

Réactions de précipitation

Sommaire

3.1	Équilibre hétérogène en solution aqueuse	2
3.1.1	Mise en solution	2
3.1.2	Réactions de dissolution, précipitation et produit de solubilité	2
3.1.3	Condition de précipitation	2
3.1.4	Domaine d'existence d'un précipité	3
3.1.5	Précipitations compétitives	4
3.2	Solubilité d'un précipité en solution aqueuse	5
3.2.1	Solubilité	5
3.2.2	Effet d'ion commun	6
3.2.3	Influence des autres réactions chimiques	6

Questions de cours :

- Réaction de dissolution ou précipitation, définition du produit de solubilité K_s et application à la recherche d'un domaine d'existence du précipité sur un exemple au choix du khôlleur.
- Solubilité : définition, facteurs influençant sur la solubilité (au moins trois), exemple de calcul sur un exemple au choix du khôlleur.
- Effet d'ion commun : explication générale et exemple du chlorure d'Argent $AgCl$ ($pK_s = 9,8$) avec les deux situations rencontrées dans le cours (pour le colleur : ajout d'un ion Ag^+ ou Cl^- à une solution initialement saturée mais sans solide, et cas d'une dissolution avec présence initiale d'un des deux ions).

Capacités exigibles du BO :

- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution, en solide.
- Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.

Expériences :

- Redissolution du précipité hydroxyde d'aluminium (ou autre)
- Effet d'ion commun (vidéo)

En plaçant du sucre dans de l'eau à température ambiante, on constate que les cristaux disparaissent, au profit de molécules de glucose : le cristal de sucre se casse. Cependant, il arrive un moment où l'on ne peut plus ajouter de sucre sans qu'il n'en reste dans le fond du récipient : on a atteint un seuil de saturation où l'eau ne peut plus solvater d'autres molécules de glucose. On constate néanmoins que le chauffage de la solution permet d'en dissoudre davantage, mais qu'à l'inverse le refroidissement provoque la réapparition de cristaux. Ce type de réaction est relativement fréquent, que ce soit au quotidien jusque dans les processus de fabrication de produits pharmaceutiques. On va en étudier quelques principes.

I. Équilibre hétérogène en solution aqueuse

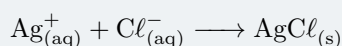
I.1 Mise en solution

Lorsqu'on place un solide en solution aqueuse, il peut subir une transformation et se dissocier en plusieurs ions constitutifs. Il peut soit se solubiliser entièrement, ou bien partiellement et il se crée un équilibre dit **hétérogène** (= entre deux phases de différente nature) entre le solide, qu'on appelle couramment **précipité**, et ses ions constitutifs. Si l'équilibre existe, on dit que la solution est **saturée**.

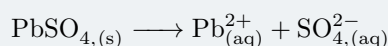
I.2 Réactions de dissolution, précipitation et produit de solubilité

Réactions possibles

- La réaction de **précipitation** est la formation du précipité à partir de ses ions constitutifs. Ex :



- La réaction de dissolution du précipité est la réaction inverse. Ex :

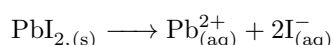


On appelle alors **produit de solubilité**, noté K_s la constante de l'**équilibre de la réaction de dissolution** (!!) du précipité dans l'eau. On introduit également $\text{p}K_s = -\log(K_s)$.

Sur l'exemple précédent du chlorure d'argent AgCl :

$$K_s = [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+][\text{Cl}_{(\text{aq})}^-]$$

Si on considère maintenant l'iodure de plomb PbI_2 , la réaction de dissolution associée est



de produit de solubilité associée (attention aux coefficients stœchiométriques !)

$$K_s = [\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}][\text{I}_{(\text{aq})}^-]^2$$

Comme toujours, cette constante d'équilibre ne dépend **que de la température**. Pour toute la suite on assimilera activités et concentrations.

I.3 Condition de précipitation

L'expérience montre que des ions ne peuvent être solvatés par l'eau (ou un autre solvant) que jusqu'à certaines concentrations. Au-delà, ils vont former des solides car ne seront justement plus solvatés.

