

S-7 : Equilibres de précipitation :

BUT de ce SOUTIEN :

- Déterminer les domaines d'existence des précipités, cad les valeurs limites de formation ou de dissolution du précipité
- Calculer les solubilités
- Déterminer les variations de la solubilité en fonction du pH dans le cas d'un solide amphotère

On étudiera ici les équilibres autour de la présence de précipités : édifices neutres insolubles dans le solvant ; $\Rightarrow \alpha(\text{précipité})=1$

Les équilibres traités dans ce chapitre seront hétérogènes :

On ne peut écrire la relation $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ mettant en jeu une espèce solide que s'il existe du précipité.

Vocabulaire :

Quand il reste du solide non dissout à l'équilibre thermodynamique : on dit que la solution est saturée.

I. Solubilité d'une espèce ; produit de solubilité ; domaine d'existence du précipité :

A. Solubilité s ; produit de solubilité :

Pour un volume V de solution aqueuse **saturée** en un solide :

La solubilité s de ce solide est :

- le quotient de la quantité de soluté dissout par le volume V de la solution saturée ainsi préparée, à une température donnée.
- quantité maximum de solide (_s) que l'on peut dissoudre par litre de solvant
- l' **avancement volumique** à l'équilibre de la réaction de dissolution (exprimé en mol par unité de volume de solution)

Le produit de solubilité est la constante thermodynamique K_s associée à l'équilibre correspondant à l'équation de dissolution du solide dans l'eau ramenée à $v_{\text{solide}} = -1$

Ecrire les équilibres associés associés au K_s suivants :

$K_s(\text{PbI}_2)$:

$K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)$:

$K_s(\text{Ag}_2\text{O})$

$K_s(\text{I}_2)$:

Calculer la solubilité de PbI_2 dans l'eau pure : $pK_s(\text{PbI}_2)=7.5$

On ne peut écrire la relation de Guldberg et Waage que s'il reste du précipité (que si on est à l'équilibre physico-chimique)

B. Quotient Q et sens d'évolution :

On étudie l'équilibre $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$ $K=K_s$ et $Q=[\text{Pb}^{2+}]\cdot[\text{I}^-]^2$

Technique d'étude :

On peut calculer $Q_{\text{init}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{init}}\cdot[\text{I}^-]_{\text{init}}^2$ **en supposant qu'il y a une trace infime de précipité.**

- Si $Q_{\text{init}} < K_s$,

$\Rightarrow \Delta rG_{\text{ini}} = RT \ln(Q_{\text{ini}}/K_s) < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

$\Rightarrow$ l'évolution spontanée se fait dans le sens de dissolution du précipité (donc dissolution de la trace infime hypothétique utilisée pour avoir évalué le quotient Q). Il n'y a pas de précipité à l'équilibre et la constante K_s n'intervient pas pour trouver la composition de la solution à l'équilibre.

on ne peut pas écrire $[\text{Pb}^{2+}]\cdot[\text{I}^-]^2 = K_s$

- Si $Q_{\text{init}} \geq K_s$,

$\Delta rG_{\text{ini}} = RT \ln(Q_{\text{ini}}/K_s) > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect

$\Rightarrow$ l'évolution spontanée se fait dans le sens de formation du précipité : avancement de la réaction dans le sens de formation du précipité jusqu'à l'équilibre, pour lequel on aura $Q_{\text{eq}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}}\cdot[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2 = K_s$. (écrire un tableau d'avancement pour connaître la composition de la solution à l'équilibre). La solution est saturée.

C. Domaine d'existence en fonction de pX : limite de précipitation :

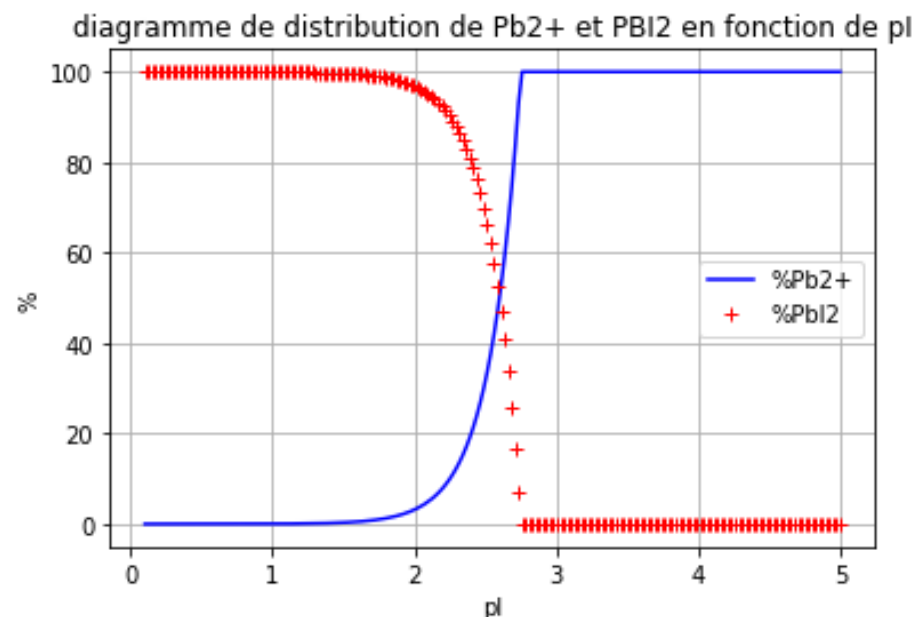
Exemple : on dispose d'une solution de nitrate de plomb contenant des ions Pb^{2+} à la concentration $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Calculer la valeur limite de la concentration en ions iodures I^- pour laquelle le précipité apparaît.

Rédaction : « à la limite de précipitation », on peut écrire :

Diagramme de distribution des espèces :

observer la limite de présence du précipité, marquée par un **point anguleux**.



solide M_pX_q en équilibre avec M et X
solution saturée

pas de solide ; M^{q+} libre
(concentration c) **solution insaturée**

(hors d'équilibre pour l'équilibre de précipitation ou de dissolution)

$$[\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^p]^q = K_s, Q=Q_{\text{eq}}=K_s$$

$$[\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^p]^q < K_s, Q < Q_{\text{eq}}=K_s$$

La frontière du domaine d'existence du précipité dépend de la concentration c choisie en M^{q+} .

Remarque : équation théorique de $\% \text{Pb}^{2+}$:

- si $\text{PbI}_2(\text{s})$ n'existe pas : $\% \text{Pb}^{2+} = 100\%$

$$\text{- si } \text{PbI}_2(\text{s}) \text{ existe : } \% \text{Pb}^{2+} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c} = \frac{K_s}{[\text{I}^-]^2 \times c} = \frac{K_s}{10^{-2pI} \times c}$$

II. ETUDE QUANTITATIVE

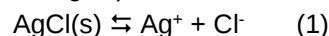
A. Cas où n'interviennent que les réactions de dissolution :

1. Solide seul :

Ex 1

2. Effet d'ion commun Ex2

On parle d' **effet d'ion commun** lorsque l'on dissout un solide dans une solution contenant déjà un des ions du sel, ou un des ions du sel dans une solution saturée en solide. (Ex : mise en solution de AgCl dans une solution contenant déjà des ions Cl⁻, ou ajout de Cl⁻ dans une solution saturée en AgCl_s).



Si on ajoute Cl⁻ ou Ag⁺, alors l'eq (1) est déplacé dans le sens indirect : la solubilité diminue.

L'effet d'ion commun diminue la solubilité.

3. Compétition entre deux précipités :

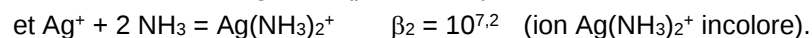
Ex3

B. Influence d'autres réactions consommant un des ions issus du solide:

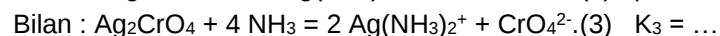
expérience

Dans un tube à essai renfermant du précipité rouge de chromate d'argent Ag₂CrO₄, on rajoute une solution concentrée d'ammoniaque. On observe la disparition du précipité rouge, et on obtient une solution limpide jaune (couleur de ions chromates en solution aqueuse).

