

# Fiche 1

## Précipitation sélective

### Ressources utilisées

- Leçon de L. BRIDOU, correction par T. FOGERON
- Un exemple de précipitation sélective d'hydroxydes pour la séparation de métaux  $Mg^{2+}$  et  $Co^{2+}$ , leonardvinci.e-monsite.com
- ROUCQUÉROL, Cours de Chimie générale de Paul ARNAUD (voir notamment annexe 7, produits de solubilités)
- BUP « Une vie d'aluminium », VIGNES
- FOSSET, PCSI
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie

### Éléments imposés envisageables

Effet du contre-ion ; dédoublement de racémique ; recristallisation, impuretés ; influence de la température, du solvant ; influence du pH...

### Introduction

**Pédagogie** Les pré-requis :

- équilibres physico-chimiques, loi de GULDBERG–WAAGE, réaction exo/endothémique ;
- équilibres acido-basiques, espèces amphotères ;
- équilibres de complexation ;
- équilibres de précipitation, produit de solubilité, solubilité ;
- compétence expérimentale : recristallisation ;
- (solides ioniques, cristalochimie [mais on s'en sort sans])

Leçon qui se place assez naturellement en L1 après l'introduction et l'étude des réactions liées aux équilibres de précipitation, cloturant la séquence sur les solutions aqueuses. Essentiel pour le cursus des étudiant-es car les notions abordées dans ce cours peuvent être mobilisées dans plusieurs séances de travaux pratiques et en général en chimie expérimentale.

Il s'agit alors d'énoncer dans cette leçon les principales influences sur la précipitation (avec lesquelles les étudiant-es peuvent être familier-es) et d'en donner si possible rapidement des applications, des cas concrets, qu'ils pourront avoir à réaliser au laboratoire.

La leçon se dirige de ce que les étudiant-es connaissent de plus récent, donc les solutions aqueuses, vers l'application de la précipitation sélective dans d'autres domaines : la chimie organique par exemple, avec la recristallisation.

Nous avons étudié lors du dernier cours les équilibres de précipitation et la notion de solubilité qui y était associée : par exemple, dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure (apportés par NaCl par exemple) et des ions argent (apportés par  $AgNO_3$  par exemple), on observe formation du précipité  $AgCl(s)$  pour lequel on peut

écrire :



avec la constante de solubilité dans l'eau  $K_s$ , permettant d'écrire alors à l'équilibre (lorsque le solide et les constituants sont présents dans le système) :

$$s = \sqrt{K_s}. \quad (1.2)$$

Considérons alors un système chimique où l'ion  $\text{Ag}^+$  est également en présence d'autres cations, tels que  $\text{Pb}_2^+$  et  $\text{Cu}_2^+$ , que l'on souhaite séparer les uns des autres. Comment réaliser une telle séparation ? C'est possible par des méthodes de précipitations sélective : faire précipiter une espèce en particulier dans un mélange laissant les autres espèces en solution, par un jeu sur les conditions opératoires.

**Objectifs** Comprendre les leviers permettant de réaliser une précipitation sélective.  
Lire, comprendre et exploiter un protocole de précipitation sélective.

## 1.1 Sélectivité par ajout de contre-ion

**Exemple** Séparation des ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  que l'on peut supposer être en présence de contre-ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Voir leçon de L. BRIDOU.

On se rappelle la tendance donnant que un solide (un précipité) est d'autant plus soluble dans l'eau que son produit de solubilité est grand (constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissolution).

On donne, pour les trois cations présents, les produits de solubilité des précipités avec deux anions : sulfure et chlorure.

Espèce	CuS	PbS	Ag <sub>2</sub> S	CuCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl
Produit de solubilité $K_s$	$6 \times 10^{-37}$	$3 \times 10^{-28}$	$6 \times 10^{-51}$	2	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-10}$

**Exemple** Exemple de raisonnement faux : On voit donc qu'en ajoutant des ions sulfures, tous les métaux resteraient sous forme ioniques dans, en solution. Cependant, en ajoutant des ions chlorure, par exemple par le biais de  $\text{NaCl(s)}$ , on voit clairement que le produit de solubilité baisse grandement.

