



Chap. 7 – REACTIONS DE PRECIPITATION EN SOLUTIONS AQUEUSES

I- Formation/dissolution des précipités

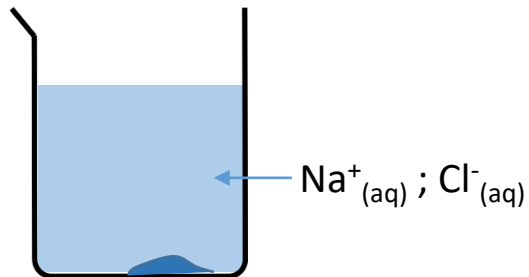
1. Dissolution d'un composé ionique

a. Solutions saturées

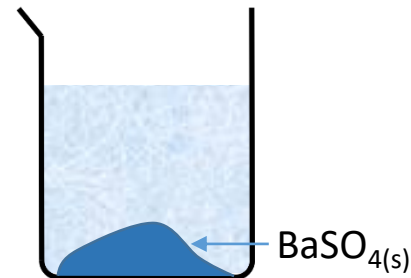
Il existe des composés **fortement solubles dans l'eau** (sels) et des composés **peu solubles**. Quelque soit la solubilité des composés, il existe un seuil de solubilité au-delà duquel les composés ioniques ne se dissolvent plus. Il y a formation de **solutions saturées** avec présence d'un précipité.

Exemples :

$\text{NaCl}_{(s)}$ est très soluble dans l'eau



$\text{BaSO}_{4(s)}$ est très peu soluble dans l'eau



I- Formation/dissolution des précipités

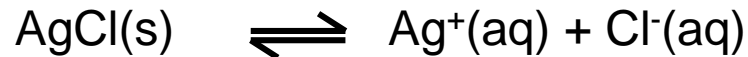
1. Dissolution d'un composé ionique

b. Produit de solubilité/solubilité

Lors du mélange de deux solutions contenant des ions susceptibles de former un précipité, deux situations peuvent se rencontrer :

- Le mélange des deux solutions ne donne pas lieu à la formation d'un précipité.
- Il y a précipitation d'un solide.

Considérons les ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. En présence, il peuvent former un précipité, le chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$. On écrit généralement l'équilibre suivant :



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre $K_s(\text{T})$ que l'on nomme produit de solubilité :

$$K_s(\text{T}) = [\text{Ag}^+(\text{aq})].[\text{Cl}^-(\text{aq})]$$

$$\text{Avec } \text{p}K_s = -\log K_s$$

La solubilité s (en mol.L^{-1}) est la quantité d'un précipité dissous par litre de solution.

I- Formation/dissolution des précipités

1. Dissolution d'un composé ionique

c. Critère d'évolution

Lorsque nous mélangeons les solutions d'ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$, on peut calculer le quotient de réaction initial, $Q_{r,i}$:

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+(\text{aq})]_i \cdot [\text{Cl}^-(\text{aq})]_i$$

- Si $Q_{r,i} < K_s(T)$, il n'y a pas de précipitation.
- Si $Q_{r,i} > K_s(T)$, il y a précipitation

Lorsqu'il y a précipitation, les concentrations des ions évoluent jusqu'à ce que le quotient de réaction, à l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}}$, soit égal à $K_s(T)$.

Exemples :

1- On mélange 10mL d'une solution contenant des ions Ag^+ à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution contenant des ions Cl^- à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. $K_s(T) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Y a-t-il précipitation ?

2- On mélange 10mL d'une solution contenant des ions Ag^+ à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution contenant des ions Cl^- à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Y a-t-il précipitation ?

I- Formation/dissolution des précipités

1. Dissolution d'un composé ionique

c. Critère d'évolution

En généralisant :



$$Q_{r,i} = [C^{m+}(aq)]_i^n \cdot [A^{n-}(aq)]_i^m$$

$$K_s(T) = [C^{m+}(aq)]_{\text{éq}}^n \cdot [A^{n-}(aq)]_{\text{éq}}^m$$

- Si $Q_{r,i} < K_s(T)$, il n'y a pas de précipitation.
- Si $Q_{r,i} > K_s(T)$, il y a précipitation de $C_m A_n(s)$



