

Les réactions de précipitations

I Solubilité.

Il est impératif de beaucoup s'entraîner sur des exercices pour assimiler ce chapitre.

- La solubilité, s , est la quantité de matière maximale, n , de soluté que l'on peut dissoudre dans un volume, V , de solvant.

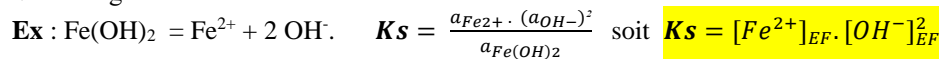
$$\text{Mol.L}^{-1} \leftarrow S = \frac{n}{V} \rightarrow \text{Mol}$$

Exercice type : 12 p 111

II Produit de solubilité.

a. Produit de solubilité.

- Le produit de solubilité, K_s , est la constante d'équilibre d'un équilibre de précipitation.
- Pour écrire un équilibre de précipitation, on écrit le solide dans les réactifs et les ions séparés dans les produits.
- Il s'agit de réactions limitées.



- Rappel** : l'activité d'un solide est égale à 1. Dans l'exemple $a_{\text{Fe(OH)}_2} = 1$.
- On définit le pK_s : $pK_s = -\text{Log}(K_s)$.
- Plus le K_s est élevé et plus un composé est soluble.
- Plus le pK_s est faible et plus un composé est soluble.
- Dans le cas des réactions de dissolutions endothermiques, K_s augmente avec la température, dans le cas plus rare des réactions de dissolutions exothermiques K_s diminue lorsque la température augmente.

b. Relation entre produit de solubilité et solubilité.

- Suivant les composés on arrive à trois types de relations entre s et K_s , illustrées par les trois exemples suivants :
- Les trois équilibres de précipitation sont écrits à saturation dans de l'eau pure. On se place dans un volume de 1L de solvant donc « s » en mol dans le tableau correspond à la solubilité « s » en mol.L⁻¹ utilisée dans les expressions.

	NaCl	Na ⁺	Cl ⁻
	=	+	
EI	n_0	0	0
EF	$n_0 - s$	s	s
Saturation.			
$K_s = [\text{Na}^+]_{\text{EF}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{EF}} = s \cdot s = s^2$			
Donc $s = \sqrt{K_s}$			

	Fe(OH) ₂	=Fe ²⁺ +	2 OH ⁻
EI	n_0	0	0
EF	$n_0 - s$	s	$2s$
Saturation.			
$K_s = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$			
Donc $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$			

	Al(OH) ₃	=Al ³⁺ +	3 OH ⁻
EI	n_0	0	0
EF	$n_0 - s$	s	$3s$
Saturation.			
$K_s = [\text{Al}^{3+}]_{\text{EF}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{EF}}^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4$			
Donc $s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$			

Remarque : Il faut être en mesure de refaire les raisonnements ci-dessus pour n'importe quel précipité.

c. Condition de précipitations.

- On peut prévoir si dans des conditions données un composé ionique va former un précipité ou non. Tant que la solution n'est pas saturée, il n'y a pas formation de précipité.
- Méthode :**
 - On lit le K_s dans un tableau ou une référence.
 - On détermine le produit ionique de la solution P_i . P_i a la même expression littérale que K_s , mais les concentrations utilisées pour le calculer sont celles observées au moment du mélange (Etat initial) avant toute réaction.
 - Si $P_i < K_s$, il n'y a pas précipitation, la solution n'est pas saturée.
 - Si $P_i > K_s$ il y a précipitation la solution est saturée et les concentrations après précipitation sont régies par le K_s .
- Remarque :** Pour déterminer les concentrations en état initial (EI) il faut souvent tenir compte d'un effet de dilution dû au mélange des solutions.

Exercice type : 14 p 111

III Influence de divers facteurs sur la solubilité

a. Considérations qualitatives .

- Effet d'ion commun .** La solubilité diminue par effet d'ion commun : l'apport d'un produit déplace l'équilibre dans le sens 2 (précipitation). **Remarque :** dans les exercices cet effet se traduit très souvent par la présence d'un des ions en état initial.
- Influence de la formation d'un complexe.** La formation d'un complexe entraînant la disparition d'un des ions produits par la dissolution du précipité favorise cette dissolution. La disparition d'un des produits déplace l'équilibre dans le sens 1 (dissolution).
- Influence du pH.** Une diminution du pH (donc augmentation de la concentration en ion H₃O⁺) favorise la dissolution des hydroxydes ou des composés libérant une base faible en solution. En effet les ions H₃O⁺ réagissent avec les ions hydroxydes ou les bases faibles et font donc disparaître un des produits de l'équilibre de précipitation : cet équilibre est donc déplacé dans le sens 1 (dissolution).

b. Etude quantitative .(niveau BTS)

- Afin de résoudre quantitativement l'influence d'un autre équilibre (acidité, complexation...) sur un équilibre de précipitation il faut d'abord écrire la réaction prépondérante qui est une combinaison linéaire des deux équilibres ainsi que son tableau d'avancement.
- On détermine ensuite la constante d'équilibre de la réaction prépondérante K_{RP} en fonction des constantes d'équilibres des autres équilibres.
- L'écriture de K_{RP} en fonction des données du tableau d'avancement permet ensuite d'établir une équation qui peut être résolue à l'aide d'approximations.

Exercice type : sur le site internet.