



ENSIC



Réactions de Précipitation

Chimie des Ions en Solution

Rappel : Définition d'un Précipité

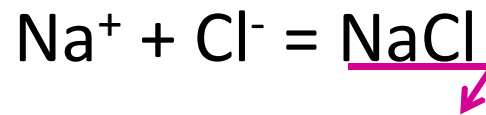
Précipité = forme solide d'une espèce en équilibre avec la forme solvatée dans un solvant

Exemple : dans une solution saturée de chlorure de sodium, une partie du sel est dissous et l'autre se trouve sous forme de cristaux

Relation entre Produit de Solubilité et Solubilité

Equilibre de Dissolution / Précipitation

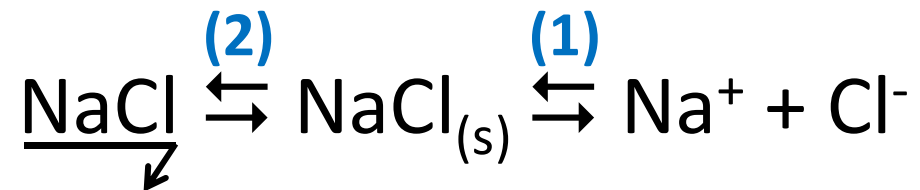
L'équilibre est noté comme une réaction chimique :



Dans la réalité : **complexe non chargé** intermédiaire
et peu soluble qui peut donner lieu à la formation
d'un précipité (l'eau solvate mal les espèces
électriquement neutres)

Solution Saturée (cas n°1)

On a deux équilibres simultanés



$$\text{Equilibre (1)} : K_1 = \frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}_{(s)}]}$$

$$\text{Equilibre (2)} : K_2 = \frac{[\text{NaCl}_{(s)}]}{a_{\text{NaCl}}} = [\text{NaCl}_{(s)}] = S_0$$

1 car solide

Solution Saturée (cas n°1)

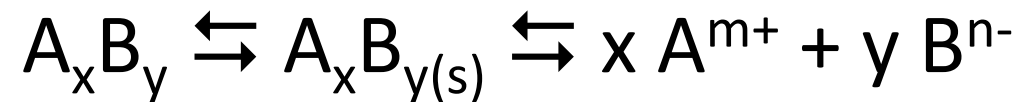
S_0 est la solubilité intrinsèque de NaCl à une température donnée (solubilité moléculaire)

$$(1) + (2) \Rightarrow [Na^+][Cl^-] = K_1 K_2 = K_1 S_0 = K_s$$

K_s est le produit de solubilité. On utilise aussi le $pK_s = -\log(K_s)$

Solution Saturée (cas n°1)

Généralisation pour un électrolyte A_xB_y :



et

$$K_S = [A^{m+}]^x [B^{n-}]^y$$

Solution NON Saturée (cas n°2)

On a $[NaCl_{(s)}] < S_0$ et pas de NaCl solide

et $[Na^+][Cl^-] = K_1[NaCl_{(s)}] < K_S = K_1S_0$

On n'a plus égalité entre le produit des concentrations et K_S

Remarque

⚠ De manière générale, on devrait utiliser les **activités**

Si **force ionique** faible : on utilise les concentrations. Souvent le cas pour les sels peu solubles

Sinon il faut introduire les **coefficients d'activité** (cf. cours activité)

