

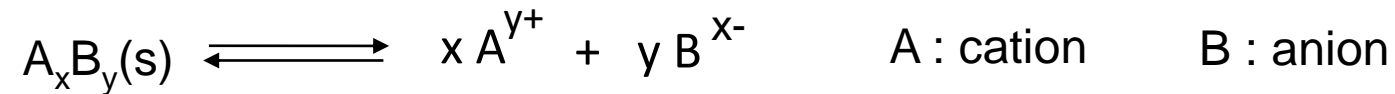
CHAPITRE 3 : ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION (EN MILIEU HÉTÉROGÈNE)

I- GÉNÉRALITÉS - DÉFINITIONS

1) PRODUIT DE SOLUBILITÉ K_s

Certains composés ioniques, mis en solution aqueuse, ne s'y dissolvent pas complètement, on obtient une **solution saturée** en présence du solide.

La dissolution **partielle** du composé solide A_xB_y dans l'eau fournit une solution saturée, siège de l'équilibre hétérogène :



La loi d'action de masse s'écrit:

$$K_s = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]}$$

$$[A_xB_y] = 1 \quad \text{car } A_xB_y \text{ est un produit solide.}$$

$$K_s = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

K_s : produit de solubilité

Les concentrations exprimées en mol.L⁻¹.

$$PI = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \text{ appelé produit ionique}$$

K_s est une constante sans unité, qui ne dépend que de la **temperature**.

- ❖ Si $PI < K_s$ c.-à-d. si la solution n'est pas saturée en sel solide, l'équilibre n'est pas atteint, on ne peut pas écrire la loi d'action de masse.
- ❖ Si $PI = K_s$ la solution est saturée.
- ❖ Si $PI > K_s$ précipitation du sel solide.

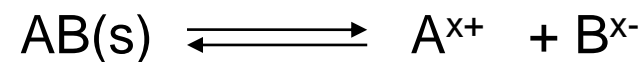
2°) SOLUBILITÉ s en mol.L^{-1}

La solubilité molaire notée s d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution, elle s exprime en mol. L^{-1} .

s : nombre de mol/L pour avoir une solution saturée.

II- RELATION ENTRE K_s et s

1°) COMPOSÉS AYANT LA MÊME VALENCE : AgCl , CaCO_3 , BaSO_4



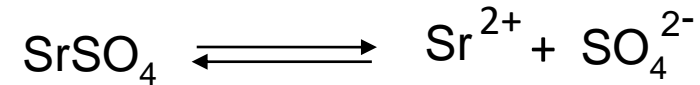
$$s = [\text{A}^{x+}] = [\text{B}^{x-}]$$

$$K_s = [\text{A}^{x+}][\text{B}^{x-}] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s}$$

Exemple : Le produit de solubilité de sulfate de strontium solide est tel que $pK_s = 6,55$.

Déterminer la solubilité de $SrSO_4$.

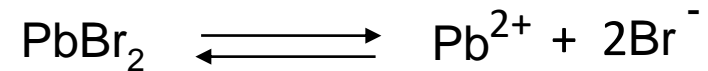


La solubilité s : $s = [Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

Le produit de solubilité K_s : $K_s = [Sr^{2+}] [SO_4^{2-}] = s^2$ **$s = \sqrt{K_s}$** $s = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

2°) COMPOSÉS DONT LES ÉLÉMENTS ONT UNE VALENCE DIFFÉRENTE

Exemple: Le produit de solubilité du bromure du plomb est $4 \cdot 10^{-5}$. Quelle est sa solubilité ?



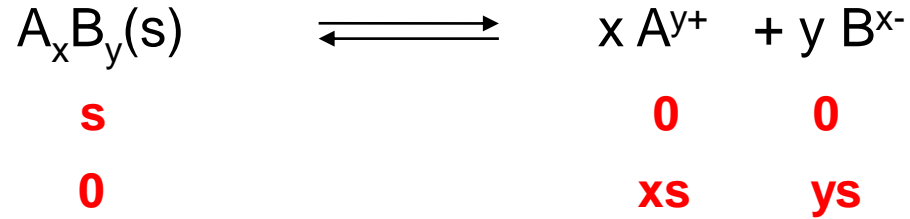
$$s = [Pb^{2+}] = \frac{[Br^-]}{2}$$

$$K_s = [Pb^{2+}] [Br^-]^2 = s (2s)^2 = 4 s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$s = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3°) D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE



$$s = \frac{[A^{y+}]}{x} = \frac{[B^{x-}]}{y} \Rightarrow \begin{cases} [A^{y+}] = xs \\ [B^{x-}] = ys \end{cases}$$

$$Ks = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$$

$$Ks = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{(x+y)}$$

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{Ks}{x^x y^y}} = \left(\frac{Ks}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

III- FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITÉ

1°) LA TEMPÉRATURE

En général la solubilité **croît** avec la température, la réaction de dissolution étant souvent endothermique. Loi de Van T'hoff :

$$\frac{d \ln Ks}{dT} = \frac{\Delta H_{dis}^{\circ}}{RT^2}$$

ΔH° : variation d'enthalpie standard de dissolution du composé ionique

2°) EFFET D'ION COMMUN

La solubilité d'un sel peu soluble **diminue** en présence d'une substance lorsque ces 2 corps ont un ion commun.

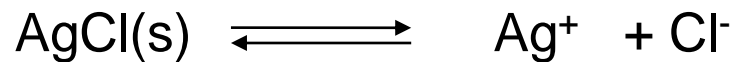
Exemple : Le **produit de solubilité** du chlorure d'argent vaut $1,7 \cdot 10^{-10}$. Calculer la solubilité de AgCl :

a - dans de l'eau pure.

b - dans une solution 10^{-3} mole de AgNO_3 dans un litre de solution

Réponse:

➤ **dans l'eau**



$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s^2$$

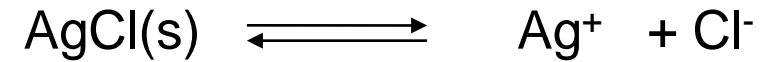
$$s = \sqrt{K_s}$$

$$\underline{s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

➤ **dans AgNO_3** (AgNO_3 totalement dissocié car il s'agit d'une solution donc pas de K_s)



$$\begin{array}{ccc} 10^{-3} \text{ mol} & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-3} & 10^{-3} \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} s' & 10^{-3} & 0 \\ 0 & 10^{-3} + s' & s' \end{array}$$

$$s' = [\text{Cl}^-] \neq [\text{Ag}^+]$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (10^{-3} + s') s' \quad \text{équ. du 2}^{\text{ème}} \text{ degré}$$

Essayons de négliger s' devant 10^{-3} M

On sait que $s' < s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (Effet d'ion commun sur s)

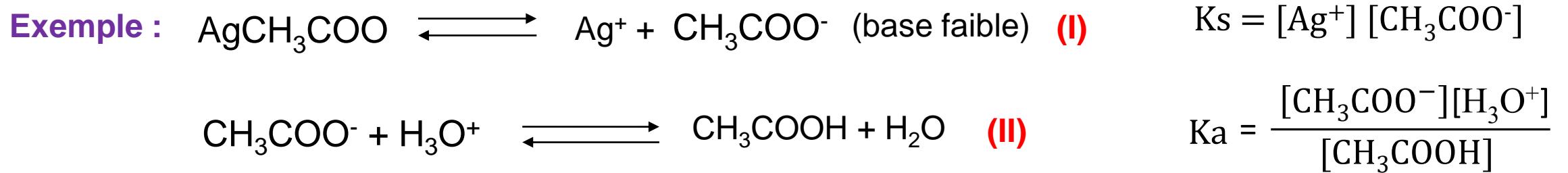
$$\Rightarrow s' \ll 10^{-3} \text{ M} \quad \text{d'où : } K_s = 10^{-3} \cdot s'$$

$$\text{et } s' = \frac{K_s}{10^{-3}}$$

$$\underline{s' = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}} \ll 10^{-3} \text{ M}$$

3°) INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILITÉ DES SELS D'ACIDES FAIBLES

Il est intéressant, pour un sel peu soluble à caractère acido-basique, de jouer sur le pH pour améliorer la solubilité.



Si on ajoute des ions H_3O^+ à la solution initiale, on favorise la formation de CH_3COOH (on consomme CH_3COO^-) et l'équilibre (I) se déplace dans le sens 1 \Rightarrow **dissolution du précipité.**

donc : **AgCH_3COO est peu soluble dans l'eau mais soluble en milieu acide.**

Calculons la solubilité s' en milieu acide

$$s' = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{totale}}$$

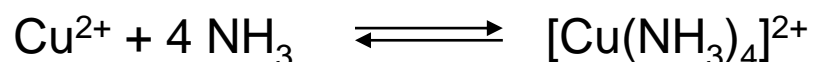
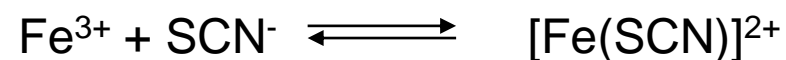
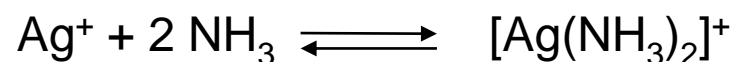
$$s' = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \quad s' = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)$$

$$K_s \Rightarrow s' = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \quad s' = \frac{K_s}{s'} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \quad s' = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)}$$

