

Transformations  
en solution  
aqueuse

Chapitre 3

# Réactions de dissolution et de précipitation

## ***I - Modélisation de la dissolution et condition de saturation***

---

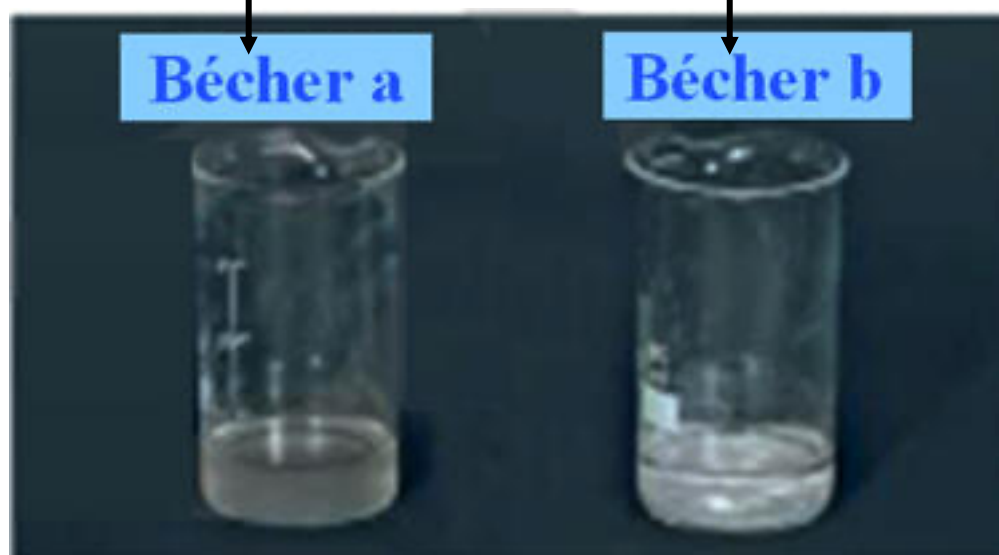
### **I.1 Cas des solides ou des liquides moléculaires**

Rappel avec le glucose, le saccharose, l'acide benzoïque...  
Ces solides sont moléculaires. Qu'est-ce que cela signifie ?..

Que se passe-t-il quand on essaie de les dissoudre dans de l'eau ?

Becher a : une petite pincée d'acide benzoïque

Becher b : une grosse spatule d'acide benzoïque



Allure des bechers après une longue agitation

*Remarque : c'est exactement pareil avec un liquide pur (de l'huile, de l'éther...). Une goutte peut se dissoudre totalement, mais si on en met trop, on obtient deux phases.*

### Équation modèle

Dans ce cas, la dissolution consiste essentiellement en une séparation des molécules les unes des autres, à leur dispersion et à leur solvatation dans l'eau. C'est donc un changement de phase sans changement d'espèce chimique (ce qu'on appelle une *transformation physique*).

**Cette dissolution est modélisable par l'équation :**

$$K^{\circ} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ pour l'acide benzoïque}$$

Le quotient réactionnel a pour expression :

$$Q =$$

### **a) Dissolution**

Si on introduit un tel solide dans de l'eau, une dissolution va nécessairement avoir lieu, car :

Deux situations sont alors possibles pour l'état final :

- si la quantité de solide est insuffisante, alors la dernière trace disparaît alors que  $Q < K^{\circ}$  : rupture d'équilibre, la dissolution est TOTALE, la solution est LIMPIDE.

*N.B. L'état final n'est pas un état d'équilibre chimique !*

- s'il y a assez de solide, alors on atteint l'équilibre chimique, la concentration  $[\text{PhCOOH}_{(\text{aq})}]$  atteint alors la valeur  $K^\circ$  ( $2,4 \cdot 10^{-2}$ ), qui est (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sa valeur de saturation.

En effet :

**Une solution saturée est une solution pour laquelle l'équilibre de la réaction de dissolution/précipitation est atteint.**

## **b) Précipitation**

Soit une solution dans laquelle on produirait de l'acide benzoïque dans un état initial où on aurait  $[\text{PhCOOH}_{(\text{aq})}] > K^\circ$ .

