

**Transformation de la matière**

**TM4 Réactions de précipitation**

I Les couples Donneur / Accepteur ..... 1

II Produit de solubilité ..... 2

III Calculs de solubilité ..... 3

    1.) Définition : ..... 3

    2.) Exemples ..... 3

IV Applications ..... 4

    1.) Domaines d'existence ..... 4

    2.) Concurrence entre deux précipités ..... 4

    3.) Courbes d'évolution de la solubilité ..... 4



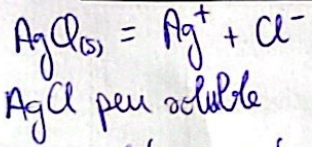
Ces vasques calcaires sont situées à Mammoth Hot Spring dans le parc naturel de Yellowstone (Wyoming, Etats-Unis). L'eau souterraine riche en carbonates de calcium remonte à la surface. La différence de pression fait précipiter les carbonates de calcium qui se déposent en plusieurs couches et forment de gigantesques vasques.

**I Les couples Donneur / Accepteur**

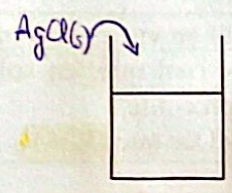
**Expériences**

1. On considère la dissolution du chlorure d'argent dans l'eau :  
 Si on ajoute trop de chlorure d'argent, il ne se dissout plus : la solution est dite saturée, elle contient à la fois les ions et le solide.

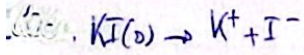
\*  
\*



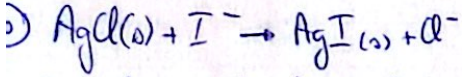
On a en solution :  $Ag^+, Cl^-, AgCl(s)$



2. On considère une solution saturée de chlorure d'argent. On ajoute de l'iodure de potassium : il se forme un précipité d'iodure d'argent :

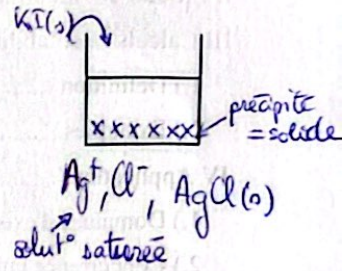
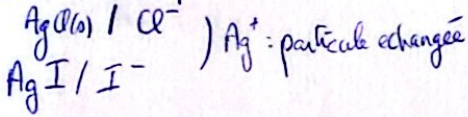


I est très soluble, sa dissolution est supp. totale



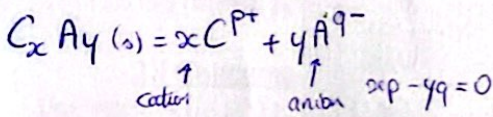
↳ on observe la formation de  $AgI(s)$  et la destruction  $AgCl(s)$

Donneur / Accepteur



**II Produit de solubilité**

On considère une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble  $C_x A_y (s)$ .  
 On appelle **Produit de solubilité**  $K_s$  la constante de l'équilibre de dissociation :  
 On note  $Q_a$  le **Quotient de réaction des concentrations apportées** c'est-à-dire initialement mises en solution.



Équilibre de dissociation:

ip: solution saturée : elle contient à la fois le solide et les ions ⚠

produit de solubilité :  $K_s = \frac{[C^{P+}]^x}{c^0} \times \frac{[A^{Q-}]^y}{c^0}$

ip: solution diluée

$K_{ion} = \frac{[ion]}{c^0}$  où  $c^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $a_{solide} = 1$ .

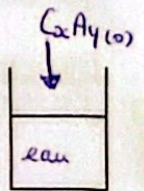
$\rightarrow K_s = [C^{P+}]^x [A^{Q-}]^y$        $pK_s = -\log K_s \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s}$

$Q_a = [C^{P+}]_a^x \times [A^{Q-}]_a^y$   
 ↑ apportées ou initiales

ex:  $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$  ,  $K_s = [Ag^+] [Cl^-]$   
 ↑ pour une solu° saturée

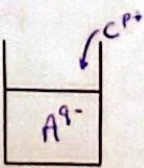
Si on verse le solide dans l'eau :

- Tant que, en solution,  $Q_a < K_s$ , le composé solide se dissout totalement sous forme d'ions, la solution n'est pas saturée.
- Dès que  $Q_a = K_s$ , on dit que le  $K_s$  est atteint. Le solide ajouté ne se dissout plus, la solution est dite saturée.



