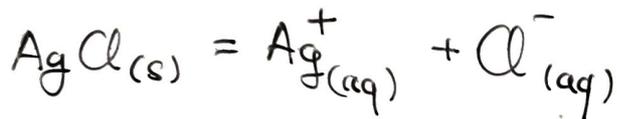


Équilibre de précipitation

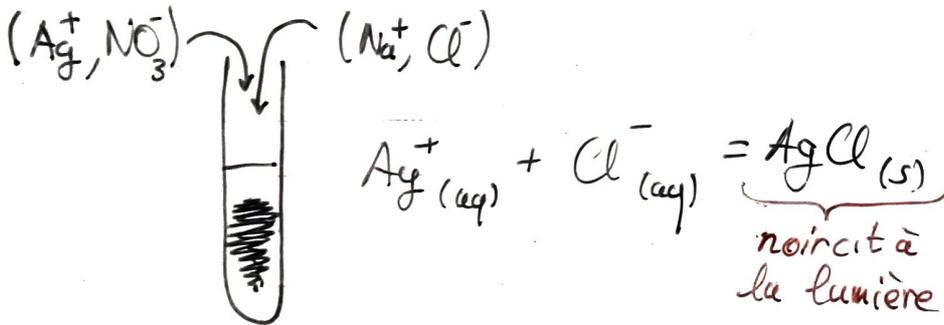
Ici on parle de solides: les précipités

Deux manières

- On part d'un solide et on l'introduit en excès dans l'eau (on obtient une solution saturée)



- On partant de 2 solutions (Na^+, Cl^-), ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$)



remq Dans cet équilibre apparaissent :

- un donneur AgCl (donne Cl^-)
- un accepteur Ag^+ (accepte Cl^-)

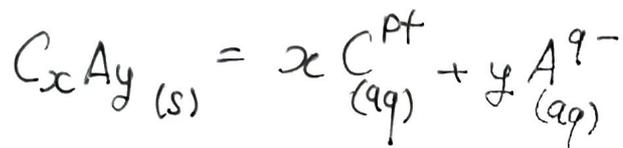
I Définitions

1 Équilibre de précipitation

def

Soit une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble $C_x A_y (s)$ en équilibre avec

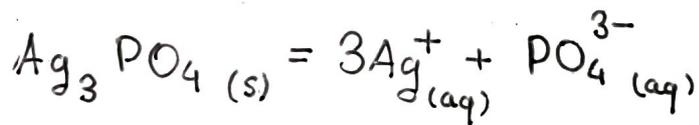
$\left\{ \begin{array}{l} \text{les cations } C^{p+} \\ \text{les anions } A^{q-} \end{array} \right.$



$$px = qy$$

 On l'exprime toujours dans ce sens

ex



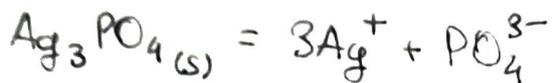
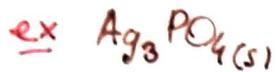
2 Produit de solubilité

La const de l'éq de précipitation précédent est

$$K^o = [C_{aq}^{p+}]_{\text{éq}}^x [A_{aq}^{q-}]_{\text{éq}}^y \frac{1}{c_{o2}} =: K_s \text{ à } T$$

le produit de solubilité

def $pK_s = -\log K_s$



$$pK_s = 19,9 \Rightarrow K_s = 10^{-pK_s} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ très faible}$$

