

S-8 : 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 ; $\Rightarrow a(\text{précipité})=1$

Les équilibres traités dans ce chapitre seront *hétérogènes* :

On ne peut écrire la relation $Q_{\text{éq}} = K^{\circ}$ 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 :

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

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

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

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

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 $\text{PbI}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{I}^-$ $K = K_s$ 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 $Q_{\text{eq}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{éq}}^2 = K_s$. (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 $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

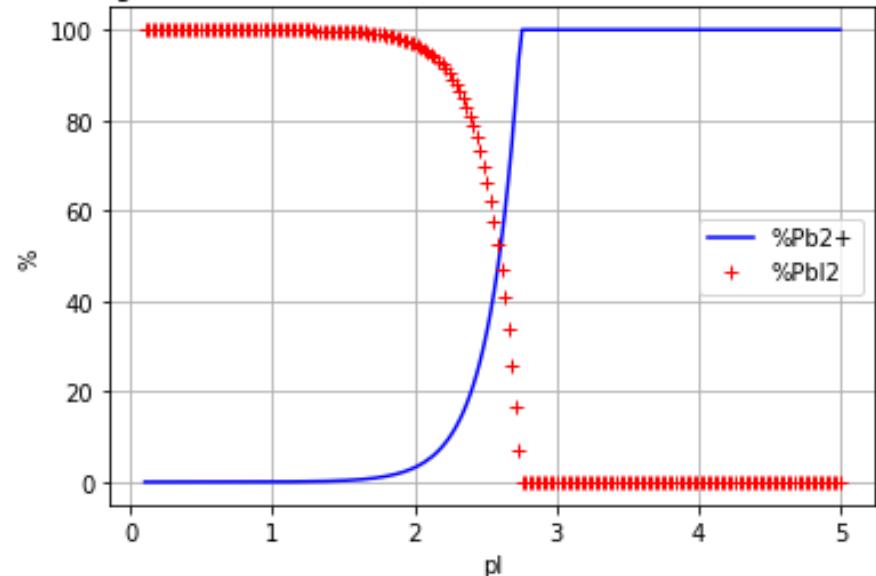
Calculer la valeur limite de la concentration en ions iodures I^- pour laquelle le précipité apparaît.

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**.

diagramme de distribution de Pb^{2+} et PbI_2 en fonction de $p\text{I}$



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

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

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

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'éq (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)

et Ag⁺ + 2 NH₃ = Ag(NH₃)₂⁺ $\beta_2 = 10^{7,2}$ (ion Ag(NH₃)₂⁺ incolore).

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.

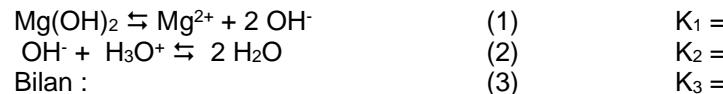
1. pH limite de précipitation d'un hydroxyde métallique :

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 OH⁻ 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_{éq} » (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_{éq} » 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 $[\text{M}^{q+}]^p \cdot [\text{X}^{p-}]^q = Q_s < K_s$: vérifié => arrêt.
- 2) sinon : on dresse un tableau d'évolution avec l'avancement de la réaction de dissolution, on écrit $K_s = Q_{\text{éq}}$ (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 !