Si on verse dans une solution contenant les anions, une solution contenant les cations :

- Tant que, en solution,  $Q_a < K_s$ , les ions restent sous forme libre, il n'y a pas de formation de précipité.
- Dès que  $Q_a = K_s$ , tous les ions ajoutés ultérieurement précipitent. La solution est saturée.



Rq 1: ⚠ pour ≠ précipité : pas de pKs donné  $\rightarrow$  précipité suppose totalement dissout de react° dissocié totale

Rq 2: ⚠ On n'a jamais l'équilibre :  $Q_R > K_s$  où  $Q_R \leq K_s$ .

### III Calculs de solubilité

#### 1.) Définition :

La solubilité (noté s), en mol.L<sup>-1</sup>, d'un composé ionique solide (ou sel) dans l'eau pure est la quantité maximale de ce sel que l'on peut verser dans un litre d'eau sans qu'il y ait précipitation.

On la calcule en déterminant la qté de solide passée en solution.

#### 2.) Exemples

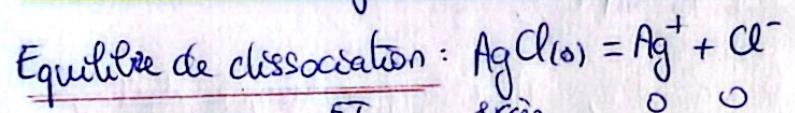
AgCl(s) pK<sub>s1</sub> = 9,7. → AgCl ne se dissout pas totalement

- Solubilité dans l'eau pure.

- Solubilité dans une solution contenant n<sub>0</sub> = 0.1 mol de NaCl(s) de volume V = 1L.

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(s) pK<sub>s2</sub> = 12. Solubilité dans l'eau pure.

### Solubilité de AgCl(s) dans l'eau pure :



EI	excès	0	0
Equilibre	excès	s	s

} bilan en concentration

hyp: solution saturée : elle contient le solide et les ions.

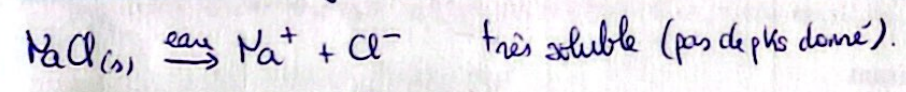
Produit de solubilité : K<sub>sc</sub> = [Ag<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]. et on en a fermé autour de chaque à l'équilibre

donc K<sub>sc</sub> = s<sup>2</sup> ⇒ s = √K<sub>sc</sub>

pK<sub>s1</sub> = 9,7 ⇒ K<sub>sc</sub> = 10<sup>-9,7</sup> donc s = 10<sup>-4,85</sup>.

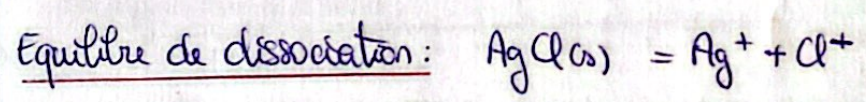
donc s = [Ag<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>] = 1,4 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> à l'équilibre dans une solution saturée.

### Solubilité de AgCl(s) dans une sol<sup>o</sup> qui contient des Cl<sup>-</sup> :



n <sub>0</sub>	0	0
0	n <sub>0</sub>	n <sub>0</sub>

⇒ [Cl<sup>-</sup>]<sub>0</sub> = [Na<sup>+</sup>] =  $\frac{n_0}{V}$  = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> = c<sub>0</sub>.



EI	excès	0	0
Equilibre	excès	s	s + c <sub>0</sub>

} bilan en concentration

hyp: solution saturée

K<sub>sc</sub> = [Ag<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] ⇒ K<sub>sc</sub> = s(s + c<sub>0</sub>), on suppose s ≪ c<sub>0</sub>, AgCl(s) peu soluble.

s + c<sub>0</sub> ≈ c<sub>0</sub>. ⇒ K<sub>sc</sub> ≈ s c<sub>0</sub> ⇒ s ≈  $\frac{K_{sc}}{c_0}$  ⇒ s ≈  $\frac{10^{-9,7}}{10^{-1}}$  = 10<sup>-8,7</sup> ≈ 2 · 10<sup>-9</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

[Ag<sup>+</sup>] = s ≈ 2 · 10<sup>-9</sup> mol.L<sup>-1</sup>

On observe une forte diminution de la solubilité.