Définition de la Solubilité

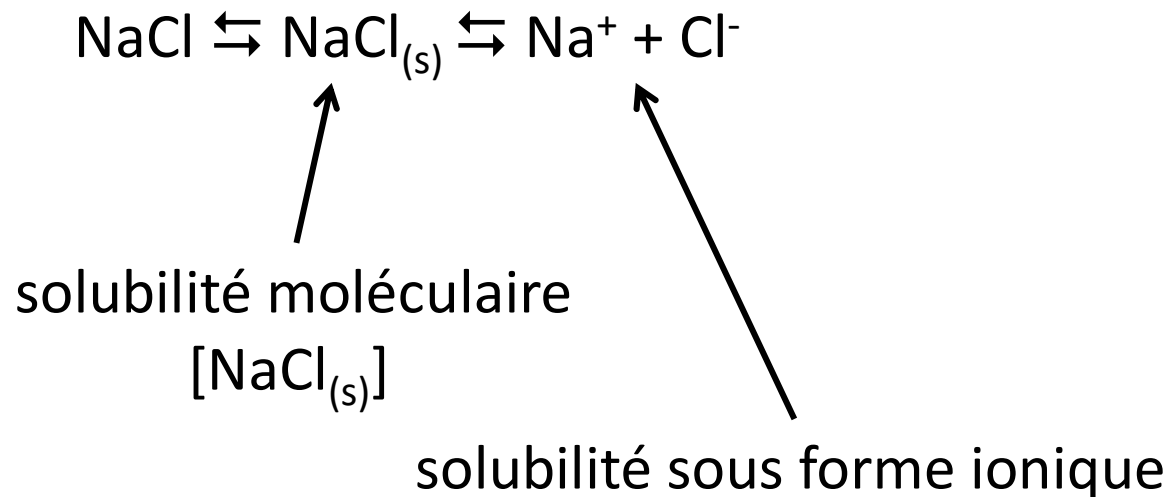
La solubilité S d'une substance chimique dans un solvant est le **nombre maximal de moles de ce corps que l'on peut dissoudre par litre de solvant**

La solubilité s'exprime en **mole par litre**

Remarque : il faut tenir compte de **toutes les formes** sous lesquelles la substance est présente

Définition de la Solubilité Totale

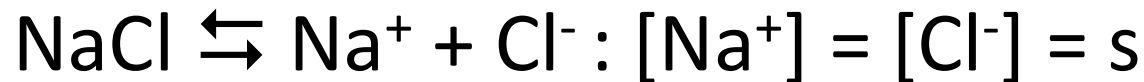
Solubilité « totale » = solubilité moléculaire + solubilité sous forme ionique



$$S = [\text{NaCl}_{(s)}] + s$$

Définition de la Solubilité Ionique

! s définie par rapport à l'électrolyte : part de l'électrolyte qui passe sous forme ionique



Facteurs Influençant la Solubilité

1 - La Température

Le produit de solubilité K_s est une constante thermodynamique ne dépendant que de la température T .

Il obéit à la loi de VanT'Hoff :

$$\frac{d\ln K_s}{dT} = \frac{\Delta H_d^o}{RT^2}$$

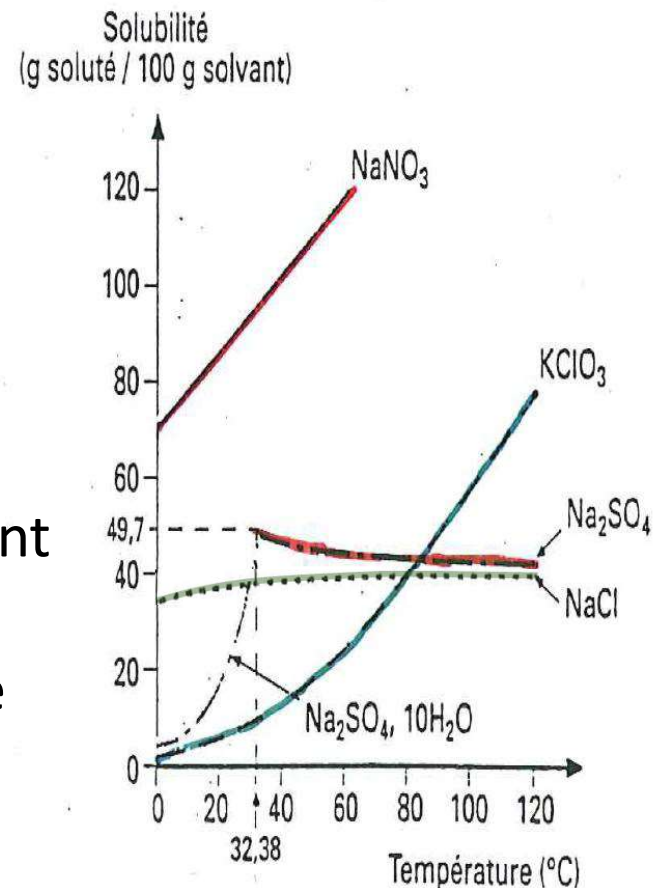
 *enthalpie de dissolution*
(< 0 ou > 0)