La thermodynamique prévoit l'apparition d'un précipité... car

Décrire alors l'état final :

*Remarque : parfois, une solution peut rester limpide alors qu'on a  $Q > K^\circ$ , pour des raisons cinétiques. Elle est alors dite **sursaturée**. Cela se produit notamment dans un réacteur aux parois lisses, car la précipitation nécessite souvent une aspérité ou une poussière pour s'amorcer.*

## **1.2 Cas des gaz**

Modélisation, sur l'exemple de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. (on peut réaliser cette expérience facilement avec la machine « Soda stream »)

Écrire l'équation de la réaction (en négligeant l'hydratation ultérieure de  $\text{CO}_2$ ) :

Donner l'expression du quotient réactionnel dans ce cas :

$$Q =$$

Dans ce cas, la concentration de l'espèce dissoute est directement liée à sa pression partielle dans le gaz qui surmonte la solution.

- dissolution du  $\text{CO}_{2(g)}$  dans l'eau : on applique une forte pression de  $\text{CO}_{2(g)}$  ;  
(principe de la machine « Soda stream »)

- lorsqu'une solution contenant  $\text{CO}_{2(aq)}$  est laissée à l'air libre où  $p_{\text{CO}_2}$  est très faible... elle dégaze (bulles de  $\text{CO}_{2(g)}$ ... boissons gazeuses !)

*Remarques :*

*- c'est le même phénomène au-dessus d'une solution d'ammoniac, d'acide chlorhydrique, d'acide acétique (vinaigre...), qui explique « l'odeur » que l'on perçoit émanant de ces solutions. Cette odeur est d'autant plus intense que les solutions sont concentrées !*

*- ce type d'équilibre est généralement lent à réaliser, surtout quand on est proche de l'équilibre.*

*Il peut être parfois catalysé par certaines surfaces... cf. le fameux bonbon menthos dans le Coca cola !*

### I.3 Cas des solides ioniques

Rappeler ce qu'est un solide ionique et donner des exemples :

On dissout une pincée de sel NaCl dans un verre d'eau, voire quelques cuillères... la solution devient limpide après agitation. Cependant, si on met trop de sel, on ne peut plus en dissoudre... la solution est saturée !

Ceci se produit de la même façon pour tous les solides ioniques, mais la quantité de solide que l'on peut dissoudre avant saturation est extrêmement variable d'un solide ionique à l'autre.

On va prendre l'exemple d'un sel très peu soluble dans l'eau, le chlorure d'argent AgCl.

Équation modèle de la dissolution :

$$K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Définition : On appelle produit de solubilité d'un solide ionique, noté  $K_s$ , la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide ionique en ses ions constitutifs\*.

\* Remarque : pour les solides contenant l'ion  $O^{2-}$ , qui est une base forte dans l'eau,  $K_s$  est la constante d'équilibre de la réaction conduisant à  $HO^-$ .  
Par exemple : MgO

Exprimer le quotient réactionnel associé à la dissolution :

### a) Dissolution

Si on part d'une solution non saturée (soit elle ne contient pas d'ions  $\text{Ag}^+$  ni  $\text{Cl}^-$ , soit elle en contient en concentrations telles que

... alors, comme au paragraphe 1, la dissolution peut être :

- totale, dans le cas où  $Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s$  quand la dernière trace de solide disparaît... (solution **limpide**)

**N.B. La situation n'est pas un équilibre chimique.** Les concentrations de  $\text{Ag}^+$  et de  $\text{Cl}^-$  sont quelconques et indépendantes, on peut les choisir comme on veut (du moment bien sûr qu'il y a électroneutralité totale dans la solution en prenant en compte tous les ions présents).

- ou conduire à un équilibre, **solution saturée**.

La solution saturée est une situation d'équilibre chimique, on peut donc appliquer la relation de Guldberg et Waage et écrire :

$$\text{En solution saturée, } Q_{eq} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$$

Cette relation est fondamentale car elle lie les concentrations de  $\text{Ag}^+$  et de  $\text{Cl}^-$ . Elles ne sont plus indépendantes.

Autrement dit, si on connaît l'une on peut immédiatement en déduire la valeur de l'autre !

### b) Précipitation

Exercice classique : on va mélanger 5 mL d'une solution de chlorure de sodium et 15 mL d'une solution de nitrate d'argent, ces deux solutions étant molaires (concentrations  $C_1 = C_2 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Doit-on s'attendre à voir un précipité apparaître ? Décrire l'état final.

***Exercice pour s'entraîner : « précipitation de chlorure de plomb ? »***

#### **I.4 Dissolution avec réaction...**

Dans chacun des cas précédents, on a supposé qu'il n'y avait pas d'autre phénomène que la simple dispersion et solvatation des molécules ou des ions (sauf dans le cas de MgO...)

