

Équilibres de solubilité

La notion intuitive de solubilité possède de nombreuses applications quotidiennes. L'usage des ions fluorure dans les dentifrices donne naissance au composé $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$ moins soluble que l'émail naturel dans les acides comme la salive. L'ingestion de sulfate de baryum, pourtant éminemment toxique, est réalisée pour améliorer la qualité de radios intestinales et est justifiée par la très faible solubilité de $\text{BaSO}_4(\text{s})$, ainsi non absorbé par l'organisme. Ce chapitre permet d'aborder l'existence de l'équilibre hétérogène entre un solide (précipité) et une espèce en solution, ainsi que les conditions d'existence du solide. La solubilité subit des influences diverses qui seront développées : effet d'ion commun, pH et complexation. Une réaction de précipitation (formation de précipité) permet enfin la réalisation de titrages. Plusieurs exemples et détections du point équivalent seront présentés ainsi qu'une mise en œuvre expérimentale.

1 Équilibre hétérogène en solution aqueuse

1.1 Conditions d'existence d'un solide

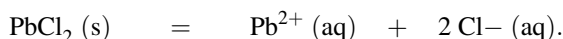
Équilibre solide/espèces en solution, nature des espèces dissoutes

Certaines espèces neutres peuvent se révéler **peu solubles** en solution aqueuse car difficilement solvatées. Un solide (**précipité**) peut alors apparaître dans le milieu et il s'établit un **équilibre hétérogène** entre le solide et des espèces en solution.

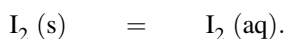


Un équilibre hétérogène est un équilibre chimique faisant intervenir plusieurs phases distinctes.

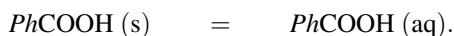
Lorsque le solide est de nature ionique ($\text{AgCl}(\text{s})$, $\text{CaSO}_4(\text{s})$ ou encore $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$) l'équilibre met en jeu le solide et les ions constitutifs du précipité en solution tandis que dans le cas d'un solide moléculaire, l'équilibre met en jeu le solide et l'espèce moléculaire solvatée. À titre d'exemple, le chlorure de plomb $\text{PbCl}_2(\text{s})$ est en équilibre avec les ions plomb Pb^{2+} et les ions chlorure Cl^- (présents en solution aqueuse) selon :



Le diiode $\text{I}_2(\text{s})$ est pour sa part en équilibre avec une forme solvatée du diiode (notée $\text{I}_2(\text{aq})$ pour la distinguer du diiode solide $\text{I}_2(\text{s})$). L'équilibre s'écrit :



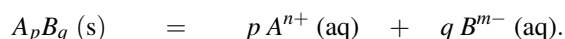
De même l'acide benzoïque noté $PhCOOH$ est peu soluble dans l'eau, le solide est alors en équilibre avec une forme solvatée de l'acide benzoïque. L'équilibre réalisé s'écrit :



Dans la suite, nous admettrons en absence d'informations particulières que si un solide est constitué d'ions, celui-ci se solubilise en solution aqueuse sous forme d'ions. Dans ce genre de situation il n'y a pas d'ambiguïté et on ne précise pas toujours l'appartenance des ions à la phase aqueuse.

Constante d'équilibre K_s

L'équilibre :



figurant le composé solide à gauche (avec un coefficient stœchiométrique égal à -1) est qualifié d'**équilibre de solubilisation** (ou encore d'**équilibre de solubilité**). Lorsqu'il est établi à une température donnée (c'est-à-dire lorsque le solide est *effectivement* présent), une constante d'équilibre est vérifiée. Elle est traditionnellement notée K_s :

$$K_s = \left(\frac{[A^{n+}]}{c^\circ} \right)^p \times \left(\frac{[B^{m-}]}{c^\circ} \right)^q$$

et engage les concentrations en espèces dissoutes A^{n+} et B^{m-} **lorsque l'équilibre est établi (concentrations à l'équilibre)**. La grandeur $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ peut être omise si on s'astreint à exprimer chacune des concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La grandeur pK_s est aussi rencontrée, elle est définie par $pK_s = -\log K_s$.

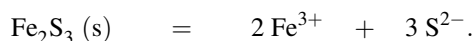


Attention, K_s est une constante d'équilibre, par conséquent fixée pour une température donnée (298 K en absence d'indication). En terme d'ordre de grandeur, la constante d'équilibre K_s est une grandeur généralement inférieure à 1. Prenons garde par ailleurs à l'écriture de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation : l'activité d'un solide est égale à 1.

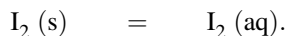
À titre d'exemples, considérons les cas du chlorure d'argent $AgCl(s)$ et du sulfure de fer $Fe_2S_3(s)$. Lorsque le précipité $AgCl(s)$ est présent, un équilibre est réalisé entre le solide et les ions en solution :



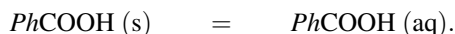
La constante d'équilibre s'écrit $K_s(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9,7}$ (à 298 K). De même lorsque le précipité $Fe_2S_3(s)$ est présent, l'équilibre solide/espèces dissoutes fait intervenir les ions présents dans le solide et s'écrit :



La constante d'équilibre s'exprime par $K_s(\text{Fe}_2\text{S}_3) = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = 10^{-85}$ (à 298 K). Concernant les solides moléculaires, nous avons signalé que le diiode $\text{I}_2(\text{s})$ est engagé en solution aqueuse dans l'équilibre :



La constante d'équilibre s'écrit alors $K_s(\text{I}_2) = [\text{I}_2(\text{aq})] = 10^{-2,9}$ (à 298 K). L'acide benzoïque solide est pour sa part en équilibre avec une forme moléculaire solvatée selon :



La constante d'équilibre est donnée dans ce cas par $K_s(\text{PhCOOH}) = [\text{PhCOOH}(\text{aq})] = 10^{-1,6}$ (à 298 K). En toute rigueur l'écriture de la constante d'équilibre K_s fait intervenir l'activité des ions en solution. Cette valeur est numériquement confondue avec la concentration exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Notons enfin que lorsque l'équilibre de solubilisation traduit le passage en solution des ions présents dans le solide (ionique), la constante d'équilibre K_s est qualifiée de **produit de solubilité**.

Conditions d'existence du solide : Q et K_s

La difficulté des problèmes mettant en jeu le phénomène de précipitation provient du fait que la constante d'équilibre K_s n'est vérifiée que si le solide est **effectivement présent**. Ceci n'est pas toujours le cas : en particulier si un composé solide est introduit en faible quantité en solution aqueuse, il est entièrement solubilisé et le solide n'est pas présent en solution (solution **non saturée**). Il existe un critère permettant de savoir si le solide est présent ou non en solution aqueuse. Les concentrations intervenant dans l'expression de la constante d'équilibre K_s sont les concentrations *lorsque l'équilibre est réalisé*.

Le quotient de réaction (noté Q) prend une forme mathématique analogue à celle de la constante d'équilibre de l'équilibre de solubilisation mais fait intervenir les concentrations dans les conditions de calcul du quotient de réaction Q . Ainsi le quotient de réaction initial fait intervenir les concentrations initiales en ions introduits. Dans le cas du mélange d'ions Ag^+ et Cl^- en solution, le quotient de réaction initial correspondant au phénomène de précipitation de $\text{AgCl}(\text{s})$ s'écrit $Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0$ avec $[\text{Ag}^+]_0$ et $[\text{Cl}^-]_0$, concentrations initiales en ions introduits.



Cette écriture ne présage en rien de l'existence ou non du précipité $\text{AgCl}(\text{s})$ mais elle conduit à énoncer un critère permettant de conclure.

Mise en évidence expérimentale du critère

Considérons une solution saturée en $\text{AgCl}(\text{s})$ (c'est-à-dire en présence d'un excès de solide $\text{AgCl}(\text{s})$). Le produit de solubilité est vérifié, les ions Ag^+ et Cl^- sont en concentrations telles que $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_e [\text{Cl}^-]_e$ (concentrations à l'équilibre). Cette solution est filtrée puis diluée (la solution A est obtenue), les concentrations en ions ont diminué et $Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 < K_s$. Aucune existence de solide n'est constatée. Parallèlement une solution concentrée d'ions Ag^+ (associés à des contre-ions nitrate) est ajoutée dans la solution A, la concentration en ions argent augmente : Q , calculé avant réaction éventuelle prend

la forme $Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 > K_s$, une apparition du solide (blanc) est constatée (et a pour effet de diminuer la concentration des ions en solution afin de vérifier la constante d'équilibre K_s à l'équilibre). Ainsi le **critère** suivant est mis en évidence :

- Si $Q < K_s$: la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de solide.
- Si $Q = K_s$: il y a équilibre solide/espèces en solution.
- Si $Q > K_s$: il y a précipitation et diminution du quotient de réaction jusqu'à vérifier $Q = K_s$.

1.2 Diagrammes d'existence/absence de solide

Considérons désormais des solides ioniques. En précipitation, parler de diagramme de prédominance n'a pas de sens car solide et espèces en solution n'appartiennent pas à une seule et même phase.

Des **diagrammes d'existence ou d'absence** sont rencontrés : ils témoignent, en fonction d'une grandeur $pX = -\log[X]$ (avec X ion du précipité), de l'existence ou de l'absence du précipité. Tracer de tels diagrammes requiert un raisonnement toujours identique : **se placer à la limite de précipitation**, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance X et calculer la valeur de pX pour laquelle la première particule de précipité apparaît (et donc pour laquelle le produit de solubilité K_s est vérifié pour la première fois).

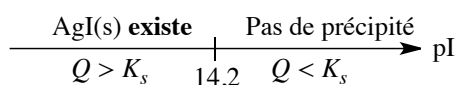
Exercice résolu

Diagramme d'existence du iodure d'argent

Tracer le diagramme d'existence du précipité AgI(s) gradué en $pI = -\log[I^-]$ à partir d'une solution de nitrate d'argent ($c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le pK_s de AgI(s) est égal à 15,2 à 298 K.