La Température

Solubilité de différents sels en fonction de la température

En général, elle augmente avec la température

Cas particulier de Na_2SO_4 : changement au niveau de l'hydratation; la forme décahydratée se décompose en une phase liquide et une phase solide anhydre



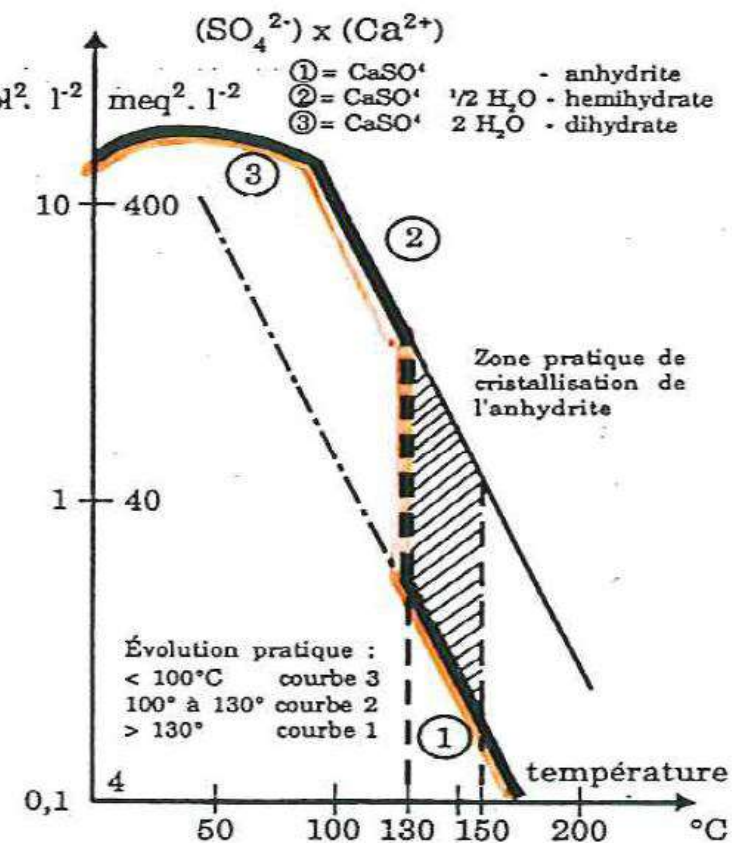
La Température

! Cas particulier : le carbonate de calcium CaCO_3 et le sulfate de calcium CaSO_4 sont moins solubles à chaud qu'à froid.

ENTRATRAGE

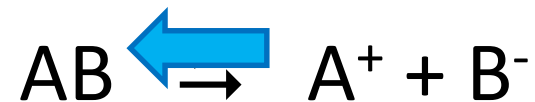


Formation de dépôts sur les parois de chaudières, ce qui génère des problèmes de transfert thermique et de surchauffes locales.