En fait, les cas sont nombreux où, une fois dissous dans l'eau, les molécules ou les ions réagissent à leur tour pour donner d'autres espèces, comme dans le cas de MgO où les ions  $O^{2-}$  se transforment quantitativement en  $HO^-$  après dissolution.

Si la réaction qui se produit alors est quasi-totale, **l'ensemble du phénomène de dissolution se modélise par une seule équation**, qui s'obtient en combinant la mise en solution directe et la transformation de l'espèce intermédiaire.

En plus de l'exemple de MgO, on peut rappeler deux exemples que l'on a déjà vus cette année :

- l'expérience de la dissolution du gaz HCl dans l'eau (voir « expérience du jet d'eau », par exemple ici : <https://youtu.be/6z8Qp6kPOmg> )

- l'expérience de l'acide benzoïque dissous dans une solution de soude en excès. *En ajoutant progressivement de la soude concentrée dans le becher **b** présenté au début, la solution devient progressivement limpide... et on obtient le becher **a** si on ajoute assez de soude !*

## **II - Diagramme d'existence d'un solide ionique**

### **a) couples donneur/accepteur et particule échangée...**

Prendre l'exemple de AgCl et de PbCl<sub>2</sub>.

Écrire les équations de dissolution... et en déduire des couples donneur/accepteur d'une particule échangée !



## b) Diagramme d'existence

On procède une nouvelle fois comme pour les couples D/A vus dans les chapitres précédents !

1) **choisir le paramètre d'état** ( $pX$  pour une particule échangée X) et tracer l'axe

2) **Faire l'allure général du diagramme**

*On applique à nouveau :*

Dans le cas d'un couple donneur/accepteur d'une particule échangée X, le donneur prédomine toujours lorsque le milieu est riche en X ( $pX$  faible), et l'accepteur lorsque le milieu est pauvre en X ( $pX$  élevé).

3) **donner la nature de la frontière** : ici, frontière **d'existence** car le solide ionique est un corps condensé pur !

4) **Exprimer la loi d'équilibre du couple concerné** et y **appliquer les conditions de frontière** : en déduire la **valeur** du paramètre à la frontière ( $pX_{fr}$ )

Calcul de  $pCl_{fr}$  de AgCl pour une concentration de tracé en argent de  $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Calcul de  $pCl_{fr}$  de  $PbCl_2$  pour une concentration de tracé en plomb de  $C_{tra} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**N.B.** quand on s'éloigne de la frontière, la concentration en accepteur devient vite négligeable (divisée par 10 pour AgCl lorsqu'on est à 1 unité de la frontière).

*Colorier la « zone tampon » (présence du précipité en présence d'une concentration non négligeable de  $Ag^+$ ).*

Donner l'allure du diagramme  $[Ag^+] = f(pCl)$ , avec le point anguleux qui matérialise la rupture d'équilibre.

**c) Utilisation des diagrammes, exercices d'application...**

- 1<sup>er</sup> exemple : que se passe-t-il si on ajoute du nitrate d'argent dans une solution saturée en  $\text{PbCl}_2$  ?

- 2<sup>ème</sup> exemple : que se passe-t-il lorsqu'on ajoute progressivement une solution de  $\text{NaCl}$  dans un mélange de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  (titrage...)

***À chercher pour la prochaine séance : l'exercice « compétition entre précipités »***

## III - La solubilité

---

### III.1 Définitions

Définition la plus courante : Quantité maximale que l'on peut dissoudre d'un constituant par unité de volume de solution.

On l'exprime en **mol/L** ou parfois en **g/L (solubilité massique)**.

*C'est la concentration « qui passe en solution » lors de la dissolution d'un corps pur pour atteindre la saturation.*

L'objectif de la fin du chapitre est de donner des méthodes pour calculer la solubilité d'un corps à partir de données thermodynamiques tabulées, notamment le produit de solubilité  $K_s$  pour les solides ioniques.

### III.2 Solubilité simple

*Méthode générale : exposée sur les questions a et b de l'exercice : « Quelques calculs de solubilité ».*

Question 1)

Question 2) : constater que la solubilité sera nécessairement plus faible en présence d'un « ion commun »...

### III.3 Solubilité de sels basiques, influence du pH

Exemple de l'acétate d'argent, question 3) de l'exercice...

La difficulté de ce cas réside dans le fait que l'anion libéré par la dissolution du solide ionique est également une base faible dans l'eau.

