

Réactions acido-basiques et de précipitation

Sommaire

4.1 Transformation acido-basiques	3
4.1.1 Couple acide/base	3
4.1.2 Réaction acido-basique	4
4.1.3 Notion de pH	4
4.2 Préviation réactionnelle	6
4.2.1 Acides forts/ bases fortes	6
4.2.2 Échelle d'acidité	7
4.2.3 Préviation thermodynamique	7
4.2.4 Étude des réactions chimiques	9
4.3 Équilibre hétérogène en solution aqueuse	11
4.3.1 Mise en solution	11
4.3.2 Réactions de dissolution, précipitation et produit de solubilité	11
4.3.3 Condition de précipitation	12
4.3.4 Domaine d'existence d'un précipité	12
4.3.5 Précipitations compétitives	13
4.4 Solubilité d'un précipité en solution aqueuse	14
4.4.1 Solubilité	14
4.4.2 Effet d'ion commun	15
4.4.3 Influence des autres réactions chimiques	15

Questions de cours :

- Réaction acide/base : équation d'échange protonique, constante d'acidité, pK_A et exemples, notion de base forte et d'acide fort (avec exemple)
- Tracé d'un diagramme de prédominance et de distribution pour un couple acide/base.
- Préviation de réaction pour deux couples acide-base (autre que les couples de l'eau) : règle du gamma, lien avec les domaines de prédominance, expression de la constante d'équilibre associée.
- Détermination de la constante d'équilibre pour une réaction faisant intervenir un couple de l'eau, au choix du khôlleur.
- 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 :

- Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse.
- Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH...) et des observations expérimentales.
- 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.
- Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

- Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.
- Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.

Un nombre considérable de développements technologiques et d'analyses environnementales (traitement des eaux, méthodes d'analyse, extraction d'ions métalliques des minerais, etc.) repose sur des transformations acido-basiques et de solubilisation-précipitation en solution aqueuse dont la maîtrise est importante pour prévoir, interpréter et optimiser les phénomènes mis en jeu.

I. Transformation acido-basiques

I.1 Couple acide/base

a) Définitions

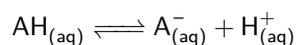
Quelques rappels :

- Un acide, selon Bronsted, est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons H^+ . Ex : CH_3COOH (acide acétique), HCl (acide chlorhydrique).
- Une base est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons H^+ . Ex : NH_3 (ammoniac), $NaOH$ (soude).
- Un acide AH et la base associée A^- forment un couple, noté AH/A^- , les deux espèces sont dites conjuguées.

Il existe des diacides ou triacides, comme des dibases ou tribases, c'est-à-dire que ces espèces peuvent céder ou capter plusieurs protons H^+ . Exemple de diacide : H_2SO_4 (H_2SO_4/HSO_4^- , HSO_4^-/SO_4^{2-}); de triacide : H_3PO_4 .

b) Constante d'équilibre

L'acide AH et la base A^- sont reliées par une équation d'échange protonique :



qu'on peut (éventuellement) réécrire de la forme suivante :



où l'on fait intervenir une molécule d'eau.

Exemple : $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_{3,(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ pour le couple de l'ammoniac.

Constante d'acidité

La plupart des constantes d'acidité sont telles que $pK_A \in [0; 14]$, mais certains couples possèdent des constantes d'équilibres négatives ou supérieures à 14, mais ce n'est pas mesurable dans l'eau.

c) Espèces ampholytes

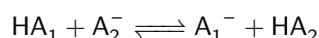
Il existe certaines espèces qui peuvent à la fois se comporter comme un acide et comme une base, on les appelle des **ampholytes** (on parle également d'espèces amphotères). Un ampholyte est donc la base d'un couple et l'acide d'un autre couple.

Exemple : l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est un ampholyte, car il appartient aux deux couples suivants $H_2O, CO_2/HCO_3^-_{(aq)}$ (encore écrit $H_2CO_{3,(aq)}/HCO_3^-_{(aq)}$) et $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$; l'eau également est amphotère.

I.2 Réaction acido-basique

a) Définition

Une transformation acido-basique correspond à un transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Elle est modélisée par l'équation de réaction



Exercice

Écrire la réaction pouvant se produire avec l'eau jouant le rôle d'acide si les deux couples mis en jeu sont $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ et $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

b) Autoprotolyse de l'eau

Un cas particulier de transformation acido-basique concerne l'eau. La réaction d'équation



est appelée **autoprotolyse de l'eau**. La constante d'équilibre associée s'écrit $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ (à 25 °C) et est appelée **produit ionique** de l'eau. Sa valeur ne dépend que de la température.



