

# REACTIONS DE DISSOLUTION OU DE PRECIPITATION



« I feel sorry for people who don't understand anything about chemistry. They are missing an important source of happiness » Linus Pauling (1901-1994)

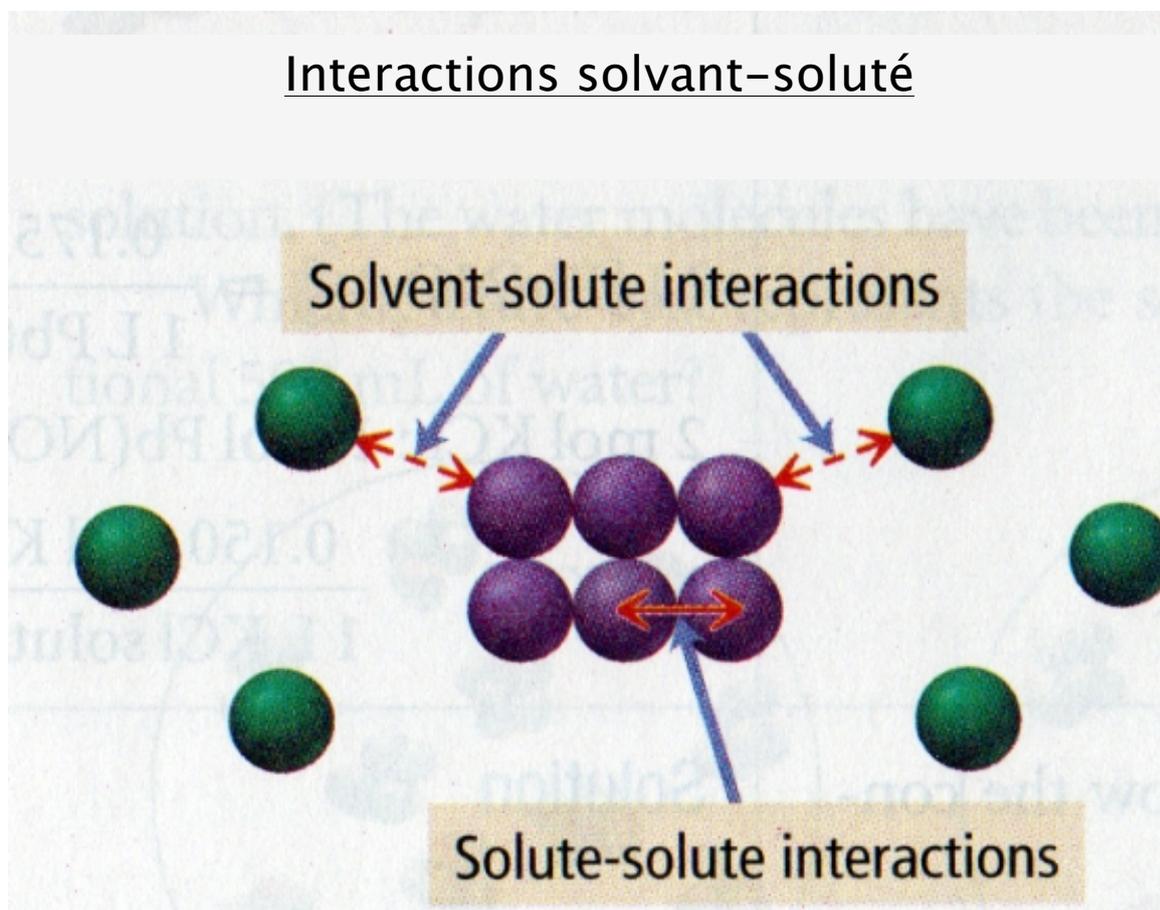
Dans ce chapitre et les suivants, nous allons étudier différents **réactions** (ou parle aussi **d'équilibre**) chimiques en **solution aqueuse**. Il s'agit de solutions dont le **solvant** (espèce ultra majoritaire) est l'eau liquide et dans laquelle se trouvent dissoutes diverses substances chimiques, **les solutés** (espèces minoritaires). Nous étudierons les réactions suivants :

- **Les réactions de précipitation.**
- **Les réactions acidobasiques.**
- **Les réactions d'oxydoréduction.**

L'eau est le solvant le plus important de la vie sur terre (nous sommes constitués à près de 80% d'eau) et de son environnement. Le solvant eau joue aussi un rôle central dans l'industrie chimique. Cela justifie amplement l'étude des solutions aqueuses.

## I - LES TYPES DE SOLUTION AQUEUSES

### 1-1 Interaction entre solvant et soluté



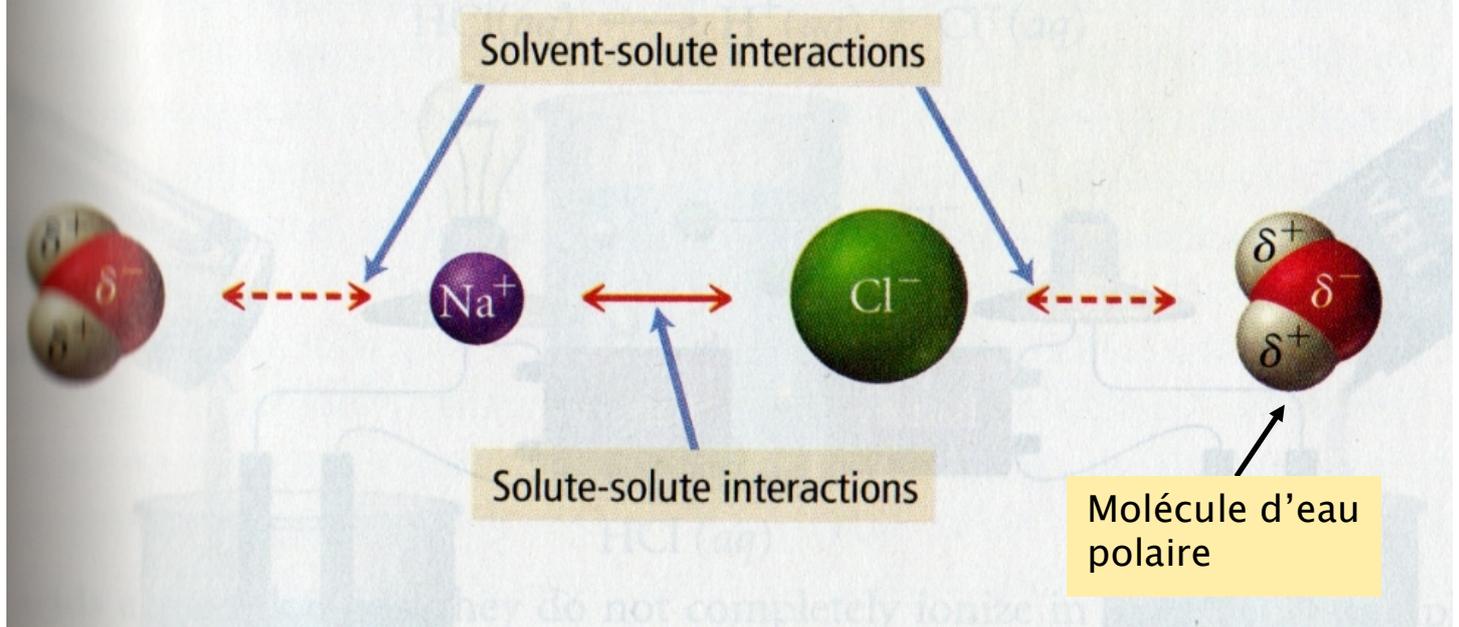
Considérons deux solutions aqueuses familières : de l'eau salée et de l'eau sucrée. L'eau salée est un mélange homogène de  $NaCl$  (le soluté) et de  $H_2O$  (le solvant en large excès) et l'eau sucrée un mélange homogène de  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (le soluté) et de  $H_2O$  (le solvant en large excès).

