

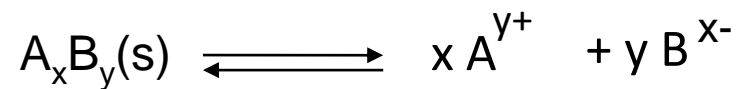
# CHAPITRE 3 : ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION (EN MILIEU HÉTÉROGÈNE)

## 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 :



A : cation      B : anion

La loi d'action de masse s'écrit:

$$K_s = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]} \quad [A_xB_y] = 1 \quad \text{car } A_xB_y \text{ est un produit solide.}$$

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

**$K_s$  : produit de solubilité**

Les concentrations exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.

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

$K_s$  est une constante sans unité, qui ne dépend que de la **température**

- ❖ Si  $PI < K_s$  c.-à-d. 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  $A_xB_y$ .

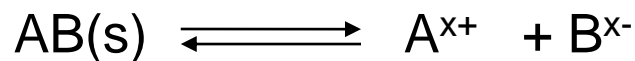
## 2°) SOLUBILITÉ $s$ en $\text{mol.L}^{-1}$

La solubilité d'un sel peu soluble correspond à la quantité maximale de matière exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  passant en solution.

$s$  : nombre de  $\text{mol/L}$  pour avoir une solution saturée.

## II- RELATION ENTRE $K_s$ et $s$

### 1°) COMPOSÉS AYANT LA MÊME VALENCE : $\text{AgCl}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{BaSO}_4$ .....



$s$

0

0

À la saturation :

0

$s$

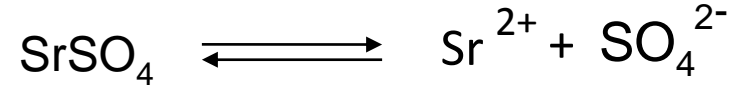
$s$

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

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

$$s = \sqrt{K_s}$$

**Exemple :** Le produit de solubilité de sulfate de strontium solide est tel que  $pK_s = 6,55$ . Déterminer la solubilité de  $SrSO_4$ .



**à la saturation :**

❖ la solubilité  $s$  est tel que  $s = [Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

❖ le produit de solubilité  $K_s$  :  $K_s = [Sr^{2+}] [SO_4^{2-}] = s^2$

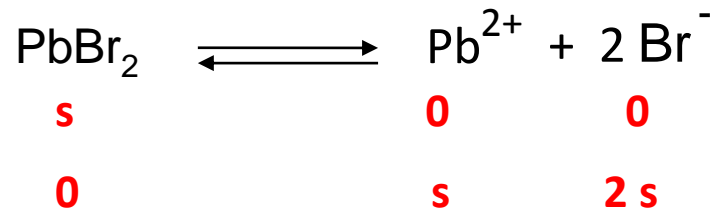
$$s = \sqrt{K_s}$$

$$s = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

## 2°) COMPOSÉS DONT LES ÉLÉMENTS ONT UNE VALENCE DIFFÉRENTE

$Ca(OH)_2$ ,  $PbI_2$ ,  $Ag_2S$ ,  $AlCl_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$

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



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

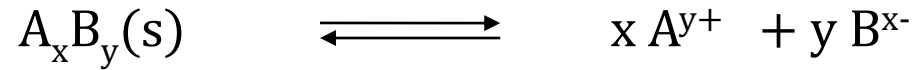
**à la saturation :**

❖  $s = [Pb^{2+}] = \frac{[Br^-]}{2}$

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

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

### 3°) D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE



**s**

**0**

**0**

**0**

**xs**

**ys**

$$[A^{y+}] = xs$$

$$[B^{x-}] = ys$$

$\Rightarrow$

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

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

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

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

## III- FACTEURS INFLUENÇANT LA SOLUBILITÉ

### 1°) LA TEMPÉRATURE

En général la solubilité **croît** avec la température.

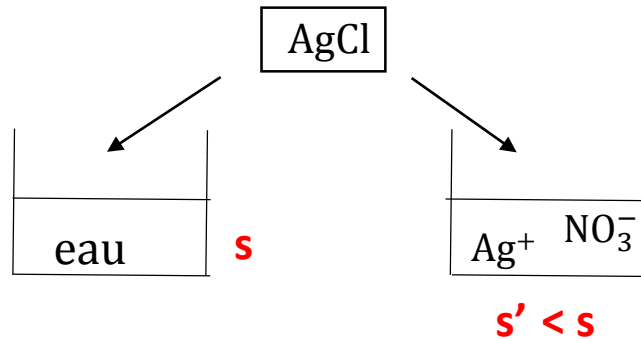
## 2°) EFFET D'ION COMMUN

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 :

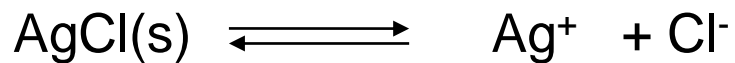
**a** - dans de l'eau pure.