2 - L'Effet d'Ion Commun

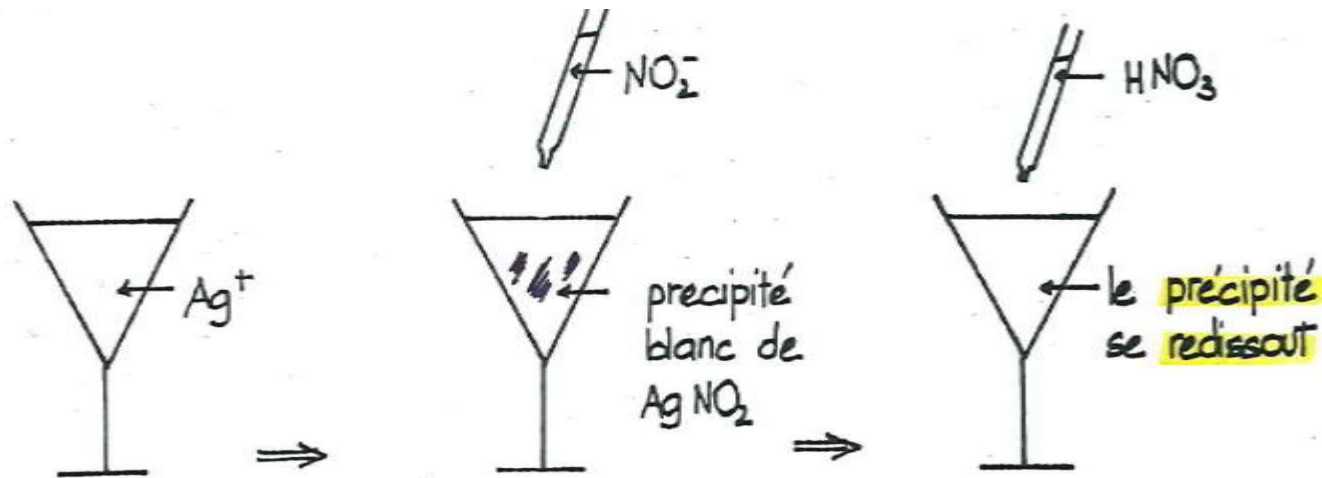
Principe : déplacement de l'équilibre de dissolution d'un sel par ajout d'un électrolyte qui possède un des deux ions du sel



L'ajout de A^+ ou de B^- déplace l'équilibre vers la gauche

3 - Influence du pH

Exemple : Dissolution du nitrite d'argent
 AgNO_2 en milieu acide



L'ajout de HNO_3 entraîne la dissolution du précipité

Influence du pH

