

SOLUBILITE / PRECIPITATION

ETUDE DES SELS PEU SOLUBLES

**2^{ème} Année de Pharmacie
Décembre 2015**

Mr A. BOUDIS

Laboratoire de Chimie Analytique

Introduction

Sels peu soluble \longrightarrow Equilibres en solution hétérogène

A- Considérations générales

A-1-Définition de la solubilité:

La solubilité « S » est définie comme étant quantité maximale de corps que l'on peut dissoudre dans un volume déterminé du solvant liquide.

Lorsque cette quantité normale est atteinte, la solution est saturée, et lorsque cette quantité est dépassée, on dit qu'il y a précipitation du soluté

A-2- Différentes catégories d'un composé:

La structure conditionne la solubilité d'une substance

« Le semblable dissout le semblable »

D'une façon générale; un solvant polaire peut dissoudre un soluté polaire et un solvant apolaire dissoudra plus facilement un soluté apolaire.

En particulier, les sels sont solubles dans des solvants comme l'eau. Cependant la solubilité des sels dans l'eau est extrêmement variable

- * Des composés solubles**
- * Des composés insolubles**
- * Des composés peu solubles³**

A-3: Expression de la solubilité des composés peu solubles:

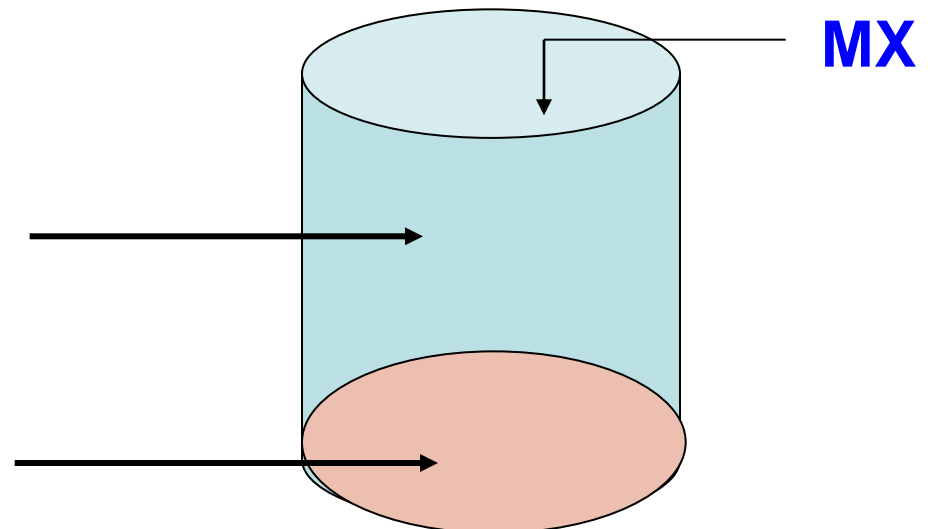
A-3-1: Equilibre de dissolution-précipitation

A une température donnée, lorsqu' on ajoute, en quantité appréciable, du soluté au solvant, on atteint la limite de solubilité pour le soluté considéré. On obtient au moins deux phases:

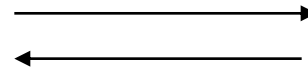
Solution saturée



Solide; précipité de MX



D'où:

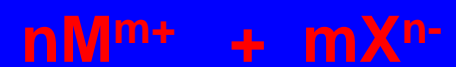
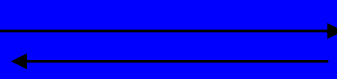
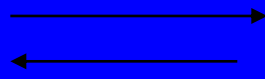


Solide
non
dissous

Solide
en
solution
saturée

ions

Expression générale:



$[M_nX_m]$: composé en solution à l'état moléculaire en concentration maximale.

A-3-2: Le produit de solubilité:

Soit l'équilibre de dissociation d'un composé M_nX_m en solution homogène:



•Applicabilité de la loi d'action de masse:

$$K_c = \frac{|M^{m+}|^n \cdot |X^{n-}|^m}{|M_nX_m|}$$

$|M_nX_m|$: Concentration maximale du composé en solution = S

$$K_{c.S} = |M^{m+}|^m \cdot |X^{n-}|^n = K_{sp}$$

K_{sp} est une constante pour une température donnée.

