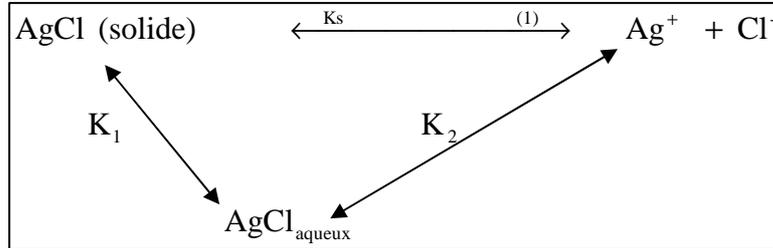


Chapitre III - Réaction de Précipitation

I- Produit de solubilité

La dissolution d'un solide est décrite par:



Ce phénomène se fait généralement, en deux étapes:

- 1- dissolution du solide par formation du complexe aqueux AgCl(aq)
- 2-dissociation du complexe aqueux AgCl(aq) formé.

La constante de l'équilibre (1) notée K_s est donnée par l'expression:

- $K_s = [Ag^+][Cl^-]$

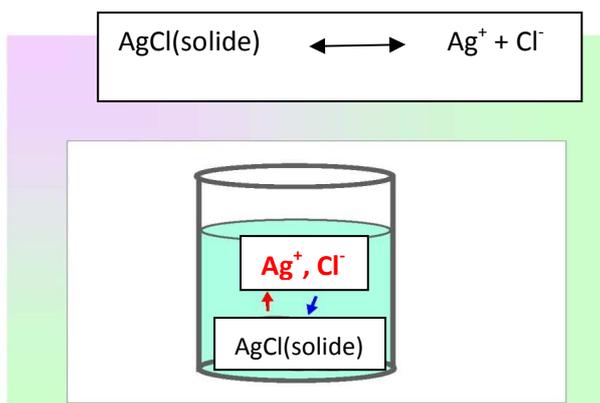
Remarque:

- *Cette constante est dite produit de solubilité. Elle est sans dimension et dépend uniquement de la température.*
- *L'équilibre (1) est une réaction qui fait intervenir une dissolution suivie d'une dissociation du complexe AgCl_{aqueux} entre une phase solide et une autre liquide.*
- *Dans la majorité des cas, le complexe est peu stable, et de ce fait le phénomène de "dissolution" du solide dépend essentiellement de la l'étape de dissolution du complexe.*

$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$
$$= [AgCl_{aq}] \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{aq}]} = K_1 \cdot K_2$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation



Solution Saturée: C'est une solution dans laquelle il y'a un excès de solide.

II- Solubilité

II- 1. Définition

C'est la quantité maximale du solide qui peut être dissoute dans un litre de solution. Elle s'exprime en g/L (solubilité massique) ou en mole/L (*solubilité molaire qu'on note s*). C'est cette dernière unité qui est utilisée dans les calculs thermodynamiques.

La solubilité dépend de la température et de la nature du solide.

Exemple

Dans 1 L d'eau pure, on peut dissoudre :

- 5570 g (27 moles) de AgClO_4 (solide).
- 0,0018g ($1,3 \cdot 10^{-5}$ mole) de AgCl (solide).

On dit que AgClO_4 est plus soluble que AgCl .

II- 2. Exemples de calcul de K_s et de s .

a- Calcul de K_s à partir de s .

Exemple

Déterminer le produit de solubilité K_s , de $\text{AgCl}(s)$, sachant que la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans 1 litre d'eau pure est égale à 2 mg. La masse molaire de AgCl est $M_{\text{AgCl}} = 143\text{g/mole}$.

	AgCl, solide	\leftrightarrow	Ag^+	$+$	Cl^-
Etat initial	excès		0		0
Avancement	- s		+ s		+ s
Equilibre	excès - s		s		s

Chapitre III - Réaction de Précipitation

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = s^2$$

$$\Rightarrow s = \frac{m}{M_{AgCl}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{143} = 1,34 \cdot 10^{-5} M$$

$$\Rightarrow K_s = s^2 = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

b- Calcul de la solubilité s, à partir de Ks.

Exemple 1.

Calculer la solubilité de $BaSO_4(s)$ dans l'eau pure. On donne $K_s(BaSO_4, s) = 10^{-10}$.

