

# EQUILIBRE DE PRECIPITATION

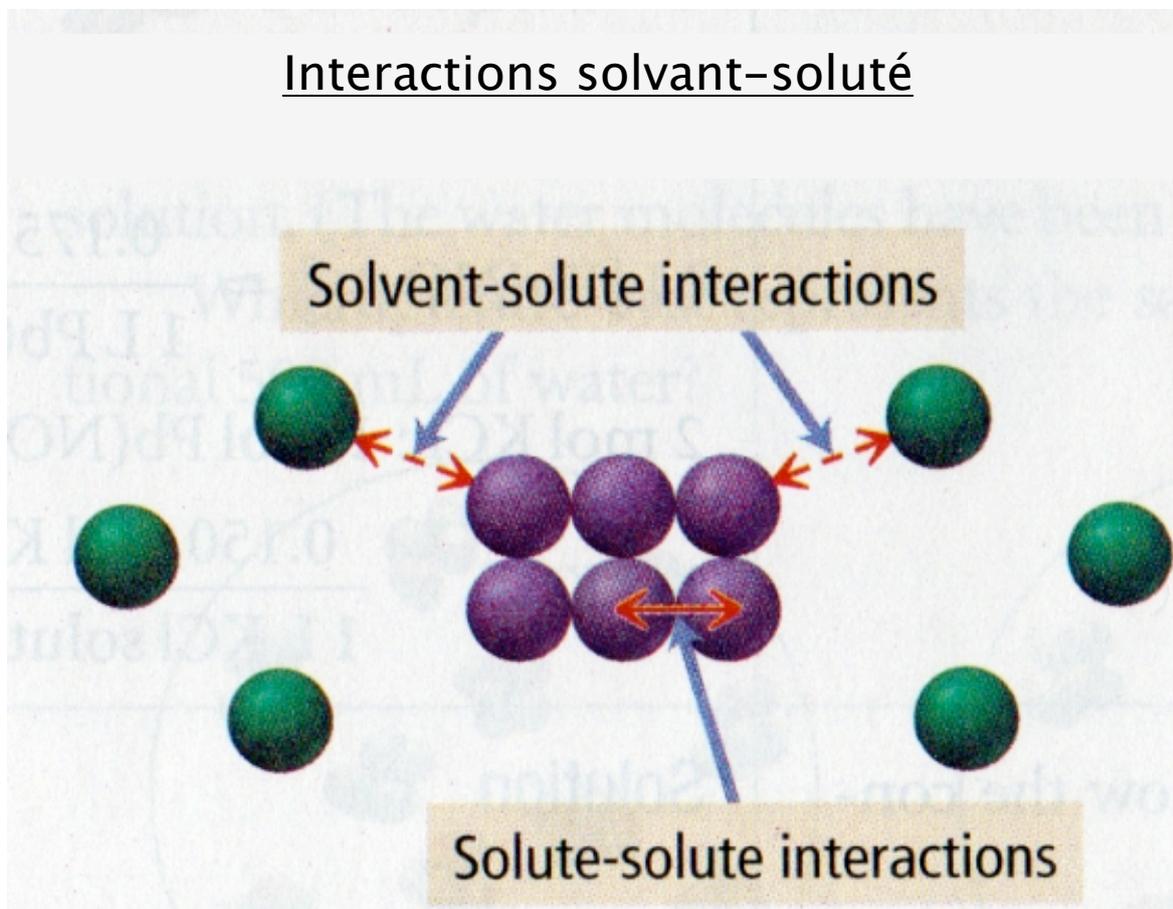
Dans ce chapitre et les suivants, nous allons étudier différents équilibres chimiques en **solution aqueuse**. Il s'agit de solution dont le **solvant** (espèce ultra majoritaire) est l'eau liquide et dans laquelle se trouvent dissoutes diverses substances chimiques, **les solutés** (espèces minoritaires).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

- Les équilibres de précipitation.
- Les équilibres acidobasiques.
- Les équilibres de complexation.
- Les équilibres d'oxydoréduction.

