

LES REACTIONS DE PRECIPITATION

1. La solubilité

1.1 Rappels

Une solution est constituée par un solvant qui dissout un ou des solutés. (La solution est un mélange homogène.)

Une solution aqueuse est une solution dont le solvant est l'eau.

Une solution est saturée si on ne peut plus dissoudre de soluté, un ajout de soluté entraîne un dépôt solide au fond du bécher.

1.2 Définition

On appelle solubilité la quantité (mol) de solide qui s'est dissoute dans un litre d'eau pure. Elle est notée s .

$$s = \frac{n}{V}$$

n : quantité de matière du soluté en mol

V : Volume de la solution en L

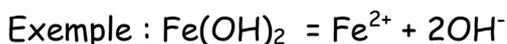
s : solubilité en mol.L^{-1}

Remarque : une substance est considérée comme insoluble si $s < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; et soluble si $s > 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Le produit de solubilité

2.1 Définition

Un précipité est en équilibre avec les ions qui le constituent en solution.



La constante de l'équilibre de dissolution est appelée produit de solubilité et notée K_s .

Dans ce cas $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ et $\text{p}K_s = -\log K_s$

Remarque : Le composé est d'autant plus soluble que K_s est élevé, donc que $\text{p}K_s$ est faible.

2.2 Relation entre solubilité et produit de solubilité

Soit s la solubilité des ions fer (II) dans l'exemple ci-dessous :



	Fe(OH)_2	=	Fe^{2+}	+	2OH^-
E.I	Excès		0		0
E.F : solution saturée	Excès		s		$2s$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s \times 4s^2 = 4s^3 \text{ d'où :}$$

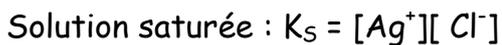
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

2.3 Condition de précipitation

On peut prévoir si dans des conditions données un composé ionique va former un précipité ou non. Tant que la solution n'est pas saturée, il n'y a pas formation de précipité.

Si la phase solide coexiste avec la solution, la solution est saturée.

S'il n'existe pas de phase solide dans la solution, la solution est insaturée. Le quotient réactionnel Q_r est donc inférieur au K_S .



La condition de précipitation correspond donc à :

$$Q_r^{E.I} \geq K_S$$

Le système évolue vers un état d'équilibre où :

$$Q_r^{E.I} = K_S$$

3. Influence de différents facteurs sur la solubilité

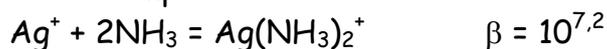
3.1 Influence de la formation d'un complexe sur la solubilité

On considère une solution saturée de chlorure d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$). On y ajoute une solution concentrée d'ammoniaque, le précipité de chlorure d'argent se dissout et disparaît au profit de l'apparition du complexe diammineargent (I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Equilibre de précipitation :



Equilibre de complexation :



Interprétation : La formation du complexe fait diminuer la concentration $[\text{Ag}^+]$ donc déplace l'équilibre de précipitation dans le sens 1 c'est-à-dire dans le sens de dissolution du solide ionique AgCl . L'ion libre Ag^+ libéré par dissolution du précipité est aussitôt complexé.

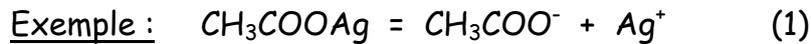
Conclusion : La solubilité d'un solide ionique peut être augmentée par la formation d'un complexe soluble dans l'eau. Tous les précipités ne peuvent pas être dissous par formation de complexe. En effet la dissolution d'un précipité est favorisée par la formation d'un complexe lorsque :

- le complexe est stable (β très grande)
- le solide est soluble (K_S grand)
- la présence d'un ligand en forte concentration

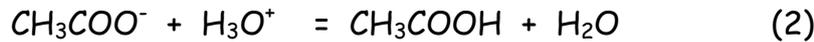
3.2 Influence du pH sur la solubilité

3.2.1 Solubilité d'un sel basique

La solubilité d'un sel basique augmente en milieu acide c'est-à-dire si le pH diminue.



En milieu acide (H_3O^+), les ions éthanoate CH_3COO^- sont consommés, ils réagissent avec H_3O^+ selon la réaction :



Cela provoque un déplacement de l'équilibre (1) dans le sens 1 c'est-à-dire de dissolution du solide, l'éthanoate d'argent CH_3COOAg .

3.2.2 Solubilité d'un sel acide

La solubilité d'un sel acide augmente en milieu basique c'est-à-dire si le pH augmente.



En milieu basique (OH^-), les ions ammonium NH_4^+ sont consommés, ils réagissent avec OH^- selon la réaction :

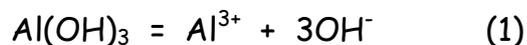


Cela provoque un déplacement de l'équilibre (1) dans le sens 1 c'est-à-dire de dissolution du solide, le chlorure d'ammonium NH_4Cl .

