)}]^p}{(c^\circ)^p} \cdot \frac{[X^{b-}_{(aq)}]^q}{(c^\circ)^q}}{1} = \frac{[M^{a+}_{(aq)}]^p \cdot [X^{b-}_{(aq)}]^q}{(c^\circ)^{p+q}}$$

(solution diluée et confusion activité et concentration/ c°).

$$M_p X_{q(s)} = p M^{a+}_{(aq)} + q X^{b-}_{(aq)} \quad K_s = \frac{[M^{a+}_{(aq)}]^p \cdot [X^{b-}_{(aq)}]^q}{(c^\circ)^{p+q}}$$

On définit également pK_s :

Rem : comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité K_s dépend et dépend uniquement de la température T (c'est une fonction croissante de la température dans la quasi-totalité des cas).

Reprenons nos exemples, à 25°C :

- $AgCl_{(s)} = Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \quad K_s = \dots\dots\dots = 10^{-9,75}$
- $Mn(OH)_{2(s)} = Mn^{2+}_{(aq)} + 2 HO^{-}_{(aq)} \quad K_s = \dots\dots\dots = 10^{-12,8}$
- $FePO_{4(s)} = Fe^{3+}_{(aq)} + PO_{4}^{3-}_{(aq)} \quad K_s = \frac{[Fe^{3+}_{(aq)}] \cdot [PO_{4}^{3-}_{(aq)}]}{c^{\circ}} = 10^{-30,0}$
- $Fe_2S_{3(s)} = 2 Fe^{3+}_{(aq)} + 3 S^{2-}_{(aq)} \quad K_s = \frac{[Fe^{3+}_{(aq)}]^2 \cdot [S^{2-}_{(aq)}]^3}{c^{\circ 5}} = 10^{-85,0}$

On remarque, d'une façon générale, les produits de solubilité ont des valeurs très très faibles, très inférieures à 1 : $K_s \ll 1$

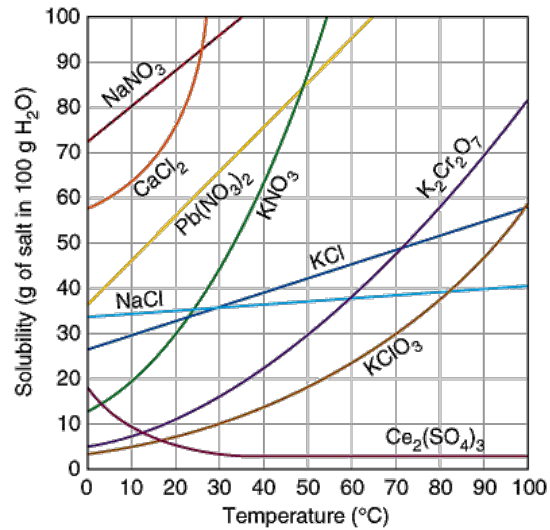
Rem : quand un solide (*ex* : $I_{2(s)}$) est en équilibre avec une seule espèce (*ex* : $I_{2(aq)}$ moléculaire), alors la relation de Guldberg et Waage définit la solubilité de $I_{2(s)}$: solubilité = $[I_{2(aq)}] = c^{\circ}K^{\circ}$; on « réserve » l' « appellation » *produit de solubilité* lorsque la loi d'action des masses conduit à un *produit* d'activités.

4°) Définition de la solubilité s d'un précipité

4.1. Définition

- 🔴 La solubilité s de M_pX_q est directement liée au produit de solubilité K_s , et donc aux concentrations des ions constitutifs du solide qui sont apparus dans la solution.
- 🔴 La solubilité s s'exprime en $(\text{mol de } M_pX_q) \cdot L^{-1}$, mais il est possible de la convertir en $(\text{g de } M_pX_q) \cdot L^{-1}$.
- 🔴 Pour définir la solubilité du solide de M_pX_q , il est évident qu'il faille que la solution soit saturée.