	$BaSO_4$, solide	\leftrightarrow	Ba^{2+}	$+ SO_4^{2-}$
Etat initial	excès		0	0
Avancement	- s		+ s	+ s
Equilibre	excès - s		s	s

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

$$\Rightarrow 2 \log s = \log K_s = -10 \quad \Rightarrow \log s = -5 \Leftrightarrow s = 10^{-5} M$$

Exemple 2

Calculer la solubilité de $Cu(OH)_2(s)$ dans l'eau pure, sachant que $K_s(Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

	$Cu(OH)_2$, solide	\leftrightarrow	Cu^{2+}	$+ 2OH^-$
Etat initial	excès		0	0
Avancement	- s		+ s	+ 2s
Equilibre	excès - s		s	2s

Chapitre III - Réaction de Précipitation

$$K_s = [Cu^{2+}][OH]^{-2} = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$\Rightarrow \log K_s = \log 4 + 3\log s = -19,66$$

$$\Rightarrow 3\log s = -20,66 \Rightarrow \log s = -6,75$$

$$s = 1,8 \cdot 10^{-7} M$$

III- Réaction de précipitation

III- 1- Conditions thermodynamiques de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution. Elle peut avoir lieu lorsqu'il y a présence simultanée d'anion(s) et de cation(s).

Exemple : Précipitation de Ag^+ et Cl^- .

une solution aqueuse contient Ag^+ et Cl^- à des concentrations initiales désignées respectivement par $[Ag^+]_0$ et $[Cl^-]_0$. Quelles sont les conditions thermodynamiques de formation du précipité $AgCl(s)$ dans ce cas? On donne $K_s(AgCl,s) = 2,0 \cdot 10^{-10}$.

	Ag^+	+	Cl^-	\rightleftharpoons	$AgCl_{(s)}$
Etat initial	a		b		0
Avancement	- x		- x		x
Equilibre	a - x		b - x		x

Attention !!

x est le nombre de moles de Ag^+ et de Cl^- précipités sous forme de $AgCl$ (précipité). Par conséquent il est égal dans ce cas, au nombre de moles de $AgCl$ formées.

Il ne faut pas confondre x avec la solubilité s , qui est égale aux nombres de moles de $AgCl$ (solide) dissous.

Dans les conditions initiales le système peut être dans un état de non équilibre. Ces conditions sont caractérisées par le rapport ionique Q_s .

$$Q_s = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0$$

On a:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln K$$

avec $K=1/Q_s$ avant l'équilibre et $K=1/K_s$ à l'équilibre

À l'équilibre on a: $\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RT \ln K = 0$ et $1/K = K_s = [Ag^+][Cl^-]$

$$\Delta G_1^0 = - RT \ln K = RT \ln K_s$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation

Pour qu'il y ait formation du précipité AgCl, il faut que la réaction soit spontanée dans le sens 1.
D'où:

$$\Delta G_1 \leq 0 \Rightarrow \Delta G_1^0 + RT \ln K \leq 0 \Rightarrow RT \ln K \leq -\Delta G_1^0$$

Dans ce cas on a:

$$RT \ln K \leq -\Delta G_1^0 = -RT \ln K_s$$

$$K = 1/Q_s \Rightarrow -RT \ln Q_s \leq -RT \ln K_s \Leftrightarrow RT \ln 1/Q_s \geq RT \ln K_s \Rightarrow Q_s \geq K_s$$

Deux cas sont possibles:

1. $Q_s \geq K_s$ ou $[Ag^+]_0 [Cl^-]_0 \geq K_s$; on a précipitation de AgCl.
2. $Q_s \leq K_s$ ou $[Ag^+]_0 [Cl^-]_0 < K_s$; on n'a pas précipitation de AgCl.

Conclusion

<i>Relation entre K_s et Q_s</i>	<i>Nature de la Solution</i>	<i>Résultat</i>
$Q_s < K_s$	<i>Non saturée</i>	Le solide est <u>totale</u>ment dissous .
$Q_s = K_s$	<i>Saturée</i>	Le solide <u>ne peut plus se dissoudre</u> .
$Q_s > K_s$	<i>Sursaturée</i>	Excès de solide: On a <u>précipitation</u> des ions jusqu'à ce que la relation $Q_{sp} = K_{sp}$ soit vérifiée.

III- 2-Composition d'une solution après précipitation

Exemple

On considère une solution de Sr^{2+} (0,05M) et de F^- (0,06M). Déterminer la quantité de $SrF_2(s)$ formée, et les concentrations $[Sr^{2+}]$ et $[F^-]$. Donnée : $K_s(SrF_2,s) = 3 \cdot 10^{-9}$.