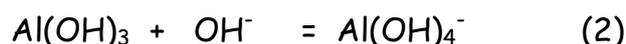
3.2.3 Solubilité d'un sel amphotère

La solubilité d'un sel amphotère augmente dans les deux zones extrêmes de pH. C'est-à-dire en milieu très acide ou très basique.

Exemple : L'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ se comporte comme une base (donneur OH^-) dans l'équilibre suivant :



Et se comporte comme un acide (accepteur OH^-) en présence d'un excès de soude par formation d'un complexe tétrahydroxoaluminate (III) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dans l'équilibre suivant :



Le précipité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ se dissout et disparaît en milieu acide (équilibre (1)). Il disparaît également au profit de la formation d'un complexe en milieu basique (présence d'un excès d'ions hydroxyde OH^-) (équilibre (2)).

4. Dosages par précipitation

Les réactions de précipitation étant quantitatives ($K \gg 1$), on peut les utiliser comme méthodes de dosage en déterminant le point équivalent. On peut réaliser des dosages :

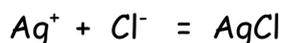
- colorimétrique
- potentiométrique
- conductimétrique

4.1 Dosage par précipitation colorimétrique

On utilise un indicateur de fin de réaction permettant de détecter le point équivalent au cours du dosage.

Exemple : Méthode de Mohr

On utilise une burette contenant une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration connue et un bécher contenant une solution de chlorure de potassium KCl à titrer. On utilise du chromate de potassium K_2CrO_4 comme indicateur de fin de réaction pour déterminer le point équivalent. Au moment du point équivalent, on observe une couleur rouge persistante. Il se produit la réaction :



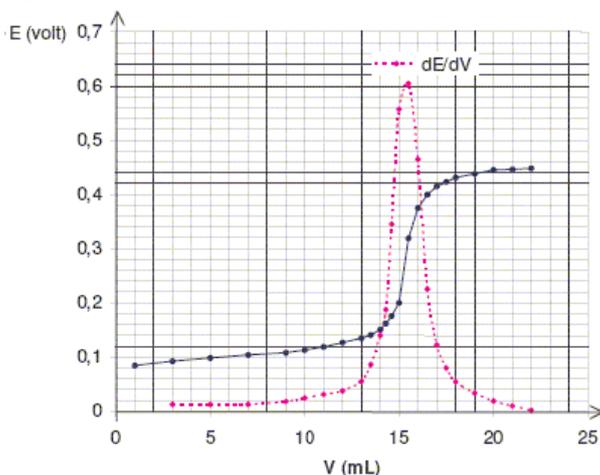
4.2 Dosage par précipitation potentiométrique

On utilise un potentiomètre pour mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution contenue dans le bécher. L'une des électrodes est dite de référence c'est-à-dire à potentiel constant (électrode au calomel). L'autre électrode est une électrode indicatrice de la concentration. On obtient expérimentalement une courbe de la différence de potentiel en fonction du volume versé de solution titrante.

Exemple : Dosage des ions chlorure par potentiométrie

On utilise une burette contenant une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration connue et un bécher contenant une solution de chlorure de potassium KCl à titrer et dans laquelle plonge les deux électrodes du potentiomètre.

Dans ce cas, la courbe obtenue de la différence de potentiel en fonction du volume versé est la suivante :



Le maximum de la courbe dérivée (dE/dV) permet de repérer l'équivalence.

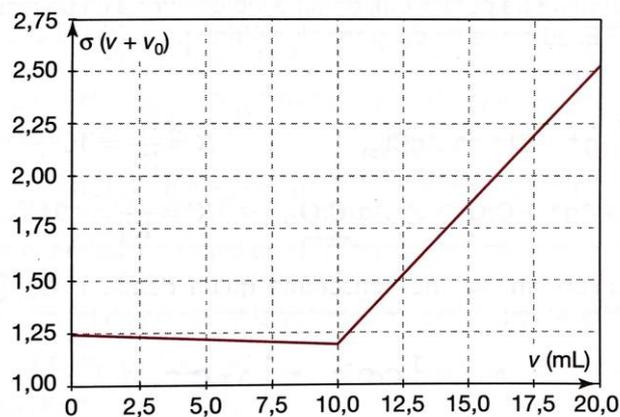
4.3 Dosage par précipitation conductimétrique

On peut également suivre un dosage par conductimétrie. On obtient expérimentalement une courbe de la conductivité en fonction du volume versé de solution titrante.

Exemple : Dosage des ions chlorure par conductimétrie

On utilise une burette contenant une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration connue et un bécher contenant une solution de chlorure de potassium KCl à titrer et dans laquelle plonge la cellule du conductimètre.

Dans ce cas, l'allure de la courbe de la conductivité en fonction du volume versé est la suivante :



- Pour $V < V_E$: on obtient une faible pente négative due au remplacement des ions Cl^- par des ions NO_3^- légèrement moins conducteur.
- Pour $V > V_E$: on obtient une droite de pente positive due à l'excès d'ions Ag^+ et NO_3^- .