

Chapitre 24

Réactions de précipitation

1-Les objectifs du chapitre

Ce que je dois connaître

- Définitions de **précipité**, d'équilibre hétérogène, **solubilité** d'un solide et d'un gaz.
- Définition du **produit de solubilité** d'un précipité.
- les **conditions de précipitation**

Ce que je dois savoir faire

- Tracer le **diagramme d'existence** associé à l'équilibre de dissolution d'un précipité.
- Exploiter un diagramme d'existence pour prévoir les espèces incompatibles, ou les espèces majoritaires.
- Exprimer la solubilité d'un précipité en fonction des concentrations des espèces en solution.
- Prévoir l'**état de saturation ou de non saturation** d'une solution, en solide ou en gaz.
- Connaître l'influence de plusieurs facteurs sur la solubilité d'un précipité: exploiter les courbes d'évolution de la solubilité en fonction d'une variable.
- Déterminer la composition à l'équilibre d'une solution où se déroule un équilibre de précipitation.

2-Je maîtrise l'essentiel du chapitre

a-Notions de précipitation et dissolution

Réaction de précipitation,
réaction de dissolution:
définitions

- Un précipité $C_xA_y(s)$ est un composé ionique solide, en équilibre hétérogène avec ses ions constitutifs $C^{y+}_{(aq)}$ et $A^{x-}_{(aq)}$ dans une solution.
- La solution est dite saturée lorsque cet équilibre hétérogène existe.
- On définit le couple donneur/ accepteur de cation: $C_xA_{y(s)} / A^{x-}_{(aq)}$
- de même on peut définir le couple donneur/ accepteur d'anion: $C_xA_{y(s)} / C^{y+}_{(aq)}$
- Si le précipité se redissout par l'ajout de l'anion en donnant un ion complexe soluble, c'est un précipité amphotère.
- La réaction de formation du précipité à partir des ions constitutifs est appelée **réaction de précipitation**:
$$x C^{y+}_{(aq)} + y A^{x-}_{(aq)} = C_xA_{y(s)}$$
 - La réaction inverse de la précipitation est dite **réaction de dissolution** du précipité :
$$C_xA_{y(s)} = x C^{y+}_{(aq)} + y A^{x-}_{(aq)}$$

Equilibre de dissolution d'un gaz

- Un gaz $A(g)$ peut se dissoudre en solution aqueuse sous une forme solvatée $A(aq)$.
L'équation bilan de dissolution du gaz (solubilisation du gaz ou solubilité du gaz) s'écrit :
$$A_{(g)} = A_{(aq)}$$
- A l'équilibre, la solution est dite **saturée en gaz**.

b-Aspect thermodynamique

Produit de solubilité K_s

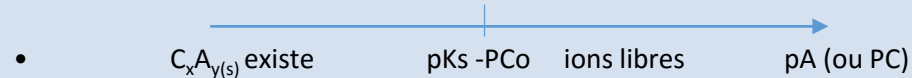
- Soit une solution saturée contenant un précipité en équilibre de dissolution selon:
 $CxAy_{(s)} = xC^{p+}_{(aq)} + yA^{q-}_{(aq)}$
- **Définition:** On appelle produit de solubilité noté K_s la constante d'équilibre associée à cette réaction de dissolution du précipité. K_s ne dépend que de la température.
- A l'équilibre : $K_s = \frac{a(C^{p+})^x \cdot (A^{q-})^y}{a(CxAy_{(s)})}$ avec $C^0 = 1,00 \text{ mol/L}$
- En solution diluée, l'expression devient: $K_s = \frac{[C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y}{(C^0)^{x+y}}$
- Exprimée en mol/L, on a $K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$
- On définit le $pks = -\log K_s$

Condition de précipitation

- Soit Q le quotient de réaction calculé à partir des concentrations des espèces ioniques dans un état donné du système chimique:
- -Si $Q < K_s$, équilibre chimique n'est pas atteint, il n'y a pas de précipitation: solution non saturée.
- -Si $Q = K_s$, l'équilibre hétérogène est réalisé: la solution est saturée
- -Si $Q > K_s$, il y a précipitation et évolution du système jusqu'à l'équilibre $Q_{eq} = K_s$
- A partir de Q on peut déterminer si un précipité existe ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives.

