
Réactions de précipitation

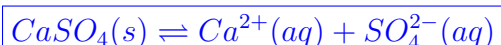
Table des matières

1	Généralité	2
1.1	Notion de précipité	2
1.2	Obtention d'un précipité	2
2	Produit de solubilité k_s	2
2.1	Définition	2
2.2	Condition de précipitation	3
2.3	Domaine d'existence d'un précipité	3
2.4	Précipitation compétitive	4
3	Solubilité S	5
3.1	Définition	5
3.2	Facteurs influençant sur la solubilité d'un composé	6
3.2.1	Influence de la température	6
3.2.2	Effet d'ion commun	6
3.2.3	Influence du pH	7

1 Généralité

1.1 Notion de précipité

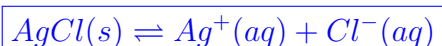
Dans un erlenmeyer contenant de l'eau, lorsqu'on ajoute une spatule de sulfate de calcium $CaSO_4(s)$, on constate que $CaSO_4(s)$ se dissout totalement, mais si on continue à ajouter $CaSO_4(s)$ un dépôt persiste au fond de l'erlenmeyer. Ce dépôt solide est appelé **précipité**, donc on aura un équilibre **hétérogène**.



1.2 Obtention d'un précipité

Il y a deux manières d'obtenir un précipité :

- **Méthode 1** : En partant d'un solide et on l'introduit en excès dans l'eau (exemple de $AgCl$)



- **Méthode 2** : En partant de deux solutions limpides contenant, l'une la particule échangée Cl^- (solution de chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$)) l'autre l'accepteur Ag^+ (solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$)), leur mélange conduit au précipité $AgCl(s)$.
Donc $AgCl(s)/Ag^+$ apparaît comme un couple : **donneur/accepteur**, de la particule Cl^-

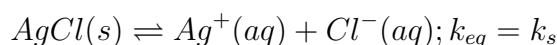
Conclusion : La réaction de précipitation est une réaction hétérogène : l'existence d'une phase solide et d'une phase liquide en équilibre.

2 Produit de solubilité k_s

2.1 Définition

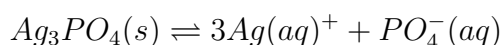
Une réaction de précipitation est caractérisée par une constante d'équilibre appelé le **produit de solubilité k_s** .

- **Exemples**



$$k_s = [Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq}$$

$$pk_s = -\log k_s$$



$$k_s = [Ag^+]_{eq}^3 \cdot [PO_4^{3-}]_{eq}$$

2.2 Condition de précipitation

La comparaison entre le quotient de la réaction Q et le produit de la solubilité permet de conclure sur la saturation de la solution

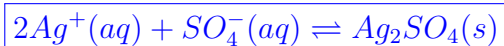
Critère de précipitation :

- si $Q < k_s$: solution insaturée : pas de précipité
- si $Q \geq k_s$: Solution saturée : existence du précipité
- si $Q = k_s$: début de la précipitation

• **Exemple** : On mélange $V_1 = 10\text{ml}$ de la solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 et $V_2 = 10\text{ml}$ de solution de nitrate d'argent AgNO_3 , toutes les deux à la même concentration $C_1 = C_2 = C = 8 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$

On donne $k_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-5}$

la réaction de précipitation



le quotient de la réaction à l'état initial

$$Q^{E.I} = [\text{Ag}^+]_i^2 [\text{SO}_4^{2-}]_i$$

$$[\text{Ag}^+]_i = [\text{SO}_4^{2-}]_i = \frac{C \cdot V}{V_1 + V_2} = \frac{C}{2}; \text{ avec } V_1 = V_2 = V$$

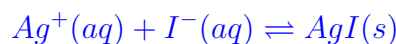
$$Q^{E.I} = \left(\frac{C}{2}\right)^3 = \left(\frac{4 \cdot 10^{-2}}{2}\right)^3 = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{mol.l}^{-1} > k_s \text{ donc il ya précipitation}$$

2.3 Domaine d'existence d'un précipité

• **Exemple 1** : Soit une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) de concentration $C_0 = 0,1 \text{mol.l}^{-1}$. On ajoute une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-).