Vous réalisez très souvent ces solutions. Quand le sel et le sucre sont versés dans l'eau, ces derniers semblent disparaître. Comment le solide sel et le solide sucre se **dissolvent** dans l'eau ?

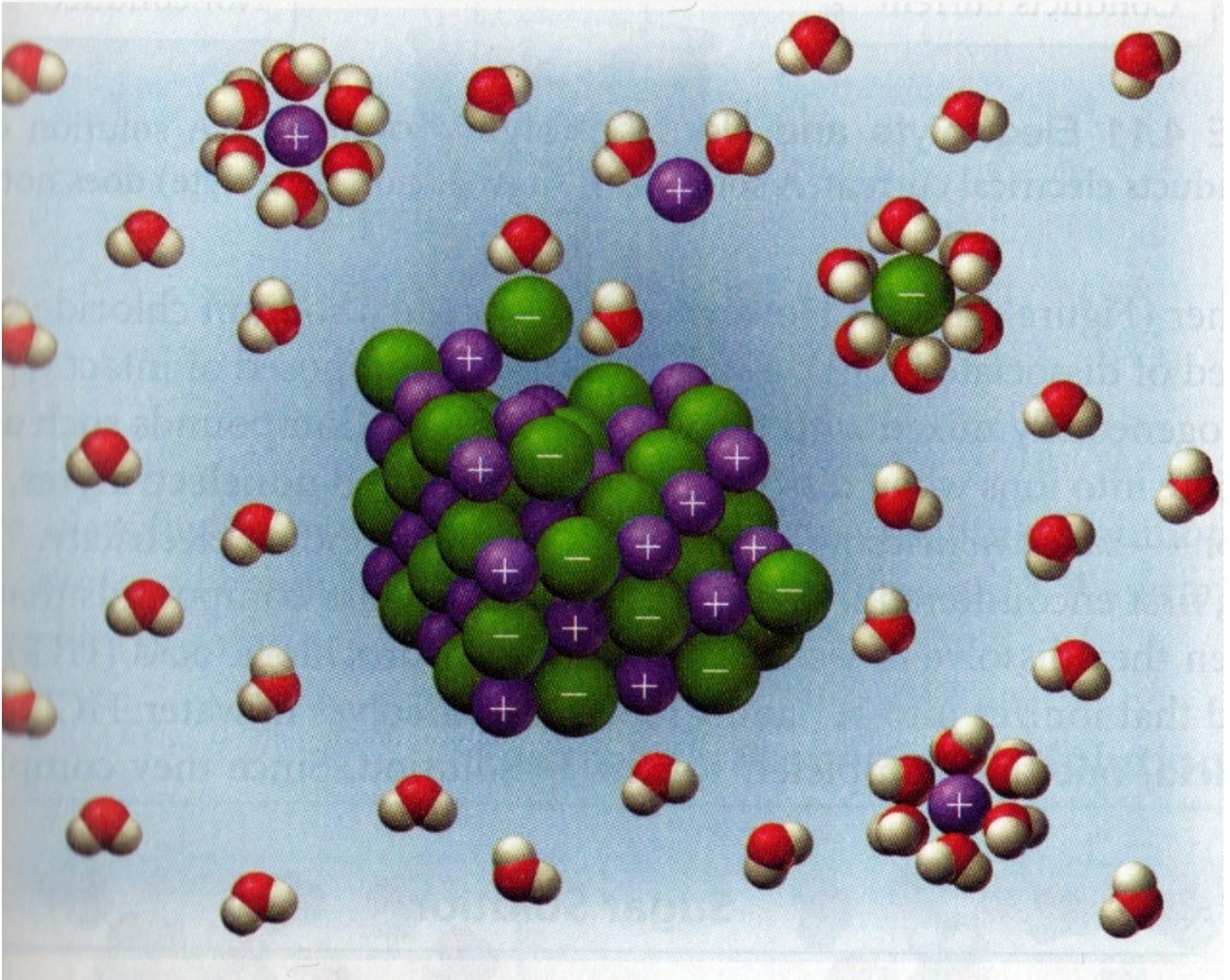
Quand un solide est introduit dans un solvant liquide, les forces attractives qui assurent la cohésion du solide (**interaction soluté-soluté**) rentrent en compétition avec les forces attractives entre les molécules du solvant et les atomes qui composent le solide (**interaction solvant-soluté**, cf. figure page précédente).

Par exemple, quand le chlorure de sodium, **composé ionique (association d'un métal et d'un non métal)**, est introduit dans l'eau, il y a compétition entre l'attraction du cation  $Na^+$  et l'anion  $Cl^-$  (interaction coulombienne entre charges contraires) et l'interaction de  $Na^+$  et de  $Cl^-$  avec la molécule d'eau. Cette interaction des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  avec l'eau repose sur la nature **polaire** de la molécule d'eau. En effet, l'atome d'oxygène étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il attire les électrons à lui, il possède une charge partielle négative  $\delta^-$ . Au contraire, les atomes d'hydrogène sont pauvres en électrons et possèdent une charge partielle positive  $\delta^+$ . Il en résulte que les ions positifs  $Na^+$  sont fortement attirés par le côté oxygène de la molécule d'eau et les cations  $Cl^-$  par le côté hydrogène de la molécule d'eau. Au final, l'attraction entre les ions  $Na^+$  et l'eau d'une part et les ions  $Cl^-$  et l'eau d'autre part est plus intense que l'attraction entre  $Na^+$  et  $Cl^-$  : **le composé ionique  $NaCl$  est dissout dans l'eau.**