$\Rightarrow Ag_3PO_4$ très peu soluble

3 Solubilité

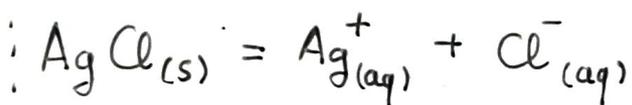
def solubilité s

$s :=$ quantité de solide qui s'est dissoute dans l'eau $[mol \cdot L^{-1}]$

ex calcul pour le chlorure d'argent $AgCl(s)$

1

On a $pK_s = 9,7; K_s = 2,0 \cdot 10^{-10}$



EI
[mol]

n_0	0	0
-------	---	---

eq.	$n_0 - \xi_{eq}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}
	$= n_0 - sV$	$= sV$	$= sV$

$$\text{LAM } K^0 = K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$$

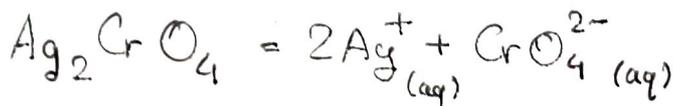
$$= \frac{sV}{V} \cdot \frac{sV}{V}$$

$$= s^2$$

$$\text{ie } s = \sqrt{K_s} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\frac{ex}{2}$ calcul pour le chromate d'argent $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)) = 12$

$$K_s = 10^{-12}$$



$$\text{EI} \quad n_0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{eq} \quad n_0 - \sum \xi_{\text{eq}} \quad 2 \sum \xi_{\text{eq}} \quad \sum \xi_{\text{eq}}$$

$$= n_0 - sV \quad 2sV \quad sV$$

$$\text{LAM } K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

$$= \left(\frac{2sV}{V}\right)^2 \left(\frac{sV}{V}\right)$$

$$= 4s^3$$

$$\text{ie } s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut dissoudre beaucoup plus que le précédent,

⚠ Et pourtant, le K_s est plus petit: $K_s \neq s$

II Conditions de précipitation

1 Deux cas de figure

- Les 3 espèces coexistent

\Leftrightarrow on est à l'éq.

\Leftrightarrow solution saturée

$\Leftrightarrow Q_{eq} = K_s$

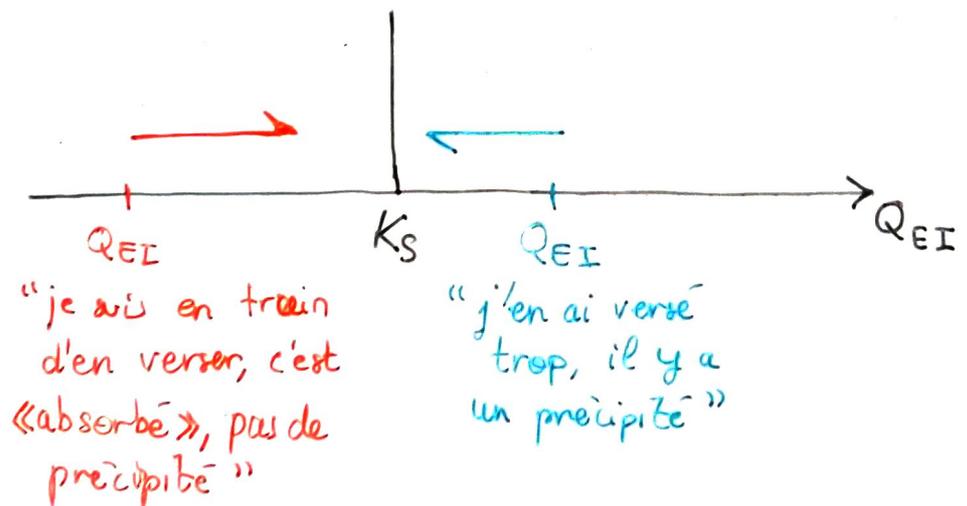
- La solution n'est pas saturée

Le quotient réactionnel initial

$$Q_{EI} = [C^{p+}]_i^x [A^{q-}]_i^y$$

- $Q_{EI} < K_s$

- $Q_{EI} > K_s$

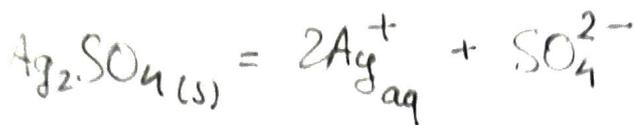


ex On mélange du sulfate de sodium et du nitrate d'argent, les deux à 10 mL et $C = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

