



Fiche : Equilibre de précipitation

Table des matières

1	Introduction	1
2	Mise en évidence expérimentale des équilibre hétérogène en solution aqueuse	2
2.1	Condition d'existence d'un solide	2
2.2	Le produit de solubilité	2
2.3	Condition de précipitation	3
2.4	Solubilisation d'un gaz	3
3	La solubilité - approche calculatoire	4
3.1	Cas général : l'eau pure	4
3.2	Influence de la pression et de la température	4
3.3	Effet d'ions communs	4
3.4	Précipitation compétitive - Echelle de pKs	5
4	Intervention des réactions de complexation	5
5	Influence du pH sur la solubilité	5
6	Titration par précipitation	6
6.1	Principe du titrage	6
6.2	Expression $pAg = f(V)$	6
6.3	Suivi du titrage	6
6.3.1	Potentiométrie	6
6.3.2	Conductimétrie	6
6.3.3	Colorimétrie : méthode de Mohr	6
6.3.4	Méthode de Fajans	7
6.3.5	Méthode de Vohlard	7
6.4	Titration de mélanges	7

1 Introduction

L'objectif de cette fiche est d'avoir les concepts importants associés aux équilibres de solubilité pour une leçon niveau L1 (PCSI). Attention, ce cours n'est pas une leçon, il faudra faire les choix et trouver les bons exemples. L'objectif est de fournir clés en main les concepts scientifiques, les calculs et les définitions importantes. Ces notions bien qu'importantes en leçon le sont également pour les montages de chimie générale. Une manipulation particulièrement intéressante pour accompagner ce cours serait l'étude de la solubilité de l'acide benzoïque.

| **Source** – Fosset PCSI, Grecias BCPST 2 (blanc)

La notion de solubilité possède en fait de nombreuses applications quotidiennes : en cuisine par exemple. En effet quand vous rajoutez du sel dans l'eau des pâtes vous voyez bien que celui-ci se dissout totalement. Il n'existe pas sous forme solide. Pour la santé : dans les dentifrices par exemple avec l'utilisation d'ions fluorure permettant de former $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$ moins soluble que l'émail naturel dans les acides. Ou encore pour l'imagerie médicale où on a une injection de BaSO_4 très toxique mais tellement peu soluble qu'il ne pose ne fait aucun danger pour l'organisme. C'est une notion qui est très liée à des équilibres qu'on a déjà pu voir : pH, complexation ou encore au milieu avec les effets d'ions communs. Bref c'est une notion complexe qui intègre toutes les autres (bien penser à cela dans les prérequis).

2 Mise en évidence expérimentale des équilibre hétérogène en solution aqueuse

2.1 Condition d'existence d'un solide

Dans les cours précédent, on considère toujours des équilibres homogènes, c'est-à-dire les espèces totalement solubles en solution aqueuse. Or, certaines espèces peuvent se révéler être peu solubles : leur *limite de solubilité* est faible. Cela peut être dû à une mauvaise solvatation. Un solide appelé **précipité** apparaît alors : on dit que la solution est **saturée**. Il s'établit un **équilibre hétérogène** entre le solide et des espèces en solution.

Il y a deux manières d'obtenir un précipité :

- Soit en partant du solide et en l'introduisant en excès dans l'eau.
- Soit en partant de solutions contenant un accepteur et un donneur (Ag^+ et Cl^- par exemple) qui conduit à un précipité.

Lorsque le solide est de nature ionique, l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution tandis que dans le cas d'un solide moléculaire, l'équilibre met en jeu le solide et l'espèce moléculaire solvatée. Deux exemples :



ou encore :



Qui est l'exemple que l'on étudiera pendant le TP sur l'acide benzoïque.

2.2 Le produit de solubilité

Si on reprend le cas de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ alors on définit la constante d'équilibre de la réaction :



comme étant :

$$K_s = \frac{a_{\text{Ag}^+}}{c^0} \times \frac{a_{\text{Cl}^-}}{c^0} \times \frac{c^0}{a_{\text{AgCl}}} \quad (4)$$

On rappelle que l'activité d'un solide est égale à 1. On considère la solution idéale.

Définition – Le produit de solubilité est donné par :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{(c^0)^2} \quad (5)$$

Il n'est valable que pour des solides en équilibre avec ses ions constitutifs. Comme pour le pH on définit le pKs = $-\log(K_s)$.

On qualifie cet équilibre **d'équilibre de solubilisation**.

Remarque – K_s est une constante définie à 298 K par défaut, il faut donc faire attention aux températures qui nous sont données pour les calculs. Rigoureusement on devrait utiliser les activités et pas la concentration.