Méthode

Pour mettre en évidence l'éventuelle apparition d'un précipité, basons-nous justement sur la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Connaissant le $\text{p}K_s$, donc la constante K_s , il suffit de calculer et comparer le quotient réactionnel Q au produit de solubilité.

Supposons par exemple que l'on parte d'ions constitutifs du précipité, et l'on se demande ce qu'il peut se produire :

- si $Q < K_s$, la réaction se fait en sens direct, seulement on n'a pas de réactif (le précipité) ; il ne se passe rien et la solution n'est pas saturée ;
- Si $Q > K_s$, on est hors équilibre également, la réaction s'effectue en sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la formation du précipité jusqu'à ce que $Q = K_s$. **Les concentrations des ions à l'équilibre sont alors dictées par le produit de solubilité.**

Si $Q < K_s$ et qu'il y a du précipité, cela signifie qu'il va se dissoudre, l'état d'équilibre va alors dépendre des concentrations initiales d'ions et de la quantité de matière de précipité initiale.

Exercice

On place en solution $n_0(\text{Ag}^+) = n_1 = 10^{-4}$ mol et $n_0(\text{I}^-) = n_2 = 10^{-6}$ mol dans 50 mL de solution. On donne $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$. Précisez s'il y a apparition d'un précipité et calculez dans ce cas la quantité de matière en ions et en solide à l'équilibre.

La réaction de dissolution de précipité s'écrit :



Le produit de solubilité vaut $K_s = 10^{-\text{p}K_s} = 10^{-16,2}$, et le quotient réactionnel $Q = [\text{Ag}^+]_0[\text{I}^-]_0$, avec $[\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On calcule le quotient réactionnel $Q = 4 \cdot 10^{-8} > K_s$, donc la réaction a lieu dans le sens indirect, c'est-à-dire de formation du précipité. Un solide apparaît donc.

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre, on utilise un tableau d'avancement en quantité de matière (pertinent du fait du solide solide) :

mol	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{I}^-_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{AgI}(s)$
Initial	$n_1 = 10^{-4}$		$n_2 = 10^{-6}$		0
Final	$n_1 - \xi_f \simeq 0,99 \cdot 10^{-4}$		$n_2 - \xi_f \simeq 0$		$\xi_f \simeq 10^{-6}$

Cette réaction est de constante d'équilibre $K = \frac{1}{K_s} = 10^{16,2} \gg 1$ donc la réaction est totale, l'ion I^- est limitant, donc $\xi_f = \xi_{\text{max}} \simeq 10^{-6}$ mol. Pour prévoir précisément la quantité de matière finale en ions iode, on utilise le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \iff n(\text{I}^-) = V^2 \frac{K_s}{n(\text{Ag}^+)} = \frac{(0,05)^2 \times 10^{-16,2}}{0,99 \cdot 10^{-4}} = 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \quad (3.2)$$

1.4 Domaine d'existence d'un précipité

Considérons une solution de nitrate d'argent $\{\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-\}$ de concentration $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute sans variation importante de volume une solution d'iodure de potassium $\{\text{K}^+ + \text{I}^-\}$, sachant qu'il est possible de former AgI. On donne $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,2$. Cherchons à partir de quelle concentration en ions iode le précipité apparaît. En repartant de l'équation de dissolution du précipité, on doit encore vérifier $Q > K_s$, ce qui s'écrit :

$$[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}][\text{I}^-_{(\text{aq})}] > K_s \iff [\text{I}^-_{(\text{aq})}] > \frac{K_s}{[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]} = 10^{-9,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3.3)$$

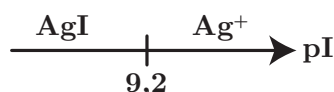
Notons de suite la faible valeur de concentration nécessaire à l'obtention d'un précipité, utile par exemple pour mettre en évidence la présence d'une espèce chimique : par exemple si on cherche à détecter la présence d'ions argent, il suffira certainement d'ajouter **une seule goutte** d'iodure de potassium pour faire apparaître ce précipité (de couleur jaune qui noircit à la lumière).

