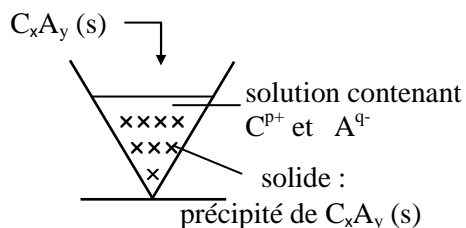


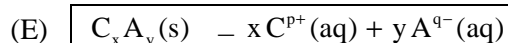
EQUILIBRES DE PRECIPITATION

I. PRODUIT DE SOLUBILITE - SOLUBILITE

Soit C_xA_y composé ionique peu soluble dans l'eau



La solution est dite **saturée** si l'on se trouve en présence du mélange **hétérogène** constitué du solide - ou précipité - $C_xA_y(s)$ en équilibre avec les ions C^{p+} et A^{q-} en solution. Cet équilibre se traduit par l'équation bilan (E.B.) :



Exemple :

1. Produit de solubilité de $C_xA_y(s)$

C'est la **constante d'équilibre** associée à (E) : $K_s(C_xA_y) = \frac{(a_{C^{p+}})^x \cdot (a_{A^{q-}})^y}{a_{C_xA_y(s)}} = \frac{\left(\frac{[C^{p+}]}{c^0}\right)^x \cdot \left(\frac{[A^{q-}]}{c^0}\right)^y}{1}$

soit $K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$ avec $[X]$ concentration des ions à l'équilibre en mol.L^{-1} .

On donne en général $\text{p}K_s = -\log(K_s)$

Exemples :

2. Solubilité d'un composé

Définition : A une température donnée, on appelle solubilité s d'un composé C_xA_y , le quotient de la quantité de composé qu'il a fallu dissoudre pour obtenir une **solution saturée** par le volume V de solution saturée obtenue.

On exprime en général la solubilité en mol.L^{-1} (ou en g.L^{-1}).

Exemple : solubilité dans l'eau pure

Remarque : La donnée de K_s permet de comparer la solubilité de deux composés seulement si l'atonicité des éléments présents dans ces composés est la même.

Dans le cas général, le composé le plus soluble n'est pas nécessairement celui dont le produit de solubilité est le plus élevé mais celui dont la solubilité est la plus grande.

Différents facteurs peuvent influencer sur la solubilité d'un composé :

- la température car K_s dépend de T
- la nature de la solution celle-ci pouvant contenir :
 - un des ions du composé, C^{p+} ou A^{q-} .
 - une espèce chimique susceptible de réagir avec C^{p+} ou A^{q-} (influence du pH , formation de complexes, formation d'autres précipités)

II. CONDITION DE PRECIPITATION

On peut se trouver en présence de 2 situations initiales :

- a- On introduit dans la solution S n_i moles du solide C_xA_y
 - b- On met en présence dans S des ions C^{p+} et des ions A^{q-}
- } Aura-t-on à l'équilibre un précipité ?

Si la solution est saturée, les trois espèces $C_xA_y(s)$, $C^{p+}(aq)$ et $A^{q-}(aq)$ coexistent à l'équilibre (mélange hétérogène) selon (E) $C_xA_y(s) = xC^{p+} + yA^{q-}$ et $Q_{eq} = K_s = [C^{p+}]_{eq}^x \cdot [A^{q-}]_{eq}^y$

Dans le cas contraire - mélange homogène - (E) n'est pas réalisé.

- cas a : Soit s la solubilité de C_xA_y dans S . Si $s > \frac{n_i}{V}$ la solution n'est pas saturée et $Q < K_s$.

Si l'on rajoute du solide, il se dissout tant que Q reste inférieur à K_s .

- cas b : Calculer le quotient réactionnel initial associé à (E) à partir des concentrations apportées en espèces ioniques: $Q_i = [C^{p+}]_i^x \cdot [A^{q-}]_i^y$
- Si $Q_i > K_s$ la réaction chimique de précipitation se produit dans le sens \leftarrow et Q_r diminue jusqu'à ce que Q soit égal à $K_s = Q_{eq}$. L'équilibre (E) est alors réalisé et la solution est saturée.
- Si $Q_i < K_s$, Q_r ne pouvant augmenter (pas de solide) (E) ne peut s'établir et S n'est pas saturée.

Remarque : une solution ne peut rester dans un état où Q est supérieur à K_s .

Conclusion : Dans les 2 cas, pour savoir si la solution sera saturée (existence du précipité), on calcule le quotient réactionnel Q_i à partir des concentrations totales apportées en espèces ioniques.

Si $Q_i < K_s$: la solution n'est pas saturée.

Si $Q_i > K_s$: il y a formation d'un précipité.

III. DOMAINE D'EXISTENCE DU PRECIPITE

1. Domaine d'existence du précipité

Un précipité étant seul dans une phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un précipité existe ou n'existe pas.

Exemple : A une solution de nitrate d'argent $c_i = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute, sans variation de volume, du chlorure de sodium.

Déterminer la valeur de $pCl = -\log[Cl^-]$ pour laquelle $AgCl$ précipite.

Donnée : $pK_s(AgCl) = 9,7$.

D'après II on n'aura pas de précipité tant que $Q_i = [Ag^+]_i \cdot [Cl^-]_i < K_s$ soit $[Cl^-]_i < \frac{K_s}{[Ag^+]_i}$

* L'apparition du précipité a lieu - limite de précipitation - pour :

$$[Cl^-]_{i,pr} = \frac{K_s}{[Ag^+]_i} \quad \text{soit} \quad pCl_{i,pr} = pK_s + \log[Ag^+]_i = pK_s + \log c_i = 8,7$$

* Si $pCl > pCl_{i,pr}$ pas de précipité, tous les ions Ag^+ sont en solution.

* Si $pCl < pCl_{i,pr}$ existence du précipité. Les ions Ag^+ sont sous forme de solide **et** en solution.

Remarques : 1-La valeur frontière $pCl_{I_{pr}}$ qui définit le domaine d'existence du précipité dépend de $[Ag^+]_i$ et de la stœchiométrie du précipité.

2-On peut inverser le rôle des solutions et travailler avec un axe gradué en pAg .

2. Diagrammes de distribution

En reprenant l'exemple précédent, on peut représenter $y = \frac{[Ag^+]}{c_i}$ en fonction de pCl .

* Si $pCl > pCl_{I_{pr}}$ $y = 1$

* Si $pCl < pCl_{I_{pr}}$ $y = \frac{1}{c_i} \cdot \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{1}{c_i} 10^{pCl - pK_s}$

