

Chapitre IV. Équilibres de précipitation

**Référence : Chimie Tout en un PCSI. H prepa book © Hachette
Livre, Paris. 2010. www.hachette-education.com**

INTRODUCTION

L'entartrage des canalisations par des dépôts de calcaire, la séparation par précipitation sélective des différents ions métalliques présents dans un minerai, l'obtention de cristaux artificiels, le dosage des ions chlorure dans une boisson, ... sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des précipités.

1. Produit de solubilité

1.1 Solubilité

Soit une solution saturée d'un soluté A. À une température donnée, la solubilité de A, notée s , est le quotient de la quantité de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir cette solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée.

La solubilité s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow s = \frac{n(A)}{V} \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{mol} \\ \leftarrow \text{L} \end{matrix}$$

- La solubilité peut aussi être définie par le quotient de la masse de A qu'il a fallu dissoudre pour obtenir une solution saturée, par le volume V de solution ainsi préparée, à une température donnée. Nous la noterons t . Elle s'exprime alors généralement en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \longrightarrow t = \frac{m(A)}{V} \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{g} \\ \leftarrow \text{L} \end{matrix}$$

$$m(A) = n(A) \cdot M(A) \quad \text{d'où} \quad t = s \cdot M(A) .$$

- La solubilité s d'un composé ionique peut être reliée aux concentrations des ions apparus en solution lors de sa dissolution dans l'eau pure

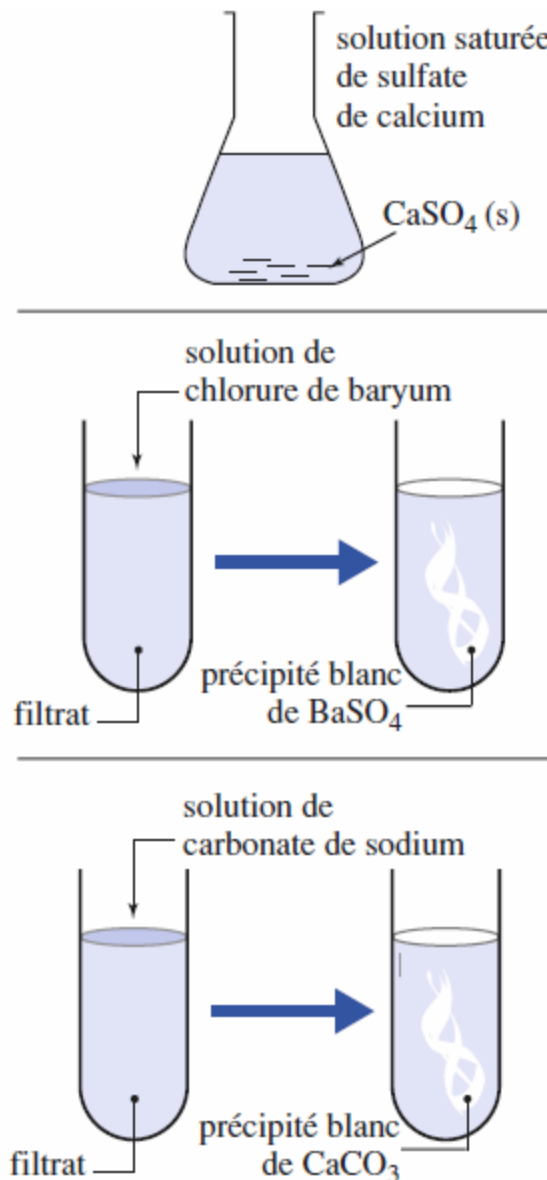


Figure : Les tests réalisés sur le filtrat obtenu par filtration de la solution saturée de sulfate de calcium montrent que ce filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+} .

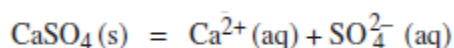
1.2 Solution saturée et produit de solubilité

1.2.1. Dissolution du sulfate de calcium

Dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée, introduisons une pointe de spatule de sulfate de calcium CaSO_4 et agitons : tout le solide se dissout. Ajoutons à présent deux spatules de sulfate de calcium et agitons : un dépôt blanc persiste.

Filtrons la solution, puis introduisons un peu du filtrat dans deux tubes à essai et réalisons les tests décrits au *figure précédente*. Ces tests montrent que le filtrat contient des ions sulfate SO_4^{2-} et des ions calcium Ca^{2+} .