On introduit alors comme en pH-métrie une grandeur logarithmique associée à la concentration de l'espèce : $\text{p}X = -\log[X]$

On pose donc $\text{pI} = -\log([\text{I}^-_{(\text{aq})}])$, l'inéquation précédente se réécrit :

$$Q > K_s \iff [\text{I}^-_{(\text{aq})}] > 10^{-9,2} \iff \log([\text{I}^-_{(\text{aq})}]) > -9,2 \iff \text{pI} < 9,2 \quad (3.4)$$

et l'on trace un diagramme de prédominance en fonction de pI :



Pour $\text{pI} > 9,2$ (concentration trop faible en ions I^-) le précipité n'existe pas et l'on trouvera seulement en solution les ions argent, tandis que pour $\text{pI} < 9,2$ le précipité est présent : il s'agit d'un **domaine d'existence** du précipité.



À la différence des domaines de prédominances rédox ou acido-basiques, on parle ici de domaine d'**existence** et non de prédominance, car le solide existe ou n'existe pas, il n'y a pas d'entre deux. On peut également noter que la frontière de séparation entre deux domaines d'un tel diagramme dépend des choix de l'utilisateur (on fixe tel pH, telle concentration, etc...), on parle de **concentration de tracé**, et les valeurs obtenues dépendent donc de ces choix et ne sont pas universelles.



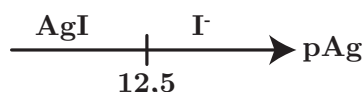
Exercice

Faire la même chose si on part maintenant d'une solution d'iodure de potassium de concentration $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Établir le diagramme de prédominance en fonction de pAg .

On part de $Q > K_s$ pour chercher la condition de précipitation du solide AgI :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+][\text{I}_{(\text{aq})}^-] > K_s \iff [\text{Ag}_{(\text{aq})}^+] > \frac{K_s}{[\text{I}_{(\text{aq})}^-]} = 3,3 \cdot 10^{-13} \iff \text{pAg} < 12,5 \quad (3.5)$$

ou l'on a posé $\text{pAg} = -\log([\text{Ag}_{(\text{aq})}^+])$. Le diagramme de prédominance en fonction de pAg correspondant est :



Pour $\text{pAg} > 12,5$ (concentration trop faible en ions Ag^+) le précipité n'existe pas et l'on trouvera seulement en solution les ions iodure.

1.5 Précipitations compétitives

Il peut se produire des cas où deux précipités ont un ion en commun, par exemple pour les précipités de PbI_2 et PbSO_4 , il s'agit du même ion Pb^{2+} qui intervient.

Méthode : précipitations compétitives

Si deux (ou plus) précipitations peuvent avoir lieu, faisant intervenir les mêmes ions échangés, il suffit de chercher la condition d'existence pour chacun des précipités. **Le précipité apparaissant en premier est alors celui nécessitant la concentration la plus petite en ion échangé, ou le pX le plus grand !**



Exercice

Trouver quel élément précipite en premier entre PbSO_4 ($\text{p}K_{s,1} = 7,8$) ou PbI_2 ($\text{p}K_{s,2} = 8,1$) si on part d'une solution contenant $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et que l'on ajoute des ions Pb^{2+} en solution.

On applique la même technique qu'à l'exercice précédent. On cherche pour quelle valeur de concentration en ions Pb^{2+} le précipité apparaît :

- pour PbSO_4 : $Q > K_{s,1} \iff [\text{Pb}^{2+}] > \frac{K_{s,1}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 10^{-4,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- pour PbI_2 : $Q > K_{s,2} \iff [\text{Pb}^{2+}] > \frac{K_{s,1}}{[\text{I}^-]^2} = 10^{-4,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Par conséquent, le premier précipité apparaît pour la plus faible concentration en ions Pb^{2+} , c'est-à-dire PbSO_4 ! Cela peut paraître contre-intuitif, car la concentration initiale en ions iodure étant plus importante, et le $\text{p}K_s$ plus faible, on aurait pu penser que PbI_2 apparaîtrait en premier !