4 Solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$  ←  $pK_s = 12$ , peu soluble

Equilibre de dissociation:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

ET excès 0 0

Equilibre excès 2s s

Produit de solubilité:  $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}$

$$4s^2 \times s = 10^{-12} \Rightarrow s = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot 10^{-4}$$

$$s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{Ag}^+] = 2s = 12,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

le solide lorsque le + soluble est celui qui a le + grand s,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$  soluble que  $\text{AgCl}(s)$

#### IV Applications

##### 1.) Domaines d'existence

On verse  $\text{K}_2\text{SO}_4(s)$  sous forme de poudre dans une solution contenant  $n_0 = 0,1$  moles de  $\text{CaCl}_2(s)$  de volume  $V = 1\text{L}$ . On donne  $pK_s(\text{CaSO}_4(s)) = 4,6$ .

##### 2.) Concurrence entre deux précipités

On verse  $\text{KI}(s)$  sous forme de poudre dans une solution saturée de  $\text{AgCl}(s)$ .

On donne  $pK_{s1}(\text{AgCl}(s)) = 9,7$  et  $pK_{s2}(\text{AgI}(s)) = 16$ .

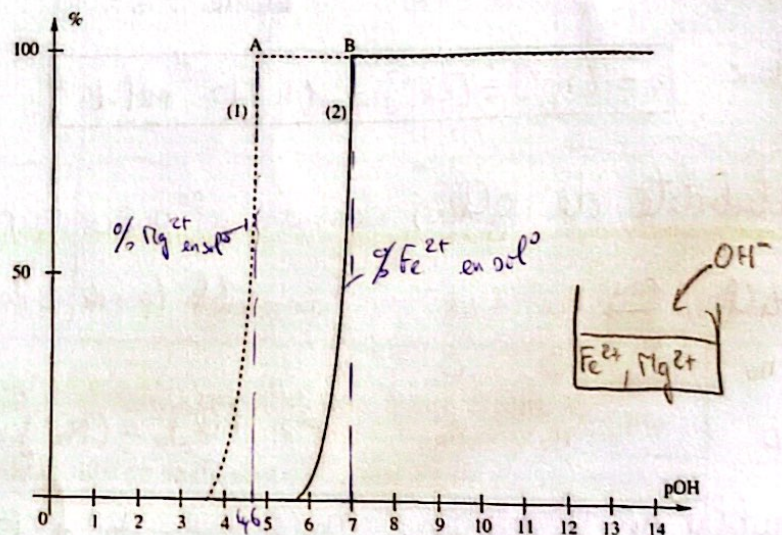
##### 3.) Courbes d'évolution de la solubilité

En présence d'ions hydroxydes, les ions magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  donnent un précipité blanc de produit de solubilité  $K_{s1}$  et les ions fer  $\text{Fe}^{2+}$  un précipité vert de produit de solubilité  $K_{s2}$ .

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte des ions fer  $\text{Fe}^{2+}$  dans un tube à essai contenant de l'hydroxyde de magnésium, le précipité prend une teinte verte dès les premières gouttes.

1. Donner le bilan de la réaction (1) traduisant cette dernière observation. Que peut-on en conclure ?

On ajoute une solution d'ions hydroxyde à une solution équimolaire en ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  toutes deux à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On représente sur la courbe ci-dessous les pourcentages des cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ .



2. Identifier les deux courbes tracées. Que représente les points anguleux A et B ?

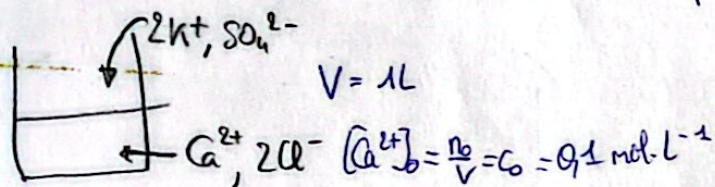
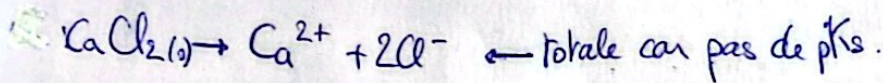
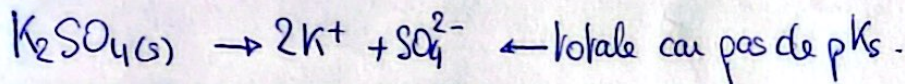
3. Dédire du tracé les produits de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ .

4. Déterminer numériquement la valeur de la constante de l'équilibre écrit à la question 1.

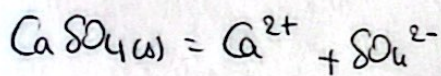
# IV / Applications

Suite p4 - T114

1) Domaines d'existence:



On étudie la formation de  $CaSO_4(s)$



$K_s = [Ca^{2+}] + [SO_4^{2-}]$  pour une sol<sup>o</sup> saturée } énoncé.

$CaSO_4(s)$  n'apparaît pas tant que :  $Q_a < K_s$  : \*\*\*

$Q_a < K_s$  donc  $[Ca^{2+}]_0 [SO_4^{2-}] < K_s$ .

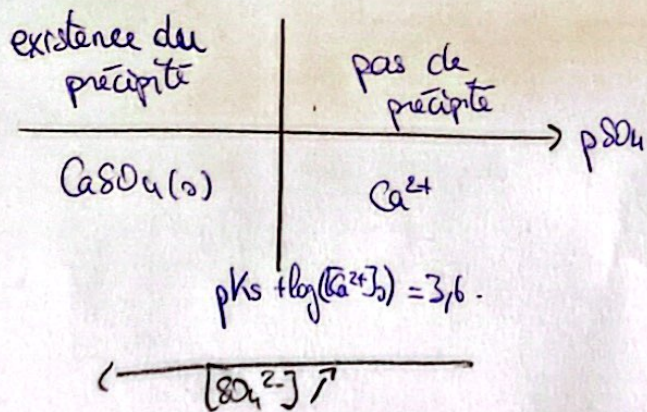
$\Rightarrow [SO_4^{2-}] < \frac{K_s}{[Ca^{2+}]_0}$

$\Rightarrow \log([SO_4^{2-}]) < \log K_s - \log([Ca^{2+}]_0)$  . or  $pSO_4 = -\log([SO_4^{2-}])$   
 $pK_s = -\log K_s$ .

$\Rightarrow -pSO_4 < -pK_s - \log([Ca^{2+}]_0)$ .

$\Rightarrow pSO_4 > pK_s + \log([Ca^{2+}]_0)$ .

Domaine d'existence :



2) Concurrence entre 2 précipités:

Reprise de l'exp 1 (I)

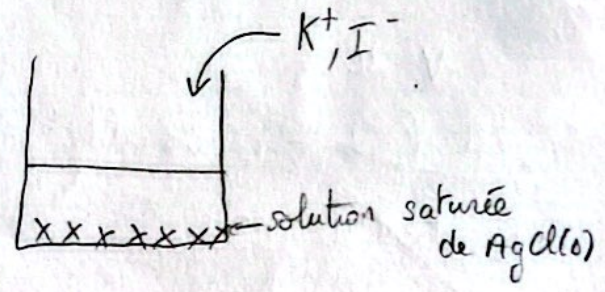
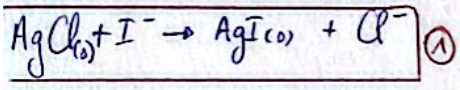
énoncé:  $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$ ,  $pK_{s1} = -\log K_{s1}$

$K_{s1} = [Ag^+][Cl^-]$  pour une solution saturée

$AgI(s) = Ag^+ + I^-$ ,  $pK_{s2} = -\log K_{s2}$

$K_{s2} = [Ag^+][I^-]$  pour une solution saturée

$KI(s) \rightarrow K^+ + I^-$  (pas de  $pK_s$  donc dissolution totale)



particule échangée:  $Ag^+$  entre les couples:  $AgCl/Cl^-$  /  $AgI/I^-$

existence du précipité  $AgCl(s)$

pas de précipité  $Cl^-$

$pK_{s2} + \log([I^-])$

$pK_{s1} + \log([Cl^-])$

existence du précipité  $AgI(s)$

pas de précipité  $I^-$

$pAg$

demo de IV) 1.