Le mélange obtenu à saturation est constitué d'un solide, ou précipité, en équilibre avec ses ions constitutifs selon l'équation :



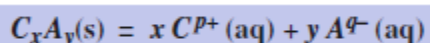
Cet équilibre est caractérisé par une **constante d'équilibre**, notée K_s , reliant à l'équilibre et en solution diluée les **concentrations des espèces dissoutes** dans la **solution saturée** :

écrit plus simplement : $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, expression dans laquelle les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À 25 °C, $K_s(\text{CaSO}_4) = 7,9 \cdot 10^{-6}$.

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(c^0)^2} \quad \text{avec } c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.2.2. Généralisation

Considérons une solution saturée contenant un composé ionique peu soluble de formule C_xA_y , en équilibre avec les ions C^{p+} et A^{q-} selon l'équation :



La constante d'équilibre caractérisant cette réaction est appelée **produit de solubilité** et notée K_s , elle ne dépend que de la température. À l'équilibre :

$$K_s = \frac{(a(\text{C}^{p+}))^x \cdot (a(\text{A}^{q-}))^y}{a(\text{C}_x\text{A}_y(\text{s}))}$$

En solution diluée, cette expression devient :

$$K_s = \frac{[\text{C}^{p+}]^x \cdot [\text{A}^{q-}]^y}{(c^0)^{x+y}} \quad \text{avec } c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

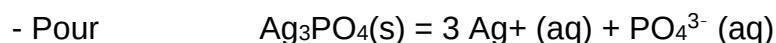
ou, plus simplement, en exprimant les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$K_s = [\text{C}^{p+}]^x \cdot [\text{A}^{q-}]^y$$

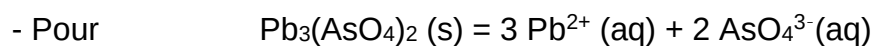
On définit également :

$$pK_s = -\log K_s$$

Exemples à 25 ° C :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20} \quad pK_s = 19,9$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = 4,1 \cdot 10^{-36} \quad pK_s = 35,4$$

Le tableau suivant fournit quelques valeurs de pK_s ,

composé	K_s	pK_s
AgCl	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,7
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
AgI	$6,3 \cdot 10^{-17}$	16,2
Ag_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$	12,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	15,1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,0 \cdot 10^{-38}$	38,0
PbI_2	$6,3 \cdot 10^{-9}$	8,2
Pb S	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
Hg I ₂	$5,0 \cdot 10^{-29}$	28,3
Hg S	$1,0 \cdot 10^{-52}$	52

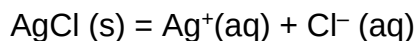
1.3 Solubilité dans l'eau pure et produit de solubilité

La solubilité s d'un composé ionique est liée au produit de solubilité K_s .

1.3.1. Exemples

Étudions les solubilités du chlorure d'argent AgCl ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-10}$) et du chromate d'argent Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,0 \cdot 10^{-12}$).

- Soit la dissolution du chlorure d'argent AgCl dans l'eau pure selon la réaction d'équation:



Lorsque la solution est saturée : $[\text{Ag}^+] = s$ et $[\text{Cl}^-] = s$

Le tableau suivant présente le bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent AgCl lorsque la solution est saturée.

équation	$\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$		
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s \cdot V$	$s \cdot V$	$s \cdot V$
concentration à saturation	espèce solide	s	s

d'où : $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2 = 2,0 \cdot 10^{-10}$

soit : $s = K_s^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Pour la dissolution du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure selon la réaction d'équation : $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s}) = 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{aq})$

À saturation (*Tableau suivant*): $[\text{Ag}^+] = 2 s'$ et $[\text{CrO}_4^{2-}] = s'$

Le tableau suivant présente le bilan de la dissolution dans l'eau pure du chlorure d'argent Ag_2CrO_4 lorsque la solution est saturée.

équation	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$		
quantités à $t = 0$	n_0	0	0
quantités à saturation	$n_0 - s' \cdot V$	$2s' \cdot V$	$s' \cdot V$
concentration à saturation	espèce solide	$2s'$	s'

d'où : $K_s' = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s'^3 = 1,0 \cdot 10^{-12}$

soit :

$$s' = \sqrt[3]{K_s'/4} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

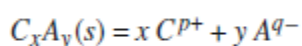
Nous constatons que $s(\text{AgCl}) < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ alors que $K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

De deux composés, le plus soluble est celui qui a la plus forte solubilité ; ce n'est pas nécessairement celui qui a le produit de solubilité le plus élevé, cela dépend de l'atomicité des éléments présents dans les deux composés.