Relation entre la solubilité ionique du nitrite d'argent et le pH :

Equilibre de dissolution : $\text{AgNO}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$

Equilibre acide-base : $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$

$$\text{p}K_s (\text{AgNO}_2) = 3,8$$

$$\text{p}K_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3$$

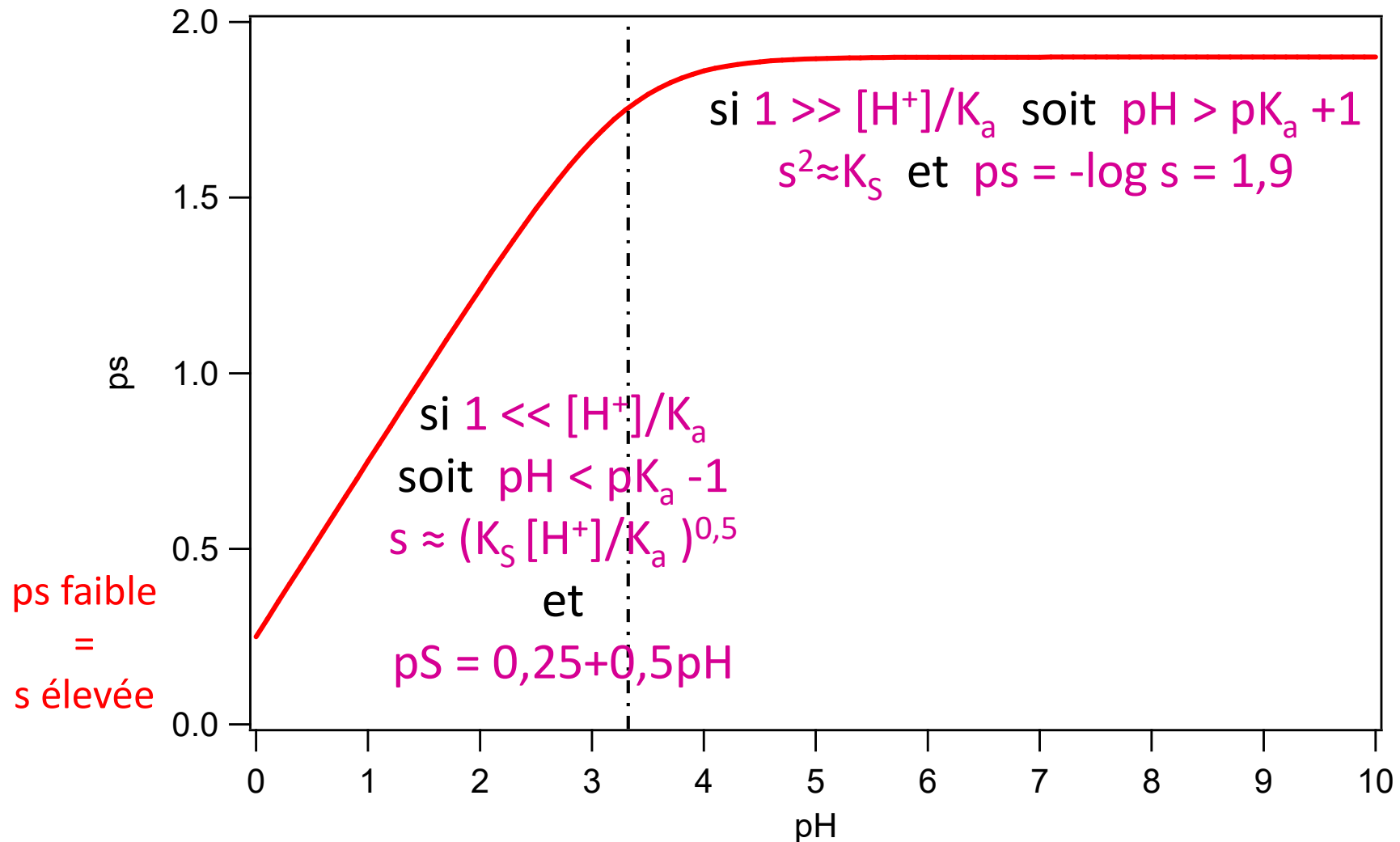
$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