*Traduire cette constatation par des équations de réaction...*

Quelle est alors la méthode pour bien raisonner ?

Tracer le diagramme de prédominance de l'acide acétique/acétate

En déduire que le raisonnement se simplifie dans les solutions proposées !

Dans un tampon  $\text{pH} = 10,0$  (ou plus généralement dans tous les cas où  $\text{pH} > 5,8$  environ) :

Dans un tampon  $\text{pH} = 3,0$  (ou plus généralement dans tous les cas où  $\text{pH} < 3,8$  environ) :

En déduire l'expression de la solubilité en fonction du pH

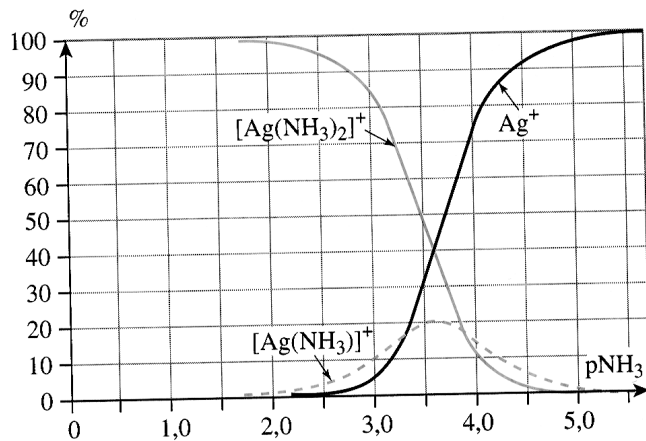
En résumé : donner l'allure du diagramme  $\log(s)=f(\text{pH})$

*(Si on prend  $\text{pH} = \text{p}K_a$ , soit  $h = K_a$ , on retrouve  $s = \sqrt{K_s}$  : les deux portions se coupent donc en  $\text{pH} = \text{p}K_a$ ... mais le raccord est « arrondi »)*

### III.4 Solubilité avec complexation, influence de pL

Expérience : on ajoute progressivement une solution concentrée d'ammoniac dans une solution saturée de chlorure d'argent... on constate que la solution redevient limpide !

Pour comprendre le phénomène, il faut se rappeler ce qui se passe lorsque les ions  $\text{Ag}^+$  sont en présence d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (chapitre précédent !) :



Diagrammes de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion  $\text{Ag}^+$  en fonction de  $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$ . L'ion complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  n'est jamais l'espèce prédominante.

Écrire l'équation de dissolution « simple » du chlorure d'argent...

... puis l'équation de la complexation

,

Puis trouver l'équation modélisant la dissolution et en déduire sa constante d'équilibre

Conclure !

**Exercices pour s'entraîner : « Quelques calculs de solubilité, question 4 » et « Solubilité du cyanure d'argent »**

### III.5 Les hydroxydes amphotères

Expérience : on prend un becher avec 0,00020 mol de  $\text{ZnCl}_2$  dissous dans 20 mL d'eau légèrement acide (pH voisin de 4,0) : la solution est limpide.

Écrire les ions qu'elle contient :

On ajoute de la soude concentrée : un apparaît un précipité blanc. Dans un premier temps, plus on ajoute de soude, plus il y a de précipité. On mesure le pH avec du papier pH... on trouve une valeur proche de 7, qui ne change quasiment pas, bien qu'on ajoute de plus en plus de soude.

Que se passe-t-il ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

Visualiser sur un diagramme d'existence. Expliquer pourquoi le pH n'augmente quasiment pas.

On continue alors à ajouter de la soude concentrée en excès : à partir d'une certaine quantité, on observe la diminution progressive de la quantité de précipité. Il se redissout progressivement ! On appelle ce phénomène la **redissolution d'un précipité en excès de ligand**. Pendant que le précipité se redissout, le pH est voisin de 13 et augmente très peu.

La solution devient ensuite brusquement limpide, lorsque le dernier grain de précipité disparaît. Le pH dépasse alors 13,5.

Que se passe-t-il ???

*Indication* :  $\text{Zn}^{2+}$  peut former avec  $\text{HO}^-$  des complexes de formule  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Écrire l'équation de la réaction de redissolution du précipité.



Compléter le diagramme d'existence du précipité.

Pourquoi le solide ionique est-il qualifié d'hydroxyde amphotère ?

***Application : chercher l'exercice « Le zinc (II) en solution aqueuse »***