Réponse :

Imaginons que des ions iodure I^- sont ajoutés progressivement à la solution d'ions Ag^+ sans variation de volume ; au moment où la première particule de AgI(s) apparaît, le produit de solubilité est vérifié (et $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Alors $10^{-15,2} = [I^-] \times 0,1$ d'où $pI = 14,2$. Le diagramme prend la forme présentée ci-après.



Si $pI > 14,2$ le précipité n'existe pas ($[I^-]$ trop faible et $Q < K_s$) tandis que si $pI < 14,2$ le précipité existe ($Q > K_s$, la solution est saturée). Rappelons que les grandes valeurs de pI correspondent à des milieux pauvres en ions iodure I^- .



Remarquons un point important : le tracé du diagramme dépend de la solution étudiée (ici de la concentration en ions Ag^+), ce qui diffère des diagrammes de prédominance acido-basiques pour lesquels les frontières sont fixées indépendamment des solutions étudiées.

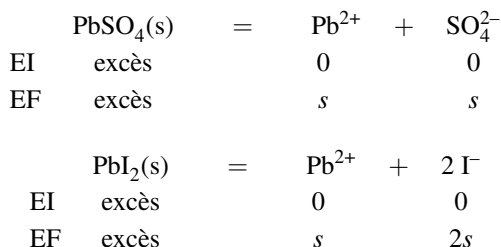
1.3 Solubilité, calcul de solubilité dans l'eau pure

Définition et calcul

Définition

La solubilité d'un solide est la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. Cette solubilité est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou de façon massique en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un corollaire important de cette définition est souvent utilisé en pratique : si une solution ($V = 1 \text{ L}$) est saturée, la quantité de solide passé en solution est égale à la solubilité du solide dans la solution considérée. Notons que la nature de la solution peut influencer sur la valeur de la **solubilité**. Il convient alors de préciser clairement la solution dans laquelle la **solubilité** d'un solide est calculée. Envisageons le précipité $\text{PbSO}_4(\text{s})$ (de $\text{p}K_s = 7,8$) et le précipité $\text{PbI}_2(\text{s})$ (de $\text{p}K_s = 8,1$). Le but est de calculer dans les deux cas la **solubilité** du solide dans l'eau pure. Pour cela, supposons l'introduction de $\text{PbSO}_4(\text{s})$ d'une part et de $\text{PbI}_2(\text{s})$ d'autre part dans une solution de façon à obtenir une solution saturée et notons s la **solubilité** du solide dans chacun des deux cas. Réalisons un bilan : la **solubilité** correspond à l'avancement volumique de la réaction de solubilisation.



Dans les deux cas le produit de solubilité doit être vérifié : $K_s(\text{PbSO}_4) = s^2$ d'où :

$$s = \sqrt{K_s(\text{PbSO}_4)} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

De même $K_s(\text{PbI}_2) = s(2s)^2$ d'où :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{PbI}_2)}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Notons que l'action de l'eau sur l'ion sulfate (SO_4^{2-} , base faible) est ici négligée.



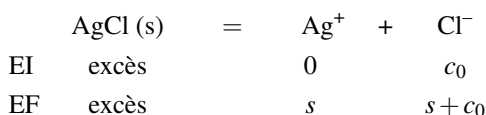
Cet exemple invite à la prudence : il convient de distinguer la solubilité et la constante d'équilibre K_s . Il ne faut pas simplement comparer des *valeurs numériques* des constantes pour déduire une relation entre solubilités ; la relation entre K_s et s dépend de la stœchiométrie de l'équilibre de solubilisation. $K_s(\text{PbI}_2) < K_s(\text{PbSO}_4)$ ici mais $\text{PbI}_2(\text{s})$ se révèle plus soluble dans l'eau pure que $\text{PbSO}_4(\text{s})$.

2 Effet d'ion commun. Influence sur la solubilité

Nous nous préoccupons dans ce paragraphe de la solubilisation d'un solide (ionique) sous forme d'ions.

2.1 Exemple, mise en évidence

Reprenons le cas de $\text{AgCl}(s)$. La **solubilité** dans l'eau pure est calculée à 298 K : $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Considérons désormais la dissolution du précipité $\text{AgCl}(s)$ dans une solution contenant initialement une concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chlorure (Cl^- est un **ion commun** à la solution initiale et au précipité). En supposant une solution saturée en solide $\text{AgCl}(s)$ et en notant s la **solubilité** de $\text{AgCl}(s)$ (avancement volumique de la réaction de dissolution du solide) :



Le précipité étant présent, le produit de solubilité est vérifié : à 298 K, $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,8} = s(s + c_0)$ qui conduit à $s = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur très inférieure à la solubilité dans l'eau pure). De façon évidente, l'introduction extérieure d'un ion présent dans le précipité a conduit à une **diminution de la solubilité du solide** : il s'agit de l'**effet d'ion commun**. Cette observation justifie la nécessité de préciser la composition de la solution dans laquelle le solide est solubilisé.

2.2 Généralisation, loi de modération

Un **effet d'ion commun** est rencontré à chaque fois que l'un des ions intervenant dans l'équilibre de solubilité est apporté de façon extérieure. Supposons l'équilibre de précipitation réalisé :



Si les ions A^{n+} ou B^{m-} sont apportés de façon extérieure, une **loi de modération** permet de comprendre que l'équilibre de solubilité est **déplacé** dans le sens de formation du précipité : $A_p B_q (s)$ est formé plus facilement, sa solubilité diminue donc. Précisons la signification d'une **loi de modération**. Une **loi de modération** indique que lorsqu'un équilibre est établi et qu'une perturbation est provoquée, l'équilibre « réagit » (la position de l'équilibre est modifiée) afin de limiter l'effet de la perturbation. Ici la perturbation est l'ajout extérieur d'ion commun, la position de l'équilibre est modifiée de façon à consommer cet ajout d'ions. Cette observation sera justifiée rigoureusement en deuxième année.

3 Intervention des réactions de complexation

La possibilité de complexation de l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de précipitation permet d'influer sur la solubilité du solide.

3.1 Existence de complexes

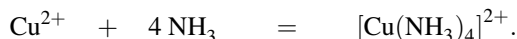
Un **complexe** est un édifice polyatomique formé d'un **centre métallique** souvent cationique autour duquel sont liés (coordonnés ou coordinés) des anions ou molécules appelés **ligands**. Ce sont souvent des doublets électroniques (doublets non liants) situés sur le ligand qui assurent la liaison métal/ligand. En notant M le centre métallique et L le ligand, la réaction traduisant la formation d'un complexe ML_n à partir du centre métallique et de chacun des ligands isolés correspond à la **réaction globale de formation**. Elle est notée :



Il s'agit d'un équilibre chimique auquel est associée à une température donnée une constante d'équilibre β . Tous les participants à l'équilibre sont des espèces solubles. Ainsi :

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Il s'agit de la **constante globale de formation**. Ainsi l'équilibre correspondant à la formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ s'écrit :



La **constante globale de formation** s'écrit :

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

(en omettant toujours c° et en exprimant les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Traditionnellement la constante globale de formation d'un complexe possédant n ligands identiques est notée β_n . Dans le cas de l'exemple précédent β aurait pu être notée β_4 .

De façon réciproque, la réaction traduisant la destruction d'un complexe en centre métallique et ligands isolés correspond à la **réaction globale de dissociation** :



La constante d'équilibre est notée K_d (**constante globale de dissociation**) et s'écrit de façon évidente :

$$K_d = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} = \frac{1}{\beta}.$$



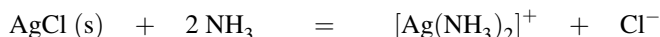
La grandeur $\text{p}K_d$ peut être rencontrée : $\text{p}K_d = -\log K_d = \log \beta$.

3.2 Mise en évidence expérimentale

Envisageons une solution contenant des ions argent Ag^+ dans laquelle des ions chlorure Cl^- sont ajoutés. La très faible solubilité de AgCl(s) explique qu'une très faible quantité d'ions chlorure Cl^- suffit à provoquer l'apparition du solide AgCl(s) (précipité blanc). Par ajout d'une solution concentrée d'ammoniac (NH_3), on constate la disparition du précipité blanc : en milieu ammoniacal, le solide est plus soluble. Cette observation est expliquée par l'intervention d'un phénomène de complexation s'accompagnant d'une **redissolution** du précipité. Ainsi lors de l'ajout des ions chlorure Cl^- , le précipité est apparu selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \frac{1}{K_s} = 10^{9,7}$, mais lors de l'ajout d'ammoniac (rendant possible la formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$), le précipité subit une **redissolution** en complexe selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)K_s(\text{AgCl}) = 10^{7,2}10^{-9,7} = 10^{-2,5}$. C'est le large excès d'ammoniac qui explique la redissolution du solide. **La possibilité de complexation permet d'accroître la solubilité d'un solide.** La complexation peut avoir lieu avec un ligand déjà présent dans le précipité et ajouté en excès ou, au contraire, avec un nouveau ligand. Deux exemples sont présentés.

- Complexation par un ion du précipité : préparation du réactif de NESSLER. Le réactif de NESSLER est préparé par ajout en excès d'une solution d'ions iodure I^- dans une solution d'ions mercure(II) (Hg^{2+}). Lors de l'ajout, il y a tout d'abord apparition du précipité rouge d'iodure de mercure selon :



mais en versant les ions iodure I^- en excès, une redissolution du précipité est observée selon :



La solution redevient limpide.

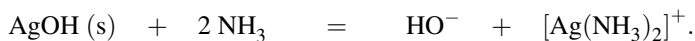


Notons que le réactif de NESSLER ainsi préparé permet d'identifier l'ammoniac NH_3 (gazeux ou en solution) ainsi que l'ion ammonium NH_4^+ par formation de plusieurs complexes associant un centre métallique mercurique et des ligands iodure I^- et ammoniac NH_3 .

- Complexation par un ligand extérieur : préparation du réactif de TOLLENS. Le réactif de TOLLENS, quelquefois qualifié de nitrate d'argent ammoniacal, est préparé par addition d'ammoniac à une solution contenant des ions argent Ag^+ (solution de nitrate d'argent) : il y a alors précipitation de l'hydroxyde d'argent selon :



manifestée par l'apparition d'un trouble de la solution (ceci est dû au caractère *basique* de l'ammoniac). Un excès d'ammoniac permet de redissoudre le précipité selon :



La solution redevient limpide (ceci est alors dû aux propriétés *complexantes* de l'ammoniac).