## Interaction entre le chlorure de sodium et l'eau



## Dissolution d'un composé ionique : le chlorure de sodium

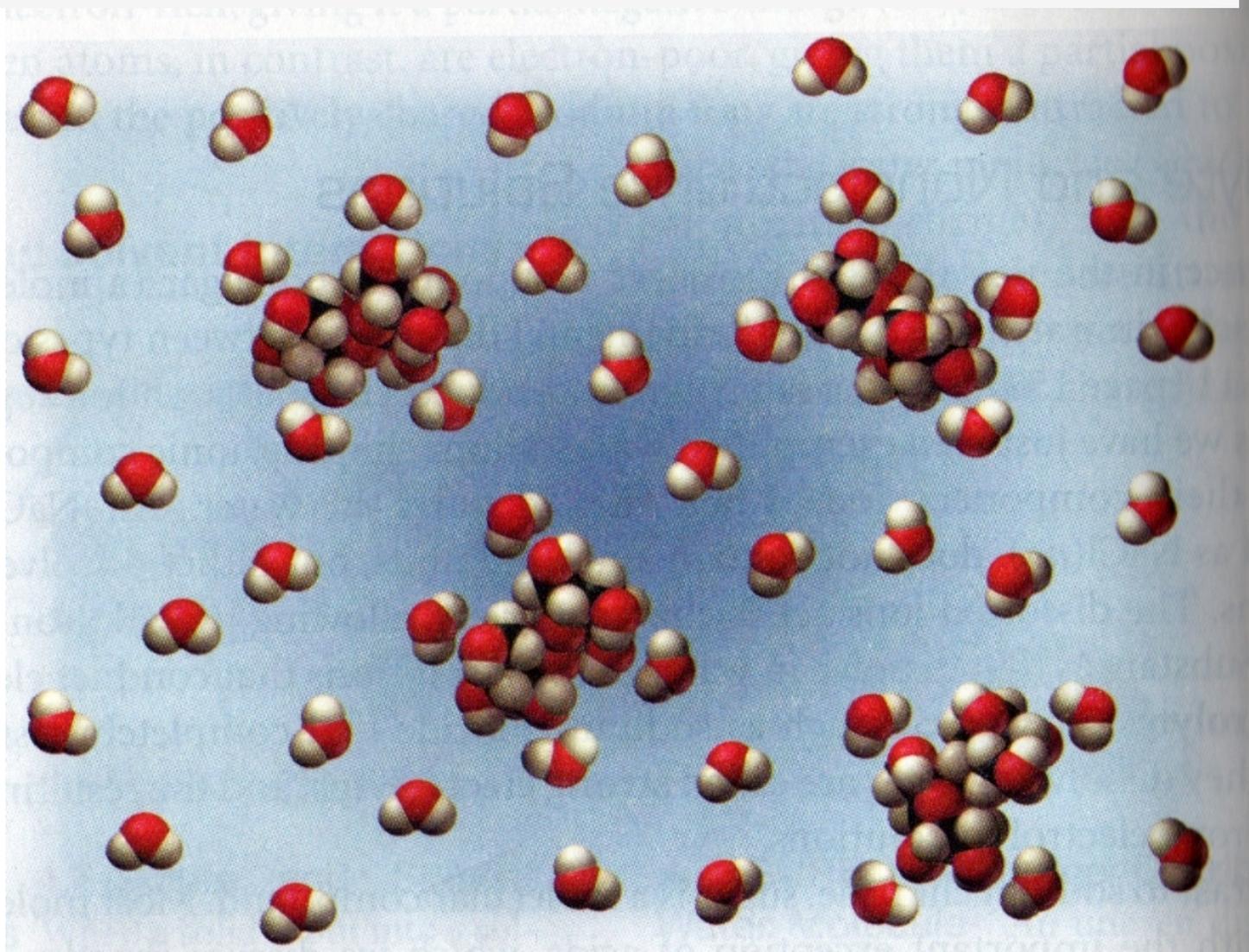


### 1-2 Solution électrolytique et solution non électrolytique

Le chlorure de sodium (composé ionique) et le sucre (**composé moléculaire**) se dissolvent dans l'eau de manière différente. Ceci a pour conséquence que l'eau salée conduit l'électricité et l'eau sucrée non.

Comme nous venons de le voir, le chlorure de sodium se **dissocie** en ses ions dans l'eau. Une solution aqueuse de chlorure de sodium, notée  $NaCl_{(aq)}$ , ne contient plus de  $NaCl$  sous forme de solide cristallin mais des ions  $Na^+$  et des ions  $Cl^-$ . Ces ions chargés jouent le rôle de porteurs de charge, la solution peut donc conduire l'électricité, on parle de solution **électrolytique**.

## Dissolution du composé moléculaire $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sucre) dans l'eau



Au contraire du chlorure de sodium, le sucre est un composé moléculaire. La plupart des composés moléculaires, à l'exception très importante des acides dont on parlera plus tard, se dissolvent dans l'eau en gardant leur structure moléculaire intacte. Le sucre se dissout dans l'eau car l'attraction entre molécules d'eau et molécules de sucre est plus importante que l'attraction entre molécules de sucres. Ainsi une solution d'eau sucrée est un mélange homogène de molécules de  $C_{12}H_{22}O_{11}$  intactes et de molécules d'eau. Le sucre ne se dissocie pas en ions, il n'y a donc pas d'ions chargés en solution capables de jouer le rôle de porteurs de charge ; la solution ne conduit pas l'électricité, on parle de solution **non électrolytique**

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement à la dissolution dans l'eau des composés ioniques.

## II – REACTIONS DE PRECIPITATION

### 2-1 Solubilité d'un composé ionique

Tous les composés ioniques ne se dissolvent pas dans l'eau. Par exemple, si l'on ajoute du chlorure d'argent  $AgCl$  dans un bécher d'eau, il reste solide et apparaît sous forme de poudre blanche au fond du bécher, il ne se décompose pas en ces ions  $Ag^+$  et  $Cl^-$ .

De façon générale, un composé est **soluble** s'il se dissout en ses ions dans l'eau, et **insoluble** dans le cas contraire. Cependant cette classification est une simplification de la réalité, la solubilité est un processus continu. Un composé est plus ou moins soluble dans l'eau.

Le solvant eau ne peut pas dissoudre une quantité illimitée d'un composé même très soluble. Si la quantité de composé que l'on verse dans l'eau devient trop importante, l'eau ne peut plus le dissoudre et la quantité de composé supplémentaire introduite dans l'eau reste sous forme solide. On aura donc un équilibre (cf paragraphe suivant) entre le composé sous forme solide et ses ions en solution, la solution est dite **saturée**. Il nous faut maintenant définir une grandeur qui puisse mesurer de façon quantitative la solubilité d'un composé.

On définit la **solubilité** d'un composé ionique, notée  $S$ , comme la quantité de matière (exprimée en moles) de ce composé que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau avant que la première trace solide de ce composé n'apparaisse.

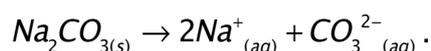
Il est important de noter que :

- La solubilité  $S$  est une concentration, elle a pour unité des  $\text{mol.L}^{-1}$
- La solubilité est fonction de la température, en général la solubilité d'un composé augmente avec la température.

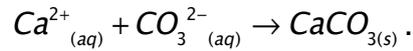
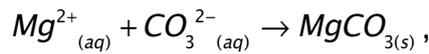
Par exemple, pour  $AgCl$ ,  $S = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante. On peut dissoudre seulement  $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $AgCl$  dans un litre d'eau avant que la première trace de solide blanc n'apparaisse. Ceci est très faible, c'est pour cela que l'on qualifie le chlorure d'argent d'insoluble. Pour  $PbCl_2$ ,  $S = 1,43 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui est plus important.