L'eau est le solvant le plus important de la vie sur terre (nous sommes constitués à près de 80% d'eau). 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 AQUEUSE

### 1-1 Interaction entre solvant et soluté



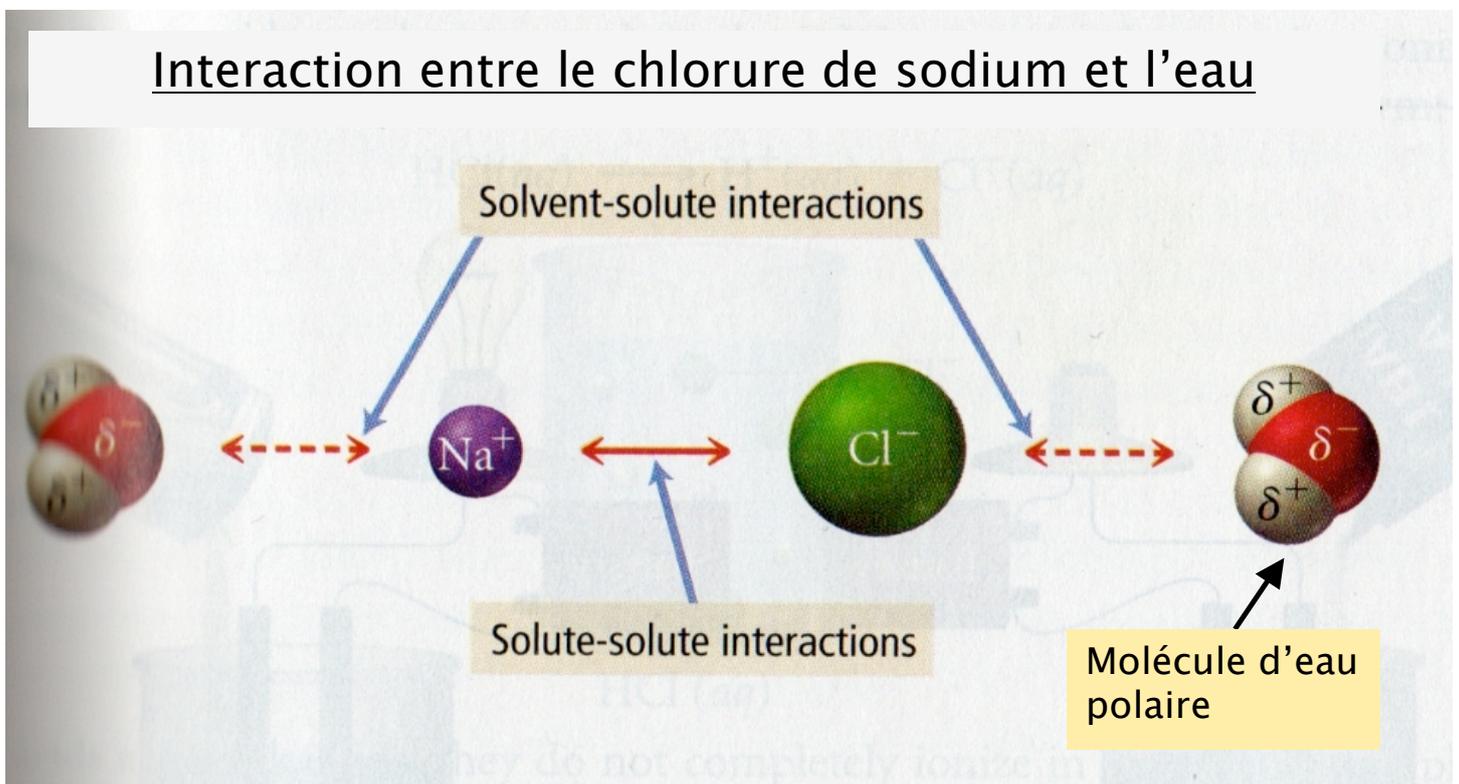
Considérons deux solutions aqueuses familières : de l'eau salée et de l'eau sucrée. L'eau salée est un mélange homogène de  $NaCl$  (le soluté) et de  $H_2O$  (le solvant en large excès) et l'eau sucrée un mélange homogène de  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (le soluté) et de  $H_2O$  (le solvant en large excès).

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 ?