Notons que le réactif de TOLLENS permet d'identifier la présence de la fonction aldéhyde (rôle réducteur des aldéhydes) par formation d'un *miroir d'argent* (l'argent (I) est réduit en argent métallique).

3.3 Généralisation, écriture de la réaction prépondérante

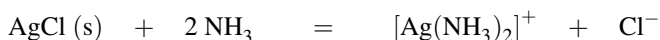
La possibilité de complexation accroît la solubilité d'un solide. La **réaction prépondérante de redissolution** est établie en écrivant d'une part l'équilibre de solubilité du solide fournissant les ions constitutifs en solution, et d'autre part la réaction de complexation de l'un des ions constitutifs du solide. L'équation-bilan de la réaction prépondérante est obtenue en sommant ces deux équations. On parle de **réaction prépondérante généralisée**. Ainsi dans le cas de la redissolution de AgCl(s) , le solide est engagé dans l'équilibre de solubilité :



de constante d'équilibre K_s et l'ion Ag^+ est susceptible de réagir avec l'ammoniac NH_3 selon :



de constante d'équilibre β_2 . Une nouvelle espèce chimique (l'ammoniac NH_3) assure le passage en solution d'un des ions du solide (Ag^+ sous forme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$). Comme $\beta_2 \gg K_s$, l'ion Ag^+ est une espèce en très faible quantité dans le milieu (excès d'ammoniac), le processus chimique est décrit par la somme des deux équations :

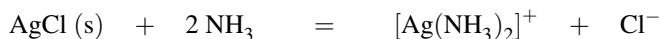


de constante d'équilibre $K_T^o = \beta_2 K_s$. Il s'agit de la **réaction prépondérante de redissolution du précipité**, un bilan de matière sur cet équilibre permet de résoudre les exercices portant sur les phénomènes de redissolution. De façon générale, si un processus (complexation ici) permet de consommer l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité, une loi de modération permet de comprendre le déplacement de l'équilibre dans le sens de formation des espèces dissoutes. Ainsi la solubilité est augmentée.

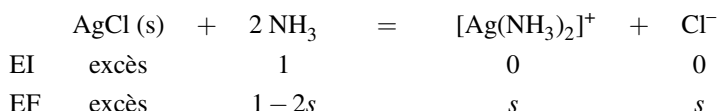
3.4 Application : solubilité en milieu complexant

Le but de cette application est de calculer la **solubilité** du solide AgCl(s) dans une solution concentrée d'ammoniac (de concentration $c_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le $\text{p}K_s$ de AgCl(s) est fourni à 298 K : 9,7. Par ailleurs l'ion Ag^+ forme avec l'ammoniac NH_3 le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (avec la constante globale de formation $\beta_2 = 10^{7,2}$). Il convient ici de traduire la réaction de

solubilisation du solide dans le milieu complexant. La **réaction prépondérante** traduisant la dissociation de AgCl(s) en milieu ammoniacal s'écrit :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2 K_s$. La solubilité en milieu ammoniacal correspond à l'avancement volumique de cette réaction. Ainsi le bilan fournit :



Par conséquent :

$$\beta_2 K_s = \frac{s^2}{(1 - 2s)^2} = 10^{-2,5}$$

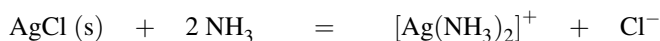
Application numérique : $s = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (plus importante que dans l'eau pure !).



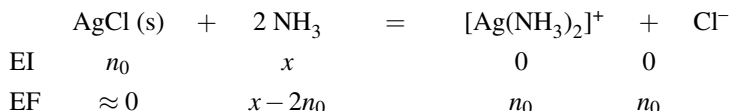
Un éventuel complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ n'est pas évoqué car il s'agit d'un complexe de faible stabilité. La concentration en complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ est infiniment faible.

3.5 Exploitation d'une réaction prépondérante de redissolution

Dans une solution de volume $V = 1 \text{ L}$ est ajouté AgCl(s) (10^{-3} mol). Quelle quantité de matière en ammoniac faut-il ajouter pour voir disparaître le précipité ? Il est facile de vérifier que le précipité de AgCl(s) est effectivement présent de façon initiale : en supposant le composé dissocié en ions Ag^+ et Cl^- , le calcul du quotient de réaction $Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 = 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 10^{-6}$ fournit une valeur supérieure à $K_s = 10^{-9,7}$. Il y a précipitation. L'ajout d'ammoniac provoque une redissolution du précipité par formation de complexe. Écrivons la **réaction prépondérante de redissolution** :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \beta_2 K_s = 10^{-2,5}$. Soit x la quantité de matière en ammoniac ajoutée lors de la disparition de la dernière particule de précipité, réalisons un bilan de matière sur la réaction prépondérante de redissolution (bilan en quantité de matière) en notant $n_0 = 10^{-3} \text{ mol}$:



Au moment où la dernière particule de solide disparaît la constante d'équilibre est encore vérifiée :

$$\beta_2 K_s = 10^{-2,5} = \frac{n_0^2}{(x - 2n_0)^2} = \frac{10^{-6}}{(x - 2 \cdot 10^{-3})^2}$$

car $V = 1 \text{ L}$. *Application numérique* : $x = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

4 Influence du pH sur la solubilité

Lorsque l'une des espèces dissoutes intervenant dans l'équilibre de solubilité manifeste des propriétés acido-basiques, la solubilité est sensible au pH.

4.1 Loi de modération - Réaction prépondérante généralisée

Considérons un équilibre de solubilité, noté simplement :



Imaginons que B soit une espèce manifestant des propriétés basiques. Par ajout d'ions H^+ , le pH diminue et B est consommé par la réaction acido-basique :



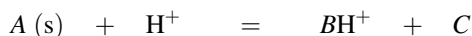
Une **loi de modération** appliquée à l'équilibre de solubilité permet de comprendre que l'équilibre soit déplacé dans le sens de formation des espèces dissoutes. En effet, la consommation de l'espèce B déplace l'équilibre de solubilisation du solide A vers la droite : la solubilité de $A(s)$ augmente si le pH diminue (à cause du rôle basique de l'une des espèces dissoutes). De façon réciproque, si on envisage une substance B acide, c'est une augmentation du pH par apport de base (ions hydroxyde HO^- par exemple) qui provoquera la disparition de B et donc un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens des espèces dissoutes (augmentation de la solubilité de $A(s)$). Considérons par exemple B espèce basique, l'action de l'acide H^+ sur le solide $A(s)$ peut être écrite en utilisant une **réaction prépondérante généralisée**. Le solide $A(s)$ est engagé dans l'équilibre :



de constante d'équilibre K_s , tandis que le composé B réagit sur l'ion H^+ selon :



de constante d'équilibre K_T° . Si $K_T^\circ \gg K_s$, le composé B est *a priori* en très faible quantité dans le milieu et le processus chimique est souvent décrit par la réaction :



de constante d'équilibre $K_s K_T^\circ$.

4.2 Exemples

Solubilité de $AgCH_3COO(s)$

Il s'agit d'un premier exemple d'exercice classique, à traiter en utilisant toujours le même raisonnement. Le but est ici d'exprimer la **solubilité** s de $AgCH_3COO(s)$ en fonction de $[H_3O^+]$, puis de distinguer deux cas limites (dits cas *asymptotiques*) pour exprimer très simplement :

$$ps = -\log s = f(\text{pH}).$$

Le pK_s de $\text{AgCH}_3\text{COO(s)}$ est égal à 2,7 (à 298 K) et le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est égal à 4,8 (à 298 K). La difficulté dans l'expression de s réside en ce que l'ion CH_3COO^- manifeste des propriétés basiques et peut donc se retrouver en solution sous forme protonée CH_3COOH .

Étape 1 : exprimer la solubilité s de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en $\text{AgCH}_3\text{COO(s)}$, la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions Ag^+ d'une part et sous forme acétique (CH_3COO^- et CH_3COOH) d'autre part. Ainsi :

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Étape 2 : utiliser les constantes d'équilibre K_s et K_A pour exprimer $s(h)$:

$$K_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{Ag}^+] \quad \text{et donc :} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s}{s}.$$

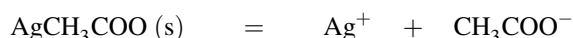
En utilisant :

$$K_A = \frac{h[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{il vient :} \quad K_A = \frac{hK_s}{s(s - \frac{K_s}{s})}$$

et donc finalement :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A}h + K_s}.$$

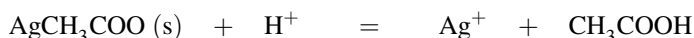
Il est possible de simplifier le problème en envisageant deux domaines de pH : ainsi si $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, l'équilibre de solubilité s'écrit :



et donc $s \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Il vient alors en utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{K_s} \quad \text{et donc :} \quad ps = \frac{1}{2}\text{p}K_s = 1,35.$$

Si $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, l'équilibre de solubilité s'écrit :



et donc $s \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]$. En utilisant les constantes d'équilibre :

$$s = \sqrt{\frac{K_s}{K_A}h} \quad \text{et donc :} \quad ps = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \text{p}K_A) + \frac{1}{2}\text{pH}.$$

Ces deux droites constituent le tracé asymptotique de $ps = f(\text{pH})$. Notons que pour des valeurs de pH comprises entre $\text{p}K_A - 1 = 3,8$ et $\text{p}K_A + 1 = 5,8$ l'évolution $ps = f(\text{pH})$ n'est

pas affine (il convient alors d'utiliser la relation exacte tenant compte à la fois de l'ion éthanoate CH_3COO^- et de l'acide éthanoïque CH_3COOH). L'évolution observée est présentée à la figure 8.1.