Il faut être prudent, on ne peut pas simplement comparer les pK_s et les concentrations, car les coefficients stœchiométriques ont leur importance !

II. Solubilité d'un précipité en solution aqueuse

II.1 Solubilité

La solubilité s d'une solution, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est la **quantité de matière maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution**. Lorsque la limite de solubilité du solide est atteinte, la solution est dite saturée.

Méthode : déterminer la solubilité dans l'eau pure

Il faut écrire l'équation de dissolution du précipité et exprimer les concentrations des ions constitutifs du précipité à l'équilibre en fonction de la solubilité s , correspondant à l'avancement volumique de la réaction. On se sert ensuite du produit de solubilité K_s , dans lequel on insère les concentrations prises à l'équilibre.

Exemple : considérons la dissolution de PbI_2 de $pK_s = 8,1$. Écrivons un tableau d'avancement en supposant que l'on a un excès de solide : $\text{PbI}_{2,(s)} \longrightarrow \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2\text{I}_{(aq)}^-$.

Concentration	$\text{PbI}_{2,(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$	+	$2\text{I}_{(aq)}^-$
Initial	excès		0		0
Equilibre	excès		s		$2s$

La solubilité correspond bien ici à l'avancement volumique de la réaction de dissolution du précipité. À l'équilibre, on a donc $[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}] = s$ et $[\text{I}_{(aq)}^-] = 2s$, puis en injectant dans la constante d'équilibre :

$$K_s = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}][\text{I}_{(aq)}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \iff s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (3.6)$$



Attention aux coefficients stœchiométriques !

Les principaux facteurs sur la valeur de la solubilité d'un composant en solution aqueuse sont :

- le solvant et les interactions possibles (cf chapitre TM2), qui modifient la valeur de K_s ;
- la **température** : en général l'augmentation de la température augmente la solubilité (exemple de la pluie d'or) ; un contre-exemple à connaître est le calcaire, qui apparaît sur les robinetteries d'eau chaude !
- la présence d'ions constitutifs du précipité en solution, encore appelé **effet d'ion commun** ;
- les propriétés chimiques des ions constitutifs du précipité : s'ils participent à d'autres réactions chimiques, la solubilité va en être affectée également.

On va étudier les deux derniers points, mais un principe essentiel est à retenir, c'est ce que l'on appelle un **principe de modération** :

À retenir

Lorsqu'un équilibre chimique est établi, et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre se déplace afin de limiter l'effet de la perturbation. Ainsi si un autre phénomène augmente la concentration d'un ion constitutif d'un précipité, l'équilibre va se déplacer dans le sens de la formation du précipité, et inversement.

II.2 Effet d'ion commun

a) Modification de la solubilité

Prenons un premier exemple, où l'on se demande comment évolue la solubilité avec la solution employée.



Exercice

Pour le chlorure d'argent AgCl de $pK_s = 9,8$, quelle est sa solubilité dans l'eau pure ?

Appliquons la même méthode que dans le paragraphe précédent pour retrouver la solubilité dans l'eau pure. On écrit la réaction de dissolution du précipité, que l'on considère en excès, et on lui associe un tableau d'avancement :

Concentration	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
Initial	excès	0		0
Equilibre	excès	s		s

Soit en injectant dans le produit de solubilité les concentrations à l'équilibre, on a :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = s^2 \iff s = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9,8}} = 10^{-4,9} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3.7)$$

On trouve numériquement $s_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Considérons maintenant que l'on parte d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) à $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Si on réécrit un tableau d'avancement :

Concentration	$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^-$
Initial	excès	0		c
Equilibre	excès	s		$s + c$

Soit en injectant dans le produit de solubilité les concentrations à l'équilibre, on a :

$$K_s = s(s + c) \quad (3.8)$$

dont la résolution conduit à $s = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_s}}{2} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (seule la solution positive convient, $s > 0$!).