1.3.2. Généralisation

Soit un composé ionique C_xA_y qui se dissout dans de l'eau pure en donnant les ions C^{p+} et A^{q-} dont nous admettrons qu'ils ne réagissent pas avec l'eau.

L'équation de la solution s'écrivant :



il vient:

$$[C^{p+}] = x.s \quad \text{et} \quad [A^{q-}] = y.s$$

L'expression de K_s

$$K_s = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y$$

S'écrit alors :

$$K_s = (x.s)^x \cdot (y.s)^y = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y}$$

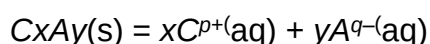
La solubilité dans l'eau pure d'un composé ionique C_xA_y dont les ions ne réagissent pas avec l'eau vaut :

$$s = \left(\frac{K_s}{x^x \cdot y^y} \right)^{1/(x+y)}$$

1.4 Condition de précipitation

Considérons le système chimique défini par $C_xA_y(s)$, $C^{p+}(aq)$ et $A^{q-}(aq)$. Deux cas sont à envisager.

■ Lorsque ces trois espèces coexistent en équilibre, selon la réaction d'équation :



la solution est saturée et les concentrations $[C^{p+}]_{\text{éq}}$ et $[A^{q-}]_{\text{éq}}$ sont telles que :

$$Q_{\text{éq}} = [C^{p+}]^{x_{\text{éq}}} \cdot [A^{q-}]^{y_{\text{éq}}} = K_s$$

■ Lorsqu'il n'y a pas de solide, la solution n'est pas saturée, le système est hors d'équilibre chimique.

À quelle condition une solution est-elle saturée ?

Soit Q_a le quotient de réaction calculé à partir des *concentrations apportées* des espèces ioniques.

- Si Q_a est inférieur à K_s , ($Q_a < K_s$), l'équilibre chimique ne peut être atteint, il n'y a pas d'apparition de précipité.

- Si Q_a est supérieur à K_s , ($Q_a > K_s$), il y a précipitation et évolution du système Jusqu'à l'équilibre avec, alors, $Q_{\text{éq}} = K_s$.

Il est donc possible, à partir de la valeur de Q_a , de déterminer si un précipité existe, ou non, en équilibre avec ses espèces ioniques constitutives (*Figure suivante*) :

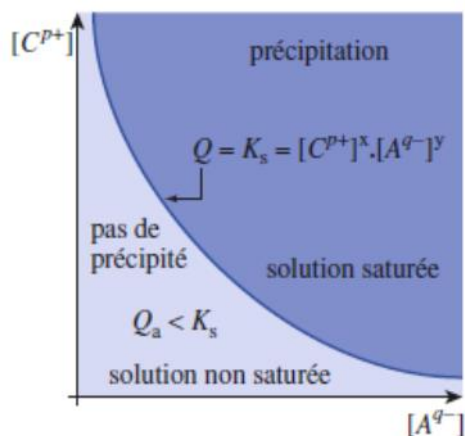


Figure : Conditions de précipitation du solide $C_x A_y$ en fonction des concentrations des ions C^{p+} et A^{q-} .

- Lorsqu'on ajoute un composé ionique à de l'eau pure, le composé se dissout et la solution n'est pas saturée tant que le quotient de réaction Q reste inférieur au produit de solubilité K_s .

- Lorsqu'on ajoute une solution contenant des ions C^{p+} à une solution contenant des ions A^{q-} , il y aura précipitation de $C_x A_y$ dès que :

$$Q_a = [C^{p+}]^x \cdot [A^{q-}]^y = K_s$$

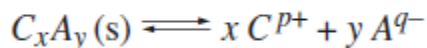
Qa étant le quotient de réaction calculé à partir des concentrations apportées de C^{p+} et A^{q-} exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.5 Effet d'ion commun

On dit qu'il y a *effet d'ion commun* :

- soit lorsque $C_xA_y(s)$ est dissous dans une solution contenant déjà des ions C^{p+} ou des ions A^{q-} ;
- soit lorsqu'une solution contenant des ions C^{p+} ou A^{q-} est ajoutée à une solution obtenue par dissolution de $C_xA_y(s)$.