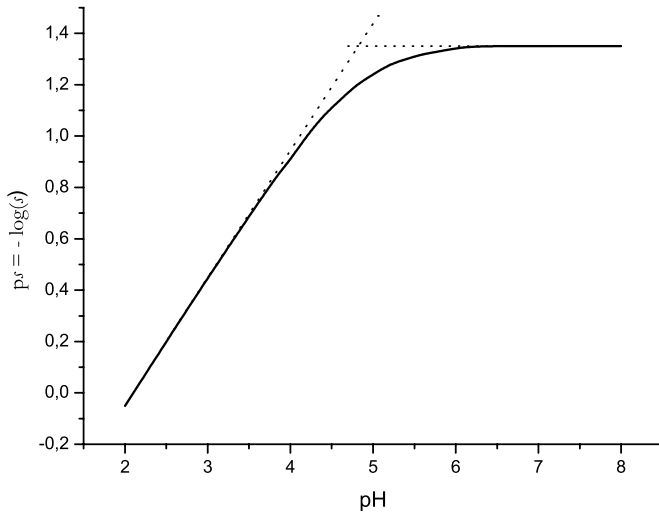


FIGURE 8.1 – Évolution de $ps = f(\text{pH})$

L'anion présent est basique : la solubilité augmente lorsque le pH diminue.

Notons le point important suivant : il est possible d'interpréter ce graphe en distinguant trois domaines. Si pour un pH donné la concentration c en espèces dissoutes (en ions Ag^+ ou en espèces acétiques CH_3COOH ou CH_3COO^-) est telle que $pc > ps$ (nous sommes au-dessus de la courbe), la solution n'est pas saturée, le solide n'existe pas. Si la concentration c est telle que $ps = pc$, la solution est saturée, la concentration en solution est égale à la solubilité. Le domaine situé au-dessous de la courbe est quelquefois hachuré, il s'agit d'un domaine interdit : on ne peut envisager en effet une concentration en solution supérieure à la solubilité du solide dans le cas de systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Si la courbe $ps = f(\text{pH})$ est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre K_s et K_A par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

Solubilité des carbonates

De façon similaire, envisageons la **solubilité** du carbonate de calcium (calcaire) $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en fonction du pH. Le pK_s de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ est égal à 8,3 à 298 K. Les constantes d'acidité des couples $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ valent respectivement $K_{A2} = 10^{-10,3}$ et $K_{A1} = 10^{-6,4}$ (à 298 K). Le but est d'exprimer $s(h)$ puis, en précisant les domaines de pH, de rechercher des domaines affines pour la variation de $ps = f(\text{pH})$.

Étape 1 : exprimer la solubilité s de deux façons différentes (avec des bilans séparés sur les anions et sur les cations). Considérons une solution saturée en $\text{CaCO}_3(s)$, la totalité du solide passé en solution se retrouve sous forme d'ions Ca^{2+} d'une part et sous forme carbonique (CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3) d'autre part. Ainsi :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

Étape 2 : utiliser la constante d'équilibre K_s et les constantes d'acidité pour exprimer $s(h)$. La méthode utilisée est identique à celle employée pour $\text{AgCH}_3\text{COO}(s)$: la concentration en ions carbonate s'exprime à l'aide de la constante d'équilibre K_s par :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_s}{s}.$$

Les concentrations $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ peuvent s'écrire en fonction de $[\text{CO}_3^{2-}]$, h et des constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} . Il vient alors le résultat :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{A2}} + \frac{h^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)}.$$

Il est possible de simplifier le problème en envisageant trois domaines de pH. Si $\text{pH} > \text{p}K_{A2} + 1$, alors l'équilibre de solubilité s'écrit :



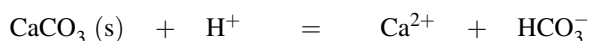
et : $s \approx [\text{CO}_3^{2-}]$. Ainsi l'utilisation des constantes d'équilibre conduit à :

$$\text{p}s = \frac{1}{2}\text{p}K_s = 4,15.$$

Dans la zone de pH comprise entre $\text{p}K_{A2} - 1$ et $\text{p}K_{A1} + 1$ l'ion HCO_3^- prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu basique (fournissant des ions HO^-) plutôt que l'écriture en milieu acide du type :



à cause de la valeur du pH, compris entre 7,4 et 9,3.

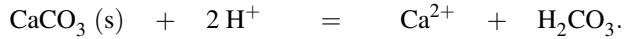
Ainsi :

$$s \approx [\text{HCO}_3^-]$$

qui conduit après calcul à :

$$ps = \frac{1}{2}pH - 1.$$

De même, pour $pH < pK_{A1} - 1$, la forme H_2CO_3 prédomine et l'équilibre de solubilité s'écrit :



Nous avons privilégié l'écriture de la réaction de solubilisation du carbonate de calcium en milieu acide à cause de la valeur du pH, inférieur à 5,4.

Ainsi :

$$s \approx [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{et par conséquent : } ps = pH - 4,2.$$

L'évolution observée est présentée à la figure 8.2, notons que pour les zones proches des pK_A une seule espèce n'est pas prédominante, la variation n'y est donc pas affine.

La solubilité est minimale en $ps = 4,15$ et augmente si le pH diminue. Ceci est cohérent avec le comportement basique des ions CO_3^{2-} .

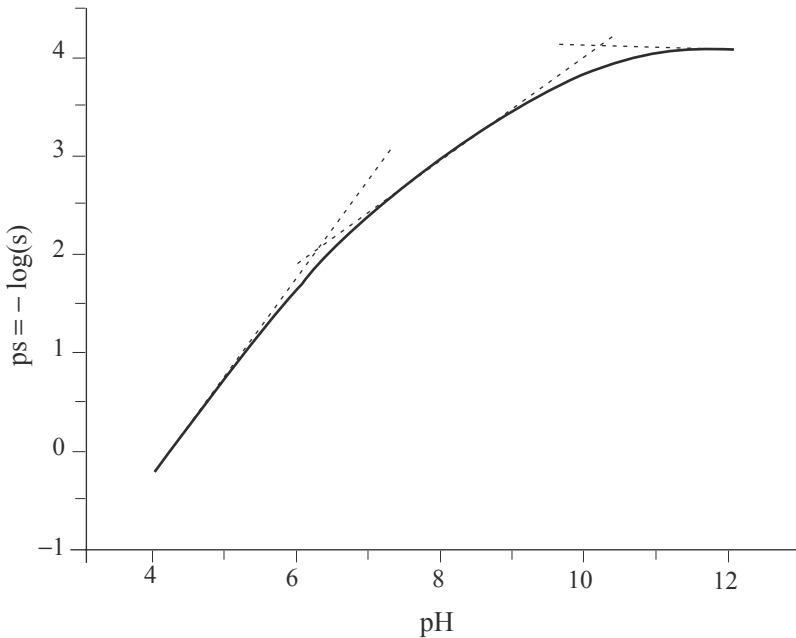




FIGURE 8.2 – Évolution de $ps = f(\text{pH})$

 L'interprétation du graphe est possible. Soit c la concentration en espèces dissoutes (ions Ca^{2+} ou espèces carbonatées CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) pour un pH donné, si $p_c > p_s$ la solution n'est pas saturée, le solide $\text{CaCO}_3(\text{s})$ n'existe pas. Si $p_c = p_s$, alors il y a équilibre solide/espèces dissoutes, la solution est saturée. La situation $p_c < p_s$ est impossible, le domaine est parfois hachuré.

 Si la courbe $p_s = f(\text{pH})$ est fournie, il est possible de l'exploiter et de retrouver les constantes d'équilibre K_s , K_{A1} et K_{A2} par détermination des ordonnées à l'origine des évolutions affines observées.

4.3 Cas des hydroxydes - Hydroxydes amphotères

Hydroxydes

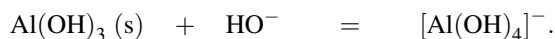
Les **hydroxydes** métalliques (type $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$) apparaissent pour des pH parfois acides. Il est possible de déterminer sur un axe gradué en pH le domaine d'existence du précipité.

Cadre de l'étude : hydroxydes amphotères

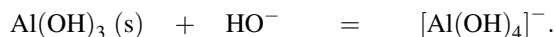
Certains hydroxydes solides tels $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ou encore $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ sont qualifiés d'**hydroxydes amphotères**. En effet ils manifestent à la fois un caractère acide et basique. Ainsi $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ possède un rôle basique dans la réaction :



mais joue un rôle acide dans la réaction de formation du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ selon :



Notons que si l'on dispose d'une solution d'ions Al^{3+} et si des ions hydroxyde HO^- sont ajoutés, le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ apparaît. Si des ions hydroxyde HO^- sont ajoutés en excès, le précipité est redissous par formation de complexe selon :

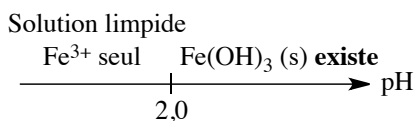


Exercice résolu**pH limite d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$**

Envisageons ainsi une solution limpide d'ions Fe^{3+} associés à des contre-ions nitrate NO_3^- (la concentration de la solution est égale à $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le pH est fixé par l'utilisation d'une solution tampon adéquate à la valeur $\text{pH} = 1,0$ (à 298 K). Une solution de soude est ajoutée (on néglige la variation de volume). Déterminer le pH limite d'existence du solide $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ connaissant la valeur du $\text{p}K_s$ associé à 298 K : $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$. Exprimer la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en fonction du pH.

Réponse :

La première particule de précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ apparaît lorsque le produit de solubilité est vérifié : $K_s = 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_e^3}{h^3}$ et donc : $\text{pH} = 2,0$. Le précipité apparaît dès $\text{pH} = 2,0$. Le diagramme d'existence prend la forme présentée ci-dessous.



Pour $\text{pH} > 2$, la solubilité est définie par : $s = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{K_e^3} h^3$; ainsi : $\text{ps} = -\log \frac{K_s}{K_e^3} + 3\text{pH}$.

La solubilité du solide augmente lorsque le pH diminue, ce qui est en accord avec la loi de modération. Au-dessous de $\text{pH} = 2,0$ la dissolution du solide est totale.