\implies **L'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité conduit à une diminution de la solubilité du solide.**

b) Formation d'un précipité par déplacement d'équilibre

Considérons maintenant un cas un peu similaire où l'on part d'une solution saturée en chlorure d'argent, telle que $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (on peut l'obtenir facilement en filtrant une solution saturée).

L'ajout de l'ion Ag^+ ou Cl^- conduit alors également à un déplacement d'équilibre car dans la situation d'un ajout de l'un de ces ions, on impose $Q > K_s$, et il y a donc réaction dans le sens indirect, c'est-à-dire celui de la formation d'un précipité, conforme au principe de modération.

\implies Dans les deux situations ainsi décrites, on parle d'effet **d'ion commun** : un ion lié au précipité est soit présent initialement, soit ajouté par la suite, et modifie (à la baisse) la solubilité du précipité.

II.3 Influence des autres réactions chimiques

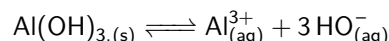
Il se peut qu'un élément constitutif d'un précipité participe à une autre réaction chimique : réaction d'oxydo-réduction, acido-basique, voire la formation de composés appelés complexes (composé formé d'un centre métallique souvent ionique entouré d'autres composés appelés ligands, on parle alors de complexation). Cela va alors modifier l'équilibre de précipitation.

Aucune étude exhaustive n'est possible, cela sera effectué au cas par cas, néanmoins la loi de modération permet de prévoir qualitativement ce qu'il se produit : si l'autre réaction mise en jeu tend à consommer l'un des ions constitutifs, la solubilité va augmenter ; si elle tend à en augmenter sa concentration, la solubilité va diminuer.

On va l'étudier sur l'exemple du précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

i) Formation du précipité

Le pK_s associé à $\text{Al}(\text{OH})_3$ vaut $pK_s = 32$. Partons d'une solution acide contenant $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Al^{3+} , on va se demander à partir de quelle concentration en ions HO^- , et donc à quelles valeurs de pH on peut former le précipité. On écrit pour cela l'équation de dissolution :



Il y a précipitation si

$$Q > K_s \iff [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 > K_s \iff [\text{Al}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3 > K_s \quad (3.9)$$

en fonction de la concentration en ions H_3O^+ à l'aide de $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$. On isole la concentration en ions H_3O^+ :

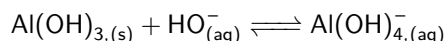
$$\left(c_0 \frac{K_e^3}{K_s} \right)^{1/3} > [\text{H}_3\text{O}^+] \iff -\log \left(\left(\frac{c_0}{K_s} \right)^{1/3} K_e \right) < -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = \text{pH} \quad (3.10)$$

d'où finalement

$$\text{pH} > pK_e - \frac{1}{3}(pK_s + \log c_0) = 4,0 \quad (3.11)$$

ii) Redissolution du précipité

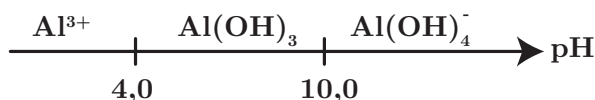
En réalité, on observe qu'un ajout trop important d'ions HO^- conduit à la redissolution du précipité, du fait d'une réaction supplémentaire. Cette dernière vous est ici donnée (elle correspondant à un équilibre de « complexation ») :



de constante d'équilibre $K' = 10^2$. Supposons que l'intégralité du solide soit transformé en $\text{Al}(\text{OH})_{4,(aq)}^-$. Cela signifie donc que l'on a $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = [\text{Al}^{3+}]_0 = c_0$ (en négligeant les effets de la dilution). Demandons-nous à quelle condition on peut avoir à nouveau un précipité, c'est-à-dire qu'il faut que la réaction précédente se produise en sens indirect :

$$Q' > K' \iff \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} > K' \iff [\text{HO}^-] < \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{K'} < \frac{c_0}{K'} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (3.12)$$

soit après calculs $\text{pH} < 10$. Cela conduit au diagramme d'existence suivant :



faisant apparaître une zone restreinte de pH où le précipité peut exister.

