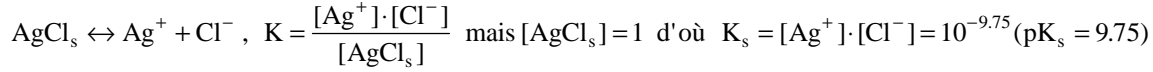


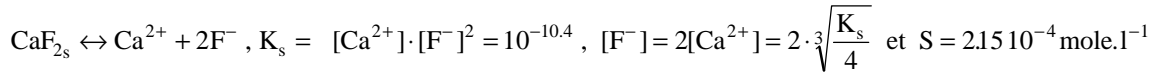
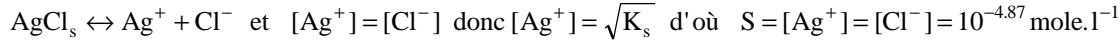
# Précipitation et produit de solubilité

## I - Produit de solubilité

On considère une solution saturée de chlorure d'argent, AgCl solide coexiste avec AgCl dissous (sous la forme  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) :



### 1. Solubilité (dans l'eau pure).



### 2. Précipitation par excès de réactif

On prend une solution d'ions  $\text{Ag}^+$  et on ajoute des ions  $\text{Cl}^-$ : comme  $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  la précipitation commence dès que  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \geq K_s$ ; la précipitation des ions  $\text{Ag}^+$  sera d'autant plus complète ( $[\text{Ag}^+]$  petit) que  $[\text{Cl}^-]$  sera grand.

- Effet d'ions communs - ions « étrangers » (ou passifs).

C'est le cas si l'on dissout AgCl dans une solution contenant déjà un composé très soluble d'un ion commun (KCl ou  $\text{AgNO}_3$  par exemple) ; on constate que la solubilité de AgCl diminue.

Soit  $c$  la molarité initiale en KCl et  $S_0 = [\text{Ag}^+]$  la solubilité dans l'eau pure de AgCl, la relation d'électroneutralité est :  $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+]$ , comme la solution est pratiquement neutre  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx S + c$ , et  $K_{s0} = S(S+c)$  mais  $S$  est petit devant  $c$ , il reste :  $K_{s0} \approx S \cdot c$ . Pour  $c = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ , on aura  $S = 1.76 \cdot 10^{-8} \text{ mole.l}^{-1}$  au lieu de  $1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .

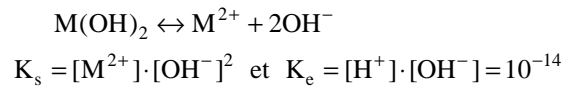
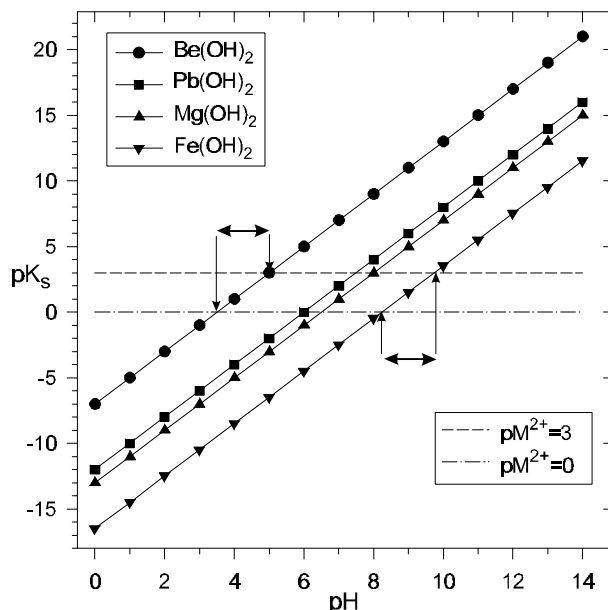
### 3. Application à la séparation par précipitation.

Dans le mélange équimoléculaire d'ions  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[M^{2+}]_{\text{initial}} = 1$ ), quels ions peut-on séparer en les précipitant sous forme d'hydroxyde ?

	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
pK <sub>s</sub>	21	11.15	16	15

⊕ Début de précipitation à  $\frac{[M^{2+}]}{[M(\text{OH})_2]} \geq 10^3$  ou  $[M^{2+}] = 0.999 \approx 1$  donc  $\text{pM}^{2+} = 0$

⊕ Fin de précipitation à  $\frac{[M^{2+}]}{[M(\text{OH})_2]} \geq 10^{-3}$  ou  $[M^{2+}] \approx 0.001$  donc  $\text{pM}^{2+} = 3$



$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_s \cdot [\text{H}^+]^2}{K_e^2} \text{ on en tire}$$

$$\text{pM}^{2+} = 2\text{pH} + \text{p}K_s - 28$$

Appliqué aux différents ions :

$$\text{pBe}^{2+} = 2\text{pH} - 7$$

$$\text{pMg}^{2+} = 2\text{pH} - 16.85$$

$$\text{pPb}^{2+} = 2\text{pH} - 12$$

$$\text{pFe}^{2+} = 2\text{pH} - 13$$

On trace le graphe  $\text{pM}^{2+} = f(\text{pH})$ .

On peut séparer  $\text{Be}^{2+}$  (fin de précipitation avant celle de  $\text{Pb}^{2+}$ ), et  $\text{Mg}^{2+}$  (début de précipitation après la fin de précipitation de  $\text{Fe}^{2+}$ ).