Il faut calculer les solubilités pour le cas du sulfure et le cas du chlorure.

**Remarque** C'est important car on ne peut pas comparer les  $K_s$  associés à des solides de stœchiométries différentes.

En ajoutant du chlorure de sodium et donc des ions chlorure, on permet donc au cuivre (II) de rester en solution là où le plomb (II) et l'argent (I) précipitent pour former les chlorure correspondant. La solution est alors filtrée pour récupérer en précipité ceux de plomb et d'argent, séparés du cuivre, présent dans le filtrat.

Pour séparer les deux derniers métaux, l'une des solutions peut-être de diluer le milieu. En effet, comme les quantités :

$$K_s(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \text{ et } K_s(\text{Ag}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (1.3)$$

sont constantes à l'équilibre, à une même température et que  $[\text{Cl}^-]$  diminue lors de la dilution, le précipité au plomb (II) va se dissoudre pour augmenter la concentration en plomb (II), bien plus que ce que ne va se dissoudre le précipité d'argent (I).

**Remarque** Attention, ici encore, le raisonnement semble... au mieux bancal, au pire foireux.

À nouveau, la solution est filtrée et les métaux séparés.

**Remarque** On propose de cette manière de voir l'influence directe du contre-ion ainsi que l'influence de sa concentration. On peut proposer d'augmenter la température, la réaction étant endothermique, pour faire précipiter d'abord le chlorure de plomb (II).

Transition : dans certains cas, le cas des hydroxydes, le contre-ion s'alliant au cation pour former un précipité n'est autre que l'ion  $\text{HO}^-$ , pour lequel une quantification est possible, par le pH. C'est ce que l'on voit dans la prochaine partie, comment tirer profit du pH d'une solution pour sélectivement faire précipiter un ion ?

## 1.2 Précipitation par modification de pH

### 1.2.1 Existence d'un précipité et pH

**Remarque** Exemple de rédaction proposée, qui n'aurait pas de sens pour l'exemple de la bauxite, puisque l'aluminium est amphotère !

On suppose avoir du Fer (III) et de l'Aluminium (III) en solution aqueuse, en présence d'ions hydroxydes dont la concentration est liée au pH de la solution. On se place avant formation de précipité, avec les concentrations approchées suivantes :  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = C_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{Al}^{3+}] = 3C_0 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Les équilibres de précipitation considérés sont :



et



Si l'on souhaite avoir moins d'1% de fer en solution (99% précipitent), on a :

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (1.6)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{C_0 K_e^3}{100 K_{s1}} \quad (1.7)$$

ce qui amène à  $\text{pH}_1 = 2,8$  (au delà, plus de fer précipite).

Si l'on souhaite ensuite avoir au moins d'99% d'aluminium en solution (1% précipitent), on a :

$$K_{s2} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (1.8)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{99 \cdot 3C_0 K_e^3}{100 K_{s2}} \quad (1.9)$$

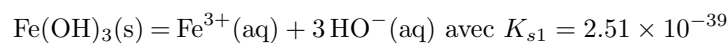
ce qui amène à  $\text{pH}_1 = 4,2$  (en dessous, plus précipitent).

On a donc une gamme de pH entre 2.8 et 4.2 dans laquelle au moins 99% du fer est sous forme de précipité et au moins 99% de l'aluminium est en solution ! Ils ont été séparés.

Étudions la bauxite, minéral dont on extrait l'aluminium (donner les chiffres pour l'élaboration industrielle, BUP ou Élémentarium). Il s'agit d'un solide composé majoritairement (et on fera l'hypothèse de « seulement ») les hydroxydes de fer (III) et d'aluminium (III).

Il convient, avant d'extraire l'aluminium et de réaliser la réduction en aluminium métallique, de séparer le fer de l'aluminium ! Pour cela, on va utiliser en même temps les propriétés de précipitation du fer et de l'aluminium, mais aussi la capacité qu'a ce dernier à former des complexes.