Diagramme d'existence du précipité d'hydroxyde amphotère

La situation est moins simple que dans le premier cas de diagramme d'existence étudié précédemment : le problème réside dans la **redissolution** possible du précipité en milieu basique (par ajout d'un excès d'ions hydroxyde HO^-). Le $\text{p}K_s$ de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est égal à 32 et la constante globale de formation du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ est $\beta_4 = 10^{34}$.

Considérons le système contenant des ions Al^{3+} en milieu très acide (concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Une solution contenant des ions hydroxyde HO^- est ajoutée sans variation de volume. Dans un premier temps l'introduction des ions hydroxyde se traduit par la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ par la réaction quantitative :



Si l'ajout de base est poursuivi, la redissolution du précipité est rendue possible selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = K_s \beta_4 = 10^2$. Lorsqu'apparaît la première particule de solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, le produit de solubilité est vérifié, c'est-à-dire :

$$K_s = 10^{-32} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = 10^{-2} \omega^3.$$

Il est possible de calculer le pH d'apparition du solide : $\text{pH} = 4$. Lorsque la dernière particule de solide disparaît, c'est-à-dire à un pH pour lequel l'équilibre de redissolution du solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ vérifie une dernière fois une constante d'équilibre, il vient :

$$K_T^\circ = K_s \beta_4 = 10^2 = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]}{\omega} = \frac{10^{-2}}{\omega}.$$

Le pH vaut alors 10. Le diagramme d'existence du solide prend la forme présentée à la figure 8.3.

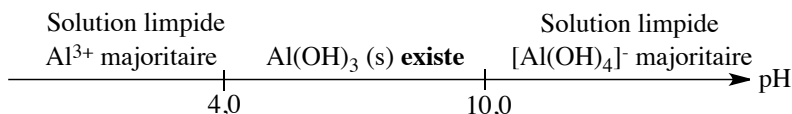


FIGURE 8.3 – Diagramme d'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

Expression de s , tracé asymptotique

Entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 10$, le solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est présent. Sa solubilité s s'exprime par :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-].$$

En effet le solide passé en solution peut se retrouver sous forme d'ions Al^{3+} ou de complexes $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Le produit de solubilité est vérifié, ainsi :

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 \quad \text{et} \quad [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] = K_s \beta_4 \omega = \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}.$$

Finalement la solubilité s s'exprime en fonction de h par :

$$s = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 + \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}.$$



Le premier terme de cette somme est la contribution des ions Al^{3+} à la solubilité et le deuxième terme est la contribution des ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ à la solubilité.

Cette expression montre qu'il existe un pH (une valeur de h) pour lequel s est extrême (minimale). Cette valeur de h est calculée en annulant la dérivée première de la fonction $s(h)$:

$$\frac{ds}{dh} = 0 = \frac{3K_s h^2}{K_e^3} - \frac{K_s \beta_4 K_e}{h^2}.$$

Application numérique : $h = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_m = 5,6$. Un cas intéressant est rencontré lorsque :

$$s \approx [\text{Al}^{3+}] = \frac{K_s}{\omega^3} = \frac{K_s}{K_e^3} h^3$$

c'est-à-dire lorsque $[Al^{3+}] > 10[[Al(OH)_4]^-]$ (traduit par :

$$\frac{K_s}{K_e^3} h^3 > 10 \frac{K_s \beta_4 K_e}{h}$$

qui conduit à $pH < 5,2$). Alors :

$$ps = 3pH - 10 \quad (\text{évolution affine}).$$

De façon symétrique, si $[[Al(OH)_4]^-] > 10[Al^{3+}]$ alors :

$$s \approx [[Al(OH)_4]^-] \quad \text{et} \quad ps = 12 - pH \quad (\text{évolution affine}).$$

Cette situation est rencontrée lorsque :

$$\frac{K_s \beta_4 K_e}{h} > 10 \frac{K_s}{K_e^3} h^3$$

qui conduit à $pH > 5,8$. L'évolution de $ps = f(pH)$ prend donc la forme présentée à la figure 8.4 entre $pH = 4$ et $pH = 10$.

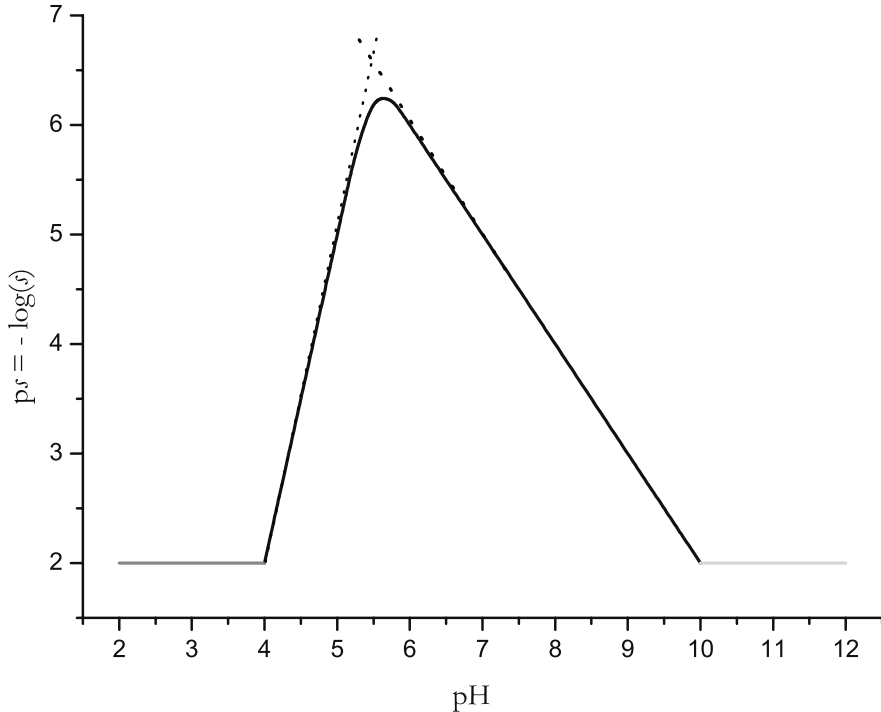


FIGURE 8.4 – Évolution de $ps = f(pH)$

Le **minimum de solubilité** est rencontré en $pH = 5,6$.

Entre $\text{pH} = 5,2$ et $\text{pH} = 5,8$ l'évolution n'est pas affine, il convient de considérer simultanément la présence de l'ion Al^{3+} et du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Notons que parler de solubilité d'un solide n'a de sens que si le solide est effectivement présent. Sur un tracé de $\text{ps} = f(\text{pH})$, les deux droites $\text{ps} = 2$ sont parfois ajoutées pour $\text{pH} < 4$ et $\text{pH} > 10$. Elles correspondent alors au cologarithme de la concentration en solution et cette valeur particulière est due au *choix* de travailler sur un système où la concentration a été fixée à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5 Titrages par précipitation

5.1 Principe du titrage

La réaction utilisée pour réaliser le titrage est une réaction de précipitation. Envisageons l'exemple du titrage d'une solution de chlorure de sodium (Na^+Cl^-) de volume v_0 connu et de concentration c_0 à déterminer, par une solution de nitrate d'argent (Ag^+NO_3^-) de concentration c_1 connue.

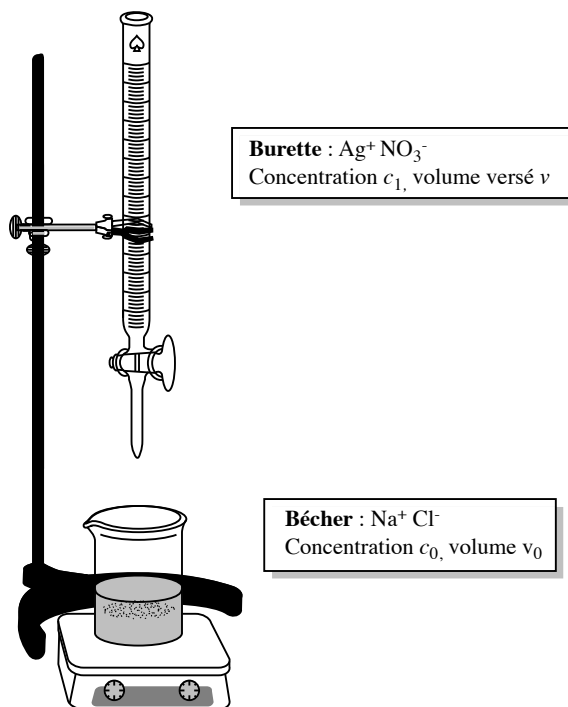


FIGURE 8.5 – Dispositif expérimental

La réaction de titrage s'écrit :



de constante d'équilibre $K_T^{\circ} = \frac{1}{K_s} = 10^{9,7} \gg 1$.



Attention, il est facile de vérifier que le précipité de $\text{AgCl}(s)$ apparaît dès la première goutte de titrant versée : si $v_0 = 10 \text{ mL}$, $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_1 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la première particule de précipité apparaît après avoir versé $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ L}$ de titrant (le produit de solubilité est alors vérifié). Ce volume est très inférieur au volume d'une goutte (de l'ordre de $0,05 \text{ mL}$), ce qui prouve l'apparition du précipité dès la première goutte de titrant versée.

L'**équivalence** est rencontrée lorsque les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, soit ici :

$$(n_{\text{Ag}^+})_{\text{ajouté}} = (n_{\text{Cl}^-})_{\text{initial}},$$

c'est-à-dire pour un volume v_{eq} de nitrate d'argent vérifiant la relation :

$$c_0 v_0 = c_1 v_{\text{eq}}.$$

Il est possible au cours de ce titrage, d'évaluer l'évolution de $\text{pAg} = -\log [\text{Ag}^+] = f(v)$ avec v volume de nitrate d'argent versé (voir plus loin).

5.2 Expression $\text{pAg} = f(v)$

L'évolution $\text{pAg} = f(v)$ est accessible expérimentalement de façon très simple (voir la détermination du point équivalent au paragraphe suivant).