• **Question** : Déterminer la valeur de $pI = -\log[\text{I}^-]$ pour laquelle AgI précipite.

l'équation de la réaction de précipitation :



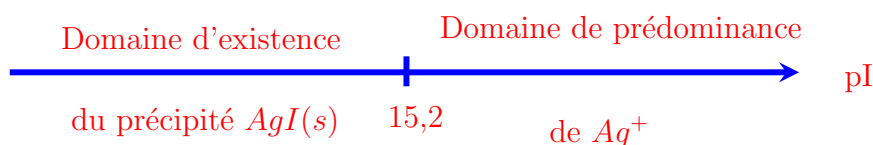
$$k_s = [\text{Ag}^+]_{eq} \cdot [\text{I}^-]_{eq} \text{ et } Q = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

il y a précipitation si $Q \geq k_s$ ($Q = k_s$ début de précipitation)

$$Q = [\text{Ag}^+]_{eq} [\text{I}^-]_{eq} \geq k_s \Rightarrow [\text{I}^-] \geq \frac{k_s}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\Rightarrow \log[\text{I}^-] \geq \log k_s - \log[\text{Ag}^+]$$

$$\text{d'où } pI \leq pk_s - 1 \text{ donc } pI \leq 15,2$$



- **Exemple 2** : Soit une solution de Fe^{2+} de concentration $C_0 = 10^{-2} mol.l^{-1}$. Ajoutons sans variation de volume une solution de soude $NaOH$.
- **Question** : À partir de quelle valeur de $pOH = -\log[HO^-]$ on a le début de précipité. On donne $pk_s(Fe(OH)_2(s)) = 15,26$.

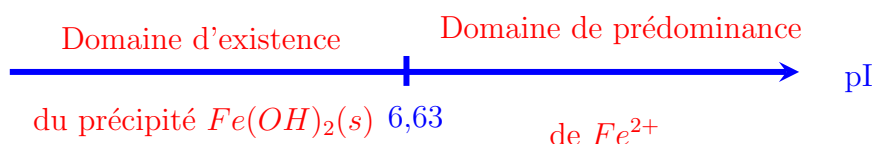


$$k_s = [Fe^{2+}]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}^2$$

il y a précipitation si $Q = [Fe^{2+}][HO^-] \geq k_s$

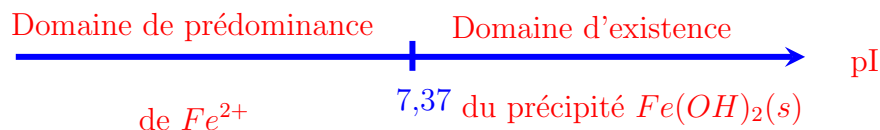
$$\Rightarrow [HO^-] \geq \left(\frac{k_s}{[Fe^{2+}]} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \log[HO^-] \geq \frac{1}{2} (\log k_s - \log[Fe^{2+}])$$