Comme la solubilité est directement liée au produit de solubilité, fonction de la température, la solubilité dépend de la température T et la plupart du temps, la solubilité augmente lorsque la température T augmente. C'est ce que résume le tableau ci-dessous :



4.2. Quelques exemples : calculs de solubilités.

4.2.1. solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure à 298 K

Donnée : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,75$



4.2.2. solubilité de l'iodure de mercure(II) dans l'eau pure à 298 K

Donnée : $pK_s(\text{HgI}_2) = 28,3$

Effectuons un paramétrage : $\text{HgI}_{2(s)} = \text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{I}^{-}_{(aq)} \quad K_s = 10^{-28,3}$

• à $t = 0$ excès 0 0

• à $t = \text{équil}$ excès - s.1 s 2s s en mol.L^{-1}

Ainsi : $[\text{Hg}^{2+}_{(aq)}] = s$ et $[\text{I}^{-}_{(aq)}] = 2s$

De plus, l'équilibre : $= K_s \Leftrightarrow \Leftrightarrow K_s = = 10^{-28,3}$

D'où l'on en déduit : $s = 2,32 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$: on peut dissoudre $2,32 \cdot 10^{-10}$ mol d'iodure de mercure(II) dans un litre d'eau à 25°C ,

soit $2,32 \cdot 10^{-10} \cdot (200,6 + 2 \times 127) = 1,05 \cdot 10^{-7}$ g ce qui représente : $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$.

4.2.3. détermination du produit de solubilité de l'iodate de lanthane à 298 K.

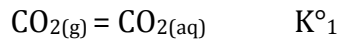
A 25°C , la concentration des ions La^{3+} d'une solution saturée d'iodate de lanthane $\text{La}(\text{IO}_3)_3(s)$ dans l'eau pure est $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le produit de solubilité de $\text{La}(\text{IO}_3)_3(s)$

Résultat : $K_s = 27 \cdot s^4 = 6,12 \cdot 10^{-12}$ $pK_s = 11,2$

4.3. Cas d'un gaz

Le cas d'un gaz se traite de façon analogue. Prenons l'exemple de l'équilibre :



L'océan mondial recouvre 71 % de la surface de la Terre et a une profondeur moyenne de 3,8 km. L'océan joue un rôle majeur dans la régulation du climat de la Terre à travers deux processus : la régulation de la température et les échanges de CO_2 avec l'atmosphère. C'est ce dernier point que l'on aborde ici.

On étudie l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux en phase aqueuse :



1) En utilisant la relation de Guldberg et Waage, donner l'expression de la constante d'équilibre K°_1 .

2) On donne la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'air : $P_{\text{CO}_2} = 360 \text{ } \mu\text{bar}$ à 298 K. Calculer la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous dans l'eau à 298 K.

5°) Solubilité et effet d'ions communs

Reprenons le premier exemple précédent 4.2.1, mais calculons cette fois :

La solubilité notée s' de $\text{AgCl}_{(s)}$ dans une solution aqueuse contenant déjà initialement des ions chlorure de concentration : $[\text{Cl}^-]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Solubilité du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ dans une solution contenant déjà $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions chlorure. *Donnée* : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$

Conclusion : effet d'ions communs.

La solubilité du solide diminue dans une solution à **ion commun** : la présence de cet ion commun déplace l'équilibre dans le sens d'une précipitation plus importante du solide, diminuant ainsi sa solubilité. C'est **l'effet d'ions communs**.

II Critère de précipitation et diagramme d'existence d'un précipité

1°) Précipitation ou pas ? Critère de précipitation

Soit une solution contenant les ions $M^{a+}_{(aq)}$ et $X^{b-}_{(aq)}$ de concentration respectives $[M^{a+}_{(aq)}]$ et $[X^{b-}_{(aq)}]$.

Appelons et notons **Q le quotient de réaction défini par** : $Q = [M^{a+}_{(aq)}]^p \cdot [X^{b-}_{(aq)}]^q$.

Q le quotient de réaction associé à l'équilibre : $M_p X_{q(s)} = p M^{a+}_{(aq)} + q X^{b-}_{(aq)}$

Donc 2 situations :

2°) Diagramme d'existence des précipités.

Le cas des précipités –**solides**– est différent de celui des espèces en solution aqueuse car un solide existe ou n'existe pas ! Cela signifie que l'on ne peut tracer que des diagrammes d'**EXISTENCE** pour un solide.

Exemple : soit une solution contenant $[Ag^+_{(aq)}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Ajoutons du chlorure de potassium solide KCl.

■ Alors $AgCl_{(s)}$ apparaît dans la solution dès que ...