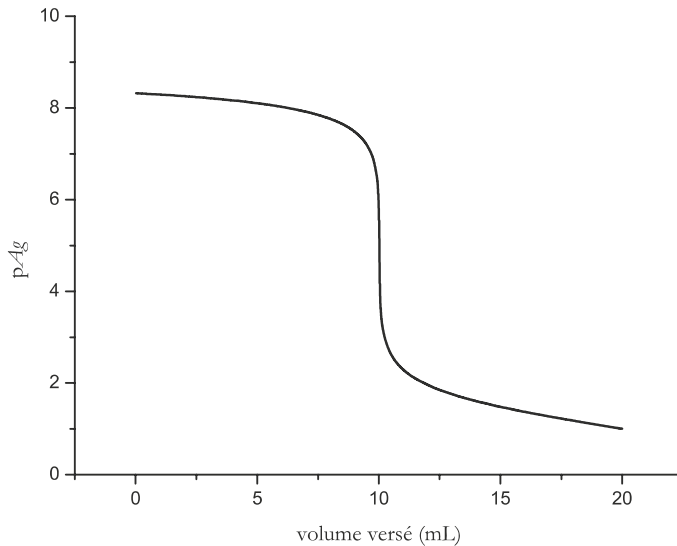


FIGURE 8.6 – Évolution de $\text{pAg} = f(v)$

- $v = 0$: en toute rigueur pAg n'est pas défini, mais dès la première goutte versée le précipité apparaît. Lors de l'apparition du précipité $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et $[Cl^-] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ainsi $pAg = 8,7$ à la première goutte de nitrate d'argent versée.
- $0 < v < v_{eq}$: il y a un excès d'ions chlorure Cl^- coexistant avec le précipité $AgCl(s)$. Le produit de solubilité est vérifié, $K_s = [Ag^+][Cl^-]$ et :

$$[Cl^-] = \frac{c_0 v_0 - c_1 v}{v_0 + v} = \frac{c_1 (v_{eq} - v)}{v_0 + v}.$$

Ainsi :

$$pAg = pK_s + \log \left(\frac{c_1 (v_{eq} - v)}{v_0 + v} \right).$$

- $v = v_{eq}$: la solution équivalente n'est formée que du précipité $AgCl(s)$ engagé dans l'équilibre de solubilité :



de constante d'équilibre K_s .

Alors $[Ag^+] = [Cl^-] = \varepsilon$, $\varepsilon = \sqrt{K_s}$ et $pAg = 4,85$.

- $v > v_{eq}$: les ions Ag^+ sont versés en excès (en négligeant la très faible dissociation du précipité), ainsi :

$$[Ag^+] = \frac{c_1 (v - v_{eq})}{v_0 + v}$$

et :

$$pAg = -\log \left(\frac{c_1 (v - v_{eq})}{v_0 + v} \right).$$

L'allure de la courbe $pAg = f(v)$ est présentée à la figure 8.6, l'équivalence est marquée par une **forte variation de pAg**.

5.3 Détermination du point équivalent, suivi du titrage

Nous devons impérativement distinguer la **réaction de titrage** de la méthode utilisée pour mettre en évidence le **point équivalent**. La réaction de titrage étudiée ici est une réaction de **précipitation**, mais il est possible d'utiliser des propriétés rédox (potentiométrie, électrodes sélectives) ou encore conductimétriques afin de suivre la progression du titrage et de localiser le point équivalent. Retenons qu'il n'est pas du tout indispensable pour rencontrer un suivi rédox d'utiliser une réaction de titrage engageant elle-même un échange électronique.

Potentiométrie

Comme ceci sera développé dans le chapitre suivant, le potentiel E_{Ag} d'une électrode d'argent est sensible à la concentration en ions Ag^+ . La dépendance du potentiel avec la concentration prend la forme :

$$E = C^{te} + 0,06 \log[Ag^+]$$

à 298 K. La différence de potentiel entre une électrode d'argent et une électrode de référence (de potentiel E constant) s'écrit sous la forme :

$$\Delta E = K + 0,06 \log[\text{Ag}^+]$$

avec K et ΔE en V. La grandeur ΔE est accessible expérimentalement par lecture sur un voltmètre relié entre une électrode d'argent et une électrode de référence plongées dans le bécher de titrage. La valeur de K ne dépend que du choix de l'électrode de référence, sa valeur est connue de l'expérimentateur. Il est donc possible de déterminer le pAg de la solution en chaque point du titrage en appliquant la relation :

$$\text{pAg} = \frac{K - \Delta E}{0,06}.$$

Ainsi pAg est une valeur expérimentale, la courbe $\text{pAg} = f(v)$ peut être tracée au laboratoire.

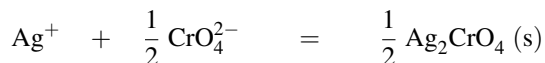
Colorimétrie : méthode de MOHR

La méthode consiste à employer un indicateur coloré. Cet indicateur est un ion susceptible de fournir un précipité coloré avec l'ion Ag^+ , mais un précipité formé à la fin du titrage (lorsque tous les ions chlorure ont réagi).

Dans la méthode de MOHR, ce sont les ions chromate CrO_4^{2-} qui sont utilisés, ils forment le précipité $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ de couleur rouge. Au cours du titrage, le précipité $\text{AgCl}(\text{s})$ est formé le premier selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{9,7}$. Lors de l'ajout d'excès d'ions Ag^+ , le solide $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ est formé selon :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = \frac{1}{\sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}} = 10^6$. L'indicateur coloré est d'autant plus adapté que son changement de couleur intervient proche du point équivalent. Dans le cas présent la valeur de pAg au point équivalent est donnée par $\text{pAg} = 4,85$. Nous vérifions que pour une concentration initiale en ions chromate voisine de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le précipité $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ apparaît dès que $\text{pAg} < -\log \sqrt{\frac{10^{-12}}{5 \cdot 10^{-3}}} = 4,85$. L'indicateur coloré est alors tout à fait adapté à la détection du point équivalent.

Notons ici qu'une bonne détection du point équivalent nécessite un contrôle de la quantité d'indicateur coloré introduite, ce qui constitue un point faible de cette technique de détection du point équivalent.

Conductimétrie

La mesure de l'évolution de la conductivité en fonction du volume ajouté $\sigma = f(v)$ permet de suivre le titrage de la solution de chlorure de sodium par le nitrate d'argent. Ainsi pour $v < v_{eq}$ les ions chlorure Cl^- sont remplacés dans le bécher par les ions nitrate NO_3^- . Les deux conductivités ioniques molaires équivalentes limites étant du même ordre de grandeur, la conductivité reste quasi constante (légère diminution). Pour $v > v_{eq}$ les ions argent Ag^+ et nitrate NO_3^- sont ajoutés en excès, la conductivité augmente. En négligeant la dilution les évolutions sont affines et $\sigma = f(v)$ prend la forme présentée à la figure 8.7.

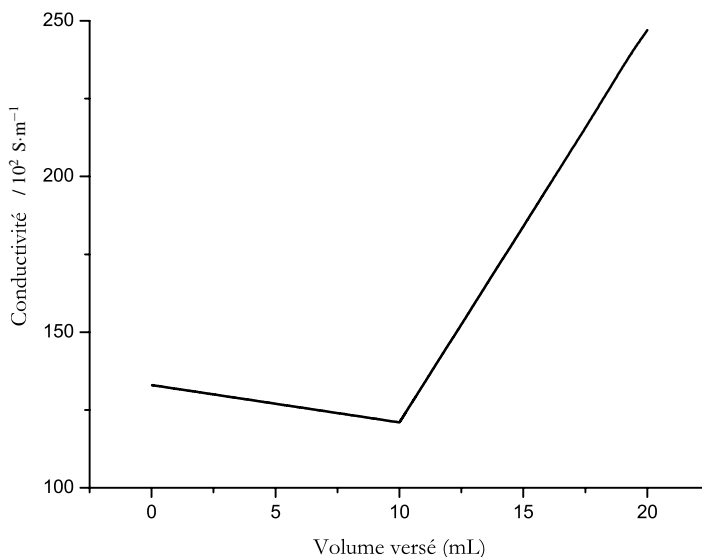


FIGURE 8.7 – Évolution de $\sigma = f(v)$

L'équivalence est repérée par la **rupture de pente**.



Remarquons que si la dilution n'est pas négligeable, c'est la conductivité corrigée $\sigma_{corr} = \sigma \frac{v + v_0}{v_0}$ qui présente des portions affines.

Indicateurs d'adsorption, méthode de FAJANS

Un indicateur d'**adsorption** est un composé (organique) qui tend à s'**adsorber** (c'est-à-dire se fixer à la surface) du solide lors d'un titrage par précipitation. Dans le cas le plus favorable le phénomène d'adsorption a lieu au voisinage du point équivalent, s'accompagnant d'un changement de couleur. La fluorescéine est l'indicateur d'adsorption utilisé à l'occasion du titrage des ions chlorure par les ions argent Ag^+ . Au début du titrage des ions chlorure, les particules solides de $AgCl(s)$ sont chargées négativement en raison de l'adsorption d'ions chlorure à la surface du solide. Les anions provenant de la fluorescéine (qui se dissocie dans l'eau en anion fluorescéinate) restent alors dans la solution et sont repoussées par les par-

ticules solides de chlorure d'argent : la solution est de couleur jaunâtre. Au-delà du point équivalent, les particules solides de $\text{AgCl}(s)$ sont chargés positivement en raison de l'adsorption d'ions Ag^+ à la surface du solide. Les anions fluorescéinate sont attirés par le solide : une coloration rouge apparaît, elle est caractéristique de la formation de fluorescéinate d'argent dans la fine couche de liquide qui entoure le solide (couche superficielle). Cette méthode se révèle rapide et fiable.

5.4 Méthode de VOHLARD

Une autre méthode peut être utilisée pour titrer les ions halogénure comme les ions chlorure Cl^- , il s'agit de la méthode de VOHLARD. Elle consiste à ajouter un large excès d'ions argent Ag^+ dans une solution contenant l'ion halogénure de ce fait totalement précipité en $\text{AgX}(s)$. L'excès d'ions argent Ag^+ versé est titré par une solution d'ions thiocyanate SCN^- selon la réaction de précipitation :



de constante d'équilibre $K_T^\circ = 10^{12}$. L'équivalence de ce deuxième dosage est repérée par un ajout d'ions Fe^{3+} qui forment un complexe rouge $[\text{FeSCN}]^{2+}$ dès que les ions thiocyanate SCN^- sont versés en excès (la teinte rouge est sensible dès que $[\text{FeSCN}]^{2+}$ est de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Ce type de titrage consistant à verser un excès de titrant puis à estimer l'excès versé par un deuxième titrage est qualifié de **titrage en retour**.