$$pK_s (AgNO_2) = 3,8$$

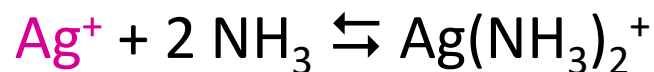
$$pK_a (HNO_2/NO_2^-) = 3,3$$

Influence du pH



4 - Complexation

Dissolution du chlorure d'argent en milieu ammoniacal



$$\text{pK}_s = 9,75$$

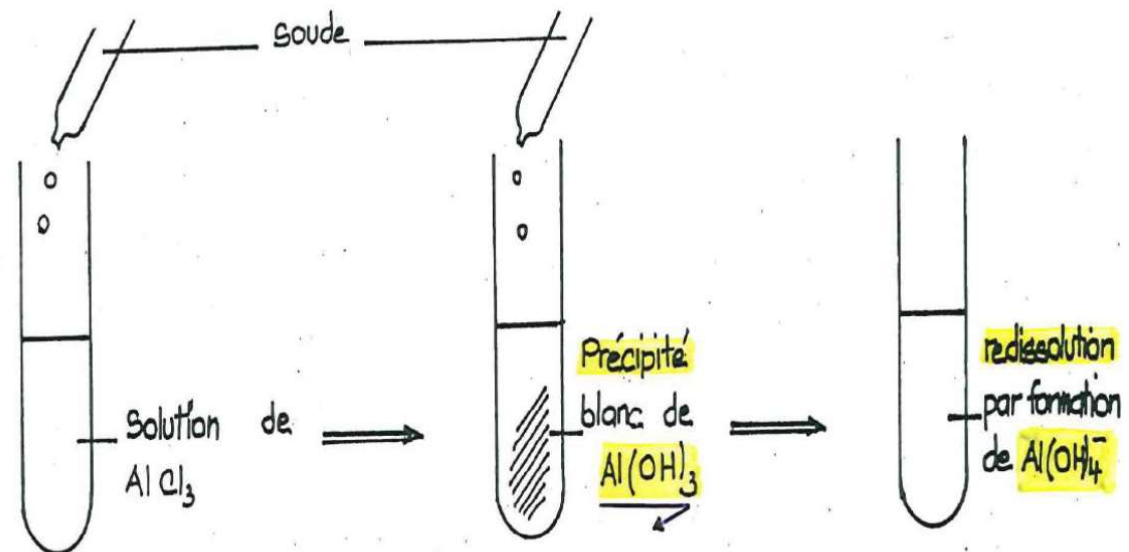
$$\text{pK}_d = 7,2$$

Solubilités des Hydroxydes Métalliques

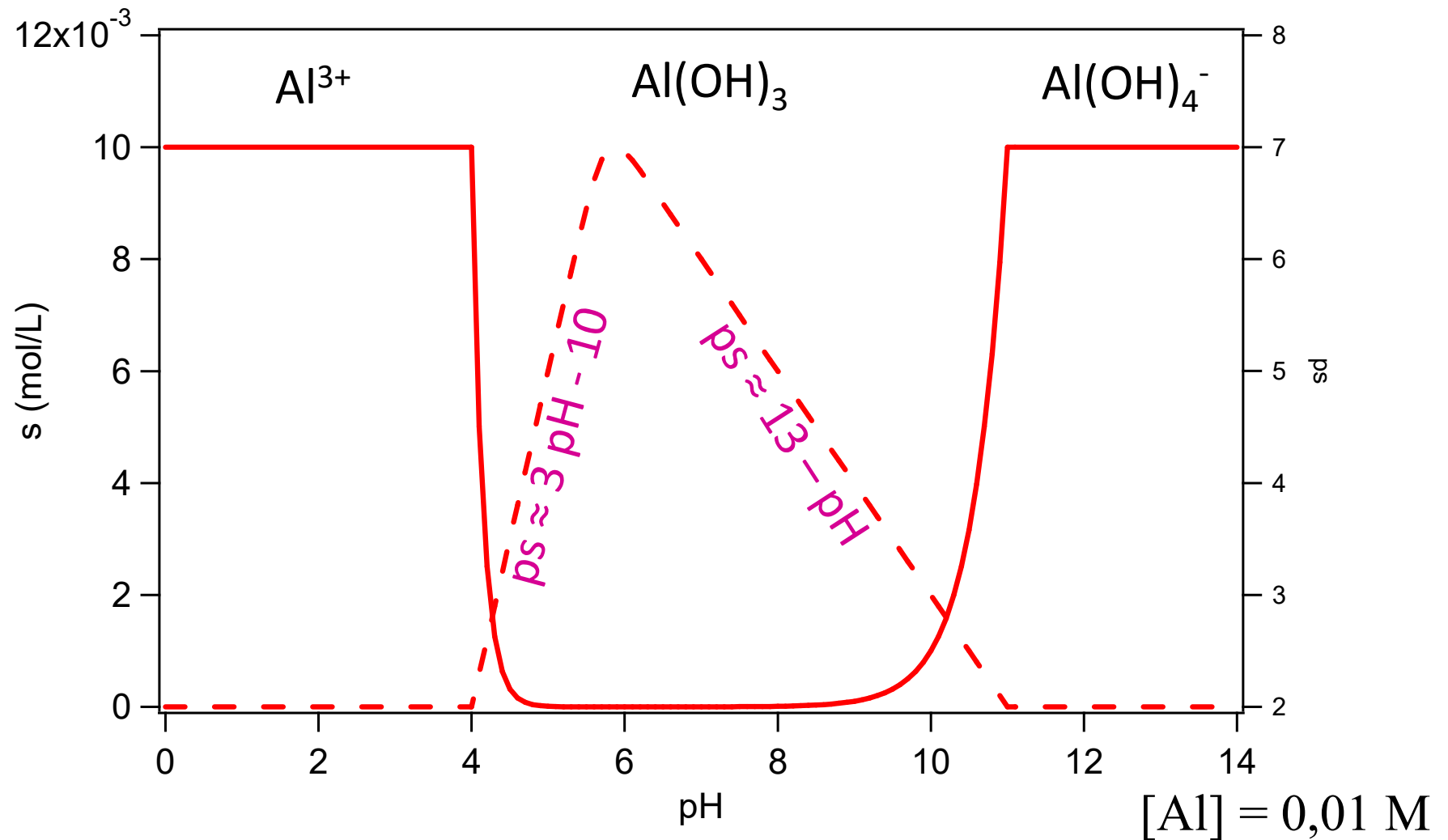
La plupart de ces hydroxydes restent sous forme de précipité en milieu basique