Exercice

Détermination de la concentration en ions HO^- ou H^+ : si on connaît par exemple la concentration en ions HO^- $[\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que vaut la concentration en ions H^+ ?

I.3 Notion de pH

a) Définition

Notion de pH

Le pH est défini à partir de l'activité des ions oxonium H_3O^+ selon

$$\text{pH} = -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) \quad (4.2)$$

En solution diluée, on peut écrire

$$\text{pH} \simeq -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$$

On utilise des fois pOH défini par $\text{pOH} = -\log([\text{HO}^-])$ tel que $\text{pOH} + \text{pH} = \text{p}K_e = 14$ d'après la formule du produit ionique de l'eau.



Exercice

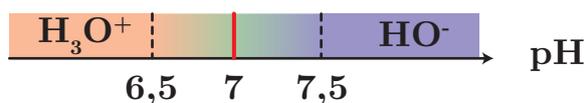
Déterminer la concentration en ions H^+ et HO^- si $\text{pH} = 4$.

b) Diagramme de prédominance



Il faut pour autant rester très prudent quant à cette séparation. On parle bien de domaine de prédominance, ce qui implique qu'autour de $\text{pH} = \text{p}K_A$, l'acide et la base sont en proportion comparable. On retiendra le critère suivant : lorsque $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, la concentration en acide vérifie $[\text{AH}] > 10[\text{A}^-]$ et vice versa pour $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$.

De manière générale, une solution est dite acide si l'ion oxonium prédomine, basique si l'ion hydroxyde HO^- prédomine, la frontière entre les deux étant définie par $[\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$, soit $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ d'où une frontière pour $\text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2} = 7,0$ à 25°C .

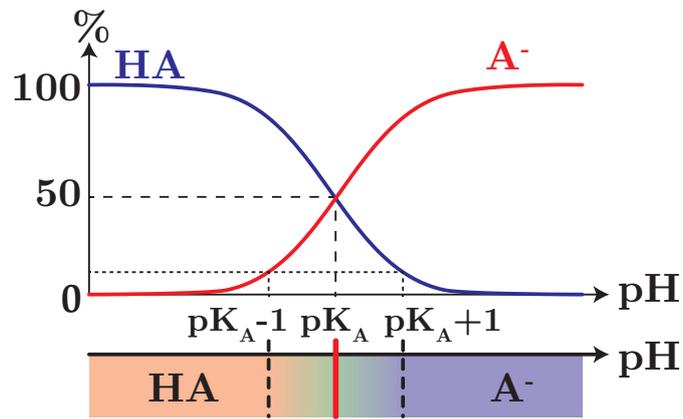


Exercice

Justifier la limite de 6,5 pour laquelle l'ion H_3O^+ est 10 fois plus concentrée que l'ion HO^- .

c) Diagramme de distribution pour un mono-acide

On peut représenter sur un graphique les proportions relatives des espèces du couple HA/A^- dans une solution de concentration totale $c_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ constante. On obtient l'allure ci-contre. **Un point important est que l'intersection des deux courbes se fait nécessairement lorsque les deux espèces sont en même proportions**, avec alors $\text{pH} = \text{p}K_A$.



Pour un diacide, l'allure est plus complexe et dépend de l'écart entre les deux valeurs de pK_A .

On retrouve les éléments discutés dans le paragraphe qui précède concernant les frontières du diagramme de prédominance.

II. Prévion réactionnelle

II.1 Acides forts/ bases fortes

Un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse. Cela signifie que la réaction

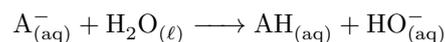


Un acide fort possède alors un $pK_A < 0$, que l'on ne vous donnera pas.

est totale.

Acides forts à connaître

De même **une base forte est une base totalement dissociée en solution aqueuse**, ce qui signifie que la réaction



est totale et le couple vérifie $pK_A > 14$. On peut citer la soude NaOH, les alcoolates (base conjuguée des alcools) tels que $CH_3CH_2O^-$, l'ion amidure NH_2^- .

Les acides forts et bases fortes ne peuvent pas être comparés dans l'eau (ils se comportent tous de la même façon), c'est ce que l'on appelle l'**effet nivelant du solvant**.