I- Formation/dissolution des précipités

2. Domaines de prédominance et d'existence

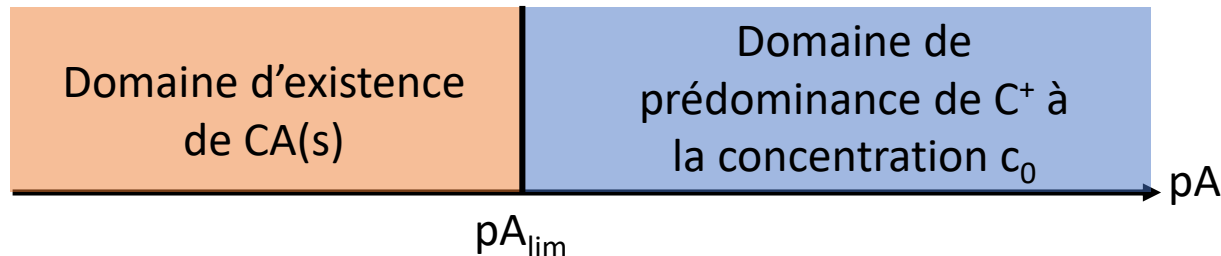
a. Cas des précipités simples

Soit le mélange d'une solution de cations $C^+(aq)$ à la concentration c_0 et d'une solution concentrée d'anions $A^-(aq)$. Lorsque le premier grain de $CA(s)$ apparaît, le quotient de réaction Q_r est égal à K_s et la concentration en anion $A^-(aq)$ est égale à $[A^-(aq)]_{lim}$, telle que :

$$c_0 \cdot [A^-]_{lim} = K_s$$

$$pA_{lim} = pK_s + \log c_0$$

- Si $pA > pA_{lim}$: pas de précipitation ; domaine de prédominance de C^+ .
- Si $pA < pA_{lim}$: précipitation ; domaine d'existence de $CA(s)$.



2. Domaines de prédominance et d'existence

a. Cas des précipités simples

Application : Précipitation des hydroxydes

a) Sur une axe en pOH , positionner les domaines de prédominance des ions Co^{2+} et Co^{3+} et d'existence des précipités $Co(OH)_2$ et $Co(OH)_3$.

Données : $c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $pK_{s1}[Co(OH)_2] = 14,8$ et $pK_{s2}[Co(OH)_3] = 44,5$

b) Quelles sont les valeurs des concentrations en ions Co^{2+} et Co^{3+} à $pH = 4$.



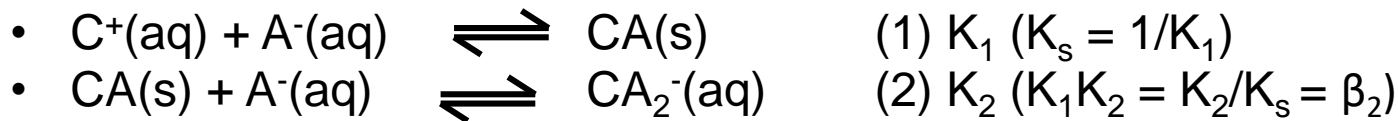
I- Formation/dissolution des précipités

2. Domaines de prédominance et d'existence

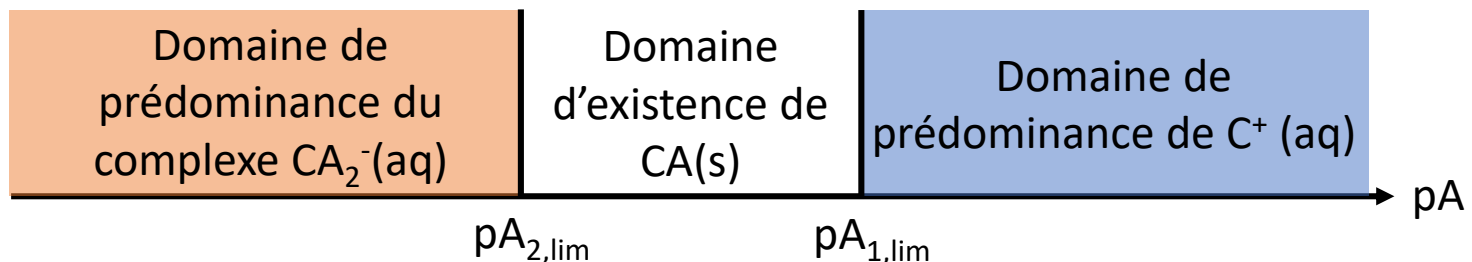
b. Cas des précipités amphotères

La réaction entre le cation métallique $C^+(aq)$ (à c_0) et l'anion $A^-(aq)$ peut donner lieu à la formation du précipité $CA(s)$, mais ce précipité peut aussi se redissoudre par formation d'un complexe soluble $CA_2^-(aq)$.