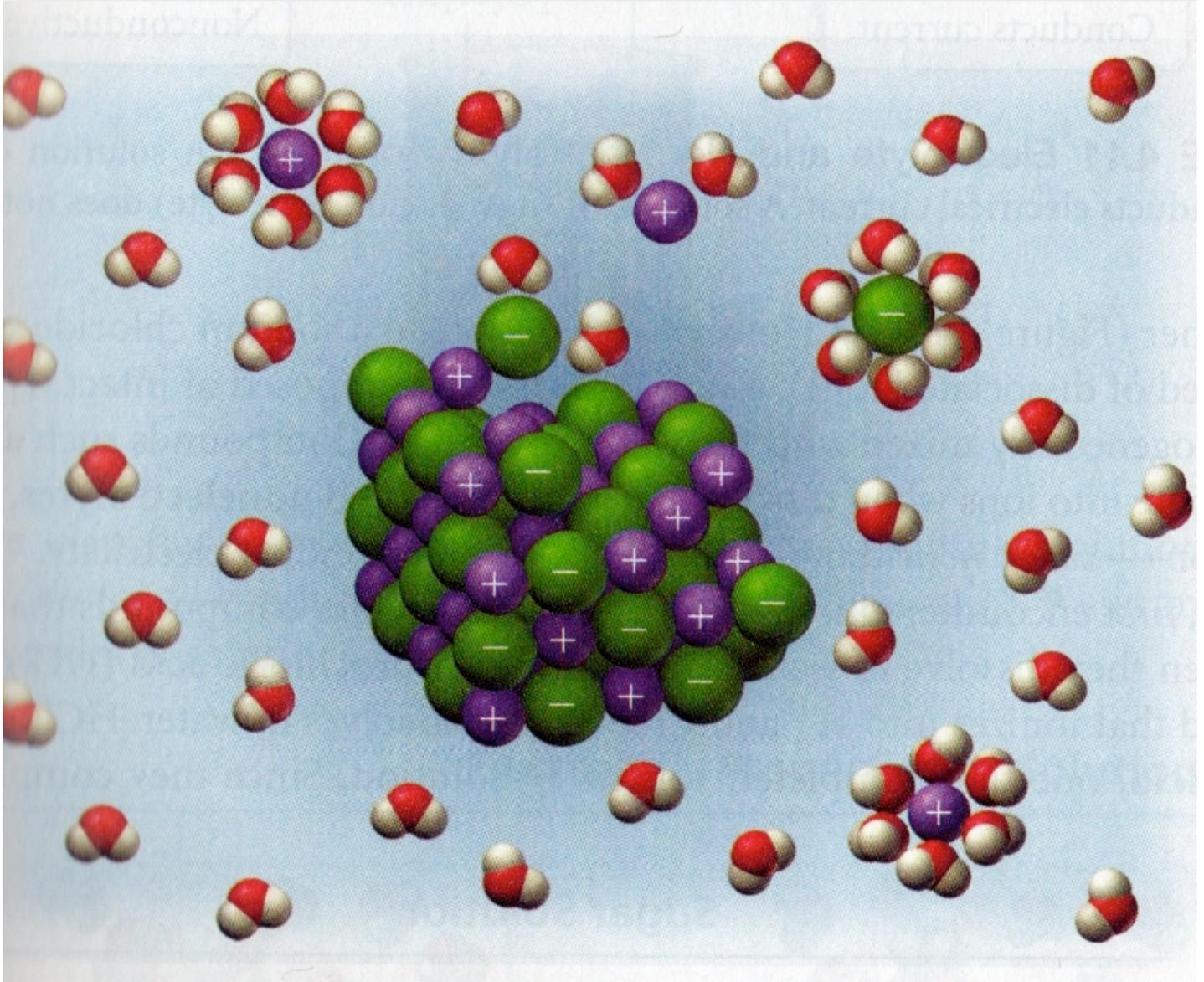
Quand un solide est introduit dans un solvant liquide, les forces attractives qui assurent la cohésion du solide (**interaction soluté-soluté**) rentrent en compétition avec les forces attractives entre les molécules du solvant et les atomes qui composent le solide (**interaction solvant-soluté**, cf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

Par exemple, quand le chlorure de sodium, **composé ionique**, 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 du composé ionique $NaCl$ dans l'eau