5.5 Titration de mélanges

Mélange iodure/chlorure

Il est possible de titrer par précipitation des mélanges, en utilisant plusieurs réactions successives. C'est par exemple le cas du titrage d'une solution contenant des ions chlorure Cl^- (concentration c_2) et des ions iodure I^- (concentration c_1) pour un volume de solution noté v_0 . La solution titrante contient des ions Ag^+ susceptibles de former un précipité avec les ions chlorure Cl^- ($\text{AgCl}(s)$) et avec les ions iodure I^- ($\text{AgI}(s)$). Soit v le volume ajouté et c la concentration de la solution titrante. Notons le résultat important suivant : **sur une courbe de titrage, l'apparition ou la disparition d'un précipité est manifestée par l'apparition d'un point anguleux**. Le titrage du mélange précédent est un titrage successif, les premiers ions titrés sont les ions iodure I^- . En effet c'est la valeur de $K_s(\text{AgI})$ qui est atteinte la première. Les réactions de titrage s'écrivent :



de constante d'équilibre $K_{T,1}^\circ = \frac{1}{K_s(\text{AgI})} = 10^{16,1}$ puis :



de constante d'équilibre $K_{T,2}^\circ = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{9,7}$. Le graphe $\text{pAg} = f(v)$ avec v volume de solution titrante ajouté manifeste **deux sauts** de pAg et l'existence d'un **point anguleux**

pour $v \approx v_{\text{eq1}}$ (premier volume équivalent). Ce point indique l'apparition du solide AgCl(s) , nouveau précipité. L'évolution est représentée à la figure 8.8.

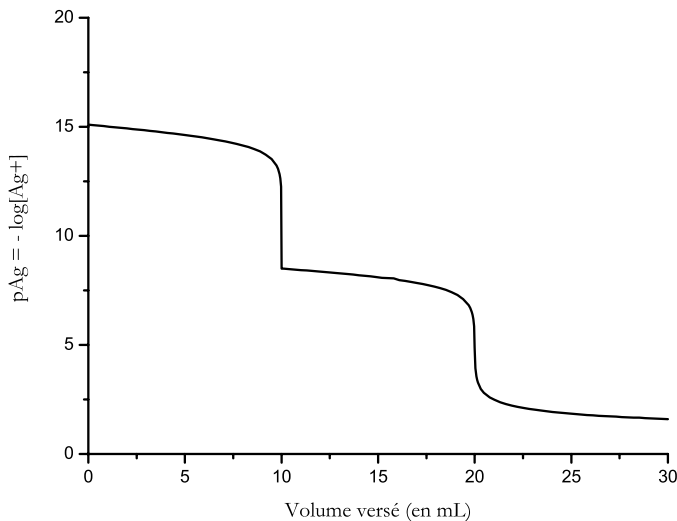


FIGURE 8.8 – Évolution de $p\text{Ag} = f(v)$

Les relations aux équivalences s'écrivent :

$$(n_{\text{I}^-})_{\text{initial}} = (n_{\text{Ag}^+})_{\text{eq1}} \quad \text{et donc :} \quad c_1 v_0 = c v_{\text{eq1}}$$

et :

$$(n_{\text{I}^-})_{\text{initial}} + (n_{\text{Cl}^-})_{\text{initial}} = (n_{\text{Ag}^+})_{\text{eq2}} \quad \text{et donc :} \quad (c_1 + c_2)v_0 = c v_{\text{eq2}}$$

ou encore :

$$c_2 v_0 = c(v_{\text{eq2}} - v_{\text{eq1}}).$$

Il est possible d'exprimer $p\text{Ag} = f(v)$.

- Pour $0 < v < v_{\text{eq1}}$ le dosage des ions iode I^- est réalisé, le produit de solubilité de AgI(s) est vérifié (le précipité apparaît dès la première goutte versée). Ainsi :

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

avec :

$$[\text{I}^-] = \frac{c_1 v_0 - c v}{v + v_0}$$

et donc :

$$p\text{Ag} = pK_s(\text{AgI}) + \log\left(\frac{c_1 v_0 - c v}{v + v_0}\right).$$

- Pour $v_{\text{eq1}} < v < v_{\text{eq2}}$, le dosage des ions chlorure Cl^- est réalisé. En supposant la dissociation de AgI(s) négligeable, $p\text{Ag}$ est imposé par la dissociation de AgCl(s) . Le produit de solubilité de AgCl(s) est vérifié :

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

avec :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{c_2 v_0 - c(v - v_{\text{eq}1})}{v + v_0} = \frac{c(v_{\text{eq}2} - v)}{v + v_0}$$

et :

$$\text{pAg} = \text{p}K_s(\text{AgCl}) + \log\left(\frac{c(v_{\text{eq}2} - v)}{v + v_0}\right).$$

- Pour $v > v_{\text{eq}2}$ les ions argent Ag^+ sont versés en excès :

$$\text{pAg} = -\log\left(\frac{c(v - v_{\text{eq}2})}{v + v_0}\right)$$

en négligeant la faible dissociation des précipités.

5.6 Titration du mélange $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Mg}^{2+}$

Il est possible de réaliser le titrage de mélanges associant plusieurs types de réactions (acido-basité, précipitation...). Réalisons ainsi le titrage d'une solution de volume $v_0 = 10 \text{ mL}$ contenant les ions oxonium H_3O^+ (concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et les ions magnésium Mg^{2+} (concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par une solution titrante contenant les ions hydroxyde HO^- à la concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'évolution présentée à la figure 8.9 est obtenue pour $\text{pH} = f(v)$ avec v volume de titrant ajouté.

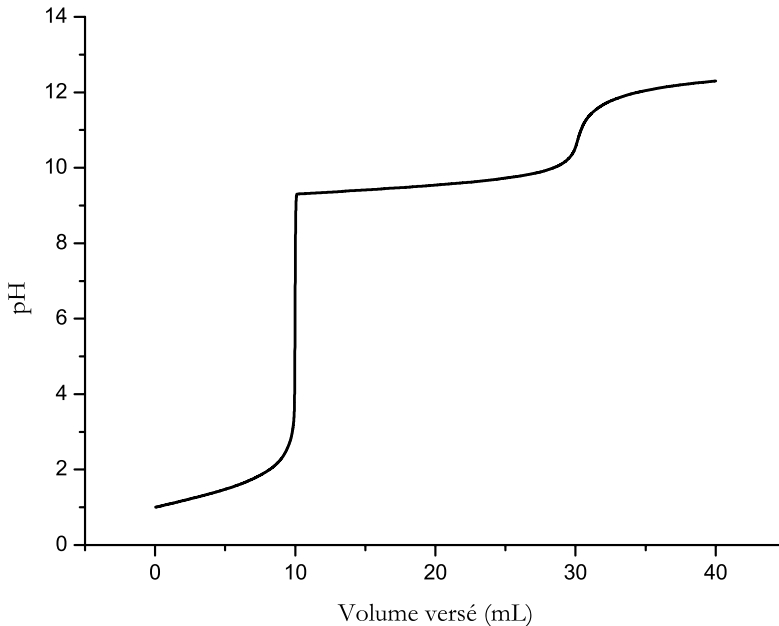
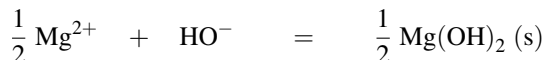


FIGURE 8.9 – Évolution de $\text{pH} = f(v)$

Ce résultat est expliqué par le titrage successif des ions H_3O^+ (réaction acido-basique) et Mg^{2+} (réaction de précipitation) selon :



de constante d'équilibre $K_{T,1}^\circ = 10^{14}$ suivie de la réaction :



de constante d'équilibre :

$$K_{T,2}^\circ = \frac{1}{\sqrt{K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2)}} = 3,2 \cdot 10^5.$$

Remarquons l'existence d'un **point anguleux** témoignant de l'apparition du précipité d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$. En ce point, le produit de solubilité du précipité est vérifié pour la première fois (remarque utile dans les exercices cherchant à déterminer un produit de solubilité à partir d'une courbe expérimentale $\text{pH} = f(v)$).

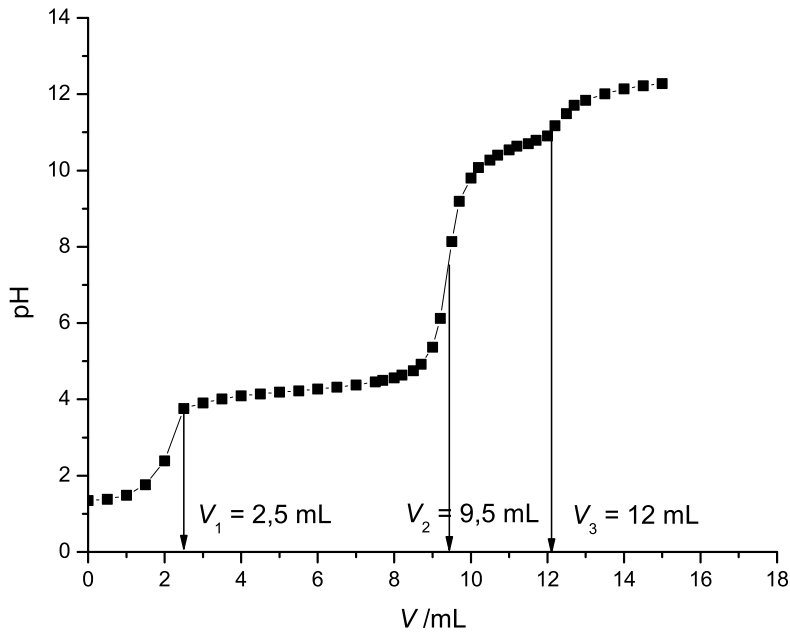
6 Mise en œuvre expérimentale

Nous réalisons à l'occasion de cette mise en œuvre expérimentale le titrage d'une solution contenant un mélange d'ions H_3O^+ et d'ions aluminium Al^{3+} par une solution de soude Na^+HO^- . Le titrage est suivi par pHmétrie et permet, outre une détermination de concentrations inconnues, de vérifier la valeur numériques de certaines grandeurs thermodynamiques (constantes d'équilibre).

