Tanguy Fardet, Quentin Ficheux

LC 23 – Réactions de précipitation

21 janvier 2014

"If both a bear in Yosemite and one in Alaska fall into the water which one disolves faster ?
The one in Alaska because it is Polar."

Table des matières

1 Introduction 3

2 Produit de solubilité 3
- 2.1 Origine de la solubilité, illustrations 3
- 2.2 Description quantitative : le pK_S 5

3 Précipitation et stratégie en chimie 5
- 3.1 Stratégie en synthèse organique . 5
- 3.2 Métallurgie 7
  - 3.2.1 Diagramme d'existence des précipités 7

4 Application à la chimie analytique 9
- 4.1 pH-métrie et précipitation 9
- 4.2 Dosage par précipitation 9
  - 4.2.1 Titrage des ions chlorure dans la Ste Yorre 11

Pré-requis

- Réactions redox, pH-métrie
- Complexation
- Architecture de la matière (interactions, cristallographie)
- Solubilité
- SN2

Références

[1] P. Grécias, Chimie PCSI, p. 699–738

[2] J. Mespelde, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*, p.146

[3] J. Mespelde, *100 manipulations de chimie générale et analytique*, p.193

[4] I. Wetzel, La méthode de Fajans, BUP 841 (1), 2002

[5] Machin, Contrexeville, BUP 619 p. 345

[6] Daumarie, *Florilège*

Guide bibliographique

[1] Pour toute la théorie. [2] Pour la réaction SN2 en chimie organique. [3] Pour l'expérience de lixiviation. [4] Pour de très bonnes explications de la méthode de Fajans. Il est néanmoins possible de faire un classique mais indémodable dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr. [5] Pour un exposé détaillé de tout ce que l'on peut faire avec de la Contrex. On peut aussi s'en sortir sans BUP simplement en utilisant l'étiquette de l'eau avec Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Réd-Ox, pp.184-185 pour les tests caractéristiques. [6] Pour les valeurs des différents pKs.

Commentaires extraits des rapports de jury

2011 : La compréhension des titrages mis en jeu dans cette leçon est approximative.

Jusqu'en 2009, le titre était : *Principe et illustrations des dosages par précipitation. (MPSI-PTSI)*

2009, 2010 : Cette leçon doit être centrée sur les aspects expérimentaux les plus variés, tant qualitatifs que quantitatifs, tout en conservant une cohérence d'ensemble.

2004 : Une présentation qualitative ne saurait suffire. Il faut utiliser précisément les produits de solubilité.

1 Introduction

Au lycée, on a vu la notion de solubilité et cette année on a étudié les agrégations entre molécules sous la forme de complexes solubles ; dans cette leçon on va s'intéresser à une autre partie de ses interactions et on va voir comment l'association entre deux molécules solubles peut donner une espèce insoluble : c'est la réaction de précipitation.

Objectif de la leçon : mobiliser les connaissances sur la matière/les interactions intermoléculaires afin d'expliquer l'origine des propriétés de solubilité ; en donner une description théorique (pK_S) et différentes applications.

2 Produit de solubilité

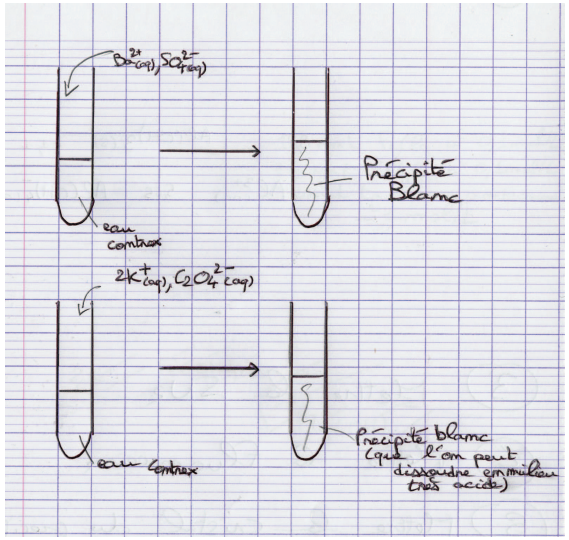
2.1 Origine de la solubilité, illustrations

Cette année nous avons toujours supposé les équilibres homogènes, c'est-à-dire les espèces totalement solubles en solution aqueuse. Lorsque la solution est saturée en une espèce ionique ou moléculaire, il apparait une phase solide coexistant avec la phase aqueuse. Ce dépôt est appelé *précipité*. On adjoint à l'espèce chimique l'indice (s) pour préciser son état solide.