II.2 Échelle d'acidité

II.3 Prédiction thermodynamique

a) Règle du gamma

Exercice



À l'aide des diagrammes de prédominance, justifier quelle réaction doit se faire lorsque l'on considère deux couples A_1H/A_1^- et A_2H/A_2^- , de pK_A respectifs $pK_{A,1} < pK_{A,2}$.

Règle du gamma

b) Constante d'équilibre



De manière générale, pour une réaction acido-basique, le nom donné aux constantes d'équilibre des réactions ne sera PAS K_A : notez juste K , ou K_1 , K_2 ,... si vous avez plusieurs réactions dans le même problème.

On cherche à déterminer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction faisant intervenir deux couples acide/base, par exemple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_{A,1} = 4,8$) et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_{A,2} = 9,3$). Mélangeons donc l'ammoniac NH_3 en présence d'acide acétique CH_3COOH . Ils réagissent selon la réaction :

Réalisons un deuxième exemple avec la réaction de HO^- sur l'acide hypochloreux HClO ($\text{p}K_A = 8,0$).



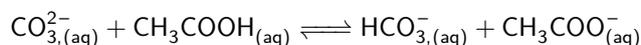
Exercice

Déterminer l'équation de la réaction et exprimer la constante d'équilibre en fonction de K_A et K_e .

Déterminer une constante d'équilibre

Lorsqu'une réaction (R) fait intervenir une combinaison linéaire d'autres réactions (R_i) = $\sum_i \lambda_i (R_i)$ dont on connaît les constantes d'équilibre K_i , on peut déterminer très facilement la constante pour la réaction résultante : $K_R = \prod_i K_i^{\lambda_i}$

Exemple : Appliquons-le pour une réaction acido-basique faisant intervenir deux couples concrets $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($\text{p}K_{A,1} = 10,6$) et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{p}K_{A,2} = 4,8$) . On cherche la constante associée à la réaction :



Exercice

Appliquer cette méthode pour déterminer la constante d'équilibre lors de la réaction entre l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion H^+ lorsqu'on forme l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\text{p}K_{A,1} = 2,1$, $\text{p}K_{A,2} = 7,2$ et $\text{p}K_{A,3} =$

12,3).

II.4 Étude des réactions chimiques

a) Prédiction de la réaction prépondérante



Lorsque l'on cherche la réaction qui a le plus de chance de se produire d'un point de vue thermodynamique, on recherche toujours à faire réagir **l'acide le plus fort avec la base la plus forte** initialement présents en solution !! (que l'on puisse faire ou non un gamma!).

Il convient donc de réaliser un bilan des espèces initialement présentes en solution, en n'oubliant pas les deux couples de l'eau, et de chercher quelle est la base la plus forte et l'acide le plus fort, puis d'écrire la réaction chimique correspondante : on parle de **réaction prépondérante**.

Exercice

On mélange dans l'eau l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- faisant partie des couples $\text{H}_2\text{CO}_{3,(aq)}/\text{HCO}_3^-,(aq)$ ($\text{p}K_{A,1} = 6,4$) et $\text{HCO}_3^-,(aq)/\text{CO}_3^{2-},(aq)$ ($\text{p}K_{A,2} = 10,3$). Précisez quelle sera la réaction prépondérante avec sa constante d'équilibre.

b) Réaction totale

Si la constante d'équilibre est telle que $K > 10^4$, on peut généralement la considérer comme totale. Dans ce cas, l'avancement final est égal à l'avancement maximal. On peut alors écrire un tableau d'avancement et compléter rapidement l'état final après avoir déterminé l'avancement maximal.

Exercice

Considérer la réaction de 0,15 mol de HCl avec 0,05 mol d'ions CH_3COO^- (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_A = 4,8$). Déterminer l'état final : concentration en H^+ , CH_3COOH ,

CH_3COO^- (précisément) et le pH de la solution.

c) Réaction limitée



Exercice

Quelle est la réaction prépondérante lorsqu'on met en solution aqueuse CH_3COO^- (couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_A = 4,8$), NH_3 (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{p}K_A = 9,3$) et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{p}K_A = 10,3$). Préciser sa constante d'équilibre.

Il arrive que l'on s'intéresse justement à des réactions qui ne sont pas quantitatives, il faut alors écrire un tableau d'avancement et chercher l'avancement à l'équilibre pour en déduire le pH. Par exemple dans le cas de l'introduction d'un acide faible dans l'eau :

	$\text{AH}_{(\text{aq})} +$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \longrightarrow$	$\text{A}_{(\text{aq})}^- +$	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
EI	c_0	/	0	0
EF	$c_0 - x$	/	x	x

en notant x l'avancement volumique, correspondant à la concentration finale en H_3O^+ .