### 2-2 Précipitation

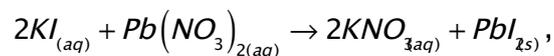
Une eau dure contient des ions dissous tels que  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  qui diminuent l'efficacité du savon et autre lessives. Ainsi beaucoup de lessives contiennent du carbonate de sodium qui se dissout facilement dans l'eau pour former les ions  $Na^+$  et  $CO_3^{2-}$ ; on écrit:



Le carbonate de sodium est très soluble dans l'eau (la simple flèche indique que la réaction est totale) mais pas le carbonate de calcium ni le carbonate de magnésium. Ainsi  $CO_3^{2-}$  réagit avec  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans l'eau dure pour former un solide ou **précipité**, on dit qu'il y a une **réaction de précipitation** :

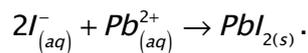


La précipitation de  $CO_3^{2-}$  empêche les ions calcium et magnésium de réagir avec la lessive (ils sont déjà « occupés » avec le carbonate). Les réactions de précipitation sont courantes en chimie. Comme autre exemple, on considère une solution aqueuse l'iodure de potassium  $KI_{(aq)}$  et une autre de nitrate de plomb (II)  $Pb(NO_3)_{2(aq)}$ . Ces deux solutions sont incolores et sont très électrolytiques. Quand on les mélange, un brillant précipité jaune apparaît, c'est la fameuse expérience de la pluie d'or. Cette réaction de précipitation peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



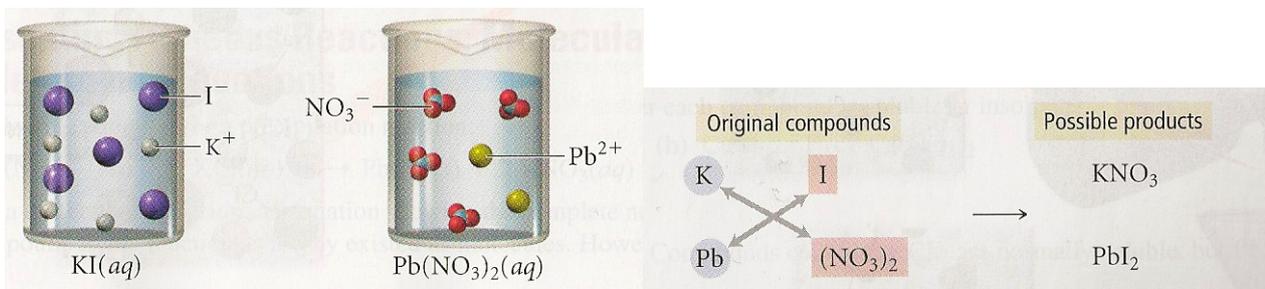
que l'on peut aussi écrire :  $2K^+_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} + Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)} \rightarrow 2K^+_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)} + PbI_{2(s)}$ .

On remarque que les ions  $K^+$  et  $2NO_3^-$  sont spectateurs ; on peut donc encore écrire simplement :

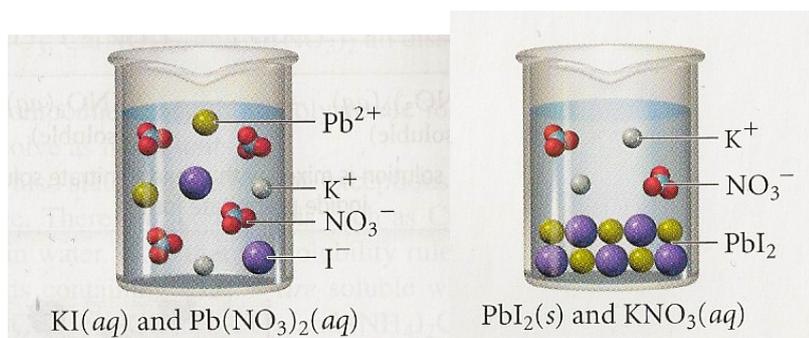


Les figures suivantes représentent de façon schématique la réaction de précipitation à l'échelle moléculaire.

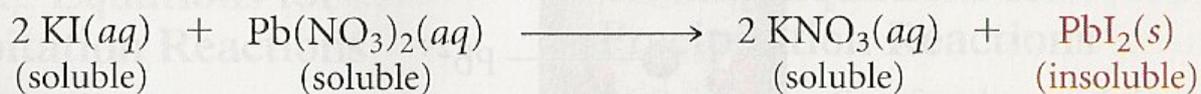
### Solutions aqueuses initiales (composés ioniques entièrement dissous)



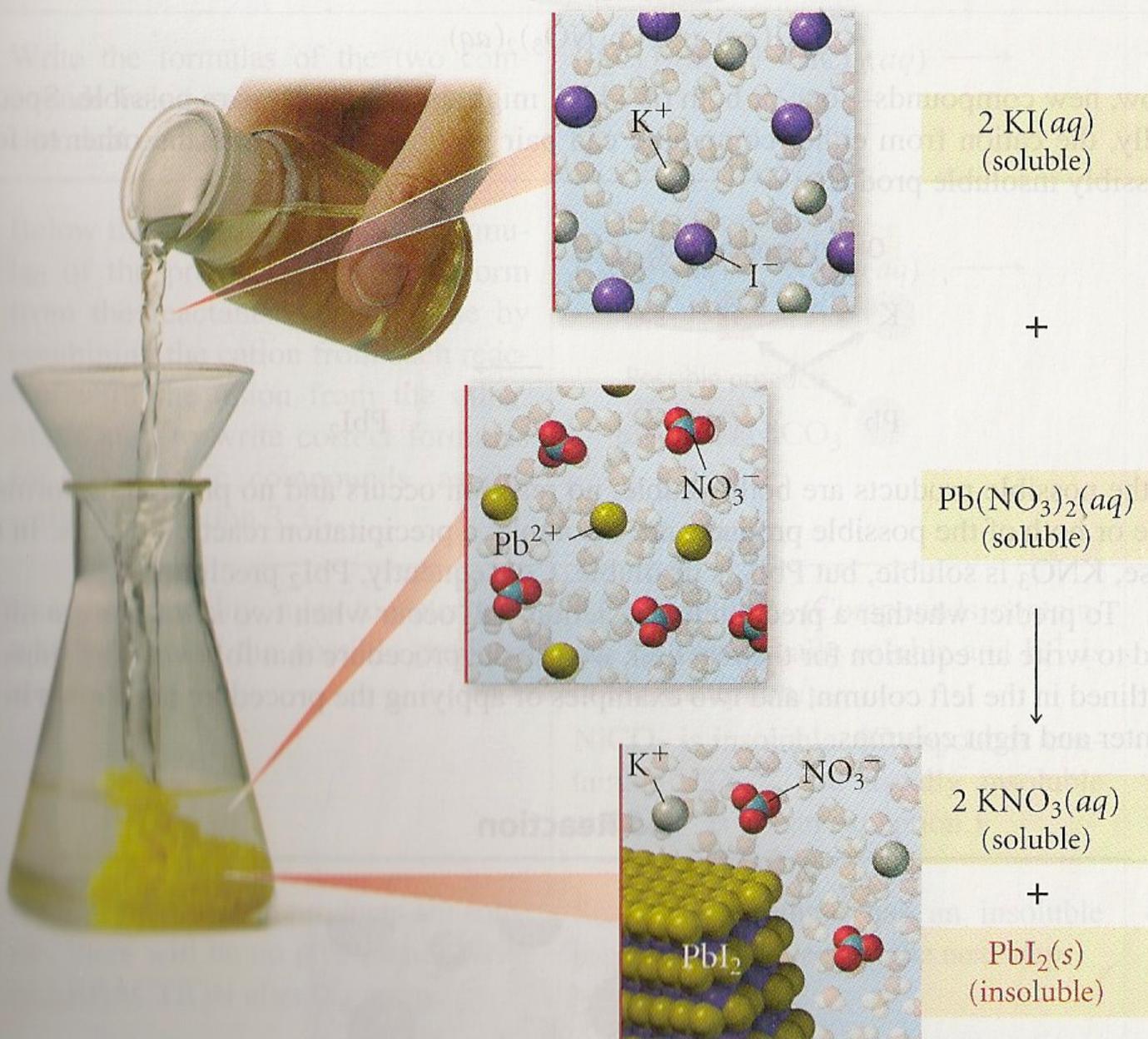
### Composition initiale et composition à l'équilibre du mélange



## Precipitation Reaction

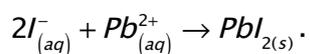


When a potassium iodide solution is mixed with a lead(II) nitrate solution, a yellow lead(II) iodide precipitate forms.