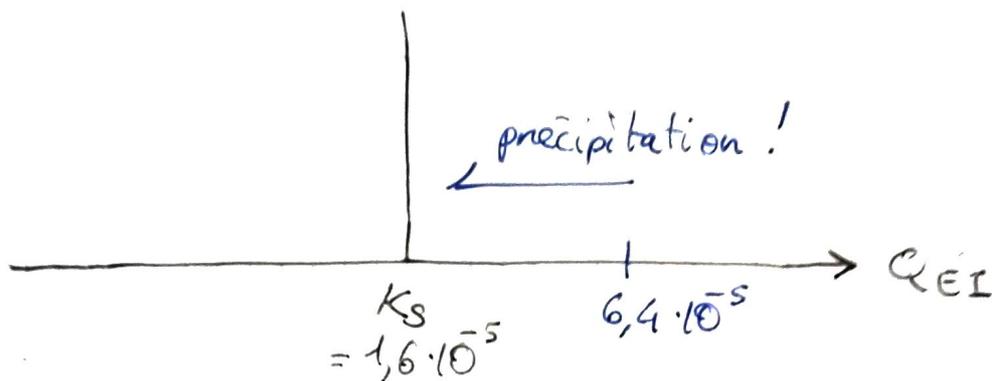
Se forme-t-il un précipité de sulfate d'argent ?



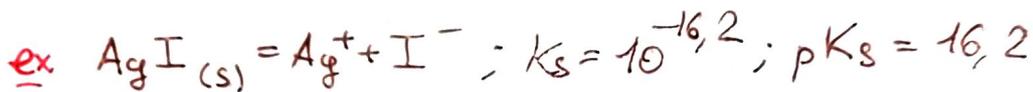
$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$$



$$Q_{\text{EI}} = [\text{Ag}^+]_i^2 [\text{SO}_4^{2-}]_i = \left(\frac{c}{2}\right)^2 \frac{c}{2} = \frac{c^3}{8} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$



2 Domaines d'existence d'un précipité



On part d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) à $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute (K^+, I^-) très concentrée (pas de dilution)

La précipitation démarre $\Leftrightarrow Q_{\text{EI}} \geq K_s$

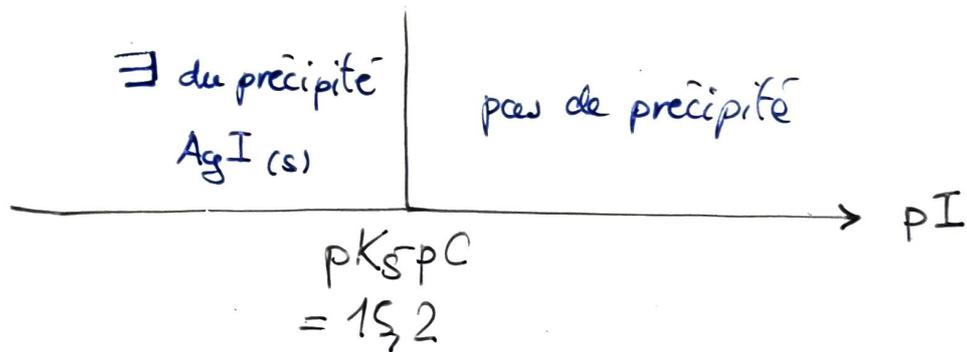
$$\Leftrightarrow [\text{Ag}^+]_0 [\text{I}^-]_0 \geq K_s$$

$$\Leftrightarrow [\text{I}^-]_0 \geq \frac{K_s}{c}$$

$$\Leftrightarrow \log [\text{I}^-]_0 \geq \log K_s - \log c$$

$$\Leftrightarrow -\log [\text{I}^-]_0 \leq -\log K_s + \log c$$

$$\Leftrightarrow p\text{I} \leq pK_s - pC$$



remq En ajoutant un axe vertical

