



Précipitation - Produit de solubilité

Introduction :

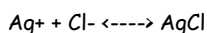
La solubilité des composés chimiques dans l'eau est très variable. Certains sont solubles en quantités très importantes alors que d'autres ne le sont pratiquement pas. Si de tels composés peuvent être formés au cours d'une réaction chimique, ils précipiteront. Cette réaction de précipitation trouve des applications très variées en chimie analytique : caractérisation des ions et dosages. Nous allons étudier expérimentalement quelques exemples de précipitation. Nous déterminerons ensuite des valeurs de constantes d'équilibres de précipitation K_s . Nous verrons les facteurs qui peuvent empêcher la précipitation ou permettre la redissolution de précipités. Enfin nous réaliserons un titrage par précipitation.

Equilibres de précipitation / Détermination de K_s :

A l'aide d'une solution saturée :

- ✓ Préparer une solution saturée de $AgCl$ (ou de AgI) par dissolution du produit pur solide dans de l'eau distillée. Immerger une électrode d'argent et une électrode au calomel et mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes. On a une solution saturée de chlorure d'argent.

On est en présence de l'équilibre de précipitation :



Cet équilibre est caractérisé par la constante $K_s = (Ag^+) (Cl^-)$

En effet, $AgCl$ étant solide son activité est égale à 1.

$$\text{On a donc : } (Ag^+) = (Cl^-) = \sqrt{K_s}$$

La d.d.p est alors reliée à K_s .

$$E_{Ag} = 0,8 + 0,06 \log (Ag^+)$$

$$E_{ref} = 0,242 \text{ V}$$

$$E = E_{Ag} - E_{ref} = 0,558 + 0,06 \log (Ag^+)$$

$$E_{eq} = 0,558 + 0,03 \log K_s$$

$$\log K_s = (E_{eq} - 0,558) / 0,03$$

- ✓ Comparer la valeur trouvée avec la valeur admise dans la littérature. Bien que séduisante par sa simplicité cette méthode ne donne pas toujours de très bons résultats. On l'essaiera, si le résultat obtenu n'est pas satisfaisant on ne la présentera pas. (La technique à l'aide d'une pile donne généralement de bons résultats).

Redissolution de précipités :

1) Par effet de température :

Reprendre la solution saturée de sulfate de cuivre préparée précédemment et la mettre à chauffer sur un bec Bunsen. Le sulfate de cuivre solide se dissout petit à petit au fur et à mesure que la température augmente. Montrer qu'on peut en dissoudre encore par ajout d'une ou deux spatules. Si on a le temps il peut être intéressant de laisser refroidir la solution saturée au calme en surveillant la formation des cristaux lors du refroidissement. On pourra ainsi récupérer de magnifiques cristaux en forme de "losange" (système rhomboédrique).

2) Par formation de complexes :

Ion mercure (II) :

Dans un tube à essais introduire une solution de chlorure mercurique. Verser à la pipette, goutte à goutte, une solution d'iodure de potassium. On observe tout d'abord un précipité rouge-orangé d'iodure mercurique HgI_2 , le précipité se redissout dans un excès de KI pour donner une solution incolore d'ion complexe tétraiodomercurate HgI_4^{2-} .

Ions Zinc (II) et Aluminium (III) :

Dans un tube à essais introduire une solution de sulfate de zinc. Verser goutte à goutte une solution de soude 2 M. On observe tout d'abord la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc (II) : $Zn(OH)_2$. Le précipité se redissout ensuite par formation de l'ion complexe $Zn(OH)_4^{2-}$.

On observe les mêmes phénomènes avec l'ion Al^{3+} .

3) Par modification du pH :

Précipitation du sulfure de fer (II) :

Dans un tube à essais introduire 1 ml d'une solution 0,1 M de sulfate de fer (II) et 10 ml d'acide chlorhydrique 0,01 M. Mesurer son pH au papier pH il doit être de l'ordre de pH = 2. Rajouter très peu de solution de sulfure de sodium, il ne doit pas y avoir de précipité de sulfure de fer (II).

Refaire la même expérience mais en ajoutant 10 ml de tampon acétique à la place de HCl . Mesurer le pH qui doit être de l'ordre de pH = 4,5. Un précipité noir de FeS doit se former à l'ajout de Na_2S .

Refaire la même expérience mais en ajoutant cette fois 10 ml de soude 0,1 M. Le pH doit être alors basique. Ici aussi FeS précipite.

Reprendre les tubes à essais où s'est formé le précipité, acidifier par HCl concentré : les précipités disparaissent par redissolution.

La solubilité de FeS varie avec le pH, cela tient au fait que selon le pH on a H_2S , HS^- ou S^{2-} majoritaire dans la solution. A pH acide les sulfures métalliques ne peuvent pas précipiter. Inversement ils précipitent facilement à pH basique.

Titrages par précipitation :



- Titration potentiométrique de Ag^+ par Cl^- :

La réaction de titrage est : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

Titration d'une solution de nitrate d'argent environ 0,1 M par une solution titrée de chlorure de sodium 0,1 M.

- ✓ Pour cela introduire 10 ml d' AgNO_3 à la pipette dans un bécher de 100 ml.
- ✓ Immerger une électrode d'argent et une électrode de référence au calomel reliées à un pH-mètre - millivoltmètre.
- ✓ Verser à l'aide d'une burette la solution de NaCl (de 0,5 en 0,5 ml puis de 0,1 en 0,1 ml à l'approche du point équivalent) et noter la d.d.p E .
- ✓ Tracer la courbe de titrage $E = f(V_{\text{NaCl}})$.
- ✓ Déterminer le point équivalent et lire la d.d.p E_{eq} correspondante.
- ✓ Calculer la concentration de la solution d' AgNO_3 .
- ✓ On peut aussi déterminer la valeur de K_s à partir de la valeur de la d.d.p au point équivalent.

Par définition du point équivalent aucun des réactifs n'est en excès : ils sont dans les proportions stoechiométriques, on a donc une solution saturée de AgCl . On peut calculer K_s de la manière décrite plus haut. La valeur trouvée est en général peu précise et ne donne qu'un ordre de grandeur. En effet, on est sur la partie verticale de la courbe, et E varie trop rapidement pour que la valeur de E_{eq} soit correctement déterminée.

 **Nettoyer le matériel utilisé et le ranger avant de quitter la salle.**