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

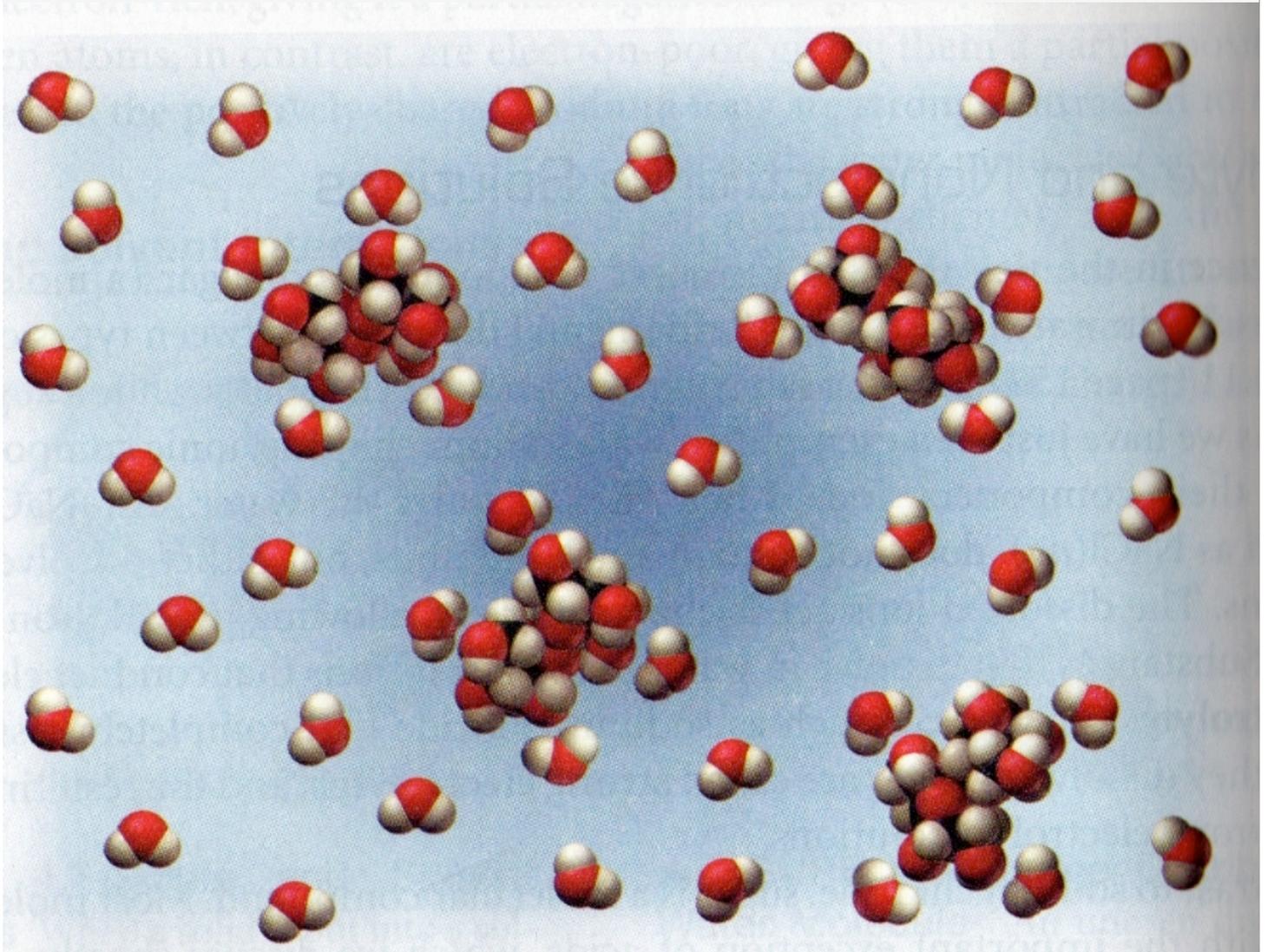
Le chlorure de sodium (composé ionique) et le sucre (**composé moléculaire**) se dissolvent dans l'eau de manière différente. Ceci a pour conséquence que l'eau salée conduit l'électricité et l'eau sucrée non.

