

LC76: Réaction de dissolution et de précipitation

Mettre en œuvre une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse

Intro: photo précipités + pb des métallurgistes

I - Réaction de dissolution

1. Solubilité et solution saturée

expé $\rightarrow$ trois béchers de $\text{NaCl}_{(s)}$ avec

$m_A = 4g$ dans 25 mL	$T = 20^\circ\text{C}$	$C = 274 \text{ N}$
$m_B = 9g$ dans 25 mL	$T = 20^\circ\text{C}$	$C = 6,16 \text{ N}$
$m_C = 9g$ dans 25 mL	$T = 60^\circ\text{C}$	$C = 6,16 \text{ N}$
$m_D = 11g$ dans 25 mL	$T = 20^\circ\text{C}$	$C = 8,08 \text{ N}$

$M_{\text{NaCl}} = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$

Solubilité: à température donnée, la solubilité s d'un composé est la quantité de matière maximale que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant en mol L^{-1} ou en g L^{-1}

$$S(\text{NaCl}_{(s)}) = 6,13 \text{ mol L}^{-1}$$

$$= 38,5 \text{ g L}^{-1}$$

Solution saturée: on a atteint la limite de solubilité, la saturation, lorsque l'on ne peut plus dissoudre du composé

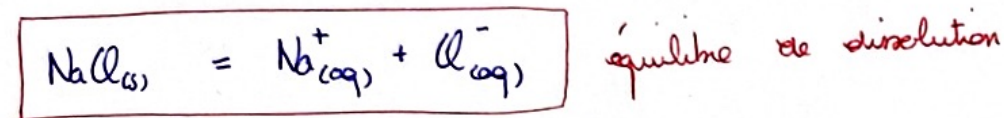
$\Rightarrow$ équilibre hétérogène (plusieurs phases)

2. Produit de solubilité

Pour une solution saturée, cette dernière est régie d'un équilibre de dissolution

→ coexistence du solide et des ions solvatis

Equation de réaction :



La constante d'équilibre K_s est le produit de solubilité.

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}}$$

⚠ La relation de Guldberg et Waage est vérifiée uniquement si le solide est présent dans la solution, si la solution est saturée

Donc pour la solution saturée $[\text{Na}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = s(\text{NaCl})$

D'où $K_s = \frac{s^2}{C^{\circ 2}} = 37,57$

mol	$\text{NaCl}_{(s)}$	$= \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	
i	excès	0	0
eq	excès	sV	sV

Remarque : + K_s constante thermodynamique d'équilibre donc dépend de T

D'où s dépend de T

+ Si la solution initiale contient des ions communs :

mol	$\text{NaCl}_{(s)}$	$= \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$	
i	excès	$[\text{Na}]_i \cdot V$	$[\text{Cl}^-]_i \cdot V$
eq	excès	$[\text{Na}]_i \cdot V - sV$	$[\text{Cl}^-]_i \cdot V - sV$

$$\text{Donc } K_s(T) = \frac{([\text{Na}]_i - s)([\text{Cl}^-]_i - s)}{C^{\circ 2}}$$

Où K_s est à T donc s dépend des ions communs

→ dépend des ions présents initialement en solution → si on en ajoute moins il peut aussi précipiter si leur concentration initiale est trop élevée

II - Précipitation

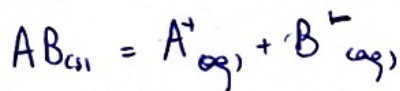
1. Condition d'existence du solide

Solide seul dans sa phase → il existe ou il n'existe pas → on veut faire précipiter pour le récupérer

Objectif: prévoir une éventuelle précipitation suite à la mise en solution d'espèce ionique

⚠ initialement pas de solide donc pas d'équilibre hétérogène

On calcule la valeur du quotient réactionnel initial



$$Q_{ri} = \frac{[A^+]_0 [B^-]_0}{C^0}$$

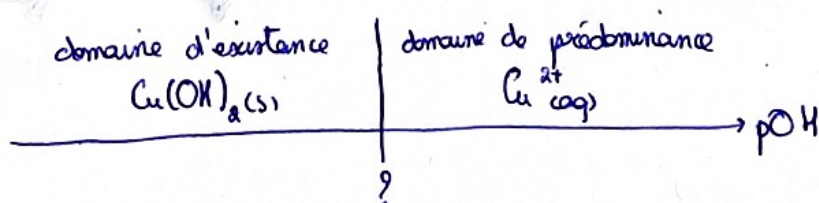
+ si $Q_{ri} > K_s$, évolution sans incident et le solide précipite, la solution à l'équilibre est saturée avec $Q_{eq} = K_s$, existence du solide

+ si $Q_{ri} < K_s$, pas d'évolution les ions restent libres en solution, le solide n'existe pas et on peut pas écrire la relation de Gubbeys et Waage, pas d'équilibre.

→ on regarde le bûcher du métallurgiste → on regarde les ions indépendamment

Diagramme d'existence: sur $Cu(OH)_2(s)$

Cu^{2+} $Cu_{(aq)}^{2+}$ $1/K_s$ → on veut ajouter HO^- et Cu^{2+} fixe



À la frontière : premier grain de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ donc $[\text{Cu}^{2+}] \sim [\text{Cu}^{2+}]_0$

Il y a équilibre hétérogène ; à l'équilibre la solution est saturée et

$$Q_{\text{sat}} = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_{\text{frontière}}^2}{C^0} \right)}$$

$$\text{Soit } pK_s = + \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{C^0} + 2 \log \frac{[\text{OH}^-]_{\text{frontière}}}{C^0} = 2p\text{OH}_{\text{frontière}} + \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{C^0}$$

$$\boxed{p\text{OH}_{\text{frontière}}^{\text{Cu}} = \frac{1}{2} \left[pK_s^{\text{Cu}(\text{OH})_2} - \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{C^0} \right]} \quad \text{on connaît la quantité de matière extraite}$$

2. Précipitation sélective

schéma $\rightarrow$ expé

$$\text{pH}_{\text{Cu}} = 5,06$$

$$\text{pH}_{\text{Zn}} = 5,58$$

all : $\text{Zn}^{2+} \rightarrow$ diagramme solubilité en fonction du pH
 $\rightarrow$ on peut pas tout précipiter $\rightarrow$ électrolyse