$$pOH \leq \frac{1}{2} (pk_s - 2) = 6,63$$

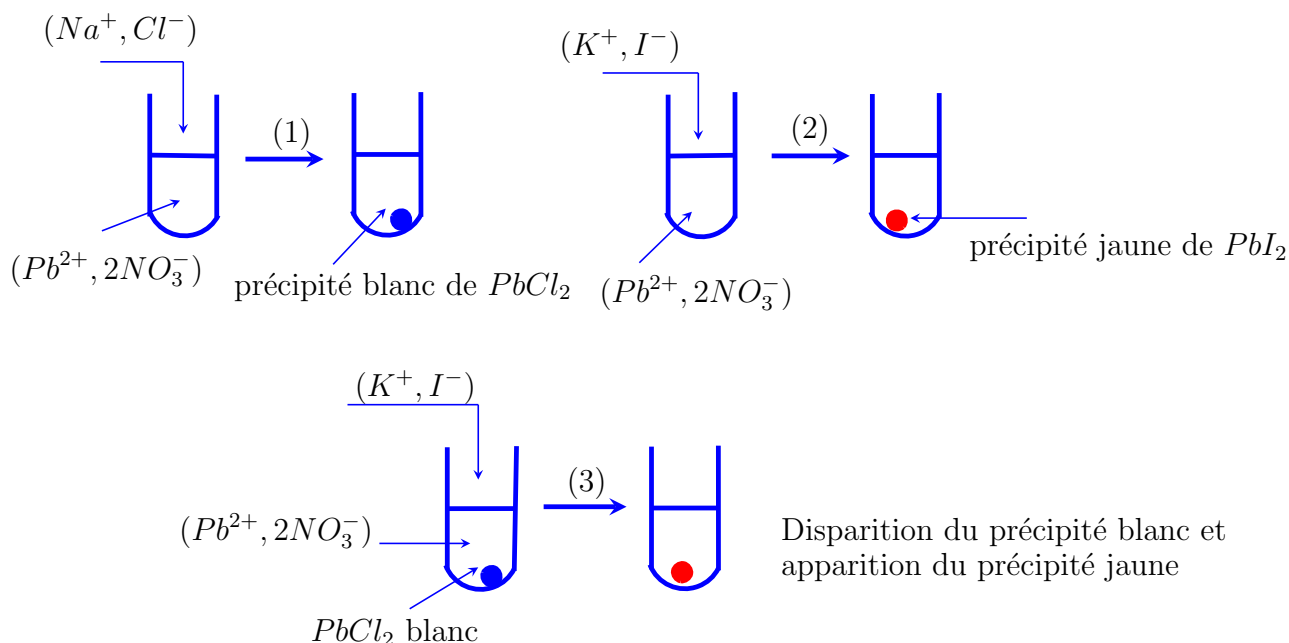


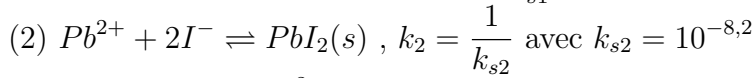
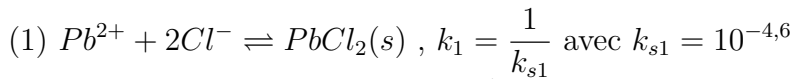
En fonction de pH

$$pH \geq 14 - 6,63 = 7,37$$



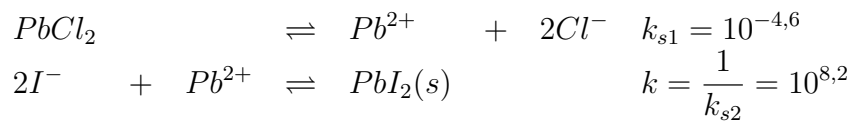
2.4 Précipitation compétitive



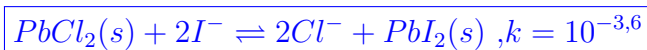


(3) I^- réagit avec Pb^{2+} et l'équilibre (1) se déplace dans le sens (2) d'où la disparition de $PbCl_2$.

l'équilibre bilan



la réaction totale



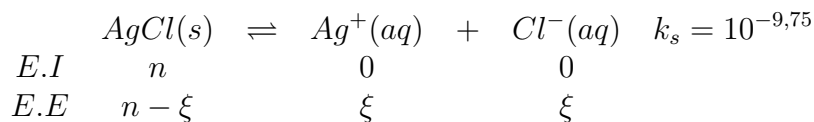
Conclusion : Pour deux précipités qui entrent en compétition , il ya précipitation préférentielle du précipité de k_s le plus petite

3 Solubilité S

3.1 Définition

La solubilité d'un composé est le nombre de moles que l'on peut dissoudre dans un litre de solution .

