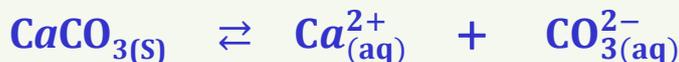


ÉQUILIBRES DE PRÉCIPITATION

1) INTRODUCTION

Exemples.

Entartrage :



Sens 1 : **sens direct** : dissolution du carbonate de calcium

Sens 2 : **sens inverse** : précipitation du carbonate de calcium

Dosage des ions chlorure par une solution de nitrate d'argent :



2) SOLUBILITÉ D'UN COMPOSÉ IONIQUE

2.1) Solubilité : définition

Soit une solution saturée d'un composé peu soluble A, BaF₂, par exemple :

La solubilité de A, notée *s*, est le quotient de la quantité de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir cette solution saturée, par le volume V de solution à une température donnée.

Elle s'exprime généralement en **mol. L⁻¹** :

$$\text{mol. L}^{-1} \rightarrow s = \frac{n_A}{V}$$

← mol
← litre

Elle peut aussi s'exprimer en **g. L⁻¹** :

$$\text{g. L}^{-1} \rightarrow s = \frac{m_A}{V}$$

← g
← litre

Exemples : dissolution de AgCl

	$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}_{(aq)}^{+}$	+	$\text{Cl}_{(aq)}^{-}$
E. I.	n_0		-		-
Equilibre	$n_0 - n$		n		n
Equilibre					
(mol. L ⁻¹)	-		s		s

$$s = \frac{(n_{AgCl})_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ag^+] = [Cl^-]$$

Dissolution de BaF₂ :

	BaF₂(s)	\rightleftharpoons	Ba²⁺_(aq)	+	2F⁻_(aq)
E. I.	<i>n₀</i>		-		-
Equilibre	<i>n₀ - n</i>		<i>n</i>		<i>2 × n</i>
Equilibre					
(mol. L ⁻¹)	-		<i>s</i>		<i>2 × s</i>

$$s = \frac{(n_{BaF_2})_{\text{qui a été dissous}}}{V} = \frac{n}{V} = [Ba^{2+}] = \frac{[F^-]}{2}$$

Remarque : dans l'équilibre ci-dessus, la réaction de l'eau avec les ions fluorure a été négligée.

2.2) Produit de solubilité K_s .

Soit une solution **saturée** en chlorure d'argent : le système est le siège de l'équilibre :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre thermodynamique appelée produit de solubilité et notée K_s . La constante d'équilibre relie entre elles les activités des espèces participant à l'équilibre.

- Activité a_i d'un soluté idéal : $a_i = \frac{c_i}{c_0}$ avec c_0 : concentration de référence = 1,00 mol. L⁻¹
- Activité a du solvant ou d'un solide seul dans sa phase : **1**

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 2,0 \times 10^{-10} \text{ à } 25 \text{ °C}$$

K_s n'a pas d'unité et ne dépend que de la température.



$$K_s = [Ba^{2+}] \times [F^-]^2$$

$$pK_s = -\log(K_s) = 6,0 \Rightarrow K_s = 10^{-6}$$

Plus le composé est soluble plus K_s est **grand** et plus pK_s est **petit**.

Cas général :

Soit l'équilibre suivant :



La solubilité, s , a pour expression :

$$s = \frac{1}{a} [A^{x-}] = \frac{1}{b} [B^{y+}]$$

Par application de la **loi d'action de masse**, on a :

$$K_s = [A^{x-}]^a \times [B^{y+}]^b$$

$$\text{Or } [A^{x-}] = as \text{ et } [B^{y+}] = bs \text{ D'où}$$

$$K_s = (as)^a \times (bs)^b = a^a \times b^b \times s^{a+b}$$

Exemple :

Soit l'équilibre :



$$K_s = [Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}] \Rightarrow$$

$$K_s = (3s)^3 \times (s) = 3^3 \times 1 \times s^{3+1} = 27s^4$$

La **connaissance de K_s** permet de **calculer s** , ou la mesure de s permet de déduire la valeur de K_s .

