

**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 :

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

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

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

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

Calculer la solubilité de  $\text{PbI}_2$  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 :**

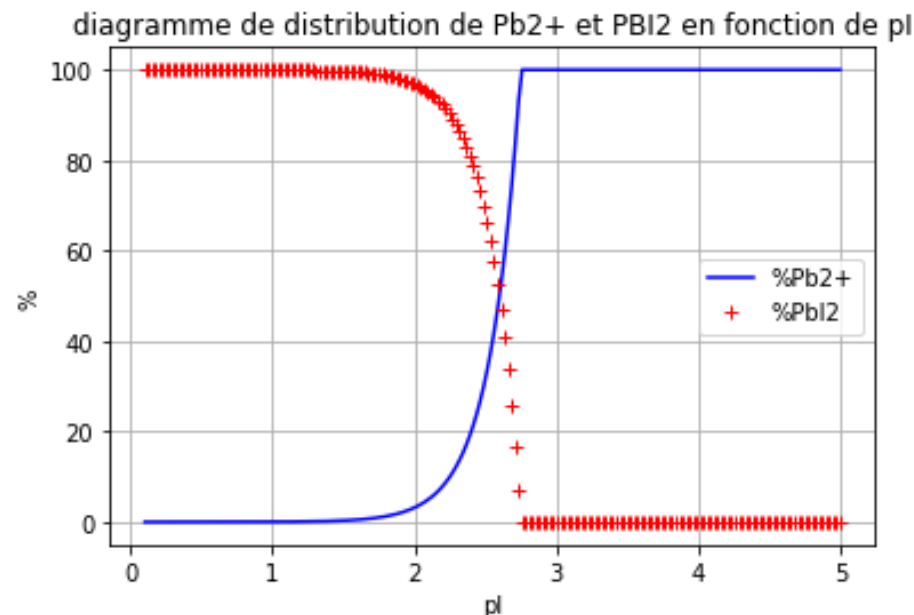
Exemple : on dispose d'une solution de nitrate de plomb contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration  $c=10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Calculer la valeur limite de la concentration en ions iodures  $\text{I}^-$  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

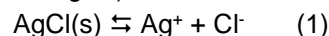
## A. Cas où n'interviennent que les réactions de dissolution :

## 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<sup>-</sup>, ou ajout de Cl<sup>-</sup> dans une solution saturée en AgCl<sub>s</sub>).



Si on ajoute Cl<sup>-</sup> ou Ag<sup>+</sup>, 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 :

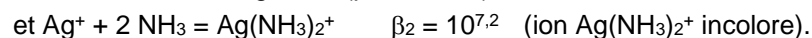
Ex3

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

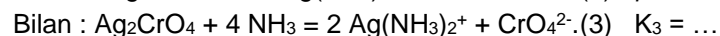
expérience

Dans un tube à essai renfermant du précipité rouge de chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 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 : Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (pK<sub>s</sub> = 11,3)



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



La consommation de Ag<sup>+</sup> 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.**

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

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

	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ag <sup>+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>3</sub>	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
EI	n <sub>0</sub>	0	0	n <sub>1</sub>	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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> des précipités d'hydroxydes métalliques.

Ex : On donne pK<sub>s1</sub> (Mg(OH)<sub>2</sub>) = 10,7. Calculer la valeur pH<sub>lim</sub> à partir de laquelle on observe un précipité d'hydroxyde de magnésium pour une solution à c<sub>0</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de Mg<sup>2+</sup> :

« à la limite de précipitation de Mg(OH)<sub>2</sub> on peut écrire :

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



La consommation de HO<sup>-</sup> 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 !