Il y a deux moyens d'obtenir un précipité
- Soit en partant du solide que l'on introduit en excès dans l'eau. C'est la limite de solubilité vue en terminale. On rappelle soit-dit en passant que la solubilité est définie comme la quantité de matière de solide que l'on peut dissoudre par litre de solvant.
- Soit en partant de deux solutions homogènes que l'on mélange. Il s'agit d'une réaction de précipitation.

L'intitulé de la leçon étant *réactions* de précipitation, on va se limiter au deuxième cas.

On va mettre en évidence la présence d'ions sulfate dans de l'eau Contrex grâce à une solution de chlorure de Baryum. On va aussi mettre en évidence la présence d'ions calcium avec une solution d'oxalate de potassium (on ne peut pas simplement mettre en évidence le calcium avec de la soude car l'hydroxyde de magnésium précipite avant l'hydroxyde de calcium).



Equations mises en jeux

$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4 2\text{-} \longrightarrow BaSO_{4(s)}$$
$$Ca^{2+}_{(aq)} + Oxa^{2-}_{(aq)} \longrightarrow CaOxa_{(s)}$$

Au niveau microscopique, on a précipitation lorsque les interactions entre les ions constitutifs du solides sont plus favorables que les interactions entre les ions du solide et le solvant. Lorsqu'un solide ionique est introduit dans l'eau, de nouvelles entités chimiques sont formées par rupture d'une liaison σ polarisable (hydrolyse) qui vont être hydratés et dispersées ($\epsilon_r = 80,1$ à 20°C pour l'eau). On peut faire le même raisonnement pour les solides moléculaires, les composés moléculaires polaires ou polarisables pourront former des interactions fortes avec l'eau et y seront grandement solubles.

2.2 Description quantitative : le pK_S

Définition du pK_S

On a deux équilibre dans la solution, le premier correspond à l'équilibre de dissociation d'un complexe dans le solvant

$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightleftharpoons BaSO_{4(aq)}$$

Le deuxième traduit l'existence de paires d'ions solvatés dans la solution en équilibre avec une phase solide

$$BaSO_{4(aq)} \rightleftharpoons BaSO_{4(s)}$$

L'équation bilan s'écrit donc

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

de constante d'équilibre $K_S = [Ba^{2+}_{(aq)}][SO^{2-}_{4(aq)}]$ car $a_{BaSO_{4(s)}} = 1$.

La constante d'équilibre de dissolution est appelée produit de solubilité, et notée K_S. Elle ne dépend que de la température. On définit alors le $pK_S = -log(K_s)$.

Condition de précipitation

On peut calculer le quotient de la réaction à l'instant initial $Q^{EI} = [Ba^{2+}]_0[SO^{2-}_4]_0$ et appliquer la loi d'action des masses.

On distingue deux cas
- $Q^{EI} < K_s$ pas de précipité
- $Q_{EI} >= K_s$ relaxation vers l'équilibre avec apparition d'un précipité $BaSO_{4(s)}$. A l'équilibre, on a $Q_{EF} = [Ba^{2+}]_f[SO^{2-}_4]_f = K_s$, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre.

Le précipité solide apparaît lorsque le solvant n'est plus capable de solubiliser les espèces présentes ; contrairement aux autres situations (complexes, pH, redox) où l'on avait des domaines de prédominance d'une espèce par rapport aux autres, le précipité est défini par un domaine d'existence en dehors duquel il est totalement absent du milieu.
On va donc voir apparaître des concentrations critiques des réactifs au delà desquelles la réaction de précipitation aura lieu.

Généralisation

Pour des ions quelconques, on a l'équation bilan

$$A_aB_{b(s)} \rightleftharpoons aA^{x++}bB^{y-}$$

. On peut noter que la condition de neutralité du solide ionique s'écrit $ax = by$.

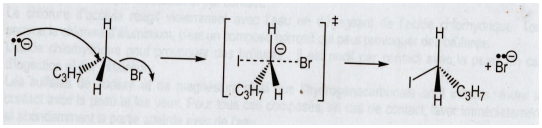
On généralise ici la définition précédente du produit ionique à $K_S = [A^{x+}]^a[B^{y-}]^b$
On est conduit à distinguer deux cas :
- $Q < K_S$ le précipité n'existe pas
- $Q = K_S$ le précipité existe

3 Précipitation et stratégie en chimie

Connaissant les pKs qui ont été tabulé ; on va montre comment cet outil peut nous permettre d'établir des stratégies en chimie.