Cette façon de procéder est évidemment applicable à d'autres réactions que l'on suppose faiblement avancées. Aucune formule n'est cependant exigible (i.e. vous devez la redémontrer avant de vous en servir).

Liste des principaux acides et bases à connaître

(le pK_A n'est évidemment pas à connaître par cœur, seule une connaissance des ordres de grandeurs est parfois nécessaire).

Nom de l'acide	Formule	pK_A	Base(s) conjuguée(s)
	HCl	acide fort	
	HNO ₃	acide fort	
	H ₂ SO ₄	Diacide (forte,1,9)	
	H ₃ PO ₄	Triacide (2,15 ; 7,2 ; 12,1)	
	HF	3,2	
	HCOOH	3,8	
	CH ₃ COOH	4,7	
Dioxyde de carbone	(CO ₂ , H ₂ O)	Diacide (6,4,10,3)	

Nom de la base	Formule	pK_A	Acide conjugué
	NH ₃	9,2	
Hydroxyde de sodium		base forte	

III. Équilibre hétérogène en solution aqueuse

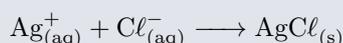
III.1 Mise en solution

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**.

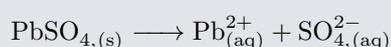
III.2 Réactions de dissolution, précipitation et produit de solubilité

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 :

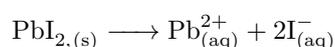


On appelle alors **produit de solubilité**, noté K_s la constante de l'**équilibre de la réaction de dissolution** (!!) du précipité dans l'eau. On introduit également $pK_s = -\log(K_s)$.

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 PbI₂, 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.

III.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 pK_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 $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$. Précisez s'il y a apparition d'un précipité et calculer dans ce cas la quantité de matière en ions et en solide à l'équilibre.

III.4 Domaine d'existence d'un précipité

Considérons une solution de nitrate d'argent $\{\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-\}$ de concentration 10^{-7} mol·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 $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$. Cherchons à partir de quelle concentration en ions iodure le précipité apparaît. En repartant de l'équation de dissolution du précipité, on doit encore vérifier $Q > K_s$, ce qui s'écrit :

$$[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+][\text{I}_{(\text{aq})}^-] > K_s \iff [\text{I}_{(\text{aq})}^-] > \frac{K_s}{[\text{Ag}_{(\text{aq})}^+]} = 10^{-9,2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (4.10)$$

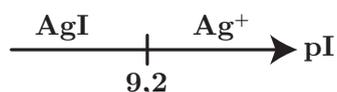
Notons de suite la faible valeur de concentration nécessaire à l'obtention d'un précipité, utile par exemple pour mettre en évidence la présence d'une espèce chimique : par exemple si on cherche à détecter la présence d'ions argent, il suffira certainement d'ajouter **une seule goutte** d'iodure de potassium 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 : $pX = -\log[X]$

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

$$Q > K_s \iff [I^-]_{(aq)} > 10^{-9,2} \iff \log([I^-]_{(aq)}) > -9,2 \iff pI < 9,2 \quad (4.11)$$

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



Pour $pI > 9,2$ (concentration trop faible en ions I^-) le précipité n'existe pas et l'on trouvera seulement en solution les ions argent, tandis que pour $pI < 9,2$ 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 .

III.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 $PbSO_4$ ($pK_{s,1} = 7,8$) ou PbI_2 ($pK_{s,2} = 8,1$) si on part d'une solution contenant $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[I^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et que l'on ajoute des ions Pb^{2+} en solution.

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

IV. Solubilité d'un précipité en solution aqueuse

IV.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 :

$$K_s = [\text{Pb}_{(aq)}^{2+}][\text{I}_{(aq)}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \iff s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (4.12)$$



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.

IV.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 $\text{p}K_s = 9,8$, quelle est sa solubilité dans l'eau pure ?

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 $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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'ion 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.

Effet d'ion commun

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.