En effet, on a des équations :



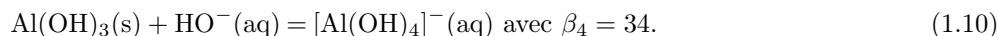
et



permettant d'établir, comme on l'a vu en chimie des équilibres de précipitation, les domaines d'existence des précipités ici hydroxydes. [le faire pour le fer ou l'aluminium ; fait dans le FOSSET, autour des p. 886, pour une concentration en fer (III) de  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , avec  $K_{s1} = 1.0 \times 10^{-38}$ , et une concentration égale en aluminium (cadre du laboratoire étude théorique).] Les pH limites d'existence du solide sont respectivement de 2 et 4 pour l'hydroxyde de fer (III) et l'hydroxyde d'aluminium (III). On se dit alors qu'il faudrait se placer entre les deux pour tenter d'extraire l'un de l'autre... pourtant, une technique bien plus efficace existe, et consiste à exploiter le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium (III).

En effet, pour une solution aqueuse contenant de l'aluminium III, on a pu remarquer dans les cours précédents que par ajout de soude, on passait d'une solution limpide à une solution avec précipité (l'hydroxyde d'aluminium (III)), puis finalement à une solution à nouveau limpide.

Cela est dû à l'existence d'un équilibre de précipitation :



Il est donc possible d'établir de pH tel que la dernière particule de solide hydroxyde d'aluminium (III) disparaît, que l'on trouve égal à 10. [On complète alors le diagramme d'existence/prédominance associé aux espèces aluminées.]

En mettant en vis-à-vis les deux diagrammes, on remarque donc que l'on peut faire précipiter sélectivement le fer sous forme d'hydroxyde de fer (III) dès que l'on a dépassé le pH de 10, au-delà duquel l'hydroxyde d'aluminium (III) est totalement dissout en tétrahydroxyaluminate !

## 1.2.2 Influence du pH sur la solubilité

**Remarque** Légèrement hors sujet.

On pourra en parler en disant que l'influence du pH n'es'arrête pas à la précipitation « sélective », il s'agit ensuite d'optimiser la quantité de précipité que l'on obtient alors même qu'on a qu'une seule espèce à faire précipité : mais c'est le même principe.

Voir cours « Précipitation » de M. LECONTE.

Transition : nous venons de voir quelques exemples de précipitations sélectives et de facteurs à notre portée pour les mener à bien. Cependant, elles étaient toutes réalisées en solutions aqueuses ; pourtant, vous connaissez une famille de précipitations sélectives très importante dans la vie du chimiste : celle de la recristallisation ! Cette dernière joue principalement sur deux facteurs.

## 1.3 Influence du solvant et de la température

### 1.3.1 Généralités

Un soluté toujours « soluble » dans un solvant, dans le sens où même si la solubilité est faible, elle n'est pas nulle. Cela doit être gardé à l'esprit, notamment dans la suite où l'on souhaite précipiter sélectivement un produit d'intérêt : il faudra le faire dans un minimum de solvant pour perdre le minimum de quantité de matière !

### 1.3.2 La recristallisation

[Décrire le protocole de recristallisation à partir du BERNARD.] La recristallisation est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité (dont on rappelle la définition) entre un produit et d'éventuelles impuretés dans un solvant choisi.

Il faut alors choisir ce solvant : il faut que le produit d'intérêt y soit soluble à chaud mais peu soluble à froid ; que les impuretés soient solubles à chaud et à froid.

## Conclusion

Retour sur les trois précipitations étudiées : par « substitution » de l'anion, par modification du pH ou par jeu du solvant et de la température...

Point commun dans toutes ces précipitations sélectives : concernent des espèces différentes, en particulier possédant des propriétés physiques différentes (produits de solubilités, coefficients stœchiométrique, solubilités)... Amène

alors à réfléchir à la précipitation sélective comme une méthode de séparation de diastéréoisomères, qui possèdent des propriétés physiques différentes... et donc aux dédoublements de racémiques : sera vu plus tard dans le cursus (L2/L3).