Considérons une solution saturée obtenue en dissolvant $C_xA_y(s)$ dans de l'eau pure. Dans la solution, s'établit l'équilibre d'équation :



caractérisé par le produit de solubilité :

$$K_s = [C^{p+}]_e^x \cdot [A^{q-}]_e^y$$

Introduisons, dans cette solution, des ions A^{q-} de telle façon que la dilution soit négligeable. Ces ions A^{q-} sont apportés soit par le solide Na_qA , soit par une solution concentrée de Na_qA .

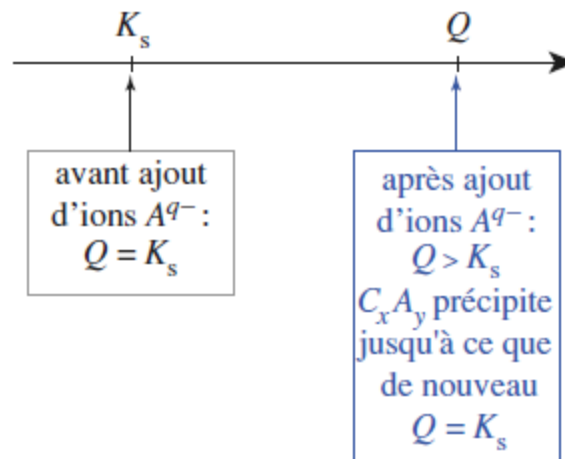
La concentration des ions A^{q-} dans la solution *immédiatement après cet ajout* est donc telle que:

$$[A^{q-}] > [A^{q-}]_e$$

Le quotient de réaction Q est :

$$Q = [C^{p+}]_e^x \cdot [A^{q-}]^y$$

Il est supérieur à K_s . L'équilibre (1) est déplacé dans le sens **2**, il y a précipitation, $[C^{p+}]$ diminue, comme $s = [C^{p+}] / x$ la solubilité diminue.



Immédiatement après l'ajout d'ion A^{q-} , $Q > K_s$, et $C_x A_y$ précipite Jusqu'à ce qu'à nouveau $Q = K_s$.

Lors de l'ajout, sans effet de dilution, d'ions A^{q-} ou C^{p+} , la solubilité de $C_x A_y$ diminue.

1.6 Domaine d'existence d'un précipité

La condition de précipitation établie précédemment ($Q_a > K_s$) permet de tracer des **diagrammes d'existence de précipité**. Un précipité étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un **précipité existe ou n'existe pas**.

Exemple : diagramme d'existence de l'iodure d'argent

À une solution de nitrate d'argent à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'iodure de potassium. Soit, à déterminer, la valeur de $pI = -\log [I^-]$, pour laquelle AgI précipite. Donnée : $pK_s(AgI) = 16,2$.

Il y a précipité dès que :

$$Q_a = K_s(AgI), \text{ avec } Q_a = [Ag^+] \cdot [I^-]_{\text{éq}}$$

soit:

$$[I^-]_{\text{éq}} = \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+]}$$

Ou

$$pI_{\text{éq}} = pK_s(\text{AgI}) - p\text{Ag}$$

Un précipité se forme donc dès que :

$$[\text{I}^-] \geq [\text{I}^-]_{\text{éq}}$$

soit:

$$\log [\text{I}^-] \geq \log [\text{I}^-]_{\text{éq}}$$

d'où:

$$-\log [\text{I}^-] \leq -\log [\text{I}^-]_{\text{éq}}$$

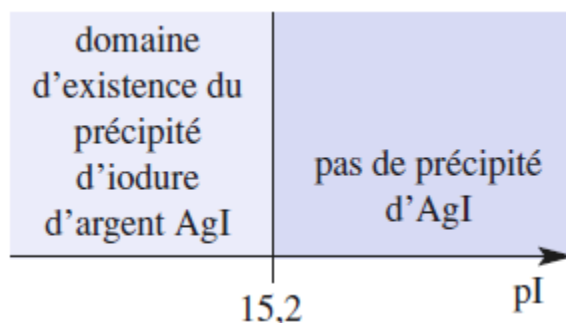
et:

$$pI \leq pI_{\text{éq}}$$

soit enfin:

$$pI \leq pK_s(\text{AgI}) - p\text{Ag}$$

Pour une solution contenant des ions Ag^+ à la concentration de $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il y a formation de AgI si $pI \leq 15,2$, d'où le tracé du **domaine d'existence** de AgI



Domaine d'existence du précipité d'iodure d'argent dans une solution où initialement $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Il est possible, en utilisant un logiciel de simulation, de tracer des **diagrammes de distribution** d'espèces. Il apparaît alors nettement la limite d'existence du précipité. Celle-ci dépend de la concentration en cation (figure suivante).