3.1 Stratégie en synthèse organique

Il est possible comme pour les complexes de réaliser des déplacements d'équilibre en utilisant les différences de solubilité suivant les solvants. Un solvant organique adapté permet de rendre possible une réaction qui n'aurait pas été possible dans l'eau. On se propose de l'illustrer via la synthèse de l'iodobutyle.



$$NaI_{(acétone)} + BuBr_{(acétone)} \rightarrow BuI_{(acétone)} + NaBr_{(acétone)}$$

A priori I^- est un meilleur nucléofuge que Br^- donc la réaction ne devrait pas se produire. On a la constante d'équilibre $K = \frac{[BuI][NaBr]}{[NaI][BuBr]}$ pour la réaction, la consommation de $NaBr_s$ via $NaBr_{(aq)} \rightarrow NaBr_{(s)}$ déplace l'équilibre de la réaction vers la droite et permettre la réaction.

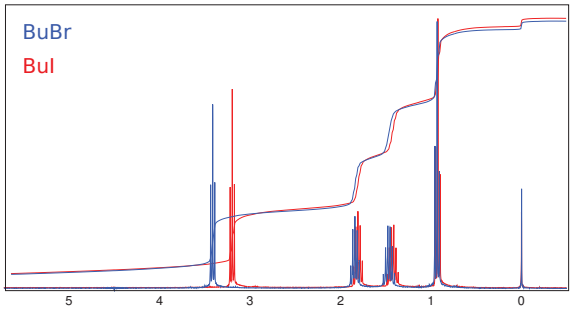
> On commence par mettre en évidence dans des tubes à essais le fait que NaI et NaBr sont tous les deux solubles dans l'eau alors que seul NaBr est soluble dans l'acétone.
> Lancer la réaction devant le jury, mettre le NaI dans le ballon, mettre l'acétone, graisser le rodage puis mettre nBuBr liquide, fermer, clipper et lancer le reflux en expliquant l'utilité.
> On a préalablement fait la réaction jusqu'à la décantation : montrer l'utilisation de l'ampoule à décanter et la tête du produit fini (voire peser pour le rendement).

Explication de la différence de solubilité

La liaison Na−I est polarisable. La liaison Na−Br est moins polarisable même si la différence d'électronégativité est plus grande car la liaison est moins longue. Le dipôle induit est plus fort pour NaI que NaBr ce qui permet de mieux le solvater.

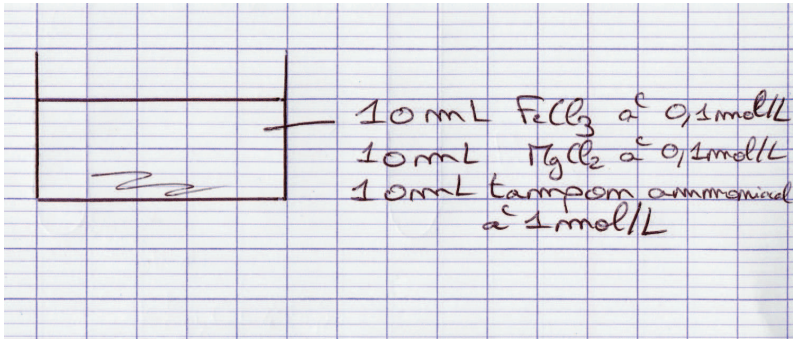
Caractérisation

On peut caractériser les produits obtenus par RMN pour s'assurer que la réaction a bien eu lieu, le déplacement chimique induit par Br^- étant plus important que celui de I^-.



3.2 Métallurgie

On va dans cette partie utiliser la notion de diagrammes d'existence pour réaliser une précipitation sélective permise par un écart de pKs entre différents précipités.



On considère un bécher contenant des ions Mg^{2+} et des impuretés de Fe^{2+} dont on veut se débarrasser. Pour cela, on va jouer sur le pH de la solution via les réactions de précipitation

$$Fe(OH)_{3(s)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,OH^-_{(aq)} \quad pKs^{Fe} = 37,2$$
$$Mg(OH)_{2(s)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)} \quad pKs^{Mg} = 11,1$$

3.2.1 Diagramme d'existence des précipités

Le précipité d'hydroxyde de fer apparait pour

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-37,2} = Ks^{Fe}$$

ie

$$pH = 2,1$$

.