Le produit de solubilité est une constante qui permet de:

-Définir la quantité limitée de substance dissoute (solubilité)

-Prévoir les conditions de formation d'un précipité solide (précipitation).

$$K_{sp} = |M^{m+}|^m \cdot |X^{n-}|^n$$

Si : $|M^{m+}|^m \cdot |X^{n-}|^n < K_{sp} \Rightarrow$ le corps reste dissous

Si : $|M^{m+}|^m \cdot |X^{n-}|^n > K_{sp} \Rightarrow$ il y a précipitation sous forme solide

Si : $|M^{m+}|^m \cdot |X^{n-}|^n = K_{sp} \Rightarrow$ La solution est saturée

Tableau 1 : Produit de solubilité de quelques composés peu solubles

Sel	Expression de K_{SP}	Valeur de K_{Sp}	pK_{Sp}
AgCl	$K_{SP} = [Ag^+].[Cl^-]$	$1,8.10^{-10}$	9.77
AgBr	$K_{SP} = [Ag^+].[Br^-]$	5.10^{-13}	14.3
AgI	$K_{SP} = [Ag^+].[I^-]$	$4,5.10^{-17}$	16.34
AgSCN	$K_{SP} = [Ag^+].[SCN^-]$	10^{-12}	12
Ag ₂ CrO ₄	$K_{SP} = [Ag^+]^2.[CrO_4^{-2}]$	$1,3.10^{-12}$	11.88
AgOH	$K_{SP} = [Ag^+].[OH^-]$	2.10^{-8}	7.39
Mg(OH) ₂	$K_{SP} = [Mg^{+2}].[OH^-]^2$	5.10^{-12}	11.3
BaSO ₄	$K_{SP} = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}]$	$1,1.10^{-10}$	9.95
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$K_{SP} = [Pb^{+2}]^3.[PO_4^{-3}]^2$	$7.9.10^{-43}$	42.1

K_{sp} est la valeur correspondant à la solution saturée, c'est donc le produit ionique maximum compatible avec l'absence de précipitation. Pour cette raison, il est appelé produit de solubilité.

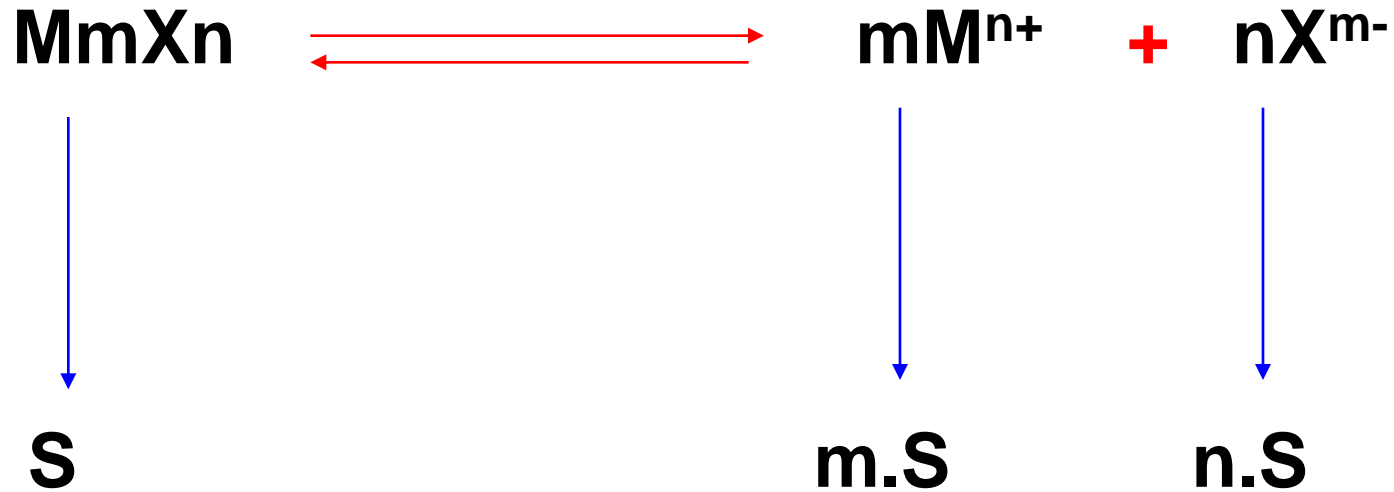
Utilisation de la notion « p »:

« p » exprimant le cologarithme

$$* \quad pK_{s_p} = npM^{m+} + mpX^{n-}$$

$$* \quad pK_{s_p} = pM^+ + pX^- \quad (\text{pour } m = n = 1)$$

* Relation entre K_{sp} et la solubilité:



$$|\text{M}^{n+}| = m\text{S}$$

$$|\text{X}^{m-}| = n\text{S}$$



* Cas général:

soit un produit A_pB_q de solubilité « S »

S = Concentration analytique de la solution saturée.

$$K_{sp} = |A^{q+}|^p \cdot |B^{p-}|^q$$

La solution est saturée en A_pB_q donc la concentration de la solution = S



Concentrations ioniques :

$$|A^{q+}| = pS \quad , \quad |B^{p-}| = qS$$

$$K_{sp} = |pS|^p \cdot |qS|^q$$
$$= S^{p+q} \cdot p^p q^q$$

$$S^{p+q} = K_{sp} / p^p q^q$$

A diagram illustrating the derivation of the solubility S from the solubility product K_{sp} . On the left, the text $S =$ is written in red. To its right is a large red square root symbol. The top-left side of the square root is labeled $p+q$ in red. The top-right side is labeled K_{sp} in red. The bottom-right side is labeled $p^p q^q$ in red. The square root symbol is drawn with black lines.

Exemple:

B- Influence de l'environnement sur la solubilité

Comme tout équilibre chimique, l'équilibre entre un sel solide et ses ions est dynamique, et peut subir des déplacements sous différentes influences.

1- Influence de la température

2- Influence de l'état physique du composé

3- Influence des solution d'électrolytes homo-ioniques

4- Influence des composés hétéroioniques

1- Influence de la température:

l'effet de la température dépend de l'enthalpie de la réaction: sel solide $\xrightarrow{\delta H}$ sel dissous

Si : $\delta H > 0$: La dissolution est favorisée par l'élévation de la température ; « S » augmente

Si : $\delta H < 0$: La chaleur de dissolution est > 0 donc « S » diminue lorsque la T° s'élève.

2- Influence de l'état physique du composé:

Les différentes formes polymorphes d'un composé ont des solubilités différentes.

Ex: Anhydride arsénieux

-Forme vitreuse: **S = 33 g/L**

-Forme cristallisée : **S = 17 g/L**

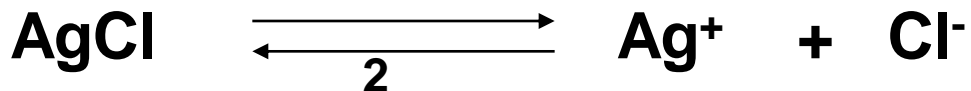
3- Influence des solutions d'électrolytes homo-ioniques:

Influence d'un excès de réactif précipitant :

« Solution **homoionique**: solution contenant des composés solubles possédant un ion commun avec M_nX_m »

Ex : NaCl et $AgNO_3$ sont homoioniques au $AgCl$

a) Effet insolubilisant de la solution homoionique :



Si on introduit dans la solution de $AgCl$ une substance libérant des ions Ag^+ , l'équilibre est déplacé dans le sens (2). L'addition des Cl^- provoquerait le même effet.

➔ Il y a précipitation de AgCl ; La solubilité diminue, on dit qu'il y a recul de solubilité ou encore effet d'ion commun.

Exemple : Solution saturée de BaSO_4

$$K_{sp} = 10^{-10}$$

$$|\text{Ba}^{2+}| \cdot |\text{SO}_4^{2-}| = K_{sp} \Rightarrow |\text{Ba}^{2+}| = |\text{SO}_4^{2-}| = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5}$$