Encart – Sur une leçon dessus il peut être très intéressant de regarder le Grecias Chimie BCPST 2 blanc p.242. Il offre une approche un peu différente sur l'équilibre de précipitation. Il le définit à partir de la constante de complexation ce qui est intéressant.

2.3 Condition de précipitation

La difficulté des équilibres de précipitation provient du fait que la relation d'équilibre de solubilisation n'est vérifiée que s'il y a du solide qui est présent. De la même manière K_s n'est défini qu'à cette condition là. Lorsque les conditions ne permettent pas l'existence du solide on dit qu'on a une **solution insaturée**. Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse. On considère dans un premier temps que l'équilibre est réalisé et que l'on a donc :

$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

On calcule ensuite :

$$Q = [Ag^+][Cl^-] \quad (6)$$

Si on a $Q > K_s$ alors on a précipitation et formation du solide.

- $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide
- $Q = K_s$: il y a équilibre solide/espèces en solution
- $Q > K_s$: il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_s$.

On peut à partir de cela comme pour les équilibres AB ou de complexation des diagrammes **d'existence ou d'absence** de solide. On raisonne de la même façon : on se place à la limite de précipitation et on regarde par rapport à la concentration d'un ion X et de $pX = -\log(X)$. Si on prend l'exemple du Fosset p.874 pour le solide AgI on a le diagramme de la Fig. 1.

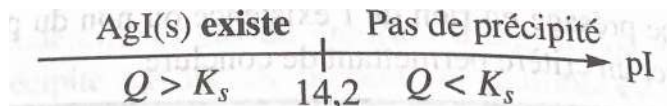


FIGURE 1 – Diagramme d'existence de AgI

Remarque – Le tracé de ce diagramme dépend de la concentration en ions argent, donc la valeur peut bouger ce qui est différent des autres cas rencontrés jusqu'alors.

2.4 Solubilisation d'un gaz

Remarque – Dans une leçon je pense que l'on peut ne pas discuter de cela.

Un gaz peut éventuellement se dissoudre en solution aqueuse sous une forme solvatée. Le passage en solution de la molécule gazeuse est décrit par l'équation-bilan de **dissolution du gaz** :

$$A_{(g)} = A_{(aq)} \quad (7)$$

Lorsque cette transformation aboutit à un équilibre chimique en solution diluée, une constante d'équilibre est vérifiée sous la forme :

$$K_{(gaz)}^0 = \frac{[A]P^0}{c^0 P_A} \quad (8)$$

Encart – De cela découle la loi historique de Henry qui stipule que : à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur un liquide

Remarque – Pour un exercice là-dessus voir Fosset p.875-876.

On peut raisonner de façon analogue que dans le cas des solides : on peut avoir des saturations ou non-saturations d'une solution aqueuse. On calcule alors Q et on compare à $K_{(gaz)}^0$.

- $Q < K_{(gaz)}^0$: la solution n'est pas saturée, le gaz se solubilise en solution aqueuse.
- $Q = K_{(gaz)}^0$: il y a équilibre gaz/espèces en solution.
- $Q > K_{(gaz)}^0$: il y a dégazage et diminution du quotient. La solution est saturée.

3 La solubilité - approche calculatoire

3.1 Cas général : l'eau pure

On a beaucoup parlé de l'équilibre de solubilisation néanmoins on n'a pas encore défini ce qu'était la solubilité :

Définition – Solubilité : la solubilité d'un solide ou d'un gaz est la quantité maximale de ce solide (ou de ce gaz) que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité peut être exprimée en mol.L^{-1} ou de façon massique.

Remarque – Cette solubilité dépend de la nature de la solution et des conditions utilisées. Il est donc important de bien décrire le système étudié.

Exemple – Appliquons cela au complexe AgCl ($K_s = 10^{-9.75}$) (voir Tab. 1) On pose d'après la définition $s = \frac{\xi}{V}$. On mesure la solubilité pour Ag_{aq}^+ ou Cl_{aq}^- . On a :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow K_s = s^2 \quad (9)$$

donc :

$$s = \sqrt{K_s} \quad (10)$$

On peut donc à partir de là retrouver les valeurs des concentrations en ions. A l'inverse, si on a les solubilités, on peut remonter facilement au K_s .

	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\leftrightarrow$	Ag_{aq}^+	+	Cl_{aq}^-
E.I	n		0		0
E.F	n - ξ		ξ		ξ

TABLE 1 – Tableau d'avancement de la réaction

Remarque – Si une solution est saturée, la quantité de solide ou de gaz passé en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée.