IV.3 Influence des autres réactions chimiques

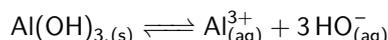
Il se peut qu'un élément constitutif d'un précipité participe à une autre réaction chimique : réaction d'oxydo-réduction, acido-basique, voire la formation de composés appelés complexes (composé formé d'un centre métallique souvent ionique entouré d'autres composés appelés ligands, on parle alors de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

$$Q > K_s \iff [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 > K_s \iff [\text{Al}^{3+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^3 > K_s \quad (4.14)$$

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^+ :

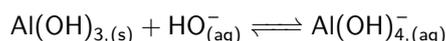
$$\left(c_0 \frac{K_e^3}{K_s} \right)^{1/3} > [\text{H}_3\text{O}^+] \iff -\log \left(\left(\frac{c_0}{K_s} \right)^{1/3} K_e \right) < -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = \text{pH} \quad (4.15)$$

d'où finalement

$$\text{pH} > pK_e - \frac{1}{3}(pK_s + \log c_0) = 4,0 \quad (4.16)$$

ii) Redissolution du précipité

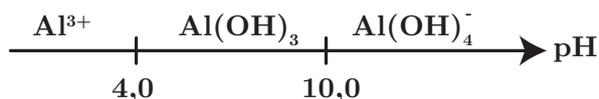
En réalité, on observe qu'un ajout trop important d'ions HO^- conduit à la redissolution du précipité, du fait d'une réaction supplémentaire. Cette dernière vous est ici donnée (elle correspondant à un équilibre de « complexation ») :



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 :

$$Q' > K' \iff \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} > K' \iff [\text{HO}^-] < \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{K'} < \frac{c_0}{K'} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (4.17)$$

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.

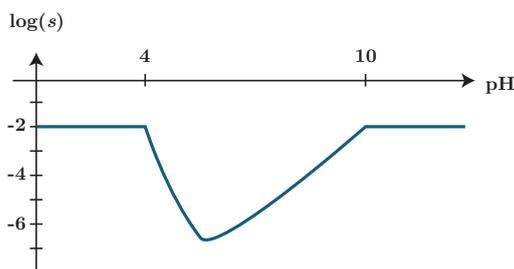
Il peut vous être demandé d'analyser un autre graphique, où hormis les limites de pH que l'on vient d'observer, on trace la solubilité en fonction du pH.



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 :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \quad (4.18)$$

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



Il faut savoir l'interpréter :

4.1 Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H est un monoacide faible de $\text{p}K_A$ égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution. Tracer l'allure du diagramme de distribution.
2. On part d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le taux de dissociation α à l'équilibre défini par $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = c_0(1 - \alpha)$. On sera éventuellement amené à faire des hypothèses simplificatrices.
3. Prévoir ainsi la valeur lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente.

4.2 Mesure d'un pKa

On prépare une solution d'acide gluconique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'on constate que le pH mesuré est de 2,5. Quel est le pKa de l'acide gluconique déduit de ces observations? On pourra noter H^+Glu l'acide gluconique et Glu^- l'ion gluconate.

4.3 Solution tampon

1. Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.
2. À 50 mL de la solution précédente, on ajoute 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle réaction se produit? Calculer les concentrations en NH_3 et NH_4^+ . Quel est le pH du mélange?

4.4 Mélange d'acides et de bases

Dans un litre d'eau on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl , 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa . Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique et prévoir le pH du mélange. On donne : $\text{p}K_{A,1} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$, $\text{p}K_{A,2} = \text{p}K_A(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ et $\text{p}K_{A,3} = \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

4.5 Diacide ★

On considère le dioxyde de carbone dans l'eau H_2CO_3 , de $\text{p}K_A$ 6,4 et 10,3, de concentration initiale $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la concentration de chaque acidité du dioxyde de carbone pour un pH de 3, 7 et 12 en effectuant des approximations si nécessaire.

4.6 Questions diverses

1. On introduit initialement dans 500 mL d'eau $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Ag^+ et $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ 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 $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1$.

4.7 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

4.8 pH et précipitation

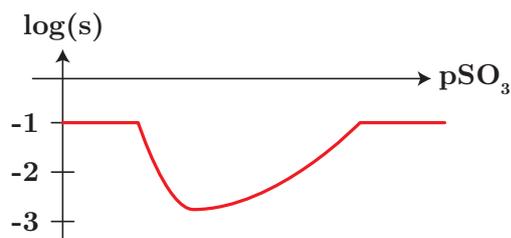
1. On cherche à déterminer la solubilité pour un sel d'éthanoate d'argent CH_3COOAg en fonction du pH, sachant que $\text{p}K_s = 8,2$ et $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

- (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.

4.9 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.