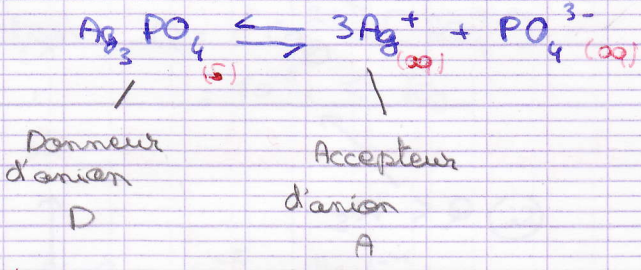
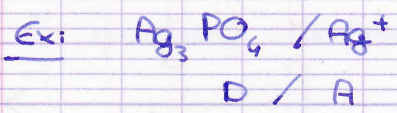
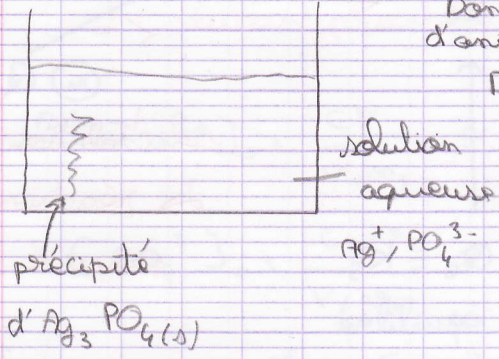


SAB - Equilibres de précipitation

I Exemple précipité / Ion



anion échangé entre D et A



→ constante de réaction K

II Etude quantitative

1) Loi d'action de masse

$K = K_s =$ constante de solubilité

$$K_s = \frac{a(Ag^+)^3 a(PO_4^{3-})^1}{a(Ag_3PO_4)^1}$$

$$\rightarrow K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$$

Rappel
 activité d'une phase solide $a(x_s) = 1$
 activité d'un solvant $\hat{c} H_2O = 1$
 activité d'un soluté suffisamment dilué
 $a(X_{(aq)}) = \frac{[X]}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

K_s rappelle aussi "produit de solubilité"