**b** - dans une solution  $10^{-3}$  mole de  $\text{AgNO}_3$  dans un litre de solution



**Réponse:**

➤ **dans l'eau**



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

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

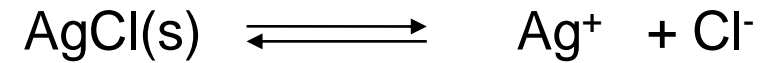
$$s = \sqrt{K_s}$$

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

➤ **dans  $\text{AgNO}_3$**  ( $\text{AgNO}_3$  totalement dissocié car il s'agit d'une solution donc pas de  $K_s$ )



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



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

Ag<sup>+</sup> existe déjà en solution avant l'addition de AgCl

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

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

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

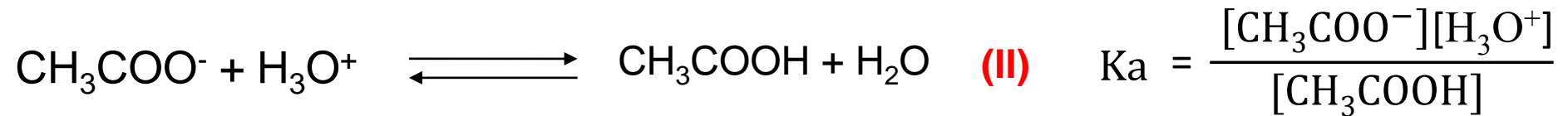
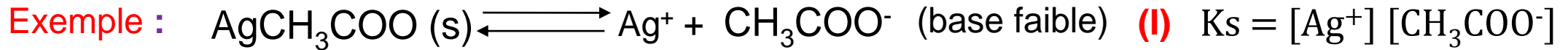
$$\text{d'où : } K_s = 10^{-3} \cdot s' \quad \text{et } s' = \frac{K_s}{10^{-3}}$$

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

On a  $s' < s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (Effet d'ion commun sur la solubilité du sel)

### 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la solution initiale, donc l'équilibre (I) se déplace dans le sens 1 aussi  $\Rightarrow$  **dissolution du précipité.**

donc : **AgCH<sub>3</sub>COO** est **peu soluble dans l'eau** mais **soluble en milieu acide.**

Calculons la solubilité  $s'$  en milieu acide

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

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

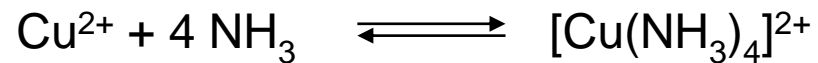
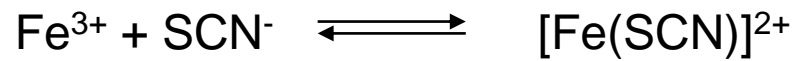
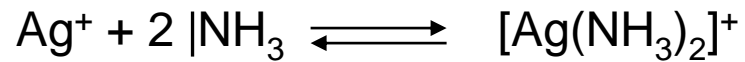
$$K_s \Rightarrow s' = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \quad s' = \frac{K_s}{s'} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)$$

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

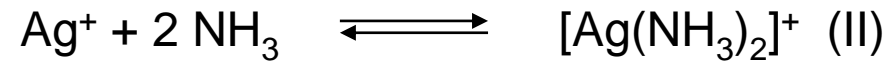
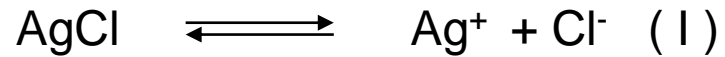
$s' \nearrow$  si  $[\text{H}_3\text{O}^+] \nearrow$  milieu de plus en plus acide

## 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 :



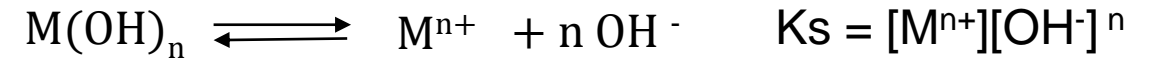
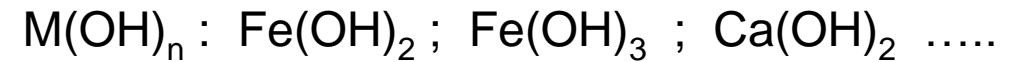
Considérant l'équilibre de dissolution du chlorure d'argent :



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



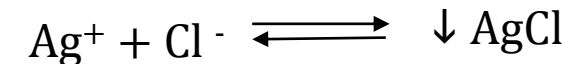
La dissolution d'un hydroxyde dans l'eau pure fait augmenter le pH

## V- APPLICATION – UTILITÉ DE LA PRÉCIPITATION

### 1°) CAS GÉNÉRAL

Soit une solution contenant des ions que l'on veut extraire. Exemple si on veut extraire  $\text{Ag}^+$  d'une solution de  $\text{AgNO}_3$ , il suffit d'introduire des anions qui donnent avec  $\text{Ag}^+$  un sel peu soluble.