Si on ajoute dans cette solution du sulfate de sodium SO_4Na_2 jusqu'à obtenir de $|\text{SO}_4^{2-}| = 10^{-2}$

nous avons tjs : $K_{sp} = |\text{Ba}^{2+}| \cdot |\text{SO}_4^{2-}| = 10^{-10}$

Après addition de SO_4Na_2 nous aurons

$$|\text{Ba}^{2+}| = 10^{10-} / 10^{2-}$$

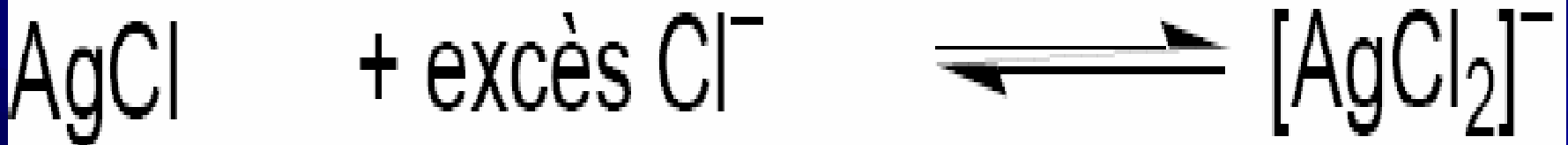
$$|\text{Ba}^{2+}| = 10^{8-}$$

On passe de 10^{5-} à 10^{8-} donc il y a diminution de la solubilité qui due à l'effet d'ion commun : recul de solubilité.

Un léger excès de réactif précipitant a donc pour effet d'améliorer la précipitation. On dit qu'il exerce un effet insolubilisant.

b)- Effet dissolvant de la solution homoionique

Possibilité d'un rôle dissolvant d'un large excès par formation de complexes:



Complexe anionique
qui est soluble

Un grand excès de réactif précipitant peut donc réduire la précipitation et exercer un **effet de redissolution**.

4- Influence des solutions électrolytes hétéro-ioniques

Ce sont des solutions contenant des ions différents de ceux qui constituent le précipité. Trois cas à envisager:

a)- L'électrolyte hétéro-ionique est un un protolyte

b)- L'électrolyte hétéroionique donne des ions complexant ceux du composé peu soluble

c)- L'électrolyte hétéroionique donne des ions formant avec ceux du composé peu soluble un autre composé peu soluble

d)- L'électrolyte hétéroionique est un sel quelconque

a)- L'électrolyte hétéro-ionique est un protolyte

L'électrolyte donne des ions susceptibles de réagir avec les anions ou les cations du composé peu soluble pour avoir des réactions acido-basiques

Si le protolyte est un acide:

Il libère des protons dans la solution, dans le cas où le sel est un sel d'acide plus faible que le protolyte, l'anion libéré manifeste des propriétés basiques et capte le H^+ .

Il en résulte une molarisation partielle d'où l'augmentation de la solubilité du sel.

Influence de l'environnement

- Il est de même si le protolyte est une base et dans le cas où le sel est un sel d'une base plus faible.

Exemple; solubilité de AgNO_2 en milieu acide



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{NO}_2^-] = 10^{-3,8}$$

Acidification du milieu par HCl



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow [\text{HNO}_2] = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_a}$$

Influence de l'environnement

$$[\text{Ag}^+] = S$$

$$S = [\text{NO}_2^-]_{\text{totale}}$$

$$S = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]$$

$$S = [\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+] / K_a$$

$$S = [\text{NO}_2^-] (1 + [\text{H}^+] / K_a)$$

D'où :

$$K_{sp} = S \times \frac{S}{1 + [\text{H}^+] / K_a} \Rightarrow S^2 = K_{sp} (1 + [\text{H}^+] / K_a)$$
$$S = \sqrt{K_{sp} [1 + [\text{H}^+] / K_a]}$$

De cette équation on constate que la solubilité varie avec la $[\text{H}^+]$ c-à-d avec le pH; si $[\text{H}^+]$ augmente, le pH diminue et S augmente.

Les NO_2^- proviennent de AgNO_2 dissout et de HNO_2 formé

Tableau: Solubilité de AgNO₂ dans l'eau en fonction du pH

**+ le pH
augmente
+ la solubilité
diminue**

pH	S en molarité
1	0.178
2	0.0576
3	0.0218
4	0.0138
5	0.0127
6	0.01265
7	0.0126
8	0.0126
9	0.0126

Influence de l'environnement

b)- L'électrolyte hétéroionique donne des ions complexant ceux du composé peu soluble