3.2 Influence de la pression et de la température

La variation de la **température** influe sur la valeur numérique d'une solubilité. Dans le cas des solides, on observe souvent une **augmentation** de la solubilité par élévation de température. Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une **diminution** de la solubilité du gaz lorsque la température augmente. La variation de la **pression** influe sur la valeur numérique de la solubilité du gaz en solution.

3.3 Effet d'ions communs

On s'intéresse à la solubilisation d'un solide (ionique) sous forme d'ions. Un **effet d'ion commun** est rencontré à chaque fois que l'un des ions intervenant dans l'équilibre de solubilité est apporté de façon extérieure. Si on reprend le cas de $\text{AgCl}_{(s)}$: dans l'eau pure on a $s = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Si on se place maintenant dans une solution contenant une concentration $c_0 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions chlorure. En supposant une solution saturée en solide et en notant s la solubilité on a le Tableau d'avancement Tab. 2.

	$\text{AgCl}_{(s)}$	$\leftrightarrow$	Ag_{aq}^+	+	Cl_{aq}^-
E.I	excès		0		c_0
E.F	excès		s		$s + c_0$

TABLE 2 – Tableau d'avancement de la réaction de dissolution en présence d'ions chlorure

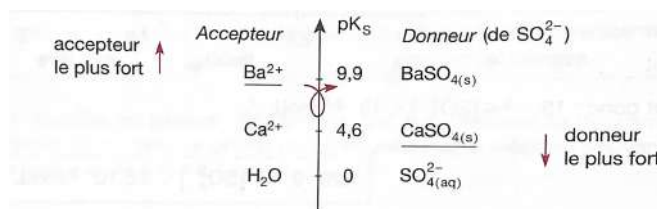
On peut alors recalculer s qui est dans ce cas bien inférieur à la valeur dans l'eau pure, on trouve en effet $s = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (voir Fosset p.878).

Cet effet peut être compris avec une **loi de modération**. L'équilibre de solubilité est déplacé dans le sens de formation du précipité donc la solubilité diminue.

Définition – loi de modération : une loi de modération indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre réagit afin de limiter l'effet de la perturbation.

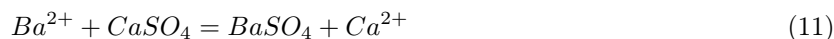
3.4 Précipitation compétitive - Echelle de pKs

Si une solution renferme deux cations pouvant précipiter avec un même anion la prévision des réactions se fait grâce aux produits de solubilité Ks. Pour savoir ce qu'il se passe, on regarde une échelle de pKs (de la même manière qu'on regarderait une échelle de pKa ou de pL). Si on prend l'exemple du sulfate de baryum et de calcium (voir Fig. 2).

FIGURE 2 – Echelle de pKs pour SO_4^{2-} (Grecias p.249)

Ce type d'échelle peut servir pour :

- précipitation sélective (on peut faire précipiter BaSO_4 sans que CaSO_4 ne précipite.
- redissolution d'un précipité par formation d'un autre précipité. On a par exemple la réaction :



Remarque – Je pense que pour une leçon on pourrait à peu de choses près reprendre le plan qui est proposé pour l'instant. La partie d'après pourrait correspondre plus aux éléments imposés.

4 Intervention des réactions de complexation

Voir Fosset p.878. Cela correspond à des associations de réaction. Il faut juste calculer K associé et voir comment, avec la loi de modération, cela modifie l'équilibre.

5 Influence du pH sur la solubilité

Voir Fosset p.882 + Grecias p.251. Cela correspond à des associations de réaction. Il faut juste calculer K associé et voir comment, avec la loi de modération, cela modifie l'équilibre.

6 Titrage par précipitation

6.1 Principe du titrage

La réaction utilisée pour réaliser le titrage est une réaction de précipitation. Nous pouvons envisager la réaction entre une solution de chlorure de sodium et de nitrate d'argent. La réaction de titrage serait :



La constante d'équilibre associée est $K_T^0 = \frac{1}{K_s} = 10^{9.7} > 1$.

A l'équivalence du titrage, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage.

$$(n_{Ag^+})_{ajoute} = (n_{Cl^-})_{initial} \quad (13)$$

6.2 Expression $pAg = f(V)$

On peut avoir directement ici pAg expérimentalement de façon simple. On peut déterminer tout d'abord par le calcul. On ne donnera ici que les résultats, il s'agit globalement de refaire la même méthode que pour les titrages AB (pour les calculs complets, voir Fosset PCSI p.892).