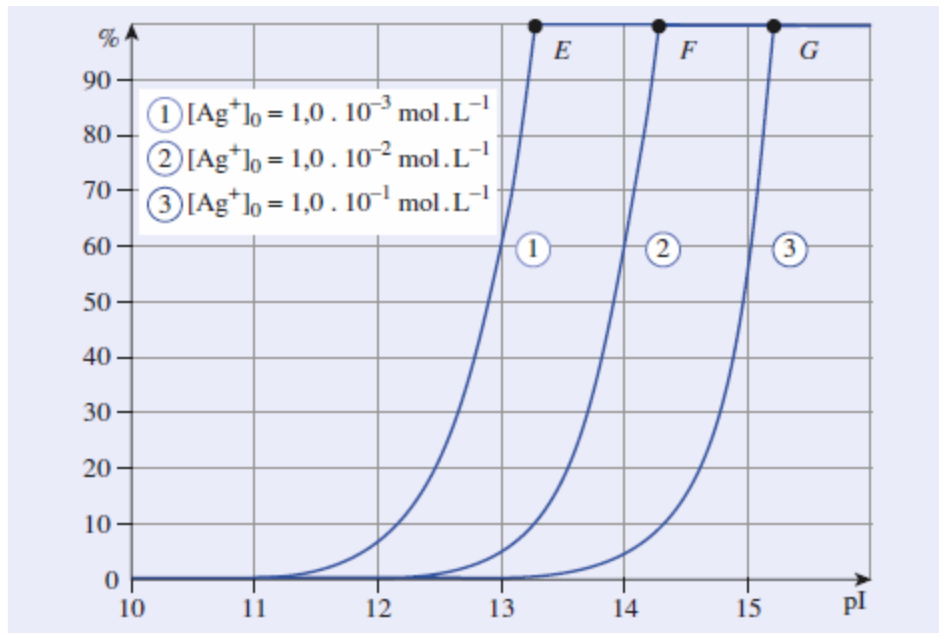


Figure : Pourcentage d'ions argent Ag^+ en solution en fonction de $pI = -\log [I^-]$ lors de l'ajout d'une solution d'iodure de potassium à une solution de nitrate d'argent de concentration c . Lorsque $[\text{Ag}^+] \leq c$, la précipitation commence ; sur les graphes cela correspond aux points anguleux E , F et G dont la position dépend alors de c puisque : $pI_{\text{éq}} = pK_{\text{S}}(\text{AgI}) - p_{\text{Ag}} = pK_{\text{S}}(\text{AgI}) - pc$.

1.7 Précipitations compétitives

Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution de nitrate de plomb (II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajoutons quelques gouttes d'une solution de chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: un précipité blanc de PbCl_2 apparaît (Figure suivante).

- Re commençons en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution d'iodure de potassium : un précipité jaune de PbI_2 se forme (Figure b).

- Au tube à essai contenant le précipité de chlorure de plomb, ajoutons goutte à goutte la solution d'iodure de potassium : le précipité blanc disparaît alors qu'un précipité jaune se forme (Figure C).