Domaine d'existence d'un précipité

- On représente sur un axe gradué en pA (si la particule échangée est l'anion A^{x-}) ou en pC (si le cation C^{y+} est la particule échangée) ($PA = -\log[A^{x-}]$; ici $pC = -\log[C^{y+}]$) le **domaine d'existence du précipité**.
- Par convention, la frontière d'existence du précipité correspond à **la limite d'apparition du précipité: un grain du précipité est formé, en équilibre avec l'anion (ou le cation) du précipité en solution à la concentration C_0 fixée arbitrairement**. A la frontière on a :
$$Ks = [C^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y$$



Solubilité- Facteurs influençant la solubilité

- **Solubilité d'un solide:** la solubilité notée s en (mol/L) d'un solide est la quantité de matière maximale de solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. (Rappel: à la limite de solubilité du solide, la solution est dite saturée)
- La solubilité massique du solide en (g/l) correspond à la masse maximale de solide que l'on peut dissoudre par litre de solution.
- **Solubilité d'un gaz:** c'est la quantité de matière maximale de gaz que l'on peut dissoudre dans un litre de solution.
- la solubilité massique d'un gaz est la masse maximale de gaz que l'on peut dissoudre par litre de solution.
- **Facteurs influençant la solubilité:**
 - -La solubilité dépend de la température
 - -la solubilité dépend de la présence en solution d'un ion constitutif du précipité en solution (on parle d'effet d'ions communs)
 - -la solubilité dépend des propriétés acido-basiques ou de complexation des ions constitutifs du précipité.
 - Dans la cas d'un gaz: la solubilité dépend de la pression
- **Remarque:** tout phénomène qui consomme un ion intervenant dans l'équilibre de précipitation augmente la solubilité.

Cas des hydroxydes métalliques amphotères

- Des précipités formés à partir de certains cations métalliques et les ions hydroxydes HO⁻ possèdent des propriétés acides et basiques en solution aqueuse: ce sont des hydroxydes amphotères.
- Les hydroxydes amphotères peuvent être redissous en milieu acide ou basique.
- Exemple: Al(OH)₃: hydroxyde d'aluminium
- réaction de redissolution en milieu acide: $\text{Al(OH)}_{3(s)} + 3 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- Réaction de redissolution en milieu basique: $\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{Al(OH)}_4^-_{(aq)}$

c-Titrages par précipitation

Titration by precipitation Principle and methods

- La réaction de précipitation peut être utilisée comme réaction support de titrage. Dans ce cas, la réaction **doit être rapide totale unique et on doit pouvoir repérer l'équivalence**.
- Différentes méthodes sont utilisées pour suivre le dosage par précipitation:
 - -par **colorimétrie**: on utilise un indicateur de fin de réaction.
 - -par **conductimétrie**: on mesure la conductivité du mélange réactionnel après chaque ajout du réactif titrant.
 - par **potentiométrie**: on mesure la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence après chaque ajout du réactif titrant.

Equivalence of titration Definition and detection

- **à l'équivalence du titrage, les réactifs titrant et titré sont introduits dans les proportions stochiométriques prévues par l'équation-bilan de la réaction de titrage. L'équivalence traduit le changement de réactif limitant (réactif titrant avant équivalence, réactif titré après)**
- L'équivalence du titrage est repérée en fonction de la méthode utilisée lors du titrage:
 - par colorimétrie: changement de couleur du mélange réactionnel à l'équivalence.
 - par conductimétrie: le graphe de la conductivité en fonction du volume de réactif titrant versé montre un changement de pente à l'équivalence.
 - Par potentiométrie: on exploite le saut

3-Je sais prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution en gaz ou en solide.

Fiche méthode 1 : Comment savoir s'il y a précipitation : condition de précipitation ?