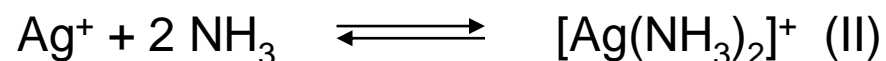
$s' \nearrow$ si $[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$ milieu de plus en plus acide

4°) INFLUENCE DES RÉACTIONS DE COMPLEXATION

Certains cations métalliques donnent lieu à des réactions de complexation, avec des donneurs d'électrons appelés Ligands. Ainsi par exemple :



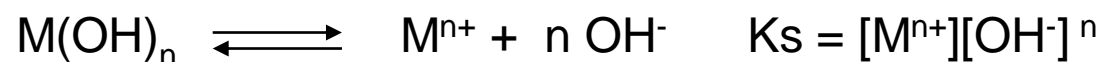
Considérant l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent:



L'addition d'une solution d'ammoniaque déplace l'équilibre (II) dans le sens 1, $[\text{Ag}^+]$ diminue, donc l'équilibre (I) se déplace dans le sens 1. AgCl se dissocie pour compenser cette diminution.

⇒ **La solubilité augmente**

IV- LA SOLUBILITÉ DES HYDROXYDES



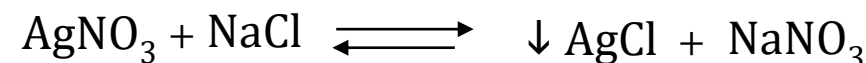
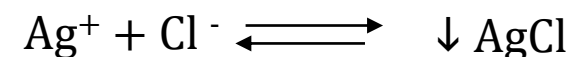
La dissolution d'un hydroxyde dans l'eau pure fait augmenter le pH

IV- APPLICATION – UTILITÉ DE LA PRÉCIPITATION

1°) CAS GÉNÉRAL

Soit une solution contenant des ions que l'on veut extraire. Exemple si on veut extraire Ag^+ d'une solution de AgNO_3 , il suffit d'introduire des anions qui donnent avec Ag^+ un sel peu soluble.

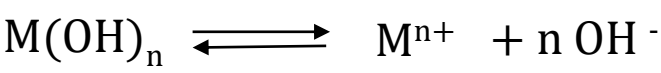
Exemple NaCl :



2°) CAS PARTICULIER DES HYDROXYDES

Beaucoup d'hydroxydes métalliques $M(OH)_n$ sont peu solubles : $Ag(OH)$; $Mg(OH)_2$; $Al(OH)_3$; $Cd(OH)_2$...

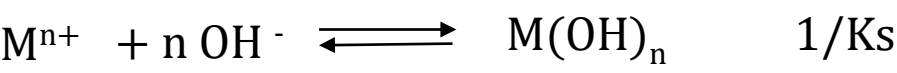
A - SOLUBILITÉ DANS L'EAU



La solubilité produit des ions $OH^- \Rightarrow pH \nearrow$

B - PRÉCIPITATION

Lorsqu'un métal M^{n+} se trouve en solution, il est possible d'obtenir sa précipitation en augmentant le pH en ajoutant une base :



$$K_s = [M^{n+}][OH^-]^n \quad [M^{n+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^n} = \frac{K_s[H_3O^+]^n}{K_e^n}$$

$$\text{Log } [M^{n+}] = \text{log } K_s + n \text{ log } [H_3O^+] - n \text{ log } K_e$$

$$\text{Log } [M^{n+}] = -pK_s - pH + n pK_e$$

$[M^{n+}] \searrow$

quand $pH \nearrow$

C - PRÉCIPITATION SÉLECTIVE

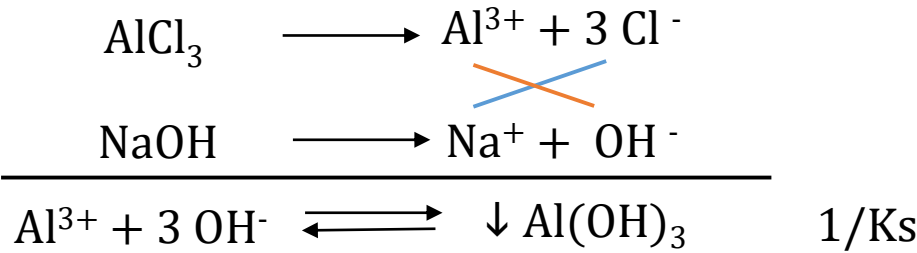
Il est possible de séparer 2 cations présents dans une solution, il faut que les K_s de leurs hydroxydes $M(OH)_n$ soient assez distincts.

Exemple : Solution de 2 sels $AlCl_3$ et $FeCl_3$, on souhaite séparer les espèces ioniques Al^{3+} et Fe^{3+} présentes dans cette solution en ajoutant la soude. Les 2 sels ont à la même concentration $C = 0,1M$

$$K_s (Al(OH)_3) = 10^{-33} \quad \text{et} \quad K_s (Fe(OH)_3) = 10^{-38}$$

Réponse :

On doit calculer le pH de début de précipitation de chacun des hydroxydes $Al(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$.



$$PI = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

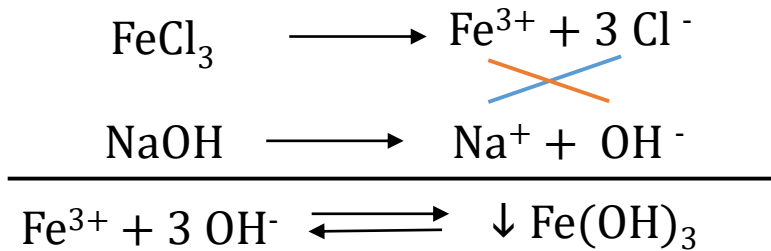
- tant que $PI < K_s$
- $Al(OH)_3$ commence à précipiter pour $PI = K_s$

$$\Leftrightarrow [Al^{3+}][OH^-]^3 = K_s$$

$$[\text{OH}^-] = 3 \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}} = 3 \sqrt{\frac{10^{-33}}{10^{-1}}} = 2,15 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 10,67 \Rightarrow \text{pH} = 3,33$$

Cherchons le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



$$\text{PI} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

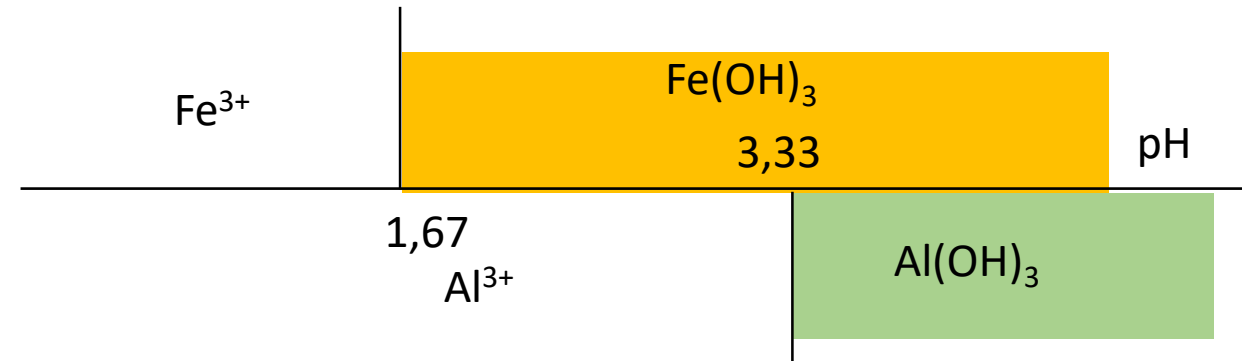
- tant que $\text{PI} < K_s$
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ commence à précipiter pour

$$\Leftrightarrow [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = K_s$$

$$[\text{OH}^-] = 3 \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = 3 \sqrt{\frac{10^{-38}}{10^{-1}}} = 4,64 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 12,33 \Rightarrow \text{pH} = 1,67$$

Diagramme de prédominance des espèces dans le domaine de pH :



Avant $\text{pH} = 1,67$ aucune précipitation

Entre 1,67 et 3,33 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite seul

Pour $\text{pH} > 3,33$; il y a les 2 hydroxydes qui précipitent

2°) Cherchons si la précipitation est sélective, calculons la concentration résiduelle de Fe^{3+} lorsque $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à précipiter càd à $\text{pH} = 3,33$

$$[\text{Fe}^{3+}]_R = ? \quad K_s = [\text{Fe}^{3+}]_R [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_R = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{K_s}{(10^{-\text{pOH}})^3} = \frac{10^{-38}}{10^{-3 \times (14 - 3,33)}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_R = 10^{-6} \text{ M} \ll [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ M}$$

donc Fe^{3+} est à l'état de trace quand $\text{Al}(\text{OH})_3$ commence à précipiter

\Rightarrow Précipitation sélective