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**.

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**.

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



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.

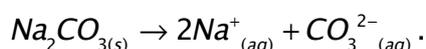
Il est important de noter que :

- 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.

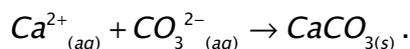
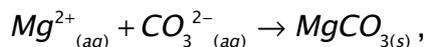
Par exemple, pour  $AgCl$ ,  $S = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante. On peut dissoudre seulement  $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $AgCl$  dans un litre d'eau avant que la première trace de solide blanc n'apparaisse. Ceci est très faible, c'est pour cela que l'on qualifie 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 dissouts 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:

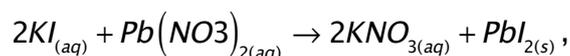


Le carbonate de sodium est très soluble dans l'eau (la simple flèche indique que la réaction est totale) mais pas le carbonate de calcium ni le carbonate de magnésium. Ainsi  $CO_3^{2-}$  réagit avec  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  dans l'eau dure pour former un solide ou **précipité**, on dit qu'il y a une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

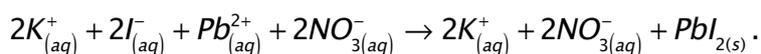


La précipitation de  $CO_3^{2-}$  empêche les ions calcium et magnésium de réagir avec la lessive (ils sont déjà « occupés » avec le carbonate).

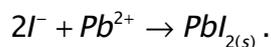
Les réactions de précipitation sont courantes en chimie. Comme autre exemple, on considère une solution aqueuse l'iodure de potassium  $KI_{(aq)}$  et une autre de nitrate de plomb (II)  $Pb(NO_3)_{2(aq)}$ . Ces deux solutions sont incolores et sont très électrolytiques. Quand on les mélange, un brillant 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 :



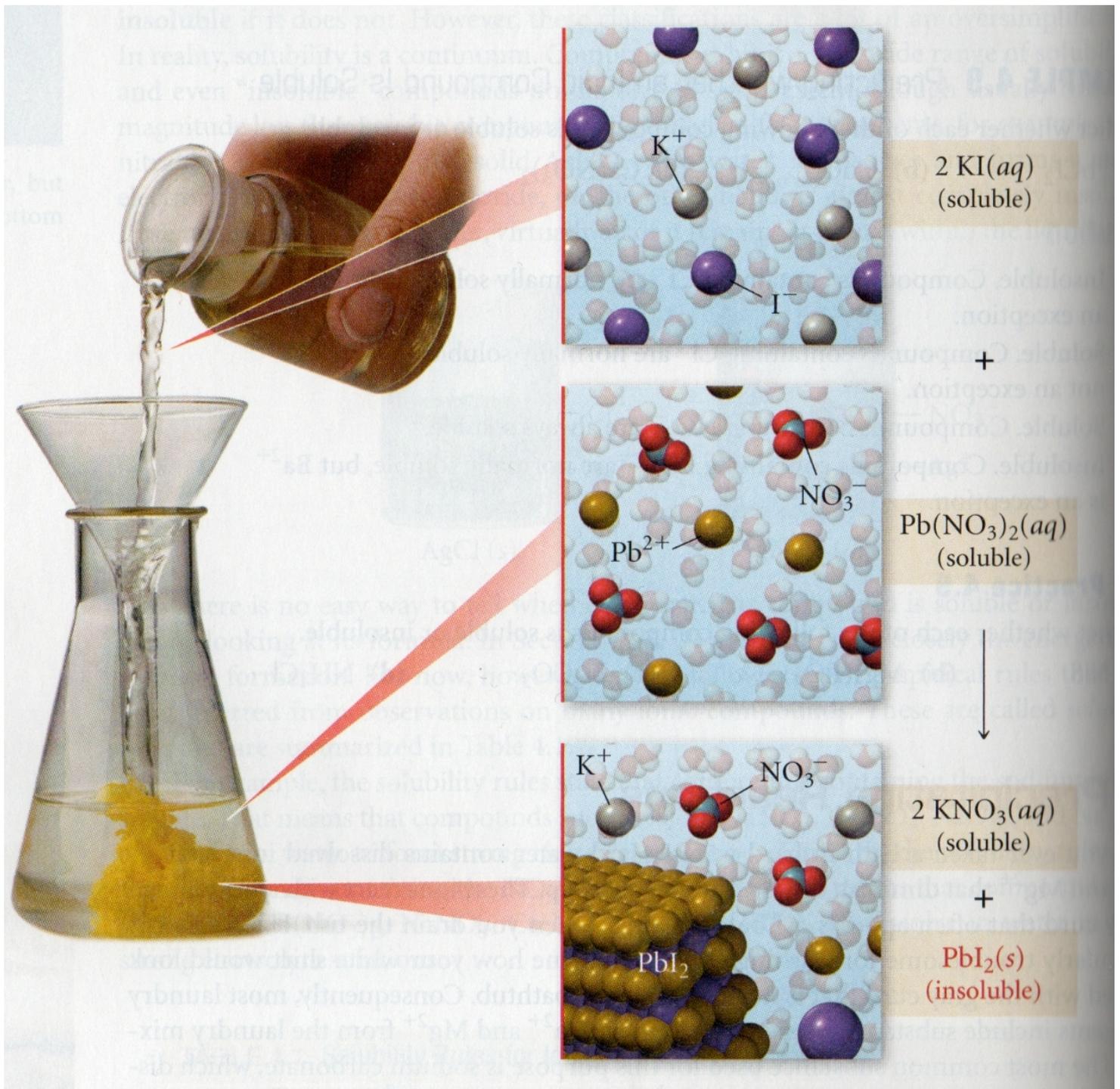
que l'on peut aussi écrire :