Condition de précipitation

- Je calcule le quotient de réaction Q associé à l'équation de dissolution du précipité à l'instant considéré du système.
- Je compare ensuite la valeur de Q au produit de solubilité K_s du précipité.
- Si $Q \geq K_s$, le précipité se forme et la solution est saturée.
- la précipitation se poursuit jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour lequel les concentrations des ions doivent vérifier le produit de solubilité K_s .

4-Je sais étudier des précipitations compétitives

Fiche méthode 2 : Comment étudier un système mettant en jeu des précipitations compétitives ?

Prévoir l'ordre
d'apparition de deux
précipités

- soit une solution renfermant deux anions pouvant précipiter avec le même cation que l'on ajoute en solution:
- pour chaque précipité, utiliser la condition de précipitation pour calculer la concentration en cation à partir de laquelle le précipité se forme.
- Le premier précipité qui se forme correspond à la concentration la plus faible.

5-Je sais comment déterminer la solubilité d'un précipité.

Fiche méthode 3 : Comment calculer la solubilité dans l'eau pure?

Solubilité dans l'eau pure

- 1-Ecrire l'équation de dissolution du précipité.
- 2-Exprimer le produit de solubilité K_s du précipité en fonction des concentrations des ions constitutifs du précipité.
- 3-Exprimer les concentrations des ions constitutifs du précipité à l'équilibre en fonction de la solubilité s .
- 4-Reprendre l'expression du K_s donnée en 2- pour l'exprimer en fonction de la solubilité s à partir des expressions données en 3-.
- 5-calculer alors la solubilité s en mol/L.

Fiche méthode 4 : Quelle est l'influence du pH, de la complexation sur la solubilité d'un précipité?

Influence du pH et de la complexation sur la solubilité

- J'exprime la solubilité du précipité en fonction des concentrations des espèces en solution: ions constitutifs et espèces formées par réaction des ions constitutifs (complexes, espèces acides ou basiques...) à l'aide d'un bilan de matière.
- Je relie les concentrations des espèces en solution à celles des ions constitutifs à l'aide des constantes d'équilibre (K_f , K_a , ...).
- Je détermine alors la solubilité s à partir de l'expression du produit de solubilité du précipité.

Fiche méthode 5 : Comment déterminer la composition d'un mélange réactionnel mettant en jeu un équilibre de précipitation?

Composition d'un mélange mettant en jeu un équilibre de précipitation- méthode de la RP

- Ecrire les équations des réactions qui se font dans la solution: dissolution d'un précipité- réactions acido-basiques - réactions de formation de complexes.
- En fonction des valeurs des constantes d'équilibre et des quantités de matière initiales, j' écris l'équation de la réaction prépondérante en négligeant la concentration de certaines espèces dans la solution. je calcule sa constante d'équilibre.
- J'effectue un bilan de matière pour la réaction prépondérante afin de déterminer la composition du système à l'équilibre.
- Je vérifie ensuite les hypothèses (que les concentrations des espèces n'apparaissant pas dans la RP sont bien négligeables)
- Remarque: si impossibilité de raisonner sur une seule réaction, je fais un bilan de matière pour les réactions se déroulant simultanément afin de déterminer la composition du système à l'équilibre (**hors programme**)

5-Je sais comment déterminer les limites d'apparition et de disparition d'un précipité amphotère.

Fiche méthode 6 : Comment construire le diagramme d'existence d'un précipité amphotère?

Diagramme d'existence d'un précipité amphotère

- 1-j'écris l'équation de dissolution du précipité traduisant l'équilibre hétérogène entre le précipité et l'espèce soluble associée à l'apparition ou la disparition du précipité.
- Les frontières du domaine d'existence du précipité correspondent aux limites d'apparition ou de disparition du précipité: cela signifie qu'à chacune des frontières du domaine d'existence, on considère qu'un grain de précipité est présent, et la concentration de l'espèce soluble en solution est prise égale à la concentration initiale C_0 du cation métallique en solution.
- Je déduis la valeur du pH ou de $-\log([\text{anion}])$ à la limite d'apparition ou de disparition du précipité.