$Mg(OH)_{2(s)}$ apparait lorsque

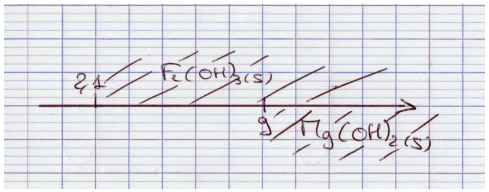
$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-11,1}$$

ie

$$pH = 9,2$$

.

D'où le diagramme d'existence



La solution a un pH voisin de 8. Il y a donc précipitation des Fe^{3+} et pas de Mg^{2+}.

Réaction de lixiviation Préparer un mélange de cation dans un becher de $100mL$: verser à l'éprouvette $10mL$ de solution de chlorure de fer(III) à $0,1mol/L$, $10mL$ de chlorure de magnésium à $0,1mol/L$ ainsi que $10mL$ de solution de tampon ammoniacal à $1mol/L$. Un précipité rouille apparait.
Filtrer le précipité. On peut dissoudre un peu du précipité de rouille avec de l'acide chlorhydrique concentré puis mettre en évidence les ions fer(III) avec les ions thiocyanate (Précipité rouge sang).
On peut ajouter de l'hydroxyde de sodium dans le filtrat pour voir se former un précipité blanc d'hydroxyde de sodium.

On a purification du magnésium par précipitation sélective de $Fe(OH)_3$. Quelle est l'efficacité de cette méthode de séparation ? A $pH = 8$, $[Fe^{3+}] = \frac{K_s^{Fe}}{10^{-(14-pH)}} \sim 10^{-32} mol.L^{-1}$. Ce procédé est donc très efficace.

4 Application à la chimie analytique

On a vu en début de leçon des caractérisations qualitatives d'ions (présents ou absents) ; les industriels ne s'arrêtent cependant pas là puisqu'ils ont souvent besoin de connaître très précisément les quantités des produits présents dans les objets qu'ils fabriquent.

4.1 pH-métrie et précipitation

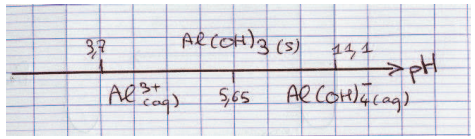
On se propose dans cette partie de réaliser un titrage acido-basique de Al^{3+} par la soude et montrer que la présence de métaux peut donner lieu à des phénomènes notables lors du titrage (précipitation de l'hydroxyde d'aluminium qui est une espèce amphotère).

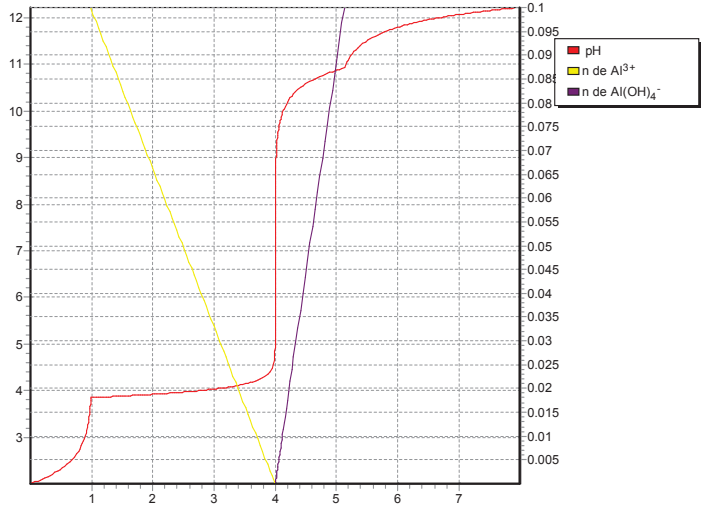
La équation bilan des réactions chimiques mises en jeux lors du titrage sont les suivantes

$$Al^{3+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)_{3(s)} \quad pKs = 32,5$$

$$Al(OH)_{3(s)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)^-_{4(aq)} \quad Kf = 10^{0.9}$$

On peut facilement établir le diagramme d'existence du précipité





Réaction : Dosage simulé par le logiciel Simulwin avec $10mL$ de solution à $10^{-2}mol/L$ de Al^{3+} et H_3O^+ dosée par OH^- à $10^{-1}mol/L$.
- On explique quelles sont les espèces présentes au cours du dosage
- On montre les points anguleux
- On discute le caractère total de la réaction
- On donne le résultat du dosage

Origine des points anguleux

Les points anguleux dans les courbes de titrages sont caractéristiques de l'apparition/disparition d'un précipité. Cela vient du fait que les constante de formation des précipités sont très fortes et qu'ils apparaissent brusquement dans le milieu réactionnel.