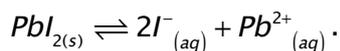
### 2-3 Equilibre de précipitation et produit de solubilité

Reprenons l'exemple de la précipitation de l'iodure de plomb:



Cette réaction n'est jamais totale (comme toute réaction), même si l'iodure de plomb est très peu soluble (il précipite très facilement), il y aura toujours des ions  $\text{I}^-$  et  $\text{Pb}^{2+}$  en solution en équilibre avec

le solide (ou précipité)  $PbI_{2(s)}$ . On a donc un équilibre chimique dynamique comme cela a été défini dans le chapitre précédent, que l'on appelle ici **équilibre de précipitation**. On écrira :



Il est d'usage d'écrire le précipité à gauche. Dans cet exemple, l'équilibre est très déplacé vers la gauche, la réaction inverse est favorisée.

Comme tout équilibre chimique, on peut caractériser cette équation de réaction par sa constante thermodynamique. Pour les équilibres de précipitation, la constante d'équilibre (thermodynamique) est appelée **produit de solubilité** et est notée  $K_s$ . Dans notre exemple, on a :

$$K_s = \frac{(a_{I^-})_{eq}^2 \times (a_{Pb^{2+}})_{eq}}{(a_{PbI_{2(s)}})_{eq}} = \frac{[I^-]^2 / C_0^2 [Pb^{2+}] / C_0}{1} = [I^-]^2 [Pb^{2+}]$$

En général, on ne fait plus apparaître  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (attention aux unités) et l'indice *eq* s'il n'y a pas d'ambiguïtés. A  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_s(PbI_2) = 9,8 \times 10^{-9} \ll 1$ , la réaction est effectivement très déplacée vers la gauche, formation de  $PbI_{2(s)}$ .

On retiendra donc pour un équilibre de précipitation :

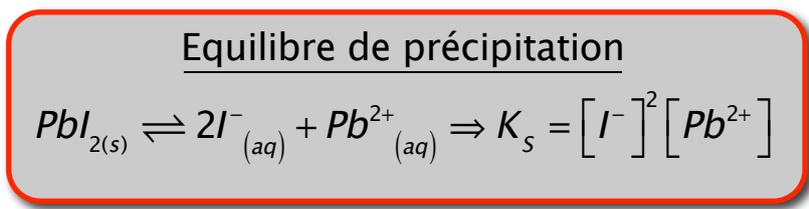
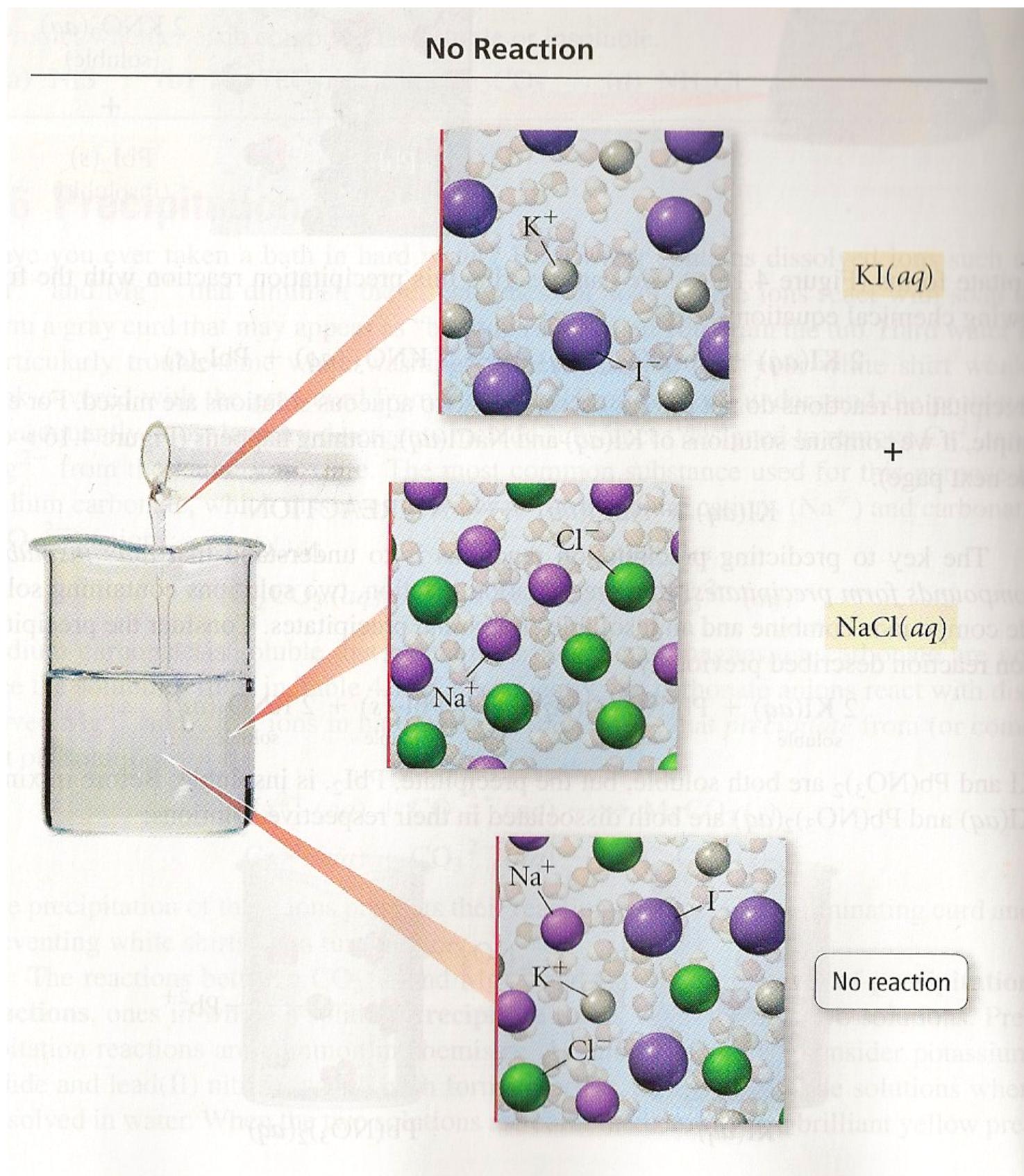