- Un sel MB peu soluble est mis en présence d'un ligand L. Deux équilibres sont en compétition:

i) La formation du sel MB décrite par le K_{sp}

ii) La formation d'un complexe ML_n , décrite par β_n (K_s)



$$K_{PS} = [M^{n+}] \cdot [B^{n-}] \qquad \text{Constantes d'équilibre} \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

$$S = [M^{n+}] = [B^{n-}] = \sqrt{K_{PS}} \qquad [ML_n] = [M] \cdot [L]^n \cdot \beta_n$$

Influence de l'environnement

Exemple d'une solution de sel d'argent:



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

On va ajouter en solution les NH_3 , il se forme avec Ag^+ des complexes argentodiamines selon l'équilibre :



$$K_s = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} \Rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = K_s \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2$$

Influence de l'environnement

$$S = [Cl^-]$$

$$S = [Ag^+]_T$$

$$S = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$S = [Ag^+] + K_s \cdot [Ag^+] \cdot [NH_3]^2$$

$$S = [Ag^+] (1 + K_s [NH_3]^2)$$

$$[Ag^+] = S / (1 + K_s [NH_3]^2)$$

$$K_{sp} = S \cdot S / (1 + K_s [NH_3]^2)$$

$$S^2 = K_{sp} (1 + K_s [NH_3]^2)$$

$$S = \sqrt{K_{sp} (1 + K_s [NH_3]^2)}$$

L'addition d' NH_3
augmente
effectivement la
solubilité de AgCl

Influence de l'environnement

c)- L'électrolyte hétéroionique donne des ions formant avec ceux du composé peu soluble un autre composé peu soluble

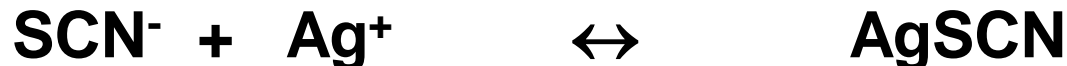
- Un sel électrolyte augmente la solubilité du composé peu soluble dès que sa concentration est suffisante pour que le 2^{ème} composé peu soluble précipite



$$K_{s_{p1}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{K_{s_{p1}}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

On ajoute un excès de KSCN qui donne avec Ag^+



$$K_{s_{p2}} = [\text{Ag}^+] [\text{SCN}^-] = 10^{-12}$$

Influence de l'environnement

$[\text{SCN}^-] < 0,8 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{AgSCN}$ ne précipite pas

$[\text{SCN}^-] = 0,8 \cdot 10^{-7} \Rightarrow$ commencement de précipitation

$[\text{SCN}^-] > 0,8 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{AgSCN}$ précipite

$$S = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_{\text{Sp}_1}(1 + K_{\text{Sp}_2}/K_{\text{Sp}_1})}}{2(1 + K_{\text{Sp}_2}/K_{\text{Sp}_1})}$$

Or : $K_{\text{Sp}_2}/K_{\text{Sp}_1} = 10^{-12}/1,78 \cdot 10^{-10} = 0,6 \cdot 10^{-2} \ll 1$

$$S = \frac{1}{2} (C + \sqrt{C^2 + 4 K_{\text{Sp}_1}})$$

Influence de l'environnement

L'importance du phénomène dépend de la concentration en sel ajouté mais aussi surtout de la valeur de K_{sp_1} et K_{sp_2} .

En effet, si $K_{sp_2} > K_{sp_1}$ le deuxième composé susceptible de précipiter ne le fera que pour des concentrations relativement grandes, dans le cas contraire il précipite même pour des très faibles concentrations

d)- L'électrolyte hétéroionique est un sel quelconque

Un sel électrolyte intervient sur la solubilité dans la mesure où sa concentration est suffisante pour que la force ionique de la solution augmente notablement.

L'expression du K_{sp} s'écrit en fonction des activités



$$K_{sp} = a_{(A^-)} \cdot a_{(B^+)} \quad [A^-]\gamma_A \cdot [B^+]\gamma_B = K_{sp}$$

γ_A et γ_B sont les coefficients d'activités relatifs à A^- et B^+

$$[A^-][B^+] = K_{sp} / \gamma_A \gamma_B$$

Si $\gamma_A \gamma_B = 1 \Rightarrow K_{sp} = [A^-][B^+] \Rightarrow$ aucune influence

Si $\gamma_A \gamma_B < 1 \Rightarrow K_{sp} > [A^-][B^+] \Rightarrow S$ augmente