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

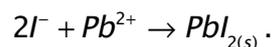


La figure de la page suivante représente de façon schématique la réaction de précipitation à l'échelle moléculaire.

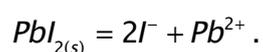


## 2-3 Equilibre de précipitation et produit de solubilité

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)  $\text{PbI}_{2(s)}$ . 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  $PbI_{2(s)}$ .

## 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.

La solubilité du sulfate d'argent  $Ag_2SO_4$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  est de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculons le produit de solubilité  $K_s$  de  $Ag_2SO_4$ . Pour cela, on considère le tableau d'avancement suivant :

Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$Ag_2SO_{4(s)}$	$=$	$2Ag^+_{(aq)}$	$+$	$SO_4^{2-}_{(aq)}$
Initialement	X		0		0
Equilibre	X		$2S$		$S$

A l'équilibre, la concentration de  $SO_4^{2-}$  est par définition la solubilité  $S$  de  $Ag_2SO_{4(s)}$ . Par contre la concentration de  $Ag^+_{(aq)}$  est  $2S$  car une mole de  $Ag_2SO_{4(s)}$  donne deux moles de  $Ag^+_{(aq)}$ . Attention, parler de la concentration de  $Ag_2SO_{4(s)}$  n'a pas de sens.

On a  $K_s = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3$ . L'application numérique donne  $K_s = 6,9 \times 10^{-15}$ . Si on connaît  $K_s$ , on a  $S = (K_s/4)^{1/3}$ .

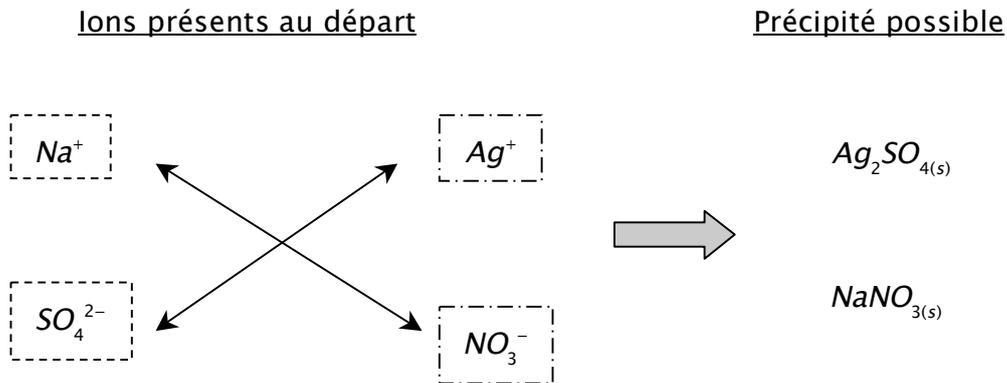
## 2-5 Conditions de précipitation, utilisation du quotient de réaction