TABLE 16.2 Selected Solubility Product Constants ( $K_{sp}$ ) at $25^\circ\text{C}$					
Compound	Formula	$K_{sp}$	Compound	Formula	$K_{sp}$
Barium fluoride	BaF <sub>2</sub>	$2.45 \times 10^{-5}$	Lead(II) chloride	PbCl <sub>2</sub>	$1.17 \times 10^{-5}$
Barium sulfate	BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \times 10^{-10}$	Lead(II) bromide	PbBr <sub>2</sub>	$4.67 \times 10^{-6}$
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \times 10^{-9}$	Lead(II) sulfate	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \times 10^{-8}$
Calcium fluoride	CaF <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$	Lead(II) sulfide*	PbS	$9.04 \times 10^{-29}$
Calcium hydroxide	Ca(OH) <sub>2</sub>	$4.68 \times 10^{-6}$	Magnesium carbonate	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \times 10^{-6}$
Calcium sulfate	CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \times 10^{-5}$	Magnesium hydroxide	Mg(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-13}$
Copper(II) sulfide*	CuS	$1.27 \times 10^{-36}$	Silver chloride	AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$
Iron(II) carbonate	FeCO <sub>3</sub>	$3.07 \times 10^{-11}$	Silver chromate	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$
Iron(II) hydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$	Silver bromide	AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$
Iron(II) sulfide*	FeS	$3.72 \times 10^{-19}$	Silver iodide	AgI	$8.51 \times 10^{-17}$

\* Sulfide equilibrium is of the type:  $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$

Sur la figure suivante le mélange de  $KI_{(aq)}$  et de  $NaCl_{(aq)}$  ne conduit à aucun précipité.

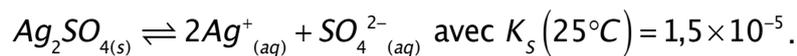


## 2-4 Lien entre produit de solubilité et solubilité

L'information quantitative que nous donne le produit de solubilité  $K_s$  nous donne accès à la solubilité  $S$  d'un composé ionique et inversement. Nous allons travailler sur un exemple.



Dans la suite, on ne s'intéresse qu'à la formation éventuelle du précipité  $Ag_2SO_{4(s)}$ . S'il y a précipitation, on peut écrire l'équilibre suivant :



Nous allons calculer le quotient de réaction de cet équilibre à l'instant initial et le comparer au produit de solubilité. D'après les résultats du chapitre sur l'équilibre chimique on aura :

$\Rightarrow Q_i < K_s$  : On ne peut pas atteindre l'équilibre chimique. La solution est **insaturée**, il n'y a pas de précipité.

$\Rightarrow Q_i > K_s$  : Il y a précipitation jusqu'à ce que le quotient de réaction prenne la valeur de la constante d'équilibre,  $Q_{eq} = K_s$ . Il y a alors équilibre entre le solide et ses ions en solution.

Dans le cas de notre exemple  $Q_i = [Ag^+]_i^2 [SO_4^{2-}]_i = (4 \times 10^{-2})^2 (4 \times 10^{-2}) = 6,4 \times 10^{-5}$ . On a donc  $Q_i > K_s$ , il y a donc précipitation du sulfate d'argent jusqu'à ce que, à l'équilibre,  $Q_{eq} = K_s$ .

### Exercice d'application 1: Précipitation ou pas ?

10 mL d'une solution de nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_{2(aq)}$  à  $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$  est mélangée à 10 mL d'une solution de Bromure de sodium  $NaBr_{(aq)}$  à  $0,0035 \text{ mol.L}^{-1}$ . Y-a-t-il formation d'un précipité ?

Donnée : A température ambiante  $K_s(PbBr_{2(s)}) = 4,67 \times 10^{-6}$  et  $Na(NO_3)_{(aq)}$  est entièrement soluble.

### III - DOMAINE D'EXISTENCE D'UN PRECIPITE

On considère une solution de nitrate d'argent  $AgNO_{3(aq)}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On lui ajoute une solution d'iodure de potassium  $KI_{(aq)}$  (on néglige le changement de volume).

Quelle doit être la concentration de la solution d'iodure de potassium pour que le solide  $AgI_{(s)}$  précipite ?

S'il y a précipitation, on a l'équilibre suivant :  $AgI_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$  avec  $pK_s = 16,2$ .

$pK_s = -\log K_s$  (soit  $K_s = 10^{-pK_s}$ ), en chimie  $pX = -\log X$ . Vous êtes déjà habitués à travailler en échelle log en chimie, par exemple  $pH = -\log[H_3O^+]$ . L'échelle log permet de travailler sur de grands domaines de variations des grandeurs étudiées (comme en électrocinétique avec les diagrammes de Bode).

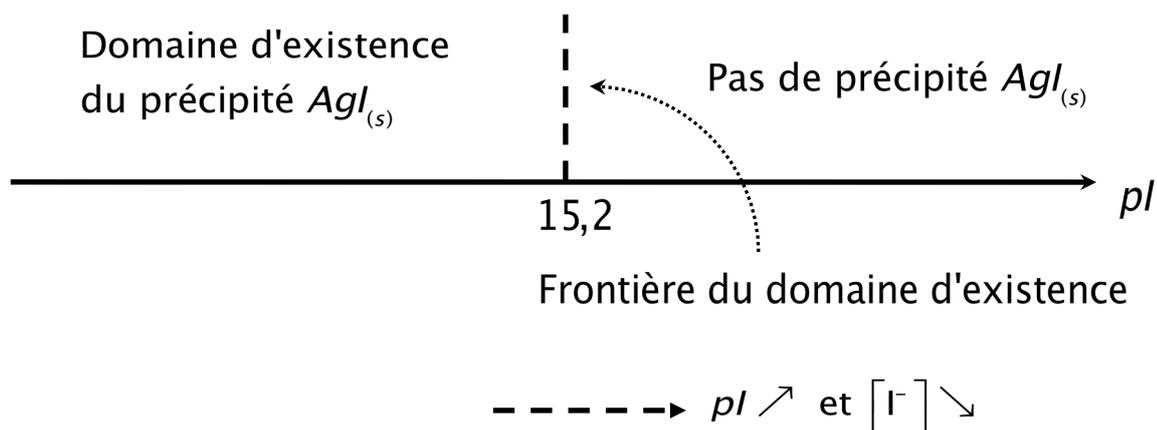
A l'équilibre,  $K_s = [Ag^+][I^-]_{eq}$  soit  $[I^-]_{eq} = \frac{K_s}{[Ag^+]}$  donc  $pI_{eq} = pK_s - pAg$  (en notant  $pI_{eq} = -\log[I^-]_{eq}$  et

$pI = -\log[I^-]$ ), la concentration des ions  $Ag^+$  étant fixée :  $[Ag^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Il y a précipitation si  $Q_i = [Ag^+][I^-] > K_s = [Ag^+][I^-]_{eq}$  soit  $[I^-] > [I^-]_{eq}$  ou encore

$pI < pI_{eq} = pK_s - pAg = 16,2 - 1 = 15,2$ .

On peut résumer les résultats obtenus par le schéma suivant qui représente le **diagramme d'existence** du précipité  $AgI_{(s)}$  en fonction de  $pI = -\log[I^-]$ .



Pour que  $AgI_{(s)}$  précipite, il faut une certaine quantité d'ions  $I^-$ . Quand on se déplace vers la gauche  $pI$  diminue donc  $[I^-]$  augmente, on se déplace ainsi vers le domaine d'existence de  $AgI_{(s)}$ .

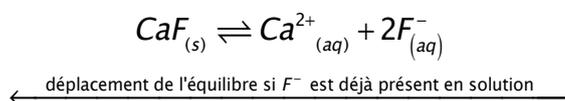
## IV – FACTEURS INFLUENCANT LA SOLUBILITE

IL y a trois facteurs principaux qui influencent la solubilité d'un composé ionique en solution aqueuse :

- La présence d'un ion commun (on parle d'effet d'ion commun).
- Le pH de la solution.
- La réaction compétitive dite de complexation.
- La température.

### 4-1 Influence d'un ion commun

Comment la solubilité d'un composé ionique est-elle affectée quand ce composé est dissout dans une solution qui contient déjà un de ses ions ? Par exemple, considérons la solubilité de  $CaF_2$  dans une solution de  $NaF$  à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . La présence des ions  $F^-$  en solution va déplacer l'équilibre vers la gauche (par rapport au cas de la dissolution dans l'eau pure) ce qui réduit la solubilité de  $CaF_2$  :



Il s'agit d'un phénomène très général connu sous le nom **du principe de Le Chatelier** qui dit que lorsqu'un système chimique à l'équilibre est perturbé, il évolue dans une direction qui minimise cette perturbation (principe très général en physique, cf. cours sur l'induction et la loi de Lenz).

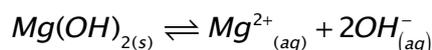
**En général, la solubilité d'un composé ionique est plus faible dans une solution contenant un ion commun que dans l'eau pure.**

### Exercice d'application 2: Solubilité en présence d'un ion commun

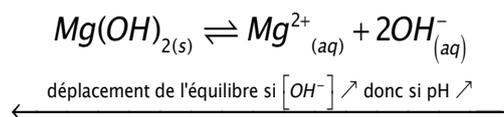
Quelle est la solubilité de  $CaF_2$  dans une solution de  $NaF$  à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  ?  $K_s(25^\circ\text{C}) = 1,46 \times 10^{-10}$ .

## 4-2 Influence du pH

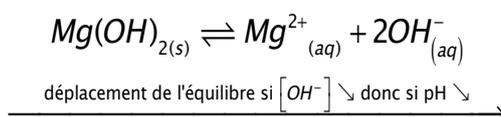
Le pH d'une solution (cf. cours sur les réactions acido-basiques) peut affecter la solubilité d'un composé ionique en solution. Par exemple, considérons la dissociation de  $Mg(OH)_2$  (l'ingrédient actif dans le lait de magnésie) :



La solubilité de ce composé est fortement dépendante du pH de la solution dans laquelle il est dissout. Si le pH de la solution est élevé,  $[OH^{-}]$  sera importante. En accord avec l'effet d'ion commun, l'équilibre va être déplacé vers la gauche, diminuant la solubilité du composé:



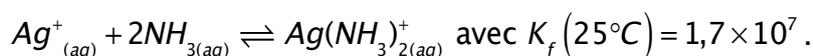
Si le pH est faible,  $[H_3O^{+}]$  sera importante. Ainsi quand  $Mg(OH)_2$  va se dissoudre, les nouveaux  $OH^{-}$  vont être neutralisés par  $H_3O^{+}$ , déplaçant l'équilibre vers la droite :



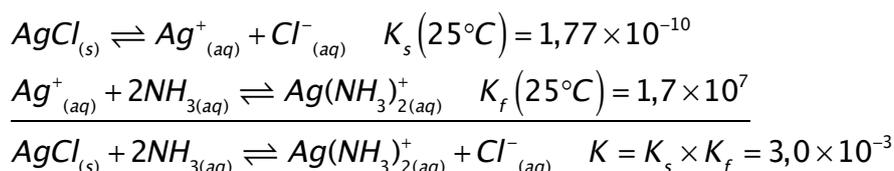
En conséquence, la solubilité de  $Mg(OH)_2$  en solution acide est plus importante qu'en solution basique ou neutre.

## 4-3 Influence de la formation d'un complexe

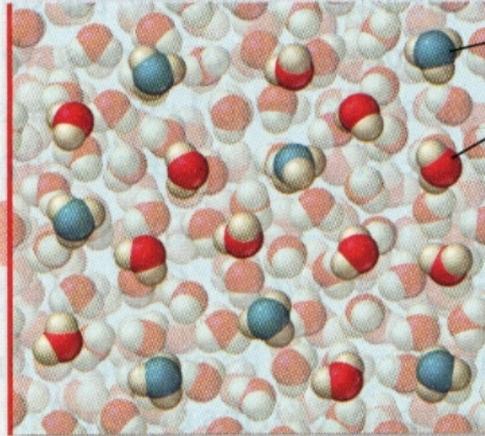
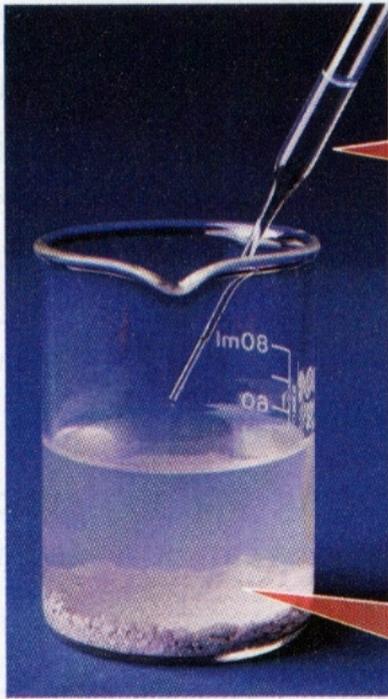
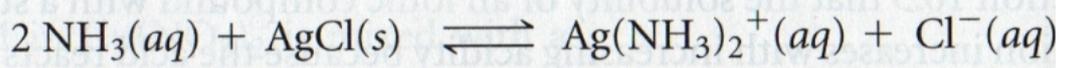
On considère une solution de chlorure d'argent saturé, on a l'équilibre  $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$  avec  $K_s(25^{\circ}C) = 1,77 \times 10^{-10}$ . On ajoute de l'ammoniac dans la solution précédente. On observe la dissolution du chlorure d'argent. L'ammoniac forme une molécule covalente, que l'on appelle un complexe, avec le cation  $Ag^{+}_{(aq)}$  selon :



La grande valeur de  $K_f$  diminue de façon importante la concentration des ions  $Ag^{+}_{(aq)}$  en solution et par conséquent conduit à la dissolution de  $AgCl_{(s)}$ . Les deux équations de réaction précédentes peuvent s'ajouter pour donner :



# Complex Ion Formation



NH<sub>3</sub>

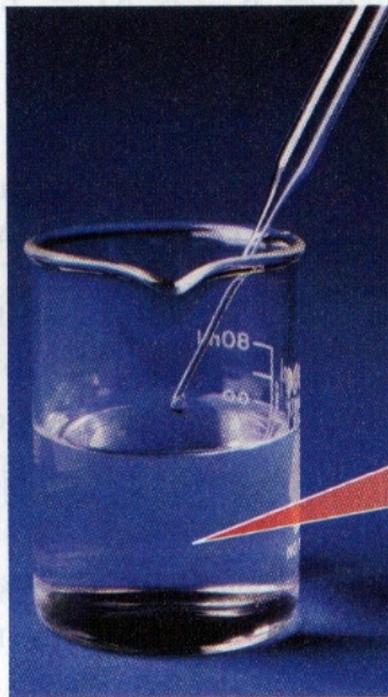
H<sub>2</sub>O

NH<sub>3</sub>(aq)