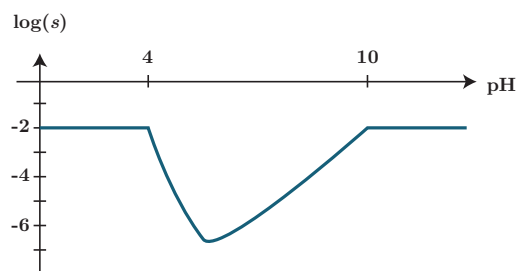
Il peut vous être demandé d'analyser un autre graphique, où hormis les limites de pH que l'on vient d'observer, on trace la solubilité en fonction du pH.



Étant donné que le précipité peut soit se dissoudre en ions Al^{3+} ou en ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, on définit la solubilité comme étant la concentration totale en ces deux ions :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \quad (3.13)$$

On obtient cette allure (que l'on vous demandera principalement de calculer) :



Il faut savoir l'interpréter :

- pour $pH < 4$ et $pH > 10$, la solubilité vaut $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ car on a aucun précipité et l'ion aluminium est intégralement en solution ;
- pour la zone intermédiaire, on observe un minimum de la solubilité : c'est attendu car l'augmentation du pH conduit à déplacer l'équilibre de précipitation vers la formation du précipité, mais également à déplacer l'équilibre de complexation vers la dissolution du précipité.
- Notons également sur la courbe la présence de deux points anguleux au niveau des frontières : c'est caractéristique des équilibres avec apparition ou disparition de phases, on rencontrera le même phénomène lors des titrages pH-métriques faisant intervenir un précipité.

Exercices

3.1 Questions diverses

1. On introduit initialement dans 500 mL d'eau $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Ag^+ et $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions CrO_4^{2-} . Le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 étant égal à $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$, un précipité se forme-t-il ?
2. Déterminer quel précipité se forme en premier si on ajoute une solution d'iodure de potassium $\{\text{K}^+ + \text{I}^-\}$ à une solution contenant initialement des ions Pb^{2+} et Tl^+ de concentrations respectives $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec $\text{p}K_s(\text{TlI}) = 7,2$ et $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1$.

3.2 Solubilité de cristaux

Déterminer dans les cas suivants la solubilité du cristal :

- Fluorure de calcium CaF_2 dans l'eau pure avec $\text{p}K_s = 10,4$;
- Sulfate d'Argent Ag_2SO_4 dans l'eau pure avec $\text{p}K_s = 4,8$ dans l'eau pure ;
- Sulfate d'Argent Ag_2SO_4 avec $\text{p}K_s = 4,8$ dans une solution de sulfate de sodium à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Commenter

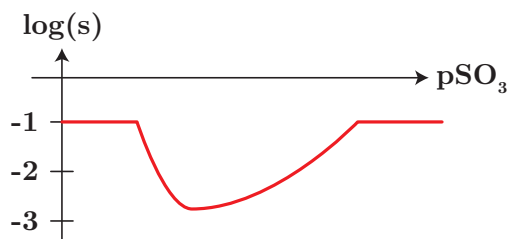
3.3 pH et précipitation

1. On cherche à déterminer la solubilité pour un sel d'éthanoate d'argent CH_3COOAg en fonction du pH, sachant que $\text{p}K_s = 8,2$ et $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.
 - (a) Justifier rapidement que $s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$.
 - (b) En déduire l'expression de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$ en fonction de s , $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et K_a .
 - (c) Exprimer alors la solubilité en fonction de h , K_s et K_a . Discuter de l'évolution de s avec h : est-ce prévisible ? La calculer pour $\text{pH} = 2,5$.
 - (d) * Tracer l'allure de la courbe de $\log(s)$ en fonction du pH. On distinguera deux cas limites en fonction du pH.