4.2 Dosage par précipitation

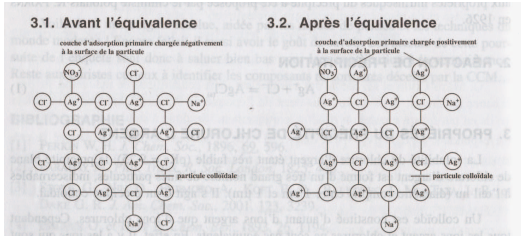
Les industriels doivent également se conformer à des régulations strictes afin de préserver la santé des consommateurs ; pour vérifier que les contraintes sont respectées, des organismes effectuent des analyses quantitatives des produits.
Les taux de sels étant souvent important, on peut par exemple s'intéresser aux ions Cl^- présent dans une eau minérale comme la St Yorre.

Ce dosage très classique est souvent effectué via les méthodes de Volhard ou de Mohr. Cependant, celles-ci présentent les inconvénients suivants (cf Verrier *750 questions d'oral* p. 166) :
- Mohr utilise du chrome, très toxique et polluant
- Charpentier-Volhard (méthode de dosage en retour) doit être en milieu acide (pour ne pas faire précipiter l'argent en hydroxyde d'argent) et $AgSCN_{(s)}$ a une constante de précipitation plus petite que $AgCl_{(s)}$ donc on la réaction $AgCl_{(s)} + SCN^-_{(aq)} \longrightarrow AgSCN_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$ qui va fausser le dosage.

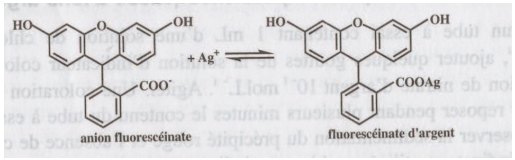
On va donc utiliser une variante du titrage de Mohr, appelée la méthode de Fajans, où l'indicateur chromé toxique est remplacé par un indicateur inoffensif original : la fluoréscéine.

Principe de la méthode de Fajans

La solubilité du chlorure d'argent est faible $pKs = 9,75$, le précipité blanc de chlorure d'argent est formé d'un très grand nombre de fines particules discernables à l'œil nu. Tous les ions de ce précipité ne sont pas équivalents, les ions à la surface du précipité ont une capacité de liaison partiellement insatisfaite en raison de leur position disymétrique. Avant l'équivalence les ions Cl^- sont majoritaires et la couche d'adsorption est chargée négativement. Après l'équivalence, les ions Ag^+ sont majoritaires donc la couche d'adsorption est chargée positivement.



En solution aqueuse la fluorescéine se dissocie partiellement ($pKa = 3,5$). L'anion de fluoresceine est vert-jaune. Avant l'équivalence, les anions sont repoussés par le précipité. Après l'équivalence le précipité est chargé positivement et les anions sont attirés, une couche superficielle de fluorescéinate d'argent de couleur rose-rouge se forme autour du précipité.



Avantage : Cette adsorption est réversible et permet un dosage plus précis que celui de Mohr.

4.2.1 Titrage des ions chlorure dans la Ste Yorre

Préparation de l'indicateur d'adsorption :
Dans un tube à essai contenant $1,5mL$ d'éthanol et $0,5mL$ d'eau, dissoudre quelques grains de fluorescéine. Agiter vigoureusement. La solution est vert-jaune fluorescente.

Réalisation du dosage :
On titre $20mL$ de Ste Yorre par $AgNO_3$ à $5.10^{-2}mol/L$ en présence de quelques gouttes de l'indicateur d'absorption de Fajans. Le précipité apparait dès la première goutte de solution titrante dans le milieu réactionnel vert-jaune et il change de couleur pour une teinte rose-rouge à l'équivalence.

On trouve un volume équivalent de $V_{éq} =$ mL.

La teneur en ions chlorure est alors

$$T = \frac{V_{éq} C_{titrant}}{V_{titré}} M_{Cl} = \qquad mg/L$$

La teneur en ions chlorure indiquée sur la bouteille est de $322mg/L$.

Conclusion

On a pu voir au cours de cette leçon les mécanismes microscopiques à l'origine de l'apparition d'un précipité ainsi que les outils utilisés pour prévoir l'existence ou non de précipité (pKs, digramme d'existence). Nous espérons qu'une profonde compréhension du phénomène a pu être transmise ainsi que d'importantes applications de chimie organique, métallurgie et de chimie analytique.