Certains peuvent se redissoudre à pH élevé par formation de complexes hydroxydes supérieurs

Caractère amphotère de certains hydroxydes métalliques comme Al(OH)_3 et Zn(OH)_2

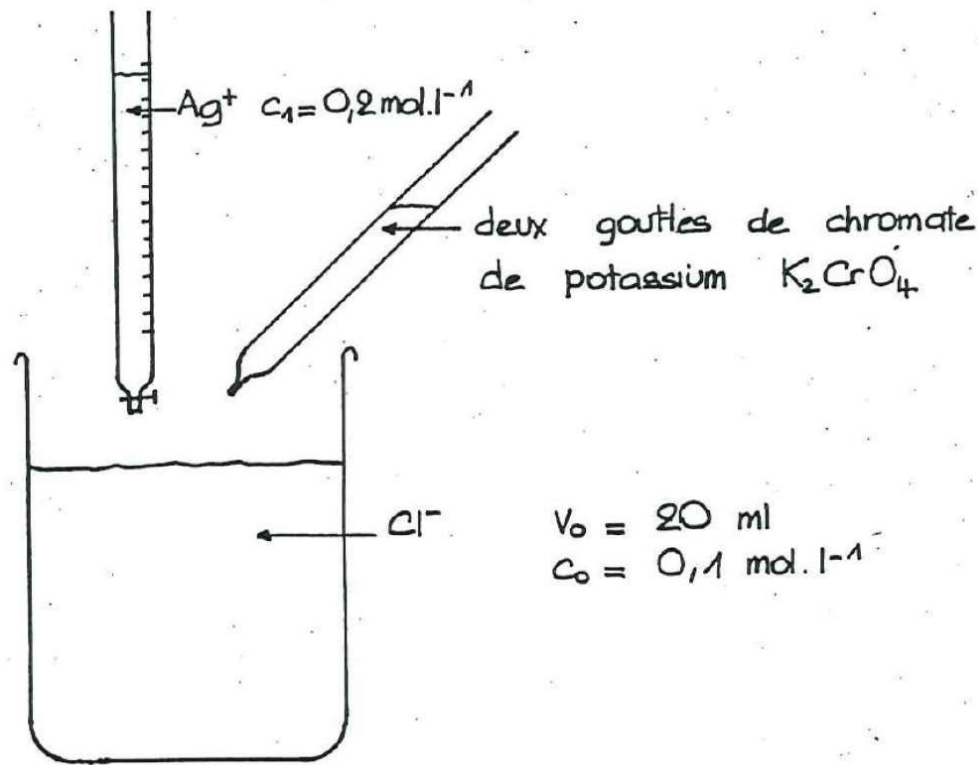


Exemple de Al^{3+}

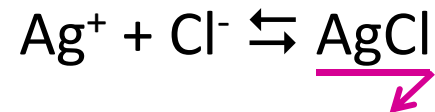


Quelques Applications de la Précipitation

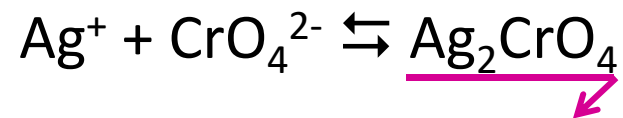
Méthodes Analytiques : Dosage des Ions Cl^- par la Méthode de Mohr



Réaction de dosage :



Indicateur de fin de réaction :



La réaction avec l'indicateur à lieu lorsque tous les Cl^- ont précipité

Formation d'un précipité rouge de Ag_2CrO_4

Dosage par Précipitation = Gravimétrie

- 1) On précipite l'ion à doser
- 2) On sépare le précipité de la solution
- 3) On pèse la masse de précipité

Exemple : dosage des ions sulfate par ajout de BaCl_2



Méthode de Séparation : Précipitation Sélective en Fonction du pH

Principe : on ajuste le pH d'une solution pour faire précipiter sélectivement un ion d'un mélange

Exemple : séparation de l'alumine (Al_2O_3) de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans la bauxite (procédé Bayer)

Précipitation Sélective en Fonction du pH