6.1 Protocole et résultats expérimentaux

Dans une fiole jaugée de 25,0 mL (verrerie de classe A) nous introduisons 0,94 g de nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M = 375 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), pesé par une balance dont la précision est donnée par $\Delta m = 0,01 \text{ g}$. Le volume est complété par approximativement 20,0 mL d'eau et quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le volume est ensuite ajusté à $V_0 = 25,0 \text{ mL}$. La concentration en ions Al^{3+} est notée c_0 . Parallèlement la soude à la concentration $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est préparée puis placée dans la burette.

Les 25,0 mL de la solution de nitrate d'aluminium sont titrés en ajoutant progressivement 15 mL de la soude (utilisation d'une burette de classe A graduée en 0,1 mL). Un pHmètre préalablement étalonné permet de suivre l'évolution du pH en fonction du volume V de titrant ajouté. Le résultat présenté à la figure 8.10 est obtenu. Nous notons l'apparition d'un solide pour un volume de titrant versé voisin de $V = 2,5 \text{ mL}$. Ce solide disparaît de la solution, qui redevient donc limpide, pour un volume de titrant voisin de $V = 12,0 \text{ mL}$.

FIGURE 8.10 – Évolution du pH, titrage du mélange $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Al}^{3+}$ par HO^-

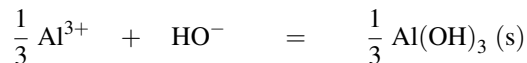
6.2 Interprétation

Réactions de titrage, relations aux équivalences

Ce titrage fait intervenir un hydroxyde amphotère : $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Notons K_s le produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et β_4 la constante globale de formation du complexe tétrahydroxoaluminate $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. La courbe obtenue permet de vérifier les valeurs fournies par la littérature à 298 K : $K_s = 10^{-32}$ et $\beta_4 = 10^{34}$. Pour un volume de titrant ajouté compris entre $V = 0$ mL et $V_1 = 2,5$ mL, le titrage de l'acide fort est opéré selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_{T,1}^\circ = 10^{14}$. Pour un volume de titrant ajouté voisin de 2,5 mL apparaît la première particule de solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Pour un volume de titrant ajouté compris entre $V_1 = 2,5$ mL et $V_2 = 9,5$ mL, le titrage des ions Al^{3+} est opéré selon la réaction :



de constante d'équilibre $K_{T,2}^\circ = 2 \cdot 10^{11}$. Entre $V_2 = 9,5$ mL et $V_3 = 12,0$ mL a lieu une redissolution du solide par ajout d'un excès d'ions hydroxyde. La réaction de redissolution s'écrit :



de constante d'équilibre $K_{T,3}^{\circ} = \beta_4 K_s$. L'expérience montre que la redissolution est complète à partir de 12,0 mL de titrant ajouté. Les pH mesurés au-delà de ce point correspondent à l'ajout d'un excès d'ions hydroxyde HO^- . Nous pouvons vérifier l'adéquation de cette interprétation avec les valeurs expérimentales : entre $V_1 = 2,5$ mL et $V_2 = 9,5$ mL, le titrage des ions Al^{3+} est opéré. Ainsi :

$$c(V_2 - V_1) = 3c_0V_0$$

De façon symétrique entre $V_2 = 9,5$ mL et $V_3 = 12,0$ mL a lieu une redissolution du solide par ajout d'un excès d'ions hydroxyde. Ainsi :

$$c(V_3 - V_2) = c_0V_0$$

Applications numériques, incertitudes

Nous exploitons la relation :

$$c(V_2 - V_1) = 3c_0V_0.$$

Dans le cas de la mesure d'un volume équivalent v_{eq} délivré par la burette graduée utilisée :

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{eq}} &= \sqrt{(\Delta v_{\text{lecture}})^2 + (\Delta v_{\text{burette}} + \Delta v_{\text{lecture}} + \Delta v_{\text{goutte}} + \Delta v_{\text{méthode}})^2} \\ &= \sqrt{0,05^2 + (0,05 + 0,05 + 0,05 + 0)^2} = 0,16 \text{ mL}. \end{aligned}$$

L'incertitude sur la valeur $V_2 - V_1$ ou $V_3 - V_2$ est évaluée par :

$$\Delta(V_3 - V_2) = \Delta(V_2 - V_1) = \sqrt{(\Delta V_2)^2 + (\Delta V_1)^2} = 0,22 \text{ mL}.$$

Le résultat de mesure de la concentration c_0 devra être exprimé sous la forme $c_0 \pm \Delta c_0$. Nous évaluons la valeur de Δc_0 par :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V_2 - V_1)}{V_2 - V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}.$$

Nous supposons que le titrant est une solution commerciale de concentration précise : $\Delta c = 0$. La solution à titrer, de volume V_0 , a été mesurée en utilisant une fiole jaugée de classe A, de volume 25 mL. Ainsi $\Delta V_0 = 0,05$ mL. Il vient *numériquement* $c_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = 0,03.$$

Nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (9,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



Il faut prendre soin d'utiliser pour le résultat le même nombre de décimale que l'incertitude.

Nous exploitons désormais la relation :

$$c(V_3 - V_2) = c_0 V_0.$$

Il vient *numériquement* $c_0 = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(V_3 - V_2)}{V_3 - V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = 0,09$$

Nous annonçons le résultat expérimental :

$$c_0 = (10 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Les informations relatives à la préparation de la solution à titrer permettent de calculer :

$$c_0 = \frac{0,94}{375 \times 25 \cdot 10^{-3}} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec :

$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2} = 0,01.$$

Nous annonçons donc pour la solution préparée :

$$c_0 = (10 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'utilisation de la relation :

$$c(V_3 - V_2) = c_0 V_0$$

permet de déterminer une concentration compatible avec la solution préparée.

Détermination expérimentale de grandeurs thermodynamiques

L'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté permet aussi d'estimer la valeur des constantes d'équilibre K_s et β_4 . Plaçons-nous pour un volume de titrant ajouté égal à $V_1 = 2,5 \text{ mL}$ (alors pH voisin de 3,9). La première particule de solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ apparaît : le produit de solubilité K_s est vérifié pour la première fois. En ce point du titrage nous avons $[\text{Al}^{3+}] = \frac{0,1 \times 25}{27,5} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi, expérimentalement :

$$K_s = 4,1 \cdot 10^{-32} \quad \text{ou encore :} \quad \text{p}K_s = 31,4$$

Plaçons-nous pour un volume de titrant ajouté égal à $V_3 = 12,0 \text{ mL}$ (alors pH voisin de 10,9). La dernière particule de solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ disparaît : le produit de solubilité K_s est vérifié pour la dernière fois. Ainsi :

$$K_s = \frac{1}{\beta_4} \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{HO}^-]} = 4,1 \cdot 10^{-32}.$$

CHAPITRE 8 – ÉQUILIBRES DE SOLUBILITÉ

En ce point du titrage :

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{0,1 \times 25}{37} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il vient :

$$\beta_4 = 2,2 \cdot 10^{33}.$$

Pour chacune des deux constantes un bon accord est obtenu par rapport à la valeur tabulée.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Existence d'un équilibre hétérogène entre espèce solvatée et espèce solide.
- Constante d'équilibre K_s , produit de solubilité d'un solide ionique.
- Diagramme d'existence d'un solide.
- Solubilité : définition et mode de calcul.
- Effet d'ion commun.
- Influence des réactions de complexation sur la solubilité d'un solide.
- Influence du pH sur la solubilité d'un solide.
- Existence d'hydroxydes métalliques amphotères.
- Titrage par précipitation : réactions de titrage.
- relation à l'équivalence, repérage expérimental de l'équivalence.
- Incertitude portant sur la valeur du volume délivré par une burette graduée et par une fiole (ou pipette) jaugée.
- Propagation des incertitudes.

SAVOIRS-FAIRE

- Écrire une constante d'équilibre de solubilisation d'un solide en fonction d'activités à l'équilibre (concentrations).
- Prévoir à partir d'un état initial donné si un solide va se former (réaliser la comparaison entre le quotient de réaction et la constante d'équilibre de solubilisation).
- Tracer un diagramme d'existence de solide dans un cas simple.
- Écrire la réaction de dissolution d'un solide dans l'eau pure.
- Justifier l'effet d'ion commun par un calcul simple de solubilité.
- Justifier l'effet d'ion commun de façon qualitative à partir d'une loi de modération des équilibres.
- Écrire une réaction prépondérante généralisée dans le cas de la dissolution d'un solide (par exemple en milieu complexant).
- Exploiter une réaction prépondérante généralisée pour calculer une solubilité (par exemple en milieu complexant).
- Justifier l'influence du pH sur une solubilité à partir d'une loi de modération.
- Exprimer une solubilité dans un milieu de pH variable.
- Dresser le diagramme d'existence d'un hydroxyde métallique amphotère.
- Exprimer la solubilité d'un hydroxyde amphotère dans un milieu de pH variable.
- Écrire une réaction de titrage et la relation à l'équivalence du titrage.
- Estimer l'incertitude portant sur une concentration mesurée par titrage, en faisant intervenir les incertitudes portant sur les volumes apparaissant dans la relation à l'équivalence du titrage.
- Repérer un volume équivalent à partir d'un graphe obtenu expérimentalement ou simulé au moyen d'un logiciel de simulation de titrages. Existence de points anguleux.

MOTS-CLÉS

- équilibre hétérogène
- équilibre de solubilisation
- produit de solubilité
- solution saturée
- solution non saturée
- diagramme d'existence
- solubilité
- effet d'ion commun
- loi de modération
- réaction prépondérante
- hydroxyde amphotère
- titrage par précipitation.