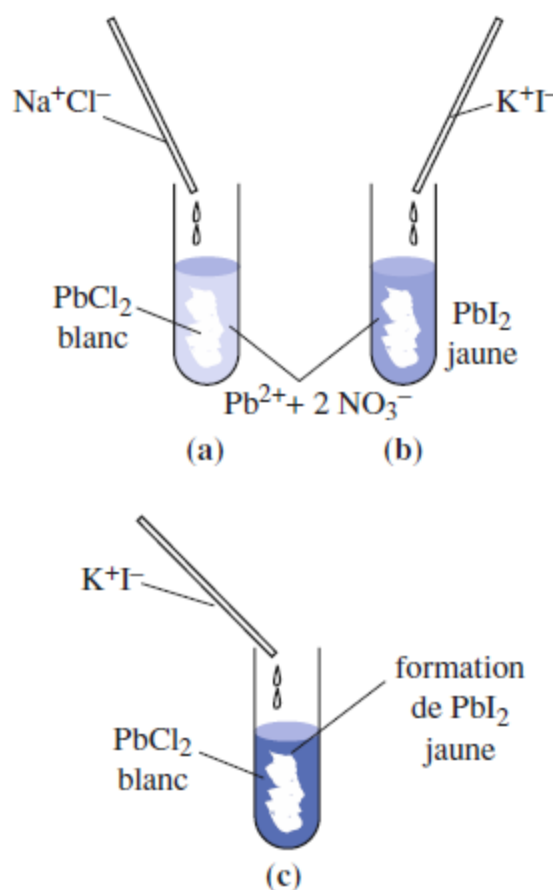


Figure : Précipitation d'halogénures de plomb.

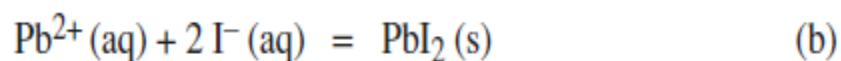
Le précipité blanc est du chlorure de plomb formé selon la réaction d'équation :



et de constante telle que :

$$K_a^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2} = \frac{1}{K_s(PbCl_2)}$$

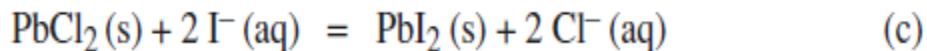
le précipité jaune est de l'iodure de plomb formé selon la réaction d'équation :



et de constante telle que :

$$K_b^0 = \frac{1}{[Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2} = \frac{1}{K_s(PbI_2)}$$

le précipité de chlorure de plomb est détruit par formation du précipité d'iodure de plomb formé selon la réaction d' équation :



et de constante telle que :

$$K_c^0 = \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{I}^-]^2} \times \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{K_s(\text{PbCl}_2)}{K_s(\text{PbI}_2)}$$

Soit :

$$K_c^0 = 4,0 \cdot 10^3$$

Sachant que :

$$K_s(\text{PbCl}_2) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

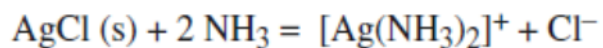
$$K_s(\text{PbI}_2) = 6,3 \cdot 10^{-9}$$

La valeur élevée de K_c^0 justifie l'évolution du contenu du tube à essai (figure précédente). Lors de l'ajout de l'iodure de potassium l'équilibre (a) est déplacé dans le sens inverse, ou sens 2, et l'équilibre (b) s'établit, puis est déplacé dans le sens direct, ou sens 1.

2. Solubilité et complexation

2.1 Dissolution d'un précipité par formation de complexe

Dans un tube à essai contenant une solution diluée de chlorure de sodium, ajoutons quelques gouttes de nitrate d' argent ; un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl se forme. Ajoutons alors, goutte à goutte, une solution concentrée d'ammoniac; le précipité disparaît. La formation de l'ion complexe diammineargent (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, selon l'équation :



$$K^0 = Q_{\text{éq}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+].[\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

qui peut se réécrire :

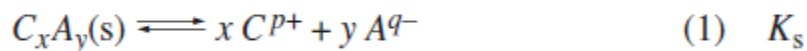
$$K^0 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+].[\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$$

Soit :

$$K^0 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Ag}^+]} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]$$

$$\text{d'où : } K^0 = \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot K_s(\text{AgCl})$$

Considérons une solution saturée S obtenue en dissolvant C_xA_y (s) dans de l'eau pure. Dans la solution, règne l'équilibre d'équation :



- Supposons tout d'abord que l'ion C^{p+} puisse donner, avec le ligand L , un complexe $[\text{CL}_n]^{p+}$ selon l' équation :



L'addition, à la solution S, d'une solution contenant le ligand L, va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de C_xA_y (s).