3.4 Solubilité du sulfite d'Argent

En solution les ions argent (I) donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'Argent Ag_2SO_3 de produit de solubilité $K_s = 10^{-23,8}$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion complexe soluble $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

1. Écrire l'équation de formation du précipité et calculer la constante d'équilibre associée.
2. Si on considère une solution contenant des ions argent de concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, établir un diagramme d'existence du précipité, en ne tenant pas compte de la formation du complexe.
3. Écrire l'équation de la réaction associée à la redissolution du précipité en ion complexe.
4. La constante d'équilibre associée à l'équation $\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ vaut $\beta_2 = 10^{27,4}$. En déduire l'expression littérale puis numérique de la constante d'équilibre associée à la réaction de redissolution du précipité en ion complexe.
5. On a représenté l'évolution de $\log(s)$, en fonction de $\text{pSO}_3 = -\log([\text{SO}_3^{2-}])$. Interpréter qualitativement son évolution en décrivant ce que l'on observe en ajoutant des ions sulfite à une solution d'ions argent à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

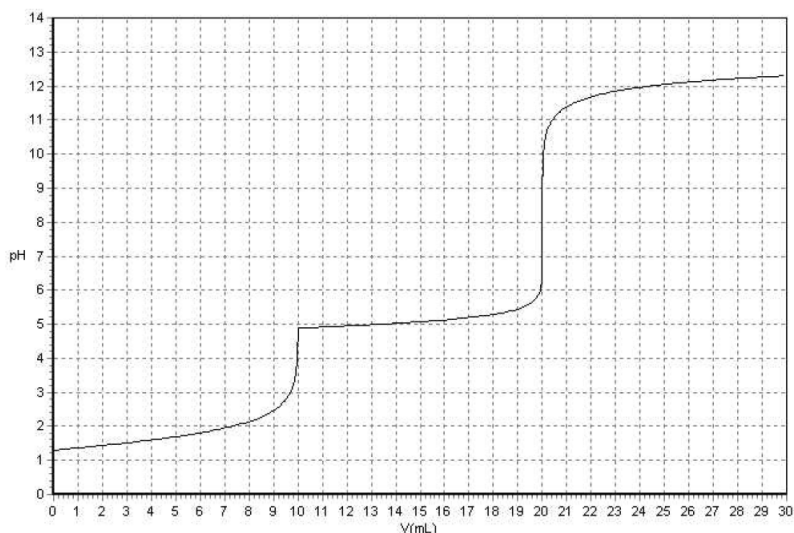


6. À 10 mL d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$), de concentration c_0 , on ajoute quelques gouttes de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Montrer que le précipité se forme. Calculer la quantité de précipité formé et la concentration des espèces Ag^+ et SO_3^{2-} à l'équilibre.

3.5 Titration d'un mélange d'acide nitrique et de nitrate de cuivre (II)

Données à $T = 298 \text{ K}$: $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2,(s)}) = 10^{-20}$, $K_e = 10^{-14}$. La présence d'un point anguleux sur une courbe de titrage indique l'apparition ou la disparition d'un précipité.

On réalise un suivi pH-métrique d'un titrage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide nitrique HNO_3 et de nitrate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$) (auquel on a adjoint $V_{\text{eau}} = 20,0 \text{ mL}$) par une solution de soude à la concentration $c = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de titrage est représentée ci-dessous :



1. En analysant la solution, écrire les équations bilans des deux réactions qui ont lieu au cours de ce titrage et calculer leur constante d'équilibre.
2. Quel est l'ordre de réalisation des deux réactions précédentes ? Justifier à l'aide des constantes d'équilibre.
3. À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration c_1 de la solution initiale en acide nitrique et calculer la concentration c_2 de la solution initiale en ions cuivre (II).
4. Retrouver par le choix d'un point judicieux de la courbe la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_{2,(s)}$.

Table des matières

3 Réactions de précipitation	1
3.1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse	2
3.1.1 Mise en solution	2
3.1.2 Réactions de dissolution, précipitation et produit de solubilité	2
3.1.3 Condition de précipitation	2
3.1.4 Domaine d'existence d'un précipité	3
3.1.5 Précipitations compétitives	4
3.2 Solubilité d'un précipité en solution aqueuse	5
3.2.1 Solubilité	5
3.2.2 Effet d'ion commun	6
3.2.3 Influence des autres réactions chimiques	6