D'où le diagramme d'existence du précipité $AgCl_{(s)}$:

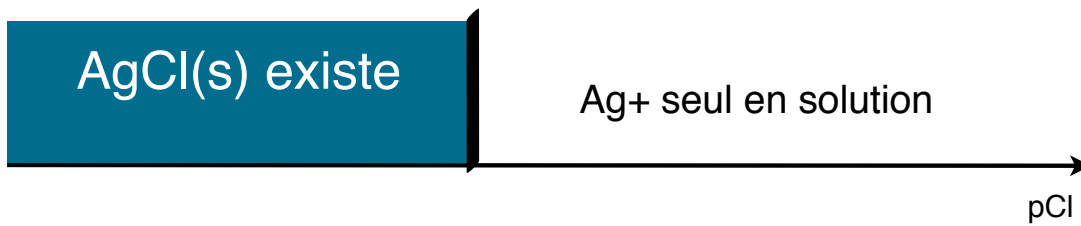


Soulignons que la frontière tracée est une « *frontière mobile* » qui se déplace suivant la concentration des ions Ag^+ :

Si $[Ag^+]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:



Si $[Ag^+]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$:

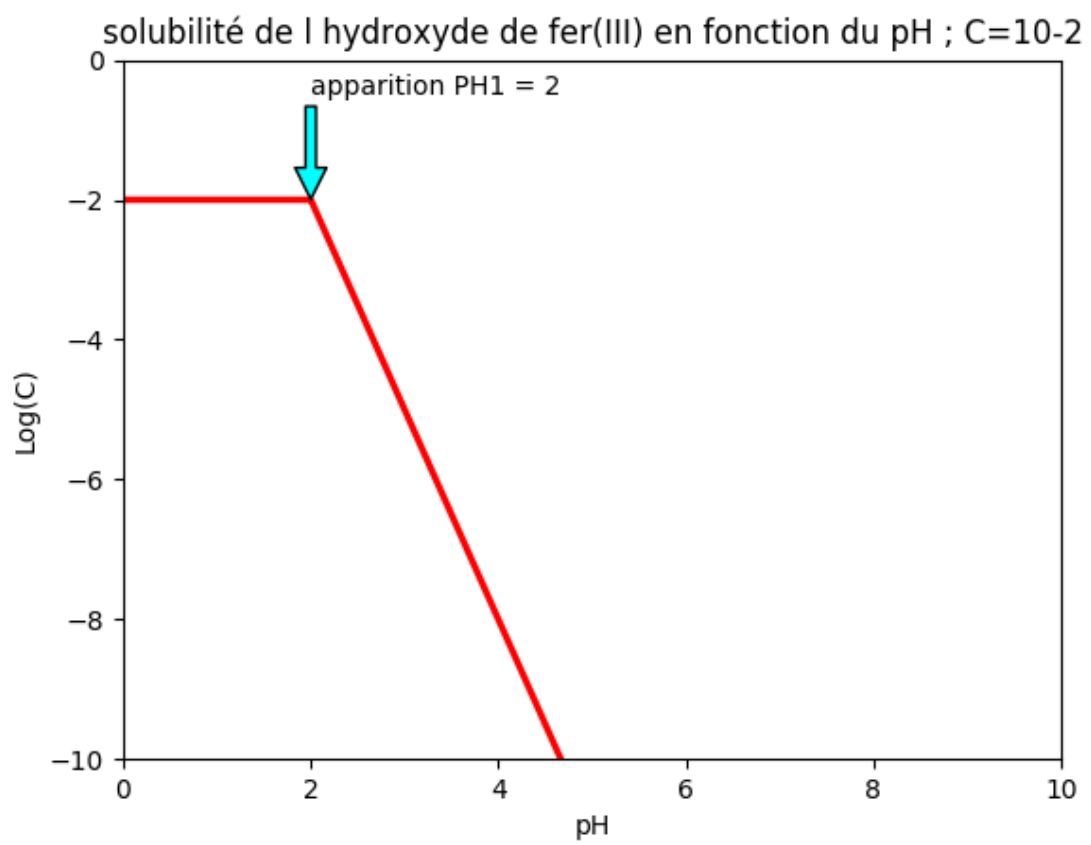


3°) Exemple

Données à 298 K : $pK_s(Fe(OH)_3) = 38$ $pK_e = 14$

On réalise une solution de nitrate de fer(III), $Fe(NO_3)_3$, en dissolvant 0,01 de ce composé dans un litre de solution tampon. Les ions nitrates sont considérés comme spectateurs.

1. Dans quel domaine de pH observera-t-on la précipitation de l'hydroxyde ferrique ?
2. Quel pH doit-on imposer pour que 99,9 % des ions ferriques se trouvent à l'état de précipité ?