$$pK_s = -\log K_s$$

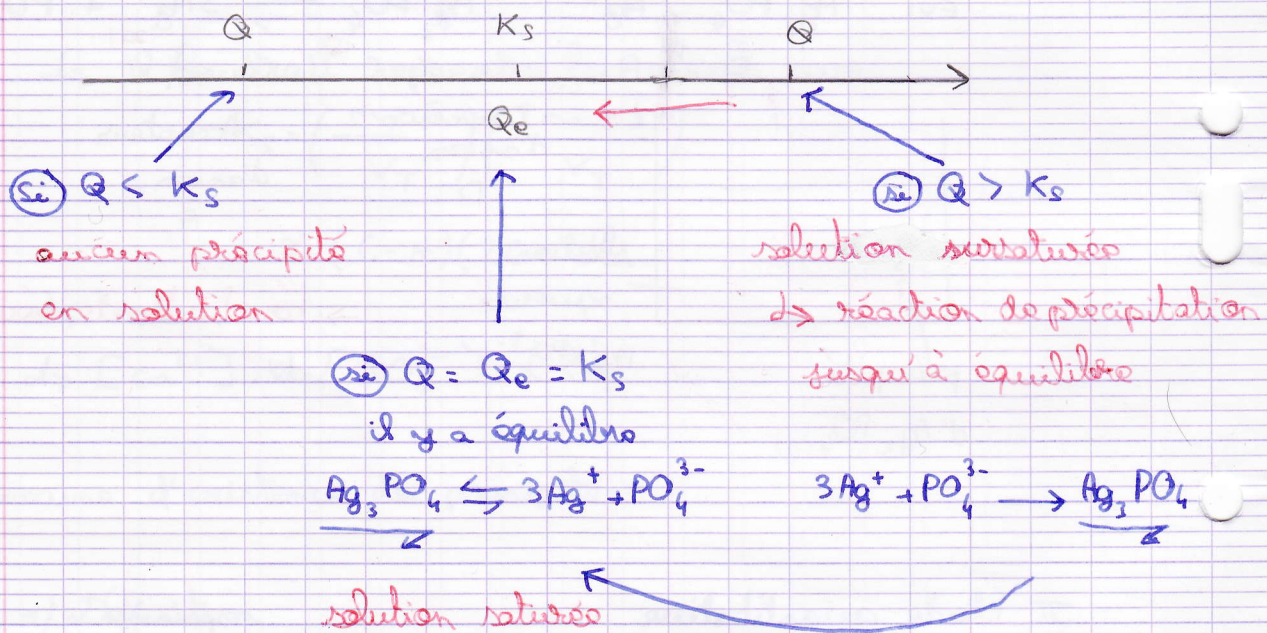
$$K_s = 10^{-pK_s}$$

2) Condition de précipitation

Méthode: comparer le quotient de la réaction au produit de solubilité

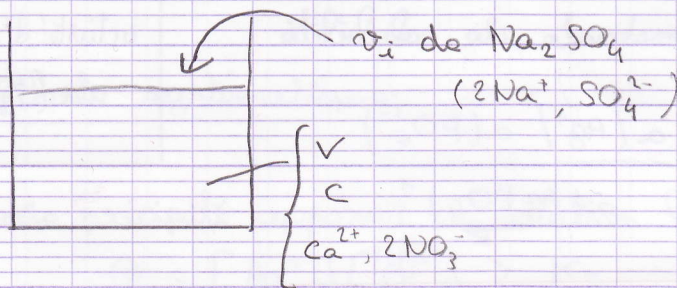
à t $Q = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$ (tjrs vrai)

Mais à priori $Q \neq K_s$



Ex 1: $pK_s (CaSO_4) = 4,6$ (à $25^\circ C$)

$V = 100$ mL de $Ca(NO_3)_2$ à $C = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$



a) $v_1 = 1$ mL à $C_1 = 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$

b) $v_2 = 2$ mL à $C_2 = 1$ mol.L $^{-1}$

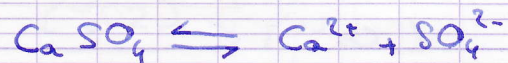
Q: y-a-t'il précipitation de $CaSO_4$?

Rép: comparer Q à t=0 à $K_s = 10^{-pK_s} = 10^{-4,6}$

$$a) [Ca^{2+}]_0 = \frac{mo(Ca^{2+})}{V+V_1} \approx \frac{CV}{V} = C = 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{mo(SO_4^{2-})}{V+V_1} \approx \frac{C_1 V_1}{V} = \frac{10^{-2} \cdot 1}{100} = 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$$

Réaction de solubilisation:



le quotient de réaction $Q = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$
 $= 10^{-6} < K_S$

↳ aucun précipité, la solution reste limpide

$$b) [Ca^{2+}]_0 = \frac{CV}{V+V_2} \approx C = 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V+V_2} \approx \frac{C_2 V_2}{V} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$\Rightarrow Q = [Ca^{2+}]_0 [SO_4^{2-}]_0 = 2 \cdot 10^{-4} > K_S$$

↳ réaction de précipitation

de constante $K = \frac{1}{K_S} = 10^{4,6} > 10^3 \gg 1$

↳ consommation des réactifs limitant.

mol	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4(s)$		
t_0	m_0	$2m_0$	0
$t_{\text{éq}}$	$m_0 - \xi$ $= 0$	$2m_0 - \xi$ $\approx m_0$	ξ

$$\Rightarrow [SO_4^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{m_0}{V+V_2} = 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$m(CaSO_4)_{\text{apparu à l'équilibre}} = \xi \approx m_0 = CV = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[Ca^{2+}] = \varepsilon = \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]} = \frac{10^{-4,6}}{10^{-2}} = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

à partir de mom^t où il y a éq $Q = K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

Rq: $\left. \begin{array}{l} \text{Rép} \\ \text{mal} \\ \text{vérifié} \end{array} \right\} \rightarrow$ résultats peu précis car on ne vérifie pas
 $[Ca^{2+}] < \frac{[SO_4^{2-}]}{10}$

\rightarrow il faudrait reprendre les calculs avec

$$K_s = \left(\frac{m_0 - x}{V_T} \right) \left(\frac{2m_0 - x}{V_T} \right)$$

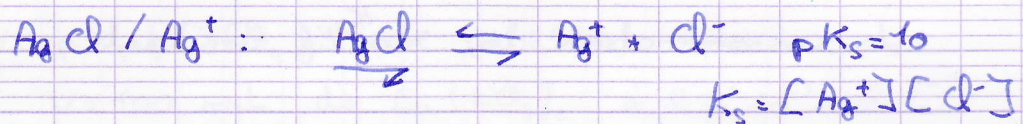
$$\cong (C - x)(2C - x)$$

$\rightarrow x = \dots$

$\rightarrow [Ca^{2+}]$ et $[SO_4^{2-}]$ à l'éq

III Domaine d'existence du précipité

1) Définition



Méthode systématique:

Le précipité apparaît en solution lorsque

$$Q = [Ag^+][Cl^-] > K_s$$

\downarrow

$$-\log [Ag^+] - \log [Cl^-] < pK_s$$

$$pAg < pK_s - pCl^-$$

ou bien

$$pCl < pK_s - pAg$$