+

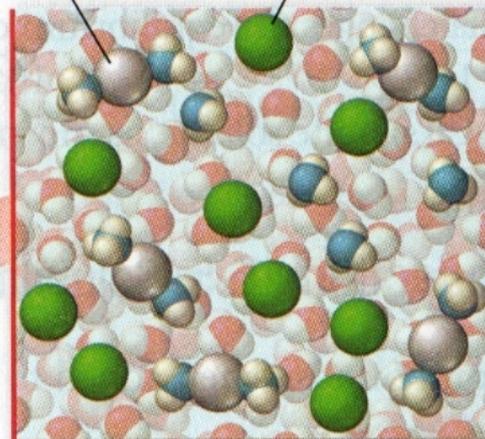


AgCl(s)



Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

Cl<sup>-</sup>



Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq)

+

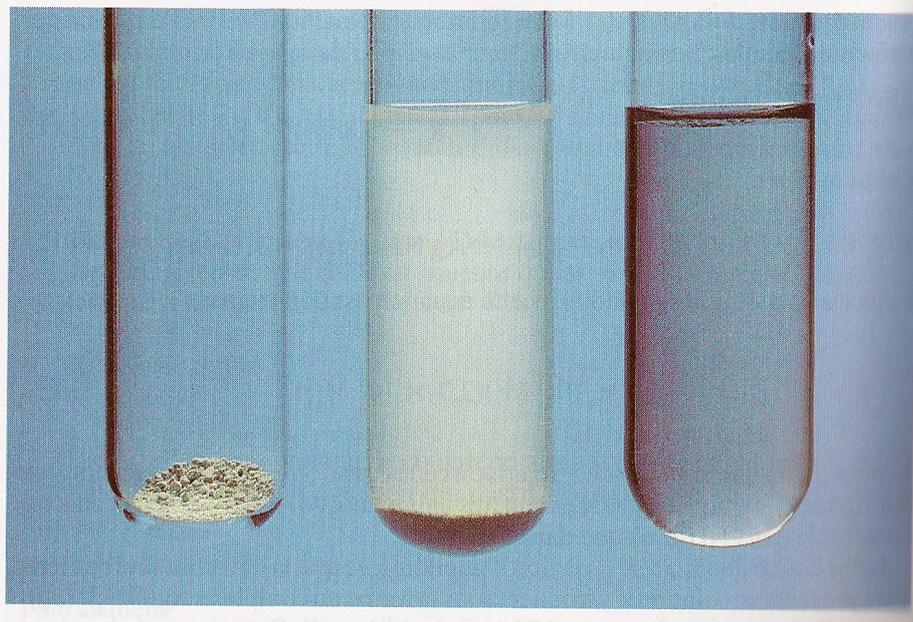
Cl<sup>-</sup>(aq)

On a  $\frac{K}{K_s} = 1,7 \times 10^7$ . L'ajout d'ammoniac augmente la solubilité du chlorure d'argent de 17 millions, ainsi ce dernier qui est quasi-insoluble devient relativement soluble. La figure page ci-contre illustre ce phénomène.

Les figures ci-dessous donnent d'autres exemples de l'augmentation de la solubilité d'un solide ionique par la formation d'un ion complexe hydrosoluble.

724 CHAPITRE 20

**Figure 20.2** Le bromate d'argent n'est que légèrement soluble dans l'eau à 25 °C. Si on ajoute du  $\text{NH}_3(\text{aq})$  à une solution saturée de  $\text{AgBrO}_3(\text{aq})$ , la solubilité de  $\text{AgBrO}_3(\text{s})$  est augmentée à la suite de la formation de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})$ . (a) Tube à essai contenant 1,0 g de  $\text{AgBrO}_3(\text{s})$ . (b) Tube à essai contenant 1,0 g de  $\text{AgBrO}_3(\text{s})$  et 20 ml d'eau. (c) Tube à essai contenant 1,0 g de  $\text{AgBrO}_3(\text{s})$  et 20 ml de  $\text{NH}_3(\text{aq})$  6 M.

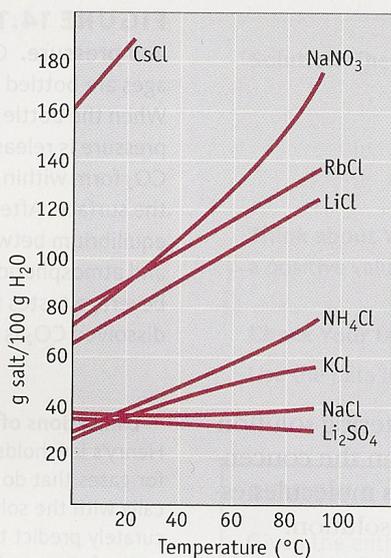


#### 4-4 Influence de la température

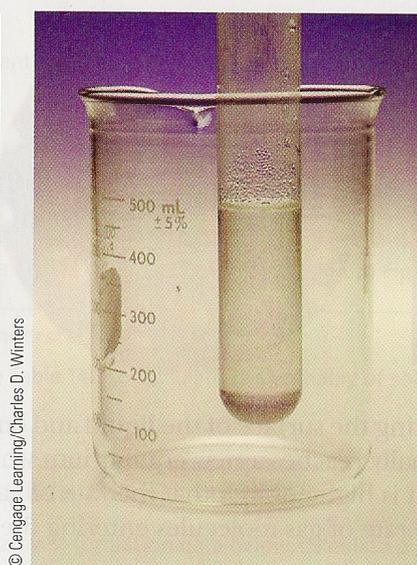
En général, l'augmentation de la température favorise la dissolution d'un composé ionique en solution. Attention, il y a cependant des exceptions notables. Le graphe ci-dessous montre la solubilité de certains composés en fonction de la température.

**FIGURE 14.11**

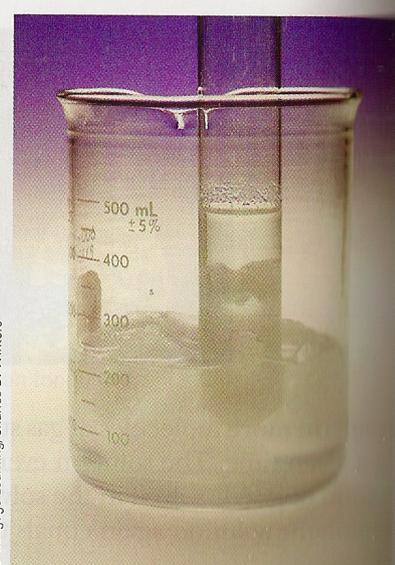
The temperature dependence of the solubility of some ionic compounds in water. Most compounds, such as  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , decrease in solubility with decreasing temperature.



(a) Temperature dependence of the solubility of some ionic compounds.



(b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dissolved in water.



(c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  precipitates when the solution is cooled in ice.