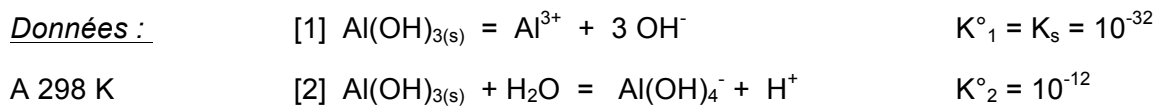


III. Influence de différents facteurs sur la solubilité s

1°) Influence du pH : exemple de la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction du pH

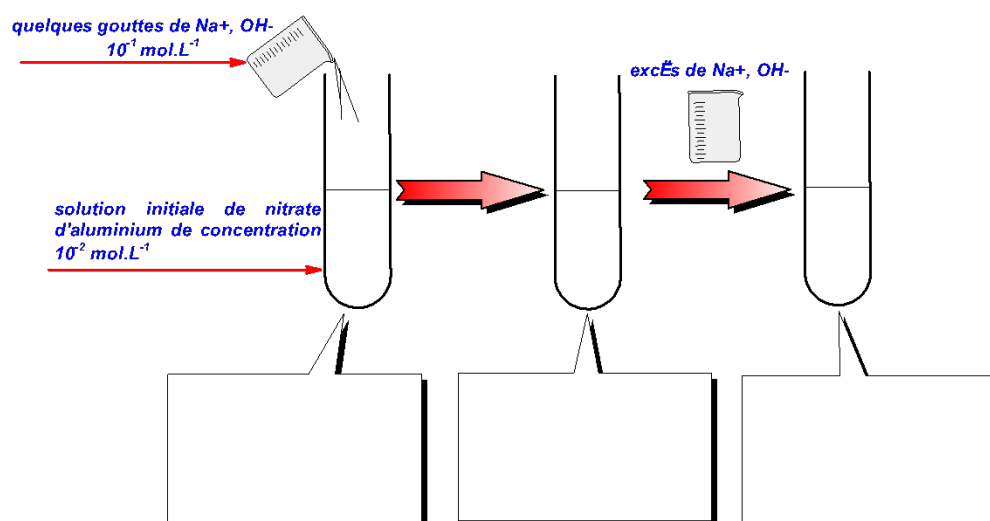
1.1. Diagramme d'existence du solide

Un hydroxyde amphotère est une espèce qui se comporte comme un acide dans un couple et comme une base dans un autre couple.



1. Quel est le comportement de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ dans l'équilibre [1] : acide ou base ?
2. Quel est le comportement de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ dans l'équilibre [2] : acide ou base ?
3. Calculer la constante globale de formation β_4 du complexe $[\text{Al(OH)}_4]^-$

■ Observation expérimentale :





Al^{3+} $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ Al(OH)_4^-

1.2. Compléments : étude de la solubilité de l'hydroxyde en fonction du pH de la solution

■ Etude de la solubilité s de l'hydroxyde amphotère $\text{Al(OH)}_{3(s)}$:

L'aluminium est au degré d'oxydation + III dans les composés.

On considère une solution aqueuse de nitrate de chrome telle que, initialement, $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. A cette solution, acide, on rajoute de la soude Na^+ , OH^- , suffisamment concentrée pour pouvoir négliger toute variation de volume.

Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Al(OH)}_{3(s)}$.

$\text{Al(OH)}_{3(s)}$ apparaît dès que le quotient de réaction $Q = [\text{Al}^{3+}_{(aq)}] \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]^3$ est tel que :

$$Q \geq K_s$$

$$\text{Soit : } [\text{Al}^{3+}_{(aq)}] \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]^3 \geq K_s$$

Au début de la précipitation, le tout premier cristal se dépose, et cela ne modifie pas la concentration de l'ion Al^{3+} , donc au début de la précipitation : $[\text{Al}^{3+}_{(aq)}] = [\text{Al}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Ainsi : } 0,01 \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]^3 \geq K_s \quad 0,01 \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}]^3 \geq 10^{-32}$$

$$[\text{HO}^-_{(aq)}]^3 \geq 10^{-30} \quad \dots/\dots [\text{HO}^-_{(aq)}] \geq 10^{-10} \quad \dots/\dots \quad \boxed{\text{pH}_1 \geq 4}$$

Calculer le pH de disparition totale de cet hydroxyde. Sous quelle forme se retrouve-t-il ?