- $V = 0$: en toute rigueur pAg n'est pas définie parce qu'il n'y a pas au début de solide mais comme on le forme à la première goutte (justification haut de page p.892) on peut calculer.

$$pAg = 8.7 \quad (14)$$

- $0 < V < V_{eq}$: il y a un excès d'ions chlorures coexistant avec le précipité $AgCl_{(s)}$.

$$pAg = pK_s + \log\left(\frac{c_1(V_{eq} - V)}{V_0 + V}\right) \quad (15)$$

- $V = V_{eq}$: la solution n'est formée que du précipité $AgCl_{(s)}$ engagé dans l'équilibre de solubilité :



de constante d'équilibre K_s , on a alors $[Ag^+] = [Cl^-] = \epsilon$ donc :

$$pAg = 4.85 \quad (17)$$

- $V > V_{eq}$: les ions Ag^+ sont versés en excès :

$$pAg = -\log\left(\frac{c_1(V - V_{eq})}{V_0 + V}\right) \quad (18)$$

L'équivalence est marquée dans ce cas par une forte variation de pAg (voir Fig. 3).

6.3 Suivi du titrage

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour suivre le titrage :

6.3.1 Potentiométrie

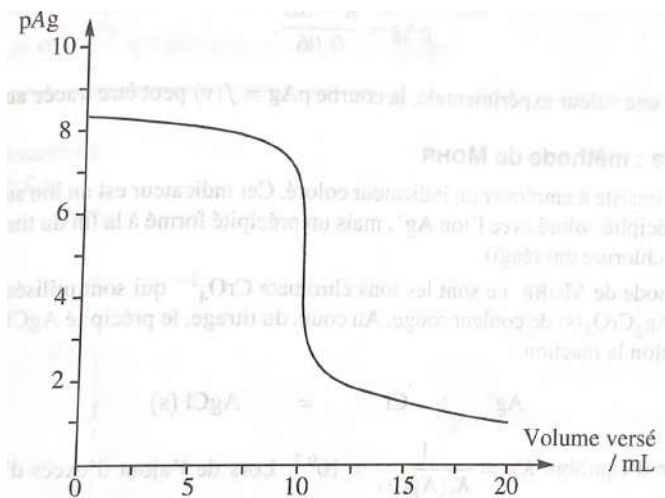
Classique - on lit la différence de potentiel entre la solution contenant des ions argent et une électrode d'argent.

6.3.2 Conductimétrie

6.3.3 Colorimétrie : méthode de Mohr

La méthode consiste à employer un indicateur coloré. Cet indicateur est un ion susceptible de fournir un précipité coloré avec l'ion Ag^+ c'est à dire lorsque tous les ions chlorure ont réagi.

Dans la méthode de Mohr, ce sont des ions chromate CrO_4^{2-} qui sont utilisés, ils forment un précipité rouge Ag_2CrO_4 . L'indicateur coloré est d'autant plus adapté que son changement de couleur intervient proche du point équivalent. Il faut connaître la quantité d'indicateur coloré.

FIGURE 3 – Courbe de titrage $pAg = f(V)$ (Fosset p.893)

6.3.4 Méthode de Fajans

On utilise ici des indicateurs **d'adsorption**. C'est un composé qui tend à s'adsorber sur le solide lors d'un titrage par précipitation. Pour le titrage des ions chlorure par les ions argent, on peut utiliser la fluorescine comme indicateur d'adsorption. Au début du titrage, les ions chlorure sont encore en excès donc la surface du solide chargée négativement, les anions de la fluorescine sont alors repoussés et donc la solution est jaunâtre. A l'équivalence et après, les ions argent sont en excès donc la surface du solide est chargée positivement. Ainsi les anions sont attirés par le solide et il y a alors un changement de couleur : rouge dans ce cas. On forme du fluoroscinate d'argent.

6.3.5 Méthode de Vohlard

Cela consiste à ajouter un large excès d'ions argent dans une solution d'ions halogénures et faire totalement précipiter AgX . On titre alors l'excès d'ions argent selon la réaction :



On repère l'équivalence de ce titrage par ajout d'ions Fe^{3+} qui forment un précipité avec les ions thiocyanates dès qu'il y a un excès de ces derniers. C'est un titrage en retour. On peut s'en servir pour le contrôle qualité d'un lait.

6.4 Titrage de mélanges

C'est un cas assez intéressant où on titre un mélange avec plusieurs réactions successives. Il y a de nombreux cas qui peuvent être présentés : des réactions acido-basiques couplés avec des précipitations, des réactions d'oxydo-réductions. Ce qu'il faut retenir c'est que l'apparition d'une nouvelle phase, solide par exemple sera marquée par un point anguleux. Un bon exemple peut être celui de la p.898 du Fosset PCSI.