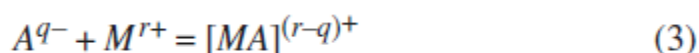
Dans l'eau pure la solubilité s de C_xA_y (s) peut s'écrire en l'absence d'autres réactions :

$$s = \frac{[\text{C}^{p+}]}{x}$$

En présence du ligand L, elle vaut :

$$s' = \frac{1}{x} ([\text{C}^{p+}] + [\text{CL}_n]^{p+})$$

- Supposons, à présent, que l'ion A^{q-} donne avec le cation M^{r+} un complexe $[\text{MA}]^{(r-q)+}$ selon l'équation :



L'addition, à la solution S, d'une solution contenant le cation M^{r+} , va entraîner le déplacement de l'équilibre (1) dans le sens direct ou sens **1**, augmentant ainsi la solubilité de C_xA_y (s) :

Dans l'eau pure la solubilité s de C_xA_y (s) peut s'écrire en l'absence d'autres réactions

$$s = \frac{[A^{q-}]}{y}$$

En présence du cation Mr^{+} , elle devient :

$$s'' = \frac{1}{y} ([A^{q-}] + [[MA]^{(r-q)+}])$$

La participation de l'un des ions C^{p+} ou A^{q-} à la formation d'un complexe augmente la solubilité de C_xA_y (s).

3. pH et précipitation

3.1 Dissolution d'un précipité par action d'un acide

Dans un tube à essai contenant une solution de chlorure de baryum, ajoutons quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium : un précipité blanc de carbonate de baryum $BaCO_3$ se forme. Ajoutons ensuite, goutte à goutte, une solution concentrée d'acide chlorhydrique : le précipité disparaît. L'ion H_3O^{+} , en réagissant avec la base CO_3^{2-} , a provoqué la dissolution du précipité selon la réaction d'équation :



A l'équilibre :

$$K^0 = Q_{eq} = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [HCO_3^{-}]}{[H_3O^{+}]}$$

qui peut se réécrire :

$$K^0 = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [HCO_3^{-}]}{[H_3O^{+}]} \times \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$$

Soit :

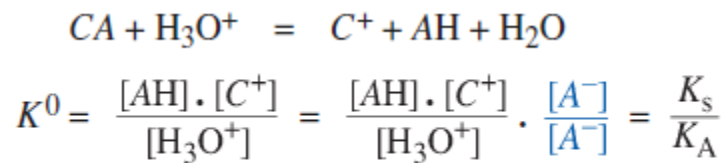
$$K^0 = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot \frac{[HCO_3^{-}]}{[CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^{+}]}$$

$$\text{d'où : } K^0 = \frac{K_s(BaCO_3)}{K_A(HCO_3^{-})}$$

3.2 Généralisation

Soit un anion A^{-} donnant un précipité CA avec le cation C^{+} . Supposons que l'anion A^{-} soit une base faible ; il peut alors capter un proton.

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution saturée de CA, il se produit la réaction d'équation :



Si K^0 est nettement supérieur à 1, et si l'acide fort est en excès, le précipité se dissout ; dans le cas contraire, toutes les espèces coexistent. Dans tous les cas, la solubilité augmente. Ce résultat est général :

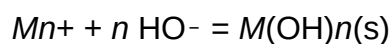
Lorsque A^- est une base faible, la solubilité du composé ionique CA augmente lorsque le pH de la solution diminue.

Précipitation des hydroxydes métalliques

pH de précipitation des hydroxydes métalliques

- De très nombreux cations métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ... donnent un précipité en présence d'ions hydroxyde.

Pour un cation de formule Mn^+ , l'équation de cette précipitation s'écrit :



- Soit c , la concentration de la solution en Mn^+ ; pour quelle valeur du pH observe-t-on l'apparition du précipité ?

Lorsque le précipité apparaît, les concentrations en ions Mn^+ et HO^- sont telles

que: $[Mn^+] \cdot [HO^-]^n = K_s$

soit :