Lorsque le dernier cristal de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ disparaît, l'équilibre (2) n'est pas encore rompu, mais est sur le point de l'être :

A cet instant, tout l'aluminium(III) est sous la forme $[\text{Al(OH)}_4^-]_{(aq)}$ donc :

$$[\text{Al(OH)}_4^-]_{(aq)} = [\text{Al}^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

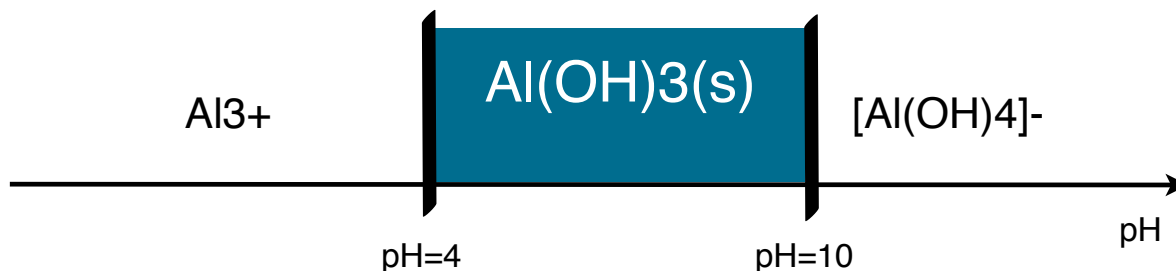
$$\text{Et : } K^\circ = 10^{-12} = [\text{Al(OH)}_4^-][\text{H}^+]$$

$$\text{Soit : } 10^{-12} = 0,01 \cdot [\text{H}^+]$$

$$\text{Ainsi : } [\text{H}^+] = 10^{-10} \dots / \dots \quad \boxed{\text{pH}_2 \geq 10}$$

Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde.

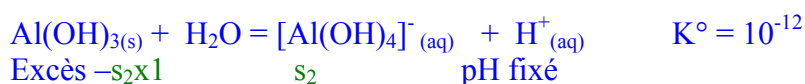
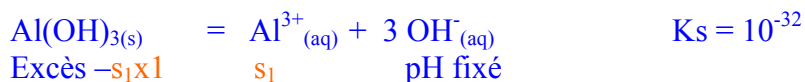
On en déduit le diagramme d'existence de cet hydroxyde amphotère :



Ensuite, on peut étudier la façon dont varie la solubilité en fonction du pH :

Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, en fonction de $[\text{Al}^{3+}]$ et de $[\text{Al(OH)}_4^-]$.

Les ions Al(III) passant en solution se retrouvent sous la forme Al^{3+} ou Al(OH)_4^- selon le pH de la solution :



Donc, dans 1 litre de solution, on peut dissoudre $(s_1 + s_2) \times 1$ mol de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$

$$s = s_1 + s_2 = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-]$$

Exprimer alors s en fonction de h , h désignant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (soit $[\text{H}^+]$).

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-] = K_s / [\text{HO}^-_{(aq)}]^3 + K^\circ / [\text{H}^+]$$

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-] = K_s [\text{H}^+]^3 / K_E^3 + K^\circ / [\text{H}^+]$$

$$s = K_s h^3 / K_E^3 + K^\circ / h \quad \text{en posant : } h = [\text{H}^+]$$

$$\text{AN : } s = 10^{10} \cdot h^3 + 10^{-12} / h$$

Etudier $\text{Log}(s) = f(\text{pH})$ en précisant quelles approximations permettent de simplifier l'étude.

■ Si $[\text{Al}^{3+}] \geq 10 \cdot [\text{Al(OH)}_4^-]$ soit : $K_s h^3 / K_E^3 \geq 10 \cdot K^\circ / h$ soit si $h^4 \geq 10 \cdot K_E^3 \cdot K^\circ / K_s$
 Soit si $\text{pH} \geq 5,25$:

$$s = [\text{Al}^{3+}] = K_s / [\text{HO}^-_{(aq)}]^3 = K_s h^3 / K_E^3$$

$$s = K_s h^3 / K_E^3$$

$$\boxed{\text{Log}(s) = 10 - 3 \cdot \text{pH}}$$

■ De même :

Si $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \geq 10[\text{Al}^{3+}]$, soit : $K^\circ / h \geq 10 \cdot K_s h^3 / K_E^3$ soit si $h^4 \geq 0,1 \cdot K_E^3 \cdot K^\circ / K_s$

Soit si $\text{pH} \geq 5,75$:

$$s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = K^\circ / [\text{H}^+]$$

$$s = K^\circ / h$$

$$\text{Log}(s) = -12 + \text{pH}$$

Calculer le pH en lequel la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ est minimale. Calculer cette solubilité minimale.