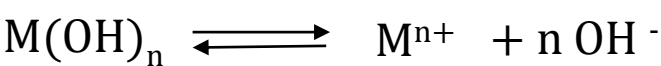
**Exemple NaCl :**



## 2°) CAS PARTICULIER DES HYDROXYDES

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

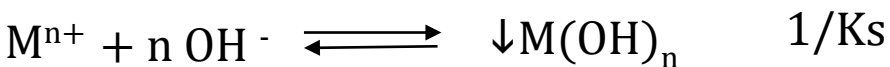
### A - SOLUBILITÉ DANS L'EAU



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 :



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

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

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

$[M^{n+}] \searrow$	quand $pH \nearrow$
---------------------	---------------------

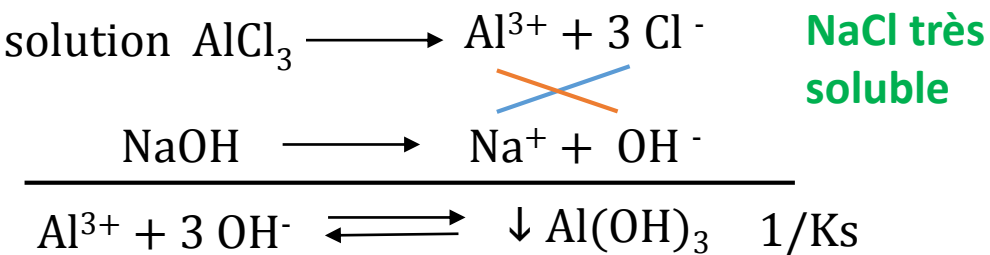
## C - PRÉCIPITATION SÉLECTIVE

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  $C = 0,1M$   
 $K_s(Al(OH)_3) = 10^{-33}$  et  $K_s(Fe(OH)_3) = 10^{-38}$

**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  $PI < K_s \Rightarrow$  pas de précipitation de  $Al(OH)_3$
- $Al(OH)_3$  commence à précipiter pour  $PI = K_s$

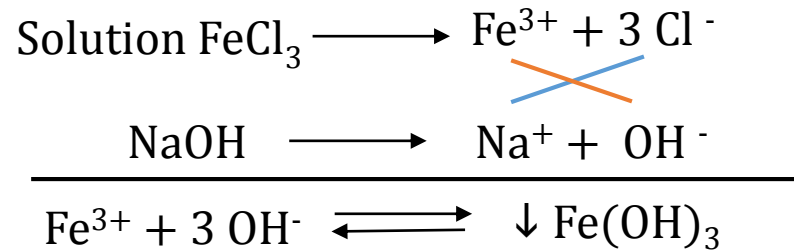
$$\Leftrightarrow [Al^{3+}][OH^-]^3 = K_s$$



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

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

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



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

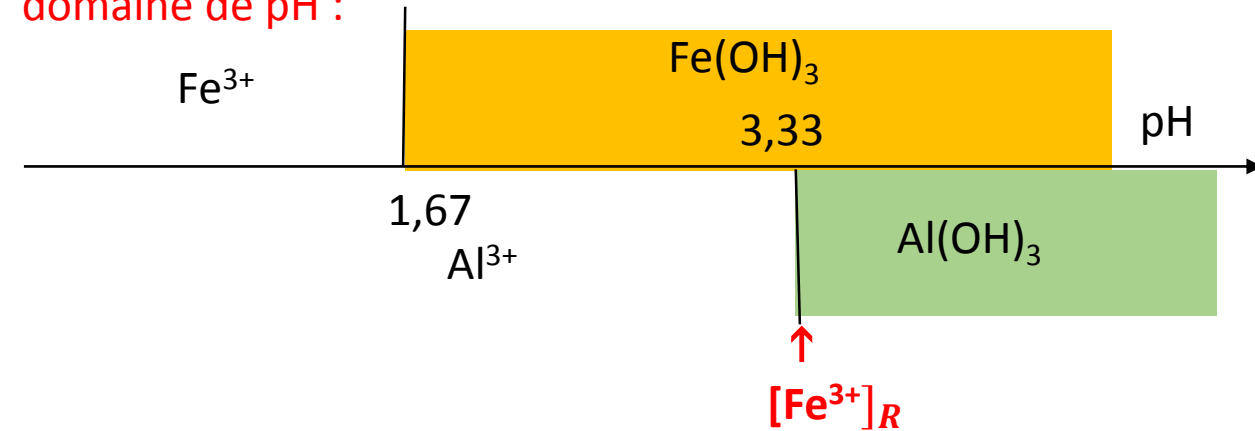
- tant que  $\text{PI} < K_s \Rightarrow$  pas de précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  commence à précipiter pour  $\text{PI} = K_s$

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

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

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

Diagramme de prédominance des espèces dans le domaine de pH :



Avant pH = 1,67 aucune précipitation

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

Pour pH > 3,33 ; il y a précipitation du  $\text{Al}(\text{OH})_3$

2°) cherchons si la précipitation est sélective, calculons la concentration résiduelle de  $\text{Fe}^{3+}$  lorsque  $\text{Al}(\text{OH})_3$  commence à précipiter c'est-à-dire à 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  $\text{Fe}^{3+}$  est à l'état de trace quand  $\text{Al}(\text{OH})_3$  commence à précipiter

$\Rightarrow$  Précipitation sélective