On a ainsi deux réactions successives :



- L'apparition du 1^{er} cristal de $CA(s)$ se fera à $pA_{1,lim} = pK_s + \log c_0$
- La disparition du dernier cristal de $CA(s)$ se fera à $pA_{2,lim} = \log \beta_2 - pK_s - \log c_0$



2. Domaines de prédominance et d'existence

b. Cas des précipités amphotères

Application : Réactions entre les ions Ag^+ et les ions cyanure CN^-

L'ion Ag^+ donne avec les ions cyanure CN^- un précipité AgCN(s) , $pK_s = 15,9$ et un complexe soluble Ag(CN)_2^- , $\beta_2 = 10^{21}$.

En déduire les limites du domaine d'existence de AgCN(s) lorsque l'on part d'une solution de Ag^+ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

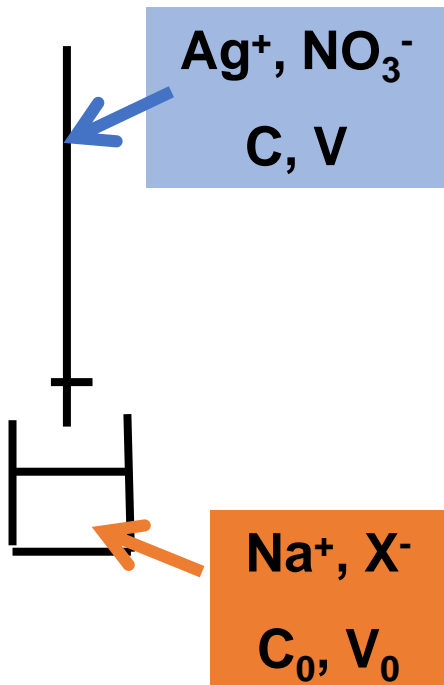


II- Titrages par précipitation

1. Titrage des ions halogénures par la méthode de Mohr

a. Principe

Une solution d'un halogénure alcalin Na^+ , X^- (C_0 , V_0) est titrée par une solution de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- (C , V).



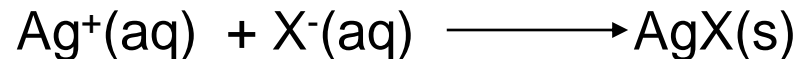
II- Titrages par précipitation

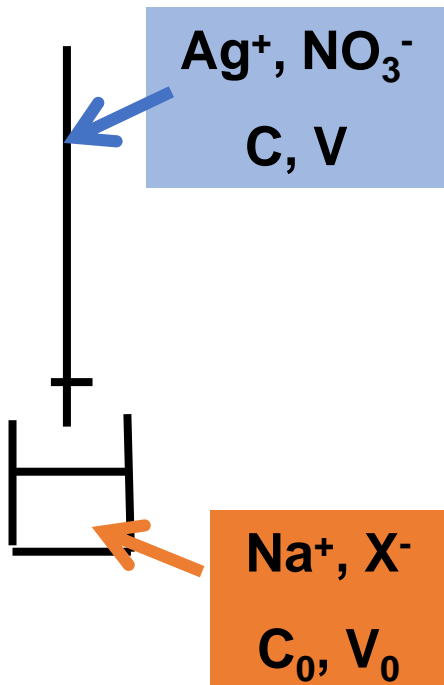
1. Titrage des ions halogénures par la méthode de Mohr

a. Principe

Une solution d'un halogénure alcalin Na^+ , X^- (C_0 , V_0) est titrée par une solution de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- (C , V).

b. Réactions



					
	➤ $V = 0$	0	C_0V_0	0	pAg pas défini
	➤ $0 < V < V_E$	≈ 0	$C_0V_0 - CV$	CV	$\text{pAg} = \text{pK}_s + \log \frac{C_0V_0 - CV}{V + V_0}$
	➤ $V = V_E$	≈ 0	≈ 0	C_0V_0	$\text{pAg} = \frac{1}{2} \text{pK}_s$
	➤ $V > V_E$	$CV - C_0V_0$	≈ 0	C_0V_0	$\text{pAg} = \log \left(\frac{V + V_0}{CV - C_0V_0} \right)$



II- Titrages par précipitation

1. Titrage des ions halogénures par la méthode de Mohr

c. Mise en évidence par colorimétrie

Le dosage est réalisé en présence de chromate de potassium (K_2CrO_4). CrO_4^{2-} forme avec Ag^+ des cristaux rouges Ag_2CrO_4 . Les cristaux rouges apparaissent dès l'ajout de la première goutte de Ag^+ en excès (à l'équivalence).