La solubilité est minimale implique : $d(\text{Log}(s))/d\text{pH} = 0$ et l'extrémum correspondant est aussi de la courbe $s=f(h)$ donc étudions $d(s)/dh$:

$$d(s)/dh = 3 \cdot K_s h^2 / K_E^3 - K^\circ / h^2$$

$$d(s)/dh = 3 \cdot K_s h^2 / K_E^3 - K^\circ / h^2 = 0 \text{ conduit à : } h^4 = K_E^3 \cdot K^\circ / (3K_s)$$

$$h = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } \text{pH}_{\min} = 5,6$$

$$\text{En } \text{pH}_{\min} : s_{\min} = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Représenter la courbe $\text{Log}(s) = f(\text{pH})$.

Voir tracé joints effectués en langage PYTHON

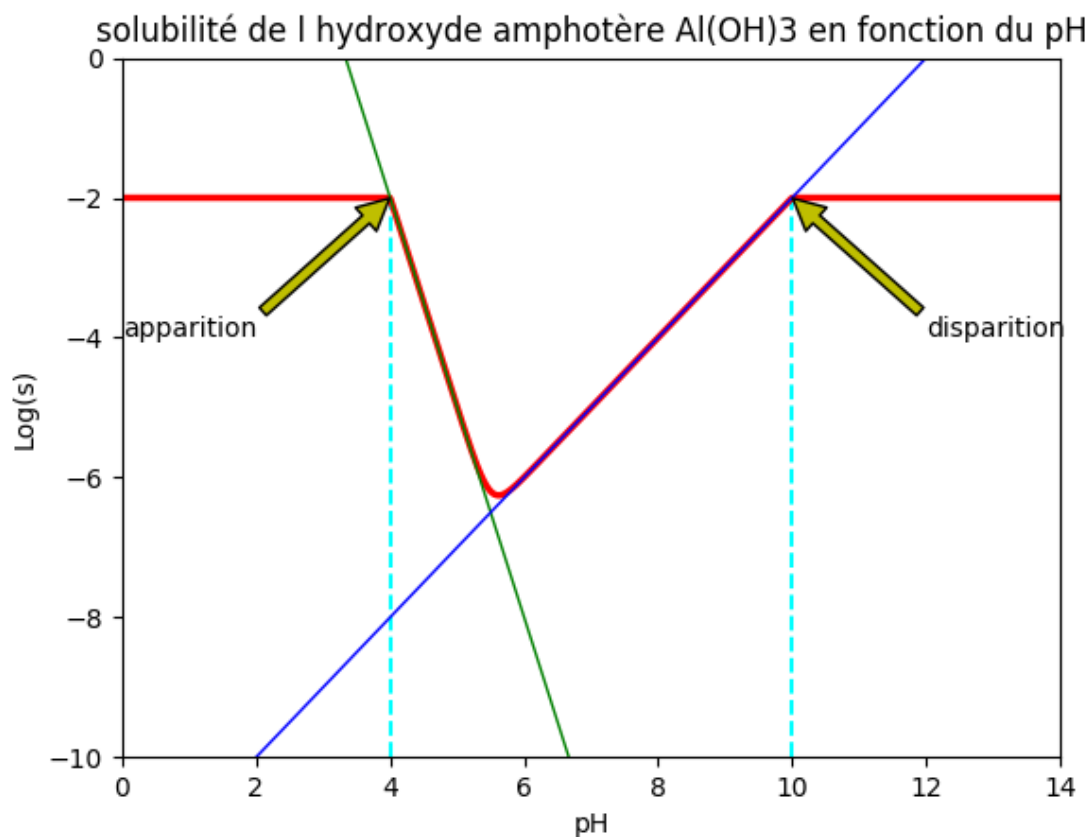
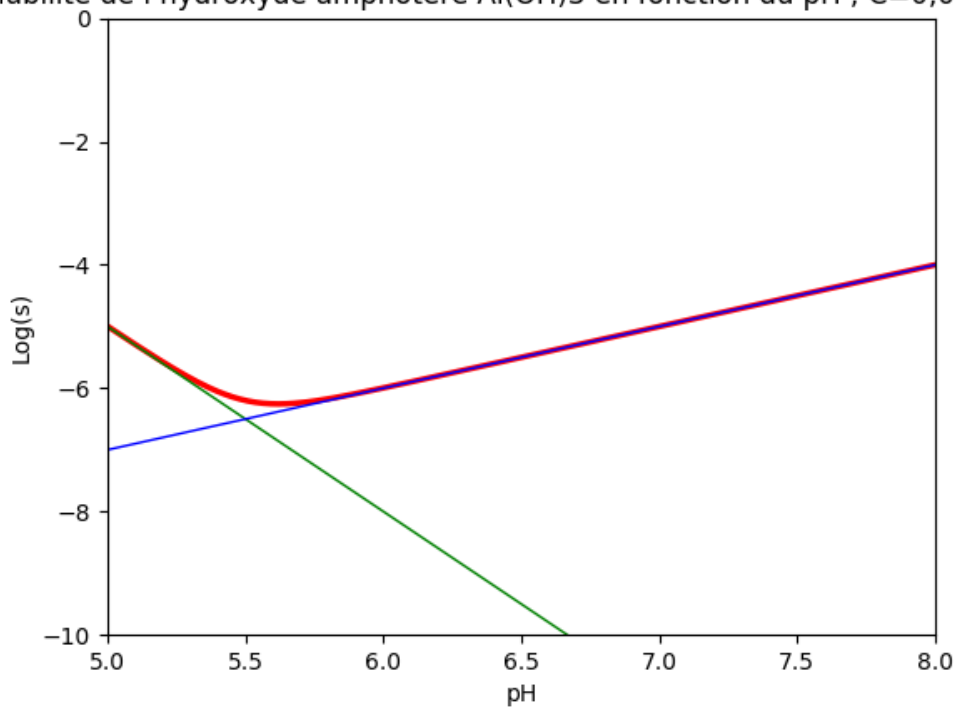


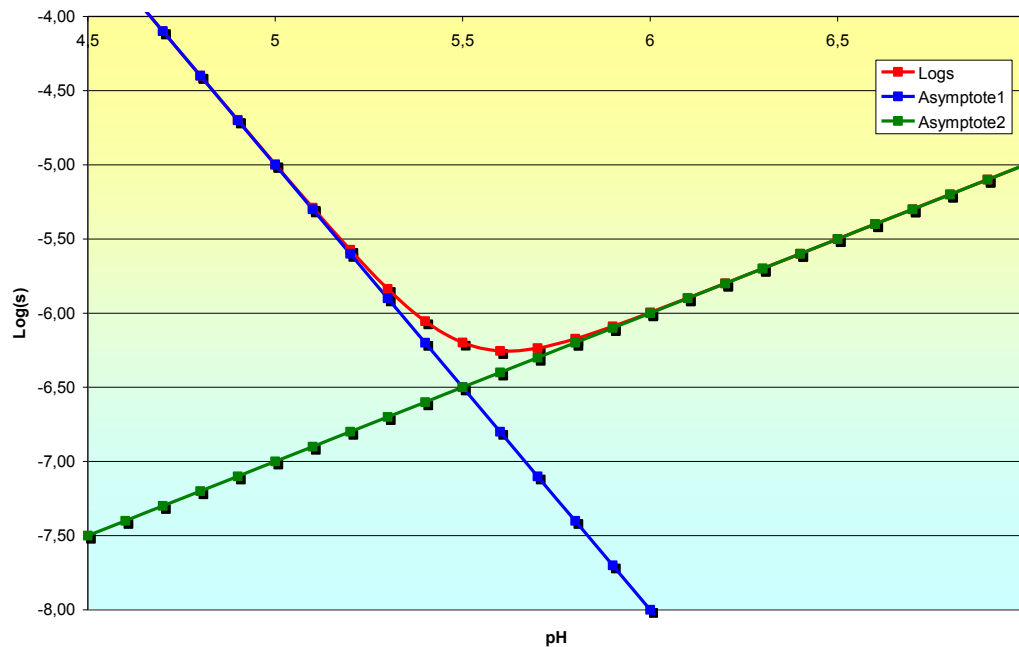
Figure 1 : $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Faisons un zoom entre pH = 5 et 8 :

solubilité de l hydroxyde amphotère $\text{Al}(\text{OH})_3$ en fonction du pH ; $C=0,01 \text{ mol/l}$



Solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ au voisinage du pH de solubilité minimale



Et si $C = 0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$?

solubilité de l'hydroxyde amphotère Al(OH)_3 en fonction du pH ; $C=0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$

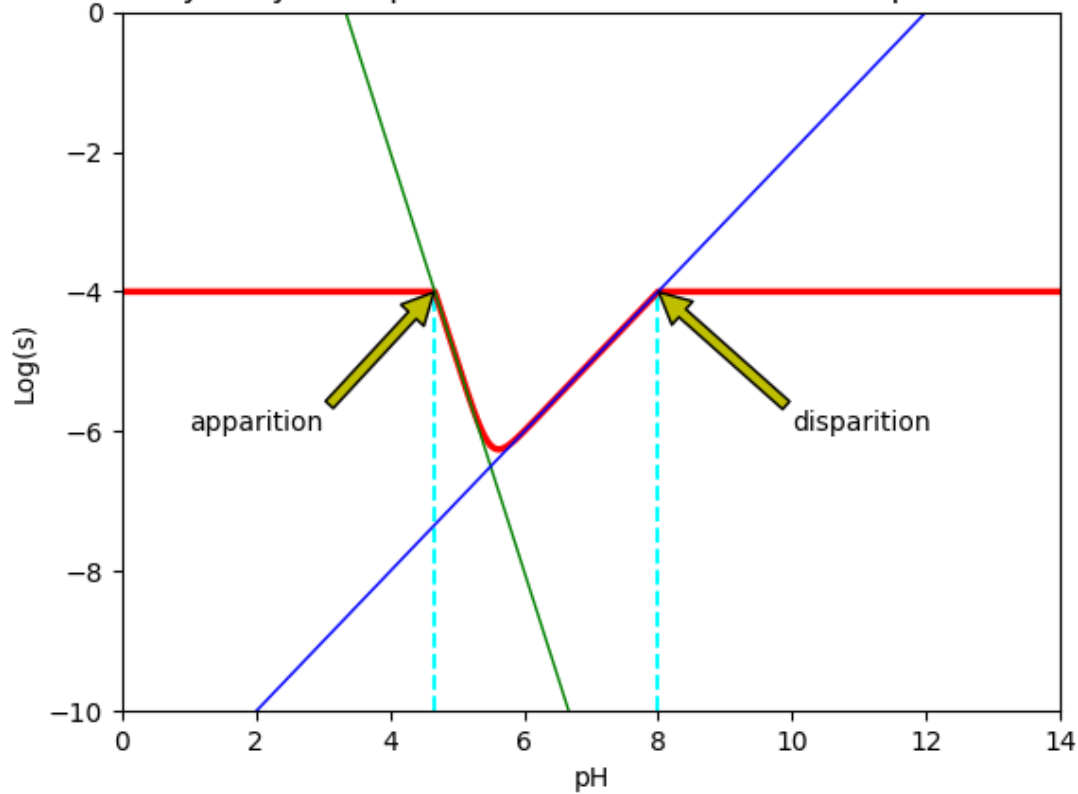


Figure 2 : $C = 0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous voyons que les frontières horizontales ont bougé, que les pH d'apparition et de disparition aussi bougé, mais par contre la courbe $\text{Log}(s) = f(\text{pH})$, elle, n'a pas varié et en particulier elle est toujours associée aux deux mêmes asymptotes.

Un autre exemple sera étudié en TD : celui de l'influence du pH sur la solubilité du carbonate de calcium par exemple, $\text{CaCO}_{3(s)}$, nous permettant d'expliquer pourquoi l'on détartre les cafetières ou les éléments de cuisine avec des acides (comme les vinaigres).

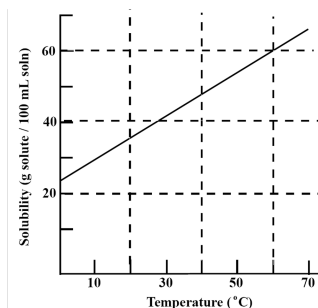
2°) Influence de la température

Dans la plupart des cas, **la solubilité augmente lorsque la température augmente.**

Ceci est constaté dans la vie quotidienne et au laboratoire de chimie en particulier lorsque l'on souhaite effectuer une recristallisation.

Exemple : question du QCM des Olympiades Internationales de la Chimie 2010

La figure ci-dessous représente la variation de la solubilité (g de soluté / 100 mL de solution) d'une espèce en fonction de la température.



14. Quelle masse de solide (en gramme) va cristalliser lorsque 20 mL d'une solution saturée à 60 °C est refroidie à 0 °C ?

- 7,0
- 12
- 25
- 35