2.3) Calcul de solubilité

La connaissance du produit de solubilité permet de calculer la solubilité s d'un composé peu soluble.

Exemple 1 : solubilité du chlorure d'argent

Equilibre
(mol. L⁻¹)

-

s

s

$$K_s = [Ag^+] \times [Cl^-] = 2,0 \times 10^{-10} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

D'où

$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

Exemple 2 : solubilité du fluorure de baryum BaF₂



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{OH}^{-}]_{\text{éq}}^2 = 1,0 \times 10^{-17}$$

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]_0 \times [\text{OH}^{-}]_0^2$$

Calcul des concentrations apportées :

Dissolutions :



E. I.	CV_1	-	-
E. F.	-	CV_1	$2x CV_1$
(mol)			



E. I.	CV_2	-	-
E. F.	-	CV_2	CV_2
(mol)			

$$[\text{Zn}^{2+}]_0 = \frac{CV_1}{V_1 + V_2} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^{-}]_0 = \frac{CV_2}{V_1 + V_2} = 1,2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]_0 \times [\text{OH}^{-}]_0^2 = 1,15 \times 10^{-12}$$

Conclusion : $Q > K_s$ il y a précipitation

3) DEPLACEMENT DES EQUILIBRES DE PRECIPITATION

3.1) Effet de la température

Le produit de solubilité K_s dépend de la température suivant la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \log K_s}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

ΔH^0 est l'enthalpie standard de dissolution.

Dans la majorité des cas, K_s augmente avec la température ($\Delta H^0 > 0$, réaction endothermique).

$(\text{PbCl}_{2(s)})$ se solubilise en chauffant la solution et précipite en la refroidissant.

3.2) Effet d'ion commun.

Dans la solution saturée, la relation du produit de solubilité (K_s) est toujours vérifiée.

Si la concentration d'un des ions augmente par addition d'un réactif, l'équilibre est déplacé vers le sens de la formation du précipité, ceci entraîne la diminution de la solubilité. Cet effet est appelé effet d'ion commun.

3. 2.1) Définition : il y a effet d'ion commun :

- quand un composé ionique est dissous dans une solution contenant déjà l'un des ions qui constituent le composé : par exemple dissolution du chlorure d'argent dans une solution contenant des ions Ag^+ ou Cl^- .
- quand on ajoute à une solution d'un composé ionique, une solution contenant l'un des ions qui constituent le composé ionique : par exemple ajout d'une solution d'ions chlorure à une solution de chlorure d'argent.

L'effet d'ion commun diminue la solubilité

Il est utilisé lorsqu'on veut éliminer un ion de la solution.

3.2. 2) Application : déterminer la solubilité du sulfate d'argent :

a) dans l'eau pure ;

b) dans une solution de sulfate de sodium de concentration $C = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$.

Donnée : $pK_s (Ag_2SO_4) = 4,8$.

Remarque : la réaction des ions sulfate avec l'eau est négligée.

a) solubilité s dans l'eau pure

Équilibre de dissolution :



$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}}^2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{éq}} = 1,58 \times 10^{-5}$$

$$K_s = (2 \times s)^2 \times s = 4 \times s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

b) solubilité s' dans une solution de sulfate de sodium de concentration $C = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$.

Le sulfate de sodium est un électrolyte fort qui se dissout totalement.



Equilibre de dissolution du sulfate d'argent :



Equilibre $\quad - \quad \quad \quad 2xs' \quad \quad \quad s' + C$

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}}^2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{éq}} = 1,58 \times 10^{-5}$$

$$K_s = (2 \times s')^2 \times (s' + C) = 4s'^2 \times (s' + C)$$

Hypothèse : $K_s \ll 1$ donc $s' \ll C$ d'où $s' + C \approx C$

$$K_s = 4s'^2 \times C \Rightarrow s' = \sqrt{\frac{K_s}{4C}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

L'hypothèse est valide et s' est inférieure à s ($1,6 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$).