2^{ème} partie du cours Solubilité

Laboratoire de Chimie Analytique

C- Précipitation fractionnée:

Si une solution contient plusieurs ions susceptibles de donner un précipité avec un même antagoniste, les sels ne vont pas se former en même temps mais successivement en raison des différences des produits de solubilité

1. Les différents ions précipitant ont des charges identiques:

Exemple: la précipitation des trois halogénures d'argent: I^- , Br^- et Cl^- , lorsqu'une solution de $AgNO_3$ est ajoutée peu à peu à une solution contenant les trois anions à des concentrations voisines sachant que;

$AgCl$ le $K_{sp} = 1,8 \cdot 10^{-10}$

$AgBr$ le $K_{sp} = 5 \cdot 10^{-13}$

AgI le $K_{sp} = 4,5 \cdot 10^{-17}$

Précipitation fractionnée

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 4,7 \cdot 10^{-17}$$

La concentration maximale en ion argentique compatible avec l'absence de précipitation peut être déduite de la concentration en iodure:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s_{\text{AgI}}}}{[\text{I}^-]} = \frac{4,7 \cdot 10^{-17}}{[\text{I}^-]}$$

Dès que cette valeur est dépassée, le AgI commence à précipiter.
Si l'on reporte cette valeur dans le produit de solubilité du bromure d'argent,

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5 \cdot 10^{-13}$$

On obtient:

$$\frac{4,5 \cdot 10^{-17}}{[I^-]} \cdot [Br^-] = 5 \cdot 10^{-13}$$

Soit:

$$\frac{[Br^-]}{[I^-]} \approx 10^4$$

Pour que le bromure d'argent précipite en même temps que l'iodure, il faudrait que la concentration en bromure soit 10.000 plus forte que celle en iodure.

Précipitation fractionnée

Au fur et à mesure de la précipitation, $[I^-]$, et $[Ag^+]$ jusqu'à atteindre la valeur à partir de laquelle les bromures commencent à précipiter:

$$[Ag^+] = \frac{K_{S_{AgBr}}}{[Br^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]}$$

Le même raisonnement appliqué aux chlorures montre pour que ceux-ci précipitent au même temps que les Br^- il faut que :

$$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-13}} = 3,6 \cdot 10^2$$

2. Les différents ions précipitant ont des charges différentes:

La simple comparaison des produits de solubilité est insuffisante pour prévoir les réactions.

Exemple: Action d'une solution de nitrate d'argent sur une solution contenant un mélange de chromate et de chlorure.

$$K_{sp} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{sp} \text{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Or c'est le chlorure d'argent qui précipite en premier et non le chromate. En effet :

$$[\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

Donc pour une solution de chromate 0,01 N:

$$[\text{Ag}^+] \approx 10^{-5}$$

Pour une solution de chlorure de même concentration:

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-8}$$

Il faut donc une concentration beaucoup plus grande en ion argentique pour précipiter le chromate que le chlorure.

Cette observation est à la base de l'emploi des chromates comme indicateur en argentométrie (méthode de Mohr).

D- Surcharge des précipités:

L'**occlusion** résulte de l' "emprisonnement" par le précipité de sels présents dans la solution. Ce phénomène peut se produire lorsque le précipité résultant de l'échange d'ions se forme trop rapidement.

L'**adsorption** est une contamination qui se produit en surface du précipité de sels présents dans la solution. Qui peuvent ainsi s'adsorber sur le précipité.

Cependant l'adsorption n'est pas toujours une gêne; elle est même utilisée pratiquement pour permettre l'indication du point d'équivalence dans la méthode de Fajans

E- Applications analytiques

En Analyse qualitative : Recherche des anions ou des cations dans une solution par l'observation d'une formation d'un précipité

En analyse Quantitative :

- On peut doser un ion présent dans une solution en l'engageant dans un précipité qui est recueilli et pesé; c'est le but de l'analyse gravimétrique.

- On peut également ajouter une solution titrée contenant l'ion provoquant la précipitation ; on met ainsi en œuvre des méthodes titrimétriques les plus utilisées sont des méthodes argentimétriques qui utilisent le pouvoir précipitant de Ag^+ vis-à-vis de différents ions.

- Etalons : sont nombