

Chapitre 2 : réactions de dissolution et de précipitation

1. Observations expérimentales

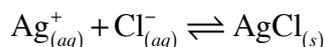
Expérience réalisée en TP

- ✓ On considère tout d'abord une solution aqueuse dans laquelle on introduit progressivement un excès de chlorure d'argent solide. On observe tout d'abord une dissolution du solide qui se traduit par l'équation



La solution obtenue est alors transparente. L'introduction d'une quantité plus importante de chlorure d'argent solide finit par saturer la solution qui devient blanchâtre (synonyme de la présence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en suspension dans la solution).

- ✓ On mélange dans un tube à essai une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une solution de chlorure de potassium (K^+, Cl^-) à la même concentration. Le mélange des deux solutions, initialement transparente donne naissance à une solution blanchâtre. Ceci traduit la formation de $\text{AgCl}_{(s)}$ à partir des ions $\text{Ag}_{(aq)}^+$ et $\text{Cl}_{(aq)}^-$. On parle de formation d'un précipité.

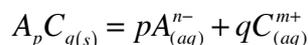


Remarque : dans les deux expériences précédentes, la coexistence au sein de la solution des espèces ioniques avec un précipité solide nécessite de considérer la réaction comme un équilibre.

2. Produit de solubilité

2.1. Mise en solution d'un sel

D'une manière générale, un sel (cristal ionique) correspond à l'association de cations et d'anions sous forme solide $A_p C_{q(s)}$. Au contact d'un solvant (ici de l'eau), on a dissociation du solide.

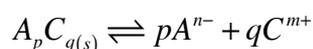


l'électroneutralité imposant la relation : $p \times n = q \times m$

On peut distinguer deux cas :

- les sels dits solubles comme $\text{NaCl}_{(s)}$ qui se dissolvent totalement et pour lesquels la réaction est totale.
- les sels peu solubles comme $\text{AgCl}_{(s)}$ donnant très rapidement une solution saturée.

Quelque soit le sel considéré, dès lors qu'on a présence de la phase solide dans une solution saturée, on a un équilibre chimique appelé équilibre de solubilité.



Comme pour tout équilibre, à une température donnée, la loi d'action de masse implique l'existence d'une constante d'équilibre, notée K_s , d'expression :

$$K^\circ(T) = K_s = \frac{a^p(A^{n-})a^q(C^{m+})}{a(A_p C_{q(s)})} = \frac{[A^{n-}]^p \times [C^{m+}]^q}{(C^0)^{p+q}}$$

La constante K_s est appelée produit de solubilité de $A_p C_{q(s)}$. On lui associe : $pK_s = -\log(K_s)$.

2.2. Condition de précipitation

Le produit de solubilité n'est vérifié qu'en cas d'équilibre entre les espèces ioniques et le sel. Autrement dit, la constante K_s implique l'existence d'une solution saturée et d'un précipité solide.

Remarque : dans le cas d'une faible quantité de sel introduite en solution aqueuse ou d'un solide très soluble, la solution n'est pas saturée.

On se pose alors la question : sous quelle condition obtient-on un précipité ? Pour y répondre, on a recours au calcul du quotient réactionnel initial.

$$Q_r^{E.I} = [A^{n-}]_0^p \times [C^{m+}]_0^q$$

où $[A^{n+}]_0$ et $[C^{m-}]_0$ sont les concentrations initiales en ions introduits.

On a alors :

- si $Q_r^{E.I} < K_s$: la solution n'est pas saturée ; il n'y a pas de solide
- si $Q_r^{E.I} = K_s$: il y a équilibre solide/espèces en solution
- si $Q_r^{E.I} > K_s$: il y a précipitation et diminution du Q_r jusqu'à vérifier $Q_r = K_s$.

Exercice : on mélange 50 mL d'une solution de nitrate d'argent $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 50 mL d'une solution de chlorure de potassium à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant qu'à 25°C , on a $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$, prédire si on aura précipitation ou non de chlorure d'argent.

Corrigé : on a

$$[\text{Ag}^+]_0 = \frac{10^{-1} \times 50 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Cl}^-]_0 = \frac{10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Soit $Q_r^{E.I} = 2,5 \times 10^{-5} > K_s = 10^{-9,75}$.

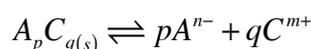
On observe donc un précipité de chlorure d'argent.

2.3. Solubilité dans l'eau pure

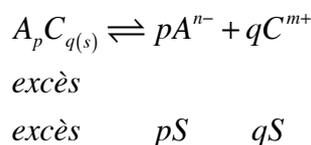
On définit la solubilité d'un solide comme la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans un litre d'eau pure. La solubilité d'un solide s'exprime en mol.L^{-1} ou de façon massique en g.L^{-1} .

Un corollaire important est que si une solution est saturée, la quantité de solide passée en solution est égale à la solubilité de ce solide.

On considère pour l'instant un sel $A_p C_{q(s)}$ dont les ions n'ont pas de caractère acido-basique. Soit une solution saturée siège de l'équilibre de solubilité.



La solubilité S du solide (en $mol.L^{-1}$) s'identifie à l'avancement volumique ξ_v . On a ainsi le tableau d'avancement :



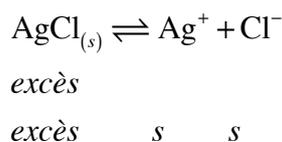
L'écriture de la constante d'équilibre :

$$K_s = (pS)^p (qS)^q$$

ce qui permet de déduire la valeur de la solubilité S du solide $A_p C_{q(s)}$.

Exercice : Calculer la solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure ($pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$).

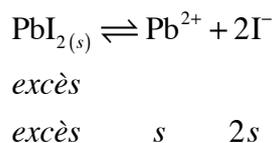
Correction : on a



Soit $K_s = s^2$ d'où $s = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice : Calculer la solubilité de $\text{PbI}_{2(s)}$ dans l'eau pure ($pK_s(\text{PbI}_2) = 8,1$).

Correction : on a

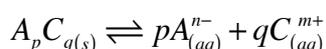


Soit $K_s = (2s)^2 s = 4s^3$ d'où $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Facteurs influençant l'équilibre de précipitation

3.1 Effet de la température

Considérons l'équilibre de solubilité suivant :



Ce bilan traduit un double phénomène :

- la destruction d'un cristal ionique : processus endothermique
- l'hydratation stabilisante des ions : processus exothermique

Le bilan peut être selon les cas endothermique ou exothermique.

Le cas le plus fréquent est celui où la dissolution est endothermique. La constante d'équilibre $K_s(T)$ est donc une fonction croissante de T .

En général, la solubilité d'un solide augmente avec la température.

3.2. Effet d'ion commun

On considère toujours l'équilibre de solubilité suivant :



Loi de modération des équilibres : l'ajout dans la solution d'une des deux espèces ioniques entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de consommation des produits.

En supposant par exemple qu'on ajoute un excès d'ion C^{m+}

$$Q_r = [A^{n-}]^p [C^{m+}]^q = [A^{n-}]_0^p (qS)^q > K_s$$

Ceci provoque donc la formation de solide diminuant sa solubilité.

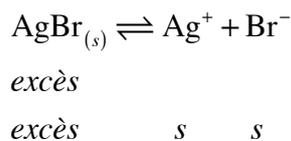
On peut ainsi conclure que la solubilité d'un solide diminue par effet d'ion commun.

Exercice : Calculer la solubilité du bromure d'argent $AgBr_{(s)}$ ($pK_s(AgBr) = 12,3$)

- dans l'eau pure
- dans une solution aqueuse de bromure de sodium (NaBr) à $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

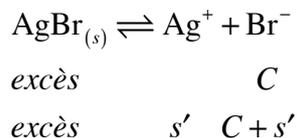
Correction :

- dans l'eau pure



Soit $K_s = s^2$ d'où $s = \sqrt{K_s} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

- dans une solution de bromure de sodium



À l'équilibre, on obtient $K_s = s'(s' + C)$. On en déduit que :

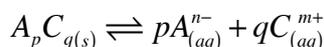
$$s' \approx \frac{K_s}{C} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

On suppose ici que $s' \ll C$ puisque $s' < s \ll C$.

3.3. Diagramme d'existence d'un précipité

On peut être amené à utiliser un diagramme d'existence d'un précipité. Un tel diagramme traduit en fonction d'une grandeur $pX = -\log(X)$ (avec X un ion du solide dissout) de l'existence ou de l'absence du précipité.

Soit l'équilibre de solubilité



Pour tracer le diagramme d'existence de $A_p C_{q(s)}$, on considère un milieu pour lequel la concentration d'un des ions, par exemple le cation C^{m+} , est fixée :

$$[C^{m+}] = C_0$$

On imagine alors l'ajout d'ions A^{n-} et on considère la limite de précipitation, c'est -à-dire la valeur de $[A^{n-}]$ pour laquelle le précipité apparaît.

Comme on a

$$K_s = [A^{n-}]^p \times [C^{m+}]^q = [A^{n-}]^p \times C_0^q$$

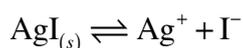
On obtient une frontière pour

$$pA = \frac{1}{p}(pK_s - q \times pC_0)$$

avec $pC_0 = -\log(C_0)$ et $pA = -\log([A^{n-}])$.

Exercice : Tracer le diagramme d'existence de $AgI_{(s)}$ gradué en $pI = -\log([I^-])$ dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ($pK_s(AgI) = 15,2$).

Correction : on a

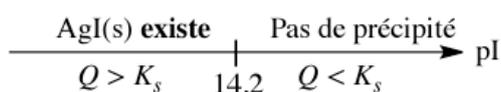


Soit $Q_r^{E.I} = [Ag^+] \times [I^-] = C_0 \times [I^-]$.

Pour avoir apparition du précipité par ajout d'ions iodure dans la solution de nitrate d'argent, on doit avoir

$$Q_r \geq K_s \Leftrightarrow [I^-] \geq \frac{K_s}{C_0} \Leftrightarrow pI \leq pK_s - pC_0 = 14,2$$

On obtient ainsi le diagramme d'existence suivant



Remarque : l'effet d'ion commun se traduit par un déplacement de la frontière du diagramme : l'ajout d'ions argent (donc une augmentation de C_0) déplace la frontière vers la droite traduisant une diminution de la solubilité de $AgI_{(s)}$ (quand pI augmente, $[I^-]$ diminue).

3.4. Influence du pH

Dans certains cas, l'une des deux espèces ioniques associées au solide possède un caractère acido-basique qu'il faut a priori prendre en considération. On doit alors utiliser la méthode de la R.P et l'éventuelle donnée du pH de la solution saturée.

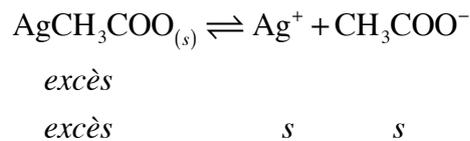
✓ premier exemple : l'acétate d'argent AgCH_3COO

La dissolution du solide induit la production d'ions CH_3COO^- qui est une base faible.

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8 \text{ et } pK_s(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 2,7$$

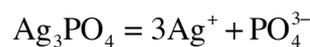
On a : $K_s \gg K_a$.

La R.P est donc la réaction de dissolution du solide qui donne l'E.C ($K_s \ll 1$). La solubilité est donc calculée comme si les ions acétate n'avait pas de caractère acido-basique.



On obtient : $s = \sqrt{K_s} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

✓ deuxième exemple : le phosphate d'argent Ag_3PO_4

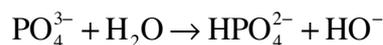


Les ions phosphate PO_4^{3-} ont un comportement basique.

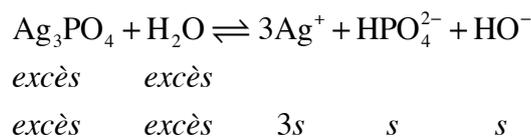
On a :

$$pK_1(\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1; \quad pK_2(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2; \quad pK_3(\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,1$$

On mesure le pH de la solution saturée et on trouve $pH = 9,4$ ce qui signifie que HPO_4^{2-} prédomine. Les ions PO_4^{3-} agissent donc sur l'eau comme une base forte. On a donc la réaction totale



L'E.C est donc donné par la réaction :



de constante d'équilibre

$$\begin{aligned} K^\circ(T) &= \frac{a_{eq}(\text{HPO}_4^{2-}) a_{eq}(\text{HO}^-) (a_{eq}(\text{Ag}^+))^3}{a_{eq}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) a_{eq}(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{a_{eq}(\text{HPO}_4^{2-}) a_{eq}(\text{HO}^-) (a_{eq}(\text{Ag}^+))^3}{a_{eq}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) a_{eq}(\text{H}_2\text{O})} \times \frac{a_{eq}(\text{H}_3\text{O}^+) a_{eq}(\text{PO}_4^{3-})}{a_{eq}(\text{H}_3\text{O}^+) a_{eq}(\text{PO}_4^{3-})} \\ &= \frac{K_e \times K_s}{K_{a_3}} \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$K^\circ(T) = (3s)^3 \times s \times s \Leftrightarrow s = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut également souhaiter connaître l'évolution de la solubilité en fonction du pH . On reprend le cas de l'acétate d'argent.

- première étape : on exprime la solubilité en fonction des différentes espèces en présence. Une solution saturée en $AgCH_3COO$ contient des ions argent Ag^+ , des ions acétate CH_3COO^- et de l'acide acétique CH_3COOH . On peut donc écrire

$$s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

- deuxième étape : on utilise les différentes constantes afin d'exprimer la solubilité en fonction de h

On a :

$$K_s = [Ag^+][CH_3COO^-] \Leftrightarrow [CH_3COO^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{K_s}{s}$$

$$s = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] \Leftrightarrow [CH_3COOH] = s - \frac{K_s}{s}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]h}{[CH_3COOH]} = \frac{K_s h}{(s^2 - K_s)}$$

Soit :

$$s = \sqrt{\frac{K_s h}{K_a} + K_s}$$

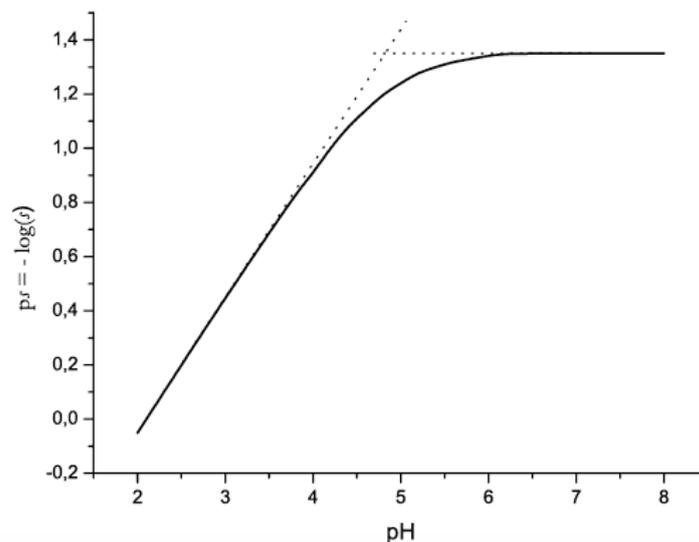
- troisième étape : on effectue le tracé en considérant les domaines de prédominance des espèces acide et base ce qui nous donne les asymptotes.

- pour $pH < pK_a - 1$, $h \gg K_a$ donc $s \sim \sqrt{\frac{K_s h}{K_a}}$ soit

$$ps \sim \frac{1}{2}(pK_s - pK_a + pH)$$

- pour $pH > pK_a + 1$, $h \ll K_a$ on retrouve le cas de l'exemple précédent soit $s \sim \sqrt{K_s}$

$$ps \sim \frac{1}{2}pK_s$$



4. Intervention d'une réaction de complexation

4.1. Définition d'un complexe

Un complexe est un édifice moléculaire comportant un centre métallique, le plus souvent cationique, noté M , autour duquel sont liés des anions ou molécules appelés ligands notés L .

La réaction de formation d'un complexe s'écrit :



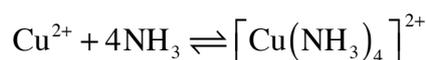
Il s'agit d'un équilibre chimique auquel on associe la constante d'équilibre, souvent notée β et d'expression

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

Remarques :

- usuellement, un complexe est noté entre crochets
- la constante de formation d'un complexe comportant n ligands est notée β_n

Exemple : le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ a pour réaction de formation



et sa constante de formation a pour expression

$$\beta_4 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

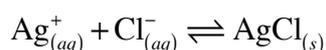
4.2. Exemple de compétition entre réactions de précipitation et de complexation

Expérience à réaliser

On mélange dans un tube à essai une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $C_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une solution de chlorure de potassium (K^+, Cl^-) à la même concentration. On observe la formation d'un précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$. On ajoute alors un peu de solution d'ammoniac à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On constate la disparition du précipité blanc.

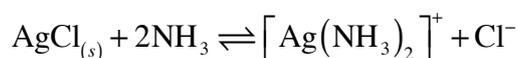
Ce phénomène s'explique par la compétition entre deux réactions :

- la première réaction est celle donnant le précipité blanc



de constante d'équilibre $K_1^\circ(T) = \frac{1}{K_s} = 10^{9,7}$

- la seconde est celle de formation d'un complexe à partir de l'ammoniac NH_3 et du précipité de $\text{AgCl}_{(s)}$.

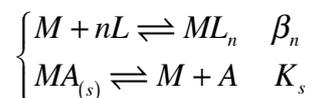


de constante d'équilibre $K_2^\circ(T) = \beta_2 K_s = 10^{-2,5}$.

La possibilité de complexation d'un des ions permet d'augmenter la solubilité du solide. Ici, c'est le large excès d'ammoniac qui explique la redissolution du précipité.

4.3. Généralisation

On aura compétition entre réactions de précipitation et de complexation dès qu'un ion métallique M participe aux deux équilibres :



On peut alors se ramener à un seul équilibre lorsque l'ion métallique est négligeable dans le milieu.



de constante d'équilibre $K^\circ(T) = \beta_n K_s$.

La loi de modération des équilibres permet ainsi d'affirmer que :

- la présence d'un ligand favorise la dissolution d'un précipité et la formation d'un complexe (réaction avancée dans le sens \rightleftharpoons)
- un complexe « dissimule » un cation métallique vis-à-vis d'un agent précipitant (réaction peu avancée dans le sens \rightleftharpoons)

Ceci est d'autant plus vrai que :

- le solide est soluble (K_s grand)
- le complexe est stable (β_n grand)
- le ligand est forte concentration (large excès) et l'agent précipitant en faible concentration.