- $Ag^+(aq) + X^-(aq) \longrightarrow AgX(s) \quad K_1 = 1/K_{s1}$
- $Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) \quad K_2 = 1/K_{s2}$

$$K_1 \gg K_2$$



II- Titrages par précipitation

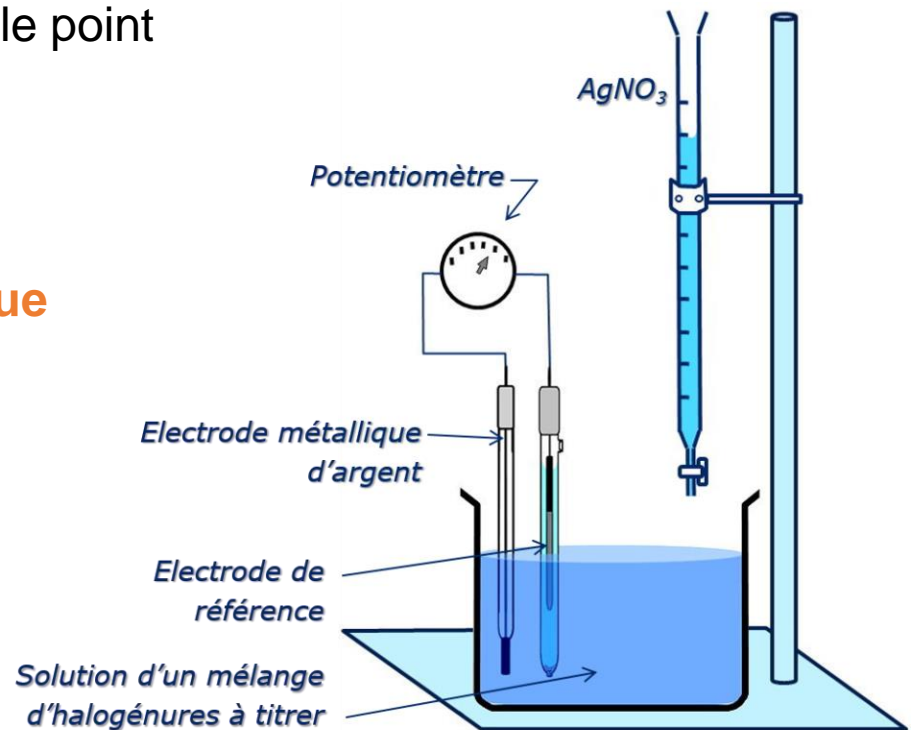
1. Titrage des ions halogénures par la méthode de Mohr

d. Suivi potentiométrique (Cf chap. 6)

Le saut de potentiel permet d'obtenir le point d'équivalence.

e. Dosage gravimétrique

Le précipité est filtré, séché et pesé.

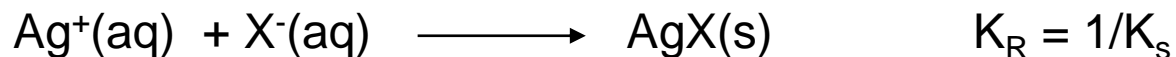


II- Titrages par précipitation

2. Titrage des ions halogénures par la méthode de Volhard

a. Principe

A la solution de concentration inconnue d'halogénure alcalin, on ajoute un excès de solution de nitrate d'argent de titre connu. Il se produit la réaction quantitative :



L'excès d'ions Ag^+ est titré par une solution de titre connu de thiocyanate de potassium K^+ , SCN^- en présence d'ions Fe^{3+} . L'équivalence lors de ce second dosage est mise en évidence par l'apparition de la couleur rouge persistante de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, visible dès que sa concentration atteint $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

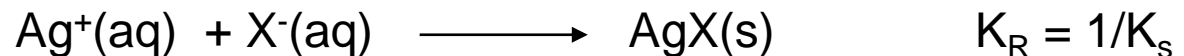


II- Titrages par précipitation

2. Titrage des ions halogénures par la méthode de Volhard

a. Principe

A la solution de concentration inconnue d'halogénure alcalin, on ajoute un excès de solution de nitrate d'argent de titre connu. Il se produit la réaction quantitative :



L'excès d'ions Ag^+ est titré par une solution de titre connu de thiocyanate de potassium K^+ , SCN^- en présence d'ions Fe^{3+} . L'équivalence lors de ce second dosage est mise en évidence par l'apparition de la couleur rouge persistante de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, visible dès que sa concentration atteint $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Réactions

- Réaction de titrage :



- Réaction de détection du point d'équivalence :