•Exemple 1



ξ représente l'avancement du réaction chimique
par définition de la solubilité

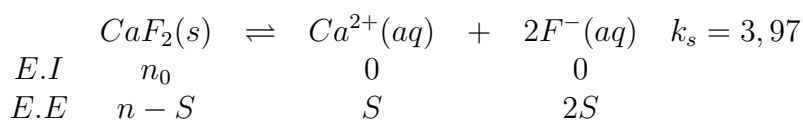
$$S = \frac{\xi}{V} = \xi_v$$

donc S représente l'avancement volumique (ξ_v) de la réaction à l'équilibre

$$S = [Ag^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq} = \xi_v$$

$$k_s = [Ag^+]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq} = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{k_s} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

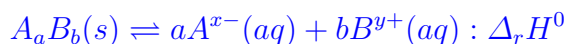
•Exemple 2



$$k_s = [Ca^{2+}]_{eq} \cdot [F^-]_{eq}^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \left(\frac{k_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}} = 2,15 \cdot 10^{-4} mol.l^{-1}$$

3.2 Facteurs influençant sur la solubilité d'un composé

3.2.1 Influence de la température



$\Delta_r H^0$: enthalpie (énergie) de dissolution

- $\Delta_r H^0 < 0$: la réaction est **exothermique**
- $\Delta_r H^0 > 0$: la réaction est **endothermique**

• À quelques exceptions près la dissolution est endothermique
On admet la **loi de Van'tHoff**

$$\frac{d \ln k_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

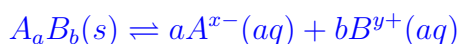
R : constante des gaz parfait

- $k_s(T)$ est une fonction **croissante avec la température**

Conclusion : La solubilité augmente usuellement avec la température .

3.2.2 Effet d'ion commun

Loi de modération : L'ajout d'un constituant actif, à volume constant, entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de sa consommation.

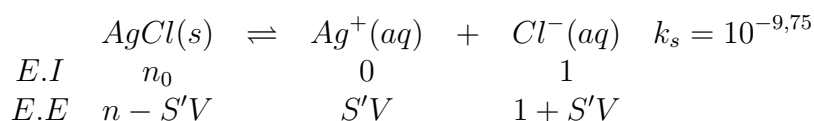


L'ajout dans le milieu d'ions A^{x-} en excès, par exemple, provoque la reformation du solide \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (\leftarrow).

Conclusion : La solubilité diminue par effet d'ion commun

- **Autrement dit** : La solubilité d'un composé $A_a B_b$ diminue considérablement en présence d'un corps présentant un ion commun avec $A_a B_b$.

- **Exemple** : la solubilité de $AgCl$ dans une solution molaire HCl ($C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$)
 $V_{HCl} = 1l$



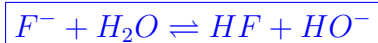
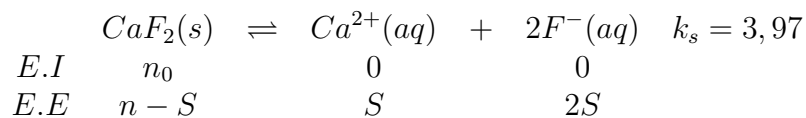
$V = 1l$ donc $k_s = S'(1 + S')$ avec $S' \ll 1 \Rightarrow k_s \approx S' = 10^{-9,75} \text{ mol.l}^{-1}$

$$k_s \approx S' = 10^{-9,75} \text{ mol.l}^{-1}$$

La solubilité de $AgCl$ dans l'eau est $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$
 \Rightarrow la solubilité de $AgCl$ a diminué

3.2.3 Influence du pH

● **Exemple** : la solubilité de CaF_2 en fonction de $pk_s(CaF_2) = 10,4$ et $pk_a(HF/F^-) = 3,2$



$$[Ca^{2+}]_{eq} = S \text{ et } [F^-]_{eq} + [HF]_{eq} = 2S$$

$$k_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \Rightarrow [HF] = \frac{[F^-][H_3O^+]}{k_a}$$

$$2S = [F^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{k_a} \right) \text{ et } k_s = [F^-]^2 [Ca^{2+}] = S \left(\frac{2S}{1 + \frac{h}{k_a}} \right)^2$$

$$S = \left(\frac{1}{4} k_s \left(1 + \frac{10^{-pH}}{k_a} \right)^2 \right)^{\frac{1}{3}}$$

S est une fonction croissante avec h