$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[M^{n+}]} \right)^{1/n}$$

D'où

$$, \text{ pOH} = (pK_s + \log[M^{n+}]) / n$$

$$\text{pH} = pK_e - \frac{(pK_s + \log [M^{n+}])}{n}$$

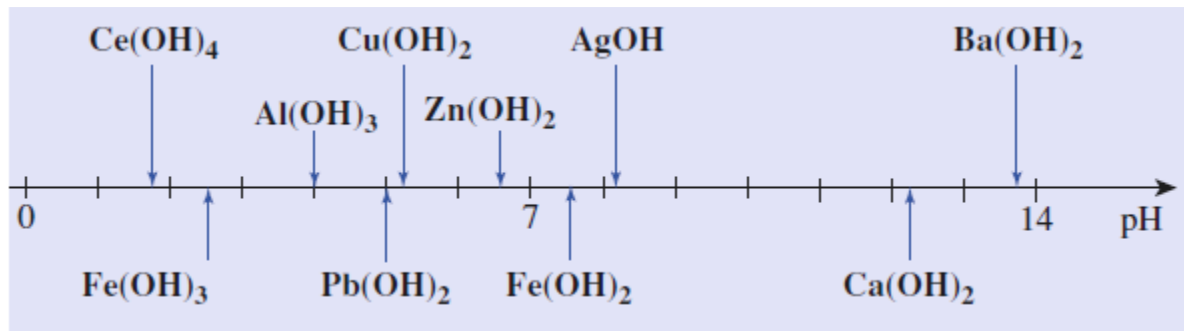
Et

Pour $[M^{n+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il vient à 25°C :

- pour $\text{Al}(\text{OH})_3$, $pK_s = 32$, $\text{pH} = 4,0$;
- pour $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $pK_s = 16,4$, $\text{pH} = 6,8$;
- pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $pK_s = 5,2$, $\text{pH} = 12,4$.

Exemple de pH de précipitation de quelques hydroxydes métalliques à 25°C

lorsque $[M^{n+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



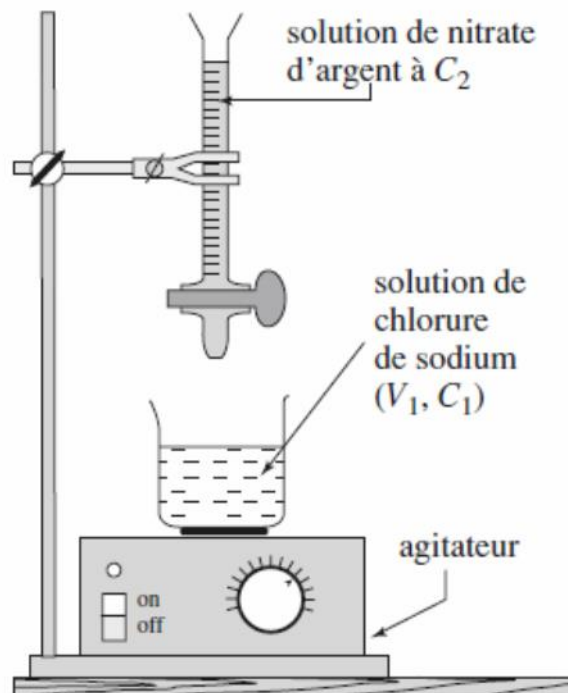
4 Titrage par précipitation

Plusieurs titrages mettent en oeuvre des réactions de précipitation ; comme pour les titrages déjà étudiés, **la réaction de titrage doit être quantitative, unique et rapide**. D'autre part, d'un point de vue pratique, il est nécessaire que l'on puisse repérer l'équivalence.

Étudions, à titre d'exemple, le titrage d'une solution contenant des ions chlorure par une solution de concentration connue de nitrate d'argent.

Présentation du titrage

Soit un volume V_1 de solution de chlorure de sodium, de concentration inconnue C_1 , auquel on ajoute progressivement un volume V_2 de solution de nitrate d'argent, de concentration connue C_2 .



La réaction de titrage a pour équation :

sa constante vaut :

La réaction est quantitative.

■ Apparition du précipité

Déterminons la valeur de V_2 de solution versée lorsque le précipité apparaît :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2}$$

En supposant que $V_2 \ll V_1$, car $K_0 \gg 1$, il vient :

$$[\text{Cl}^-] \approx C_1 \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] \approx \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

soit :

$$K_s = C_1 \cdot \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

d' où :

$$V_2 = \frac{K_s \cdot V_1}{C_1 \cdot C_2}$$

Dans le cas où $C_1 = C_2 \approx 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = 10,0 \text{ mL}$, on trouve :

$$V_2 = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mL}$$

Le précipité apparaît dès l'ajout de la première goutte (environ $5 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$) de solution de nitrate d'argent, comme il est facile de le vérifier expérimentalement.

■ Équivalence

À l'équivalence du titrage, les quantités d'ions chlorure et argent apportées sont égales :

$$n_0(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_{\text{ajoutés}}$$

soit : $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E}$

Et :
$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1}$$

4.2 Réalisation du titrage : détermination de l'équivalence

Trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer l'équivalence :

- suivi potentiométrique ;
- suivi conductimétrique ;
- utilisation d'un indicateur de fin de réaction