3. 2. 3) Explication qualitative de l'effet d'ion commun

Soit une solution saturée de sulfate d'argent, elle est le siège de l'équilibre :



Le produit ionique ou quotient de réaction :

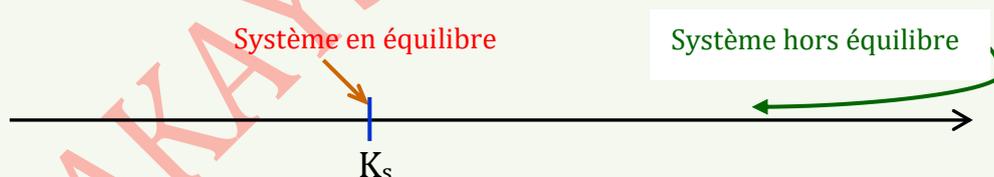
$$Q = [Ag^+]_{\text{éq}}^2 \times [SO_4^{2-}]_{\text{éq}} = K_s$$

On introduit sans dilution des ions sulfate : conséquence $[SO_4^{2-}]_{\text{éq}} < [SO_4^{2-}]$

Le produit ionique devient :

$$Q = [Ag^+]_{\text{éq}}^2 \times [SO_4^{2-}] > K_s$$

Le produit ionique doit diminuer ; l'équilibre est déplacé dans le sens **inverse**.



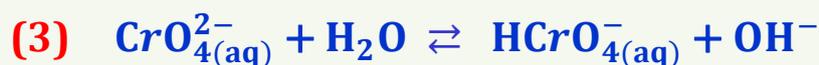
3.3) Effet du pH : solubilité des composés ioniques peu solubles à anion basique.

La **solubilité** de nombreux composés peut être **modifiée** par effet de **pH**. Ainsi on peut **dissoudre un précipité** de sulfure ($MS_{(s)}$), de carbonates ($MCO_{3(s)}$), en **acidifiant** la solution. Réciproquement, il est possible de **modifier les propriétés acido-basiques d'un couple** par réactions de précipitations.

Exemple : chromate de baryum ; $BaCrO_4$

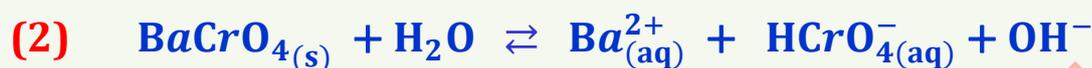
Données : $pK_s(BaCrO_4) = 10,0$; $pK_a(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 6,4$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-10}$$



$$K^0 = K_b = \frac{K_e}{K_a} = 2,5 \times 10^{-8}$$

BaCrO_4 peut se dissoudre suivant l'équation (1) mais aussi suivant l'équation (2) :



$$K_2^0 = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{HCrO}_4^{-}] \times [\text{OH}^{-}] = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{HCrO}_4^{-}] \times [\text{OH}^{-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$K_2^0 = K_s \times K_b = 2,5 \times 10^{-18}$$



Équilibre - $S_1 + S_2$ S_1



Équilibre - $S_1 + S_2$ S_2

Expression de s : (nombre de mol de BaCrO_4) qui passent en solution par litre de solution.

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = s_1 + s_2 = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^{-}] \quad \begin{cases} s = [\text{Ba}^{2+}] & (1) \\ [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^{-}] = s & (2) \end{cases}$$

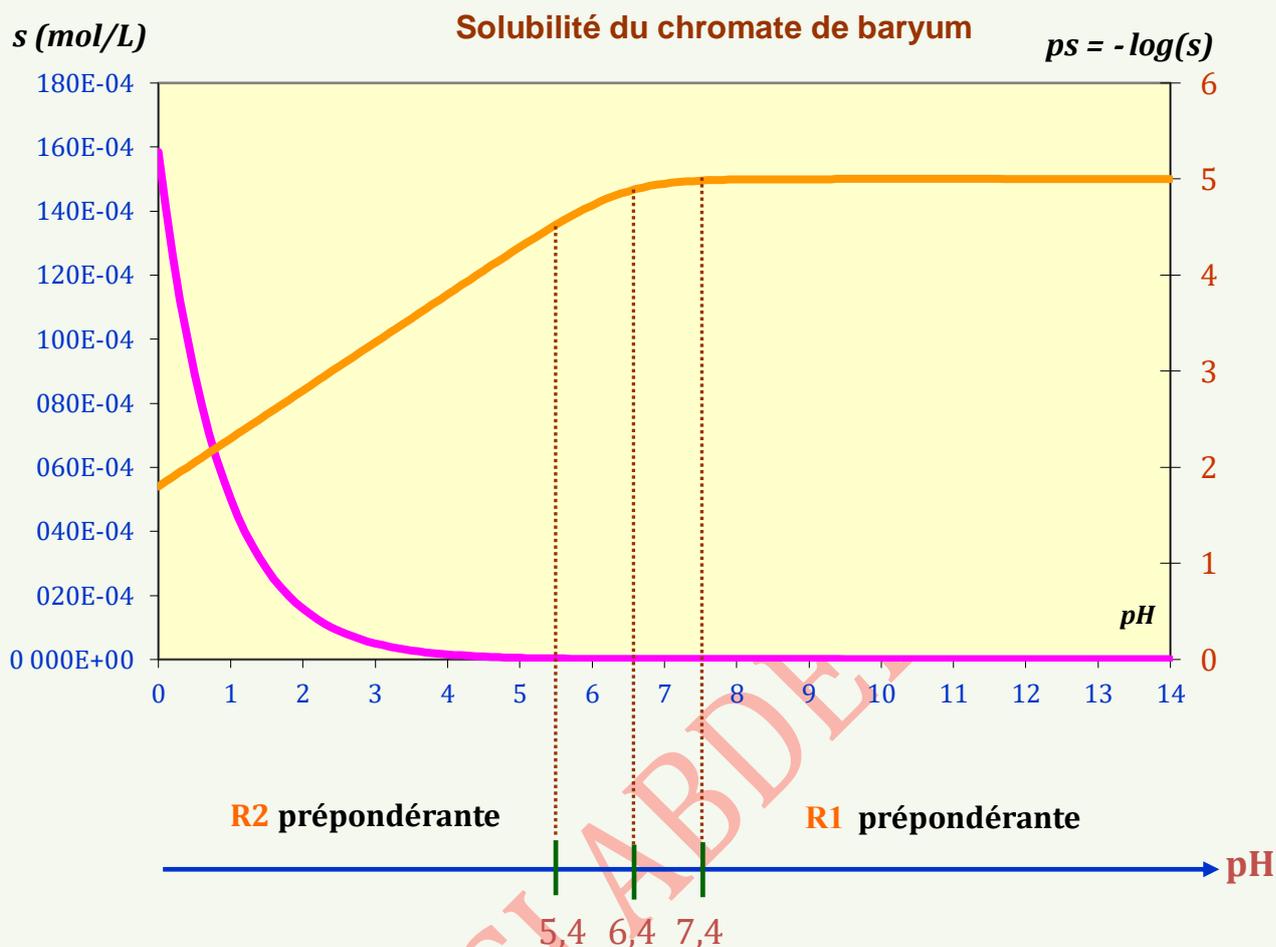
$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_s}{s}$$

$$K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCrO}_4^{-}]} \Rightarrow [\text{HCrO}_4^{-}] = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \Rightarrow$$

$$[\text{HCrO}_4^{-}] = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \times [\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_s \times h}{K_a \times s}$$

$$(2) \Leftrightarrow \frac{K_s}{s} + \frac{K_s \times h}{K_a \times s} = s \Leftrightarrow \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{h}{K_a} \right) = s \Rightarrow$$

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$$



Expression générale de la solubilité :

$$s^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_a} \right)$$

Question : on peut, dans des domaines de pH à préciser, simplifier l'expression précédente: donner ces expressions simplifiées.

Si **pH > 7,4** la réaction prépondérante est **R1**.



Équilibre - s s

D'où $K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \quad s = 1,0 \times 10^{-5} mol.L^{-1} \Rightarrow ps = -\log(s) = 5$

Si **pH < 5,4** la réaction prépondérante est **R2**.



Équilibre - s s

$$K_2 = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{HCrO}_4^-] \times [\text{OH}^-] = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{HCrO}_4^-] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$\Rightarrow K_2 = K_s \times K_b = K_s \times \frac{K_e}{K_a} = s^2 \times \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow \frac{K_s}{K_a} = \frac{s^2}{h}$$

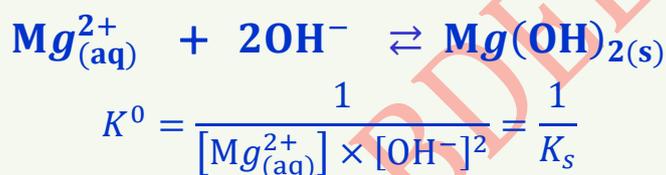
D'où :

$$s^2 = \frac{K_s \times h}{K_a} \Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s \times h}{K_a}} \quad \text{et} \quad ps = \frac{1}{2} \times (pK_s - pK_a + pH)$$

3.4) Précipitation des hydroxydes métalliques.

De très nombreux cations métalliques donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde : Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ,.....

Exemple :



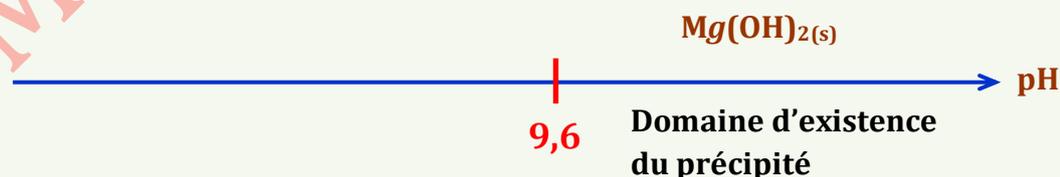
Question : soit C , la concentration des ions Mg^{2+} , déterminer le pH pour lequel on observe l'apparition du précipité. $pK_s = 10,8$

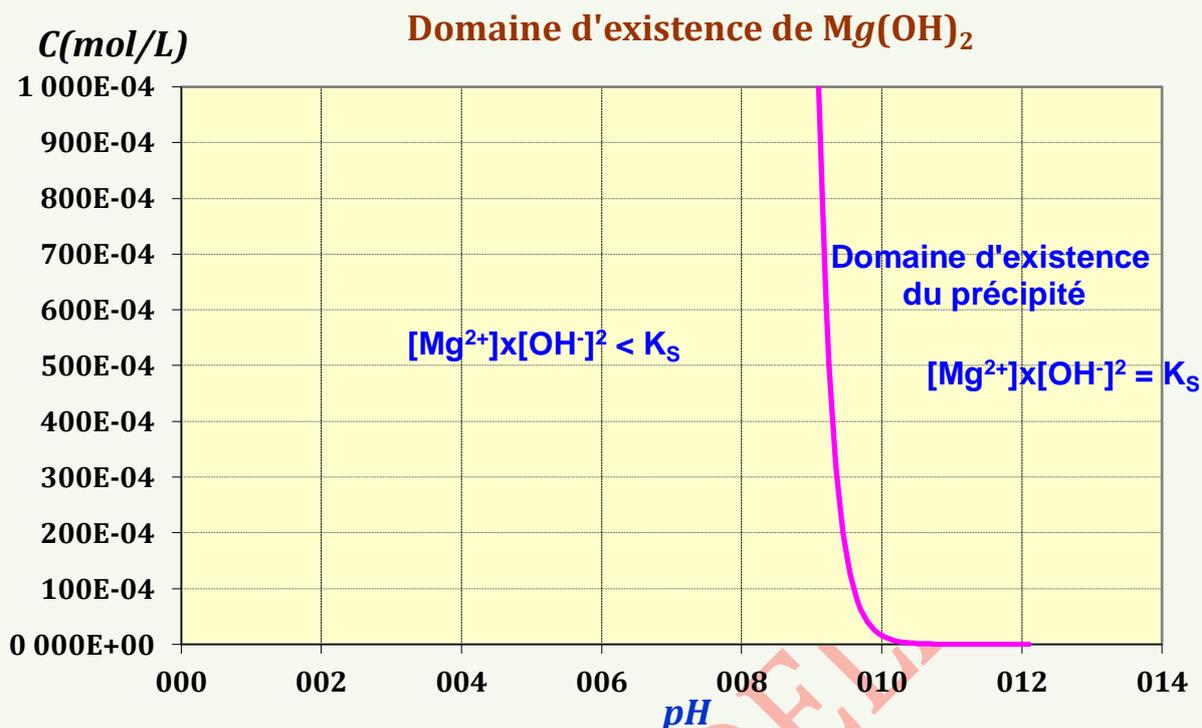
Condition de précipitation : la précipitation commence quand le produit ionique (ou quotient réactionnel Q) devient égal à K_s soit :

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s \Leftrightarrow C \times [\text{OH}^-]^2 = K_s \Leftrightarrow C \times \frac{K_e^2}{h^2} = K_s$$

$$\text{D'où : } h^2 = C \times \frac{K_e^2}{K_s} \quad \text{soit} \quad pH = pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \times \log(C)$$

$$\text{A. N. : } C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} : pH = 9,6$$

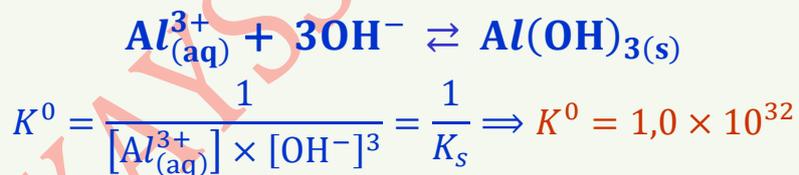




Application ; calculer le pH de précipitation de $Al(OH)_3$: $pK_s = 32$.

Remarque ; quand on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium à une solution contenant des ions Al^{3+} , on observe d'abord la formation du précipité $Al(OH)_3$ puis la redissolution du précipité .

Interprétation.



$$K^0 = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[OH^-]} = \frac{1}{K_s}$$

$Al(OH)_3$ est un hydroxyde amphotère .



Exercice

Calculer la solubilité du sulfure de manganèse dans une solution tampon pH = 6 :
 $pK_s (\text{MnS}) = 12,6$; $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$; $pK_{a_1} = 7,0$; $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$; $pK_{a_2} = 13,0$

3.5) Précipitation et oxydoréduction.

Les propriétés d'oxydo-réduction d'un couple peuvent varier par précipitation.

Exemple

L'introduction des ions Cl^- dans une solution contenant des ions Ag^+ conduit à la formation de précipité $\text{AgCl}_{(s)}$ selon la réaction suivante :



La constante de cet équilibre est :

$$K = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}$$

$$\text{or } K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9,7} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$\text{d'ou } K = \frac{1}{K_s} = 5,0 \times 10^9$$

Le couple Ag^+/Ag est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction :



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

Avec $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V/ENH}$

La formation du précipité $\text{AgCl}_{(s)}$, fait diminuer la concentration en ion Ag^+ libres, le pouvoir oxydant des ions Ag^+ va diminuer : en présence de précipité, on a l'équilibre suivant :



Le potentiel de cet équilibre est :

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + 0,06 \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right) = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0,06 \log([\text{Cl}^-]) \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

Or d'après $\textcircled{1}$ on a

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

Reporté dans l'équation $\textcircled{2}$ on obtient :

$$E = E_0 + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{[Cl^-]} \right) = E_0 + 0,06 \log K_s - 0,06 \log ([Cl^-])$$

Comparée à l'équation 3 on a :

$$E_{AgCl/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log K_s$$

A. N. :

$$E_{AgCl/Ag}^0 = 0,8 - 0,06 \times 9,7 = 0,22 \text{ V/ENH}$$

MAKAYSSI ABDELATIF