On considère les deux solutions aqueuses suivantes :

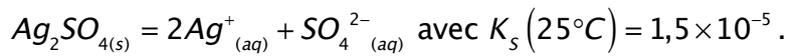
- 10 mL d'une solution de  $Na_2SO_{4(aq)}$  à  $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution contient donc des ions  $Na^+$  et des ions  $SO_4^{2-}$ . Pour préparer une telle solution, on verse dans de l'eau le solide  $Na_2SO_{4(s)}$  en quantité telle que la concentration de  $Na_2SO_{4(aq)}$  soit inférieure à la solubilité du solide  $Na_2SO_{4(s)}$ , sinon il n'est pas entièrement dissout.

- 10 mL d'une solution de  $AgNO_{3(aq)}$  à  $8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution contient donc des ions  $Ag^+$  et des ions  $NO_3^-$ . Pour préparer une telle solution, on verse dans de l'eau le solide  $AgNO_{3(s)}$  en quantité telle que la concentration de  $AgNO_{3(aq)}$  soit inférieure à la solubilité du solide  $AgNO_{3(s)}$ , si non il n'est pas entièrement dissout.

Que se passe-t-il si on mélange ces deux solutions ? Un anion (ou cation) d'une solution de départ peut réagir avec un cation (ou anion) de l'autre solution pour précipiter si le composé ionique ainsi formé est très peu soluble. On peut résumer cela par le schéma ci-dessous.



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 :

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

$Q_i > K_S$  : 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

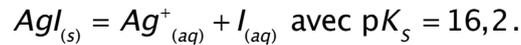
$Q_i > K_S$ , il y a donc précipitation du sulfate d'argent jusqu'à ce que, à l'équilibre,  $Q_{eq} = K_S$ .

### 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 :



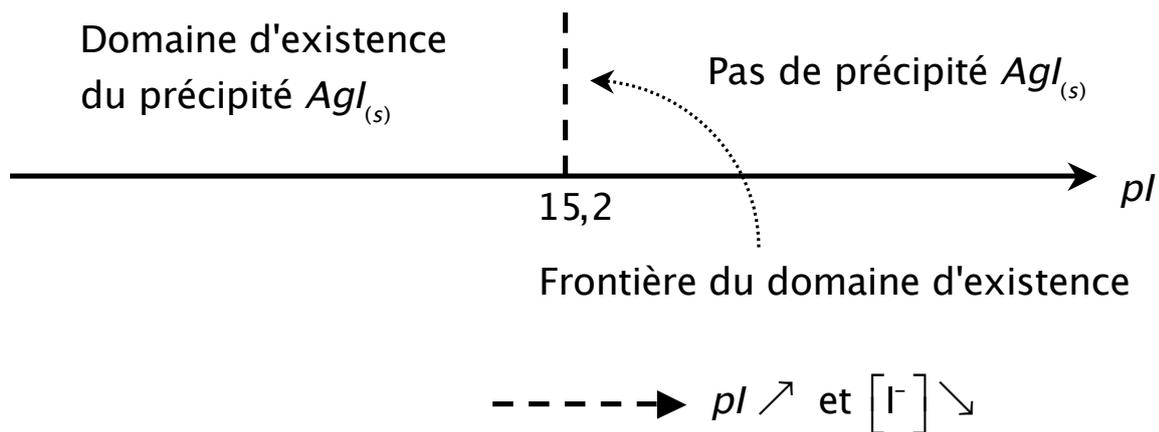
$pK_s = -\log K_s$  (soit  $K_s = 10^{-pK_s}$ ), en chimie  $pX = -\log X$ . Vous êtes déjà habitués à travailler en échelle log en chimie, par exemple  $pH = -\log[H_3O^+]$ . L'échelle log permet de travailler sur de grands domaines de variations des grandeurs étudiées (comme en électrocinétique avec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

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

et  $pl = -\log[I^-]$ ), 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  $pl < pl_{eq} = pK_s - pAg = 16,2 - 1 = 15,2$ .

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



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