Données : Ag₂CrO₄ (pK_s = 11,3)



Interprétation : « dans une solution saturée de MpXq, ajoutons L ligand de M »



La consommation de Ag⁺ par (2), déplace l'éq (1) dans le sens direct : dissolution du précipité.

De manière générale : toute réaction qui consomme un des ions issus du précipité considéré déplace l'équilibre de dissolution dans le sens de la dissolution.

$$\text{Rmq : par définition de } s : s = \frac{\xi_1 + \xi_3}{V} = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{2} = [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Dem : identifier les équilibres de dissolution du solide : ici équilibres

	Ag ₂ CrO ₄	Ag ⁺	CrO ₄ ²⁻	NH ₃	Ag(NH ₃) ₂ ⁺
EI	n ₀	0	0	n ₁	0
Av 1					
Av 3					
EF					

- $s = (\xi_1 + \xi_3)/V$
- $s =$
- $s =$

C. influence du pH

La plupart des cations métalliques forment avec les ions hydroxydes HO⁻ des précipités d'hydroxydes métalliques.

1. pH limite de précipitation d'un hydroxyde métallique :

la plupart des cations métalliques forment avec les ions hydroxydes HO⁻ des précipités d'hydroxydes métalliques.

Ex : On donne pK_{s1} (Mg(OH)₂) = 10,7. Calculer la valeur pH_{lim} à partir de laquelle on observe un précipité d'hydroxyde de magnésium pour une solution à c₀ = 10⁻³ mol.L⁻¹ de Mg²⁺ :

« à la limite de précipitation de Mg(OH)₂ on peut écrire :

2. si X a des propriétés basiques : l'acidification de la solution (ajout de H⁺) déplace dans sens de dissolution du précipité :



La consommation de HO⁻ par (2), déplace l'éq (1) dans le sens direct : dissolution du précipité.

3. Cas des hydroxydes amphotère

De manière générale : toute réaction qui consomme un des ions issus du précipité considéré déplace l'équilibre de dissolution dans le sens de la dissolution.

D. Effet de la température : La température influe sur la solubilité.

Si la réaction de dissolution est endothermique (cas le plus fréquent) : une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la dissolution du précipité. (en chauffant, on pourra dissoudre le précipité) : application de la loi de Van't'Hoff.

Ce résultat est en particulier utilisé dans la technique de la recristallisation : Le produit à recristallisé est soluble à chaud dans le solvant choisi, mais insoluble à froid : en laissant refroidir lentement, les cristaux se forment en laissant les impuretés (en faible quantité) dans le solvant.

Si la réaction de dissolution est exothermique : une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la formation de précipité.

Conclusion :

Attention aux équilibres hétérogènes : la condition d'équilibre chimique « $K_s = Q_{\text{eq}}$ » (relation de Guldberg et Waage) est-elle vérifiée ? ; équilibre chimique : il faut qu'il y ait toutes les espèces (au moins une « trace »...)

2 cas possibles :

- on travaille en excès solide => « $K_s = Q_{\text{eq}}$ » toujours vérifiée.
- quantité limitée de solide : (faire des hypothèses, et vérifier a posteriori)

⇒ démarche à suivre :

1) hypothèse : tout le solide est dissous. Calculs EF avec $\xi = \xi_{\text{max}}$ et vérifier $[\text{M}^{\text{q}+}]^{\text{p}} \cdot [\text{X}^{\text{p}-}]^{\text{q}} = Q_s < K_s$: vérifié => arrêt.

2) sinon : on dresse un tableau d'évolution avec l'avancement de la réaction de dissolution, on écrit $K_s = Q_{\text{eq}}$ (on suppose l'équilibre chimique valable), calculs EF avec $\xi = \xi_{\text{eq}}$ et on vérifie qu'aucune quantité de matière (en particulier celle du solide) n'est négative à l'état d'équilibre !