1- On calcule Q_s



$$\begin{aligned}
 Q_s &= [Sr^{2+}]_0 [F^-]_0^2 \neq (s)(2s)^2 = 4s^3 \\
 \Rightarrow Q_s &= 0,05 \cdot (0,06)^2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \\
 \Rightarrow Q_s &> K_s
 \end{aligned}$$

Attention !! Il ne s'agit pas d'une solution saturée de SrF_2 (solide).
Pour cela on a :

$$[Sr^{2+}] \neq s \text{ et } [F^-] \neq 2s$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation

On constate que $Q_s > K_s \Rightarrow$ La solution est donc Saturée.

Par conséquent on a précipitation de $SrF_2(s)$.

Remarque

L'expression de K_s ou Q_s doit correspondre toujours à la dissolution même si la réaction considérée est une précipitation :

$$Q_s = [Sr^{2+}]_0 [F^-]_0^2 \quad \text{ou} \quad K_s = [Sr^{2+}] [F^-]^2$$

	Sr^{2+}	+	$2F^-$	\rightleftharpoons	$SrF_2(s)$
Etat initial	$a = 0,05$		$b = 0,06$		0
Avancement	$-x$		$-2x$		$+x$
Equilibre	$a - x$		$b - 2x$		x
Réactif limitant	$(x_{\max}) = 0,05$		$x_{\max} = 0,03$		$x = 0,03$
Equilibre	$0,05 - 0,03 = 0,02$		ϵ		0,03

$$K_s = [Sr^{2+}] [F^-]^2 = (a - X)(b - 2X)^2$$

Cette équation n'admet pas de racine mathématique simple. C'est pour cela qu'on procède par approximation.

- K_s est très faible ce qui signifie que la dissolution de $SrF_2(s)$ est aussi très faible. La réaction inverse, qui est la précipitation est par conséquent importante.
- La réaction est totale dans le sens de la précipitation (sens 1).
- F^- ou Sr^{2+} disparaît totalement: Réactif limitant ou x_{\max} .
- On calcule X_{\max} et on ne conserve que la valeur la plus faible.

$X_{\max} = 0,03$. L'ion F^- est le réactif limitant. De ce fait la valeur de $[F^-]$ qui est très faible et égale à ϵ qu'il faut calculer.

$$[F^-] = \epsilon = \text{????} \quad \text{Et} \quad [Sr^{2+}] = 0,02M.$$

$$\begin{aligned}
 K_s &= [Sr^{2+}] [F^-]^2 \\
 \Rightarrow [F^-]^2 &= \frac{K_s}{[Sr^{2+}]} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 15 \cdot 10^{-8} \\
 \Rightarrow [F^-] &\approx 3,8 \cdot 10^{-4} M
 \end{aligned}$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation

III- 3- Effet de l'ion Commun

Un sel devient moins soluble lorsqu'il est dissous dans une solution qui contient l'un de ses ions.

AgCl est très peu soluble. Mais il le devient encore plus, s'il est dissous dans une solution qui contient initialement des ions Ag^+ et/ou Cl^- .

Exemple: dissolution de AgCl(s) dans une solution aqueuse qui contient Ag^+ et/ou Cl^- .

Calculer la solubilité s , de AgCl(s) dans une solution de KCl (0,1M).

	AgCl(s)	$\overset{2}{\rightleftharpoons}_1$	Ag^+	+	Cl^-
Etat initial	excès		0		0,1
Avancement	- s'		+ s'		+ s'
Equilibre	excès - s'		s'		0,1 + s'

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S'(S'+0,1)$$

$$\Rightarrow (S')^2 + 0,1.S' - K_s = 0 \quad K_s = 2.10^{-10}$$

$$\Rightarrow S' = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4K_s}}{2} = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4 \times 2.10^{-10}}}{2}$$

$$\Rightarrow S' = 1,95.10^{-9} \text{ M}$$

Méthode Approximative

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

$$K_s = \text{Constante} \Rightarrow \text{Si } [\text{Cl}^-]_0 \uparrow \text{ alors } [\text{Ag}^+] = S' \downarrow$$

$$\Rightarrow S' \ll S \text{ or } S = 1,4.10^{-5} \text{ M est inférieur à } 0,1$$

$$\Rightarrow S' \ll 0,1 \text{ d'où } : S' + 0,1 \approx 0,1$$

$$\Rightarrow K_s = S'(0,1 + S') \approx S' \cdot 0,1 \text{ d'où } s' = \frac{K_s}{0,1} = 2.10^{-9}$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation

III- 4-Effet d'un agent complexant

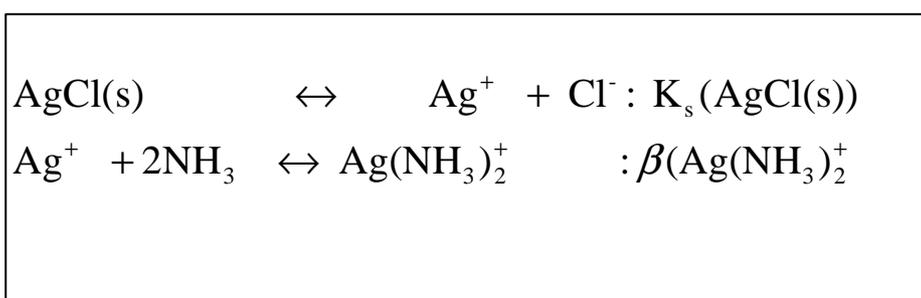
Si l'un des ions qui provient du solide dissous en solution est complexé par un ligand donné, la solubilité de ce solide augmente.

Exemple

Calculer la solubilité de $AgCl(s)$ dans une solution NH_3 (1M). On considère qu'il y a formation essentielle, dans ce cas, du complexe $Ag(NH_3)_2^+$.

Données: $K_s(AgCl,s)=2.10^{-10}$; $\beta(Ag(NH_3)_2^+)= 1,5.10^7$.

Les réactions qui interviennent dans ce cas sont :



La réaction globale de dissolution tenant compte de la réaction de complexation s'écrit :

	$AgCl(s)$	$+ 2NH_3$	$\overset{2}{\rightleftharpoons}_1$	$Ag(NH_3)_2^+$	$+ Cl^-$
Etat initial	excés	1		0	0
Avancement	$- s'$	$- 2s'$		$+ s'$	$+ s'$
Equilibre	excés $- s'$	$1 - 2s'$		s'	s'
$K'_s(AgCl_s, NH_3) = K_s(AgCl_s) \cdot \beta(Ag(NH_3)_2^+)$					

On remarque que le produit de solubilité associé à la réaction de dissolution en présence de NH_3 est devenu $K_s(AgCl_s, NH_3)$ qui est:

$$K_s(AgCl_s, NH_3) = K_s(AgCl_s) \cdot \beta(Ag(NH_3)_2^+)$$

Plus la valeur de la constante β est grande, plus la constante $K_s(AgCl_s, NH_3)$ est élevée, et plus la dissolution de $AgCl$ est importante.

$$\begin{aligned}
 K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \\
 &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \\
 K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= K_s(\text{AgCl}_s) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \\
 &= 2.10^{-10} \cdot 1.5.10^7 = 3.10^{-3} \\
 \Rightarrow \frac{(s')^2}{(1-2s')^2} &= K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) \\
 \Rightarrow \frac{(s')}{(1-2s')} &= \sqrt{K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3)} = 0,055\text{M}; \quad s' = 0,045\text{M}
 \end{aligned}$$

III- 5. Effet du pH

La solubilité d'un solide dépend du pH dans le cas où les ions qui proviennent de la dissolution de ce solide, ont des propriétés acido-basiques non négligeables. Ceci est généralement le cas où les anions sont des groupes hydroxyles (OH⁻) ou des bases conjuguées (A⁻) des acides faibles (HA).

Exemple

Calculer la solubilité s , et le pH d'une solution saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2, s) = 1,2.10^{-11}$.

La réaction de dissolution est :

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\overset{2}{\leftarrow} \overset{1}{\rightleftarrows}$	Mg^{2+}	+	2OH^-
Etat initial	excès		0		ε
Avancement	-s		+s		+2s
Equilibre	excès -s		s		2s

$$\begin{aligned} K_s (\text{Mg}(\text{OH})_2, s) &= [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 \\ &= 4s^3 \Rightarrow 4s^3 = 1,2 \cdot 10^{-11} \Leftrightarrow 4s^3 = 12 \cdot 10^{-12} \\ &\Rightarrow s^3 = 3 \cdot 10^{-12} \Rightarrow s = 1,44 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Le pH de cette solution est tel que :

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow \text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log 2s = 3,5, \text{ d'où } \text{pH} = 10,5.$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

À température constante, $K_s = \text{Cte}$.

Si $[\text{OH}^-] \uparrow$, alors $[\text{Mg}^{2+}] = s \downarrow$.

- Lorsque $[\text{OH}^-]$ augmente (*pH augmente*), $[\text{Mg}^{2+}]$ diminue et s diminue aussi.
- Lorsque le pH diminue (*$[\text{OH}^-]$ diminue*), $[\text{Mg}^{2+}]$ augmente et s augmente aussi..

%