⚠ Coef. stochio: redimo. les frontières

$[Ag^+] \nearrow$

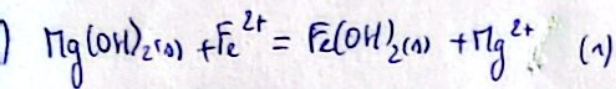
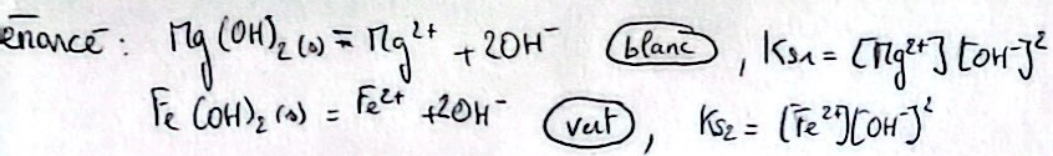
si  $pK_{s1} + \log([Cl^-]) < pK_{s2} + \log([I^-])$ , la réaction est favorisée sens direct.

En présence des 2 précipités:

$K_1^0 = \frac{[Cl^-]}{[I^-]} \times \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]} \Rightarrow K_1^0 = \frac{K_{s1}}{K_{s2}}$ ,  $K_1^0 = \frac{10^{-9,7}}{10^{-16}} = 10^{6,3} \gg 1$ .

On forme  $AgI(s)$  au détriment de  $AgCl(s)$ .

### 3) Courbes d'évolution de la solubilité



En présence des 2 précipités (solution saturée)

$$K_1^0 = \frac{[Mg^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \times \frac{[OH^-]^2}{[OH^-]^2} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}}$$

$$K_1^0 = \frac{10^{-pK_{s1}}}{10^{-pK_{s2}}} = 10^{pK_{s2} - pK_{s1}}$$

exp) la réaction se produit en sens direct

$$K_1^0 > 1 \Rightarrow K_{s1} > K_{s2} \Rightarrow pK_{s2} > pK_{s1}$$

$Fe(OH)_2(s)$  est + stable que  $Mg(OH)_2(s)$ , il se forme alors en priorité

2) Au point B, on forme  $Fe(OH)_2(s)$  : %  $Fe^{2+}$  ↓

Au point A, on forme ensuite  $Mg(OH)_2(s)$  : %  $Mg^{2+}$  ↓

⚠ si  $Mg(OH)_2(s)$  se formait + rapidement, il se redissout immédiatement pour former  $Fe(OH)_2(s)$  + stable (réaction (1) favorisée sens direct)

3) Au point angulaire (A ou B)

apparition du premier grain de précipité, le  $K_s$  est atteint

en B:  $K_{s2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$  où  $\begin{cases} [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]_0 \\ pOH = 7 \rightarrow [OH^-] = 10^{-7} \end{cases}$

$$K_{s2} = 10^{-1} \times 10^{-14} = 10^{-15} \Rightarrow pK_{s2} = 15$$

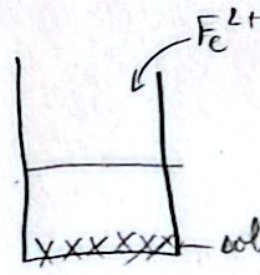
en A:  $K_{s1} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$  où  $\begin{cases} [Mg^{2+}] = [Mg^{2+}]_0 \\ pOH = 4,6 \rightarrow [OH^-] = 10^{-4,6} \end{cases}$  ← graphiquement

$$K_{s1} = 10^{-1} \times 10^{-4,6 \times 2} = 10^{-10,2}$$

$$\Rightarrow pK_{s1} = 10,2$$

$$4) K_1^0 = \frac{10^{-10,2}}{10^{-15}} = 10^{4,8} \gg 1$$

réaction (1) totale sens direct.



⇒ coloration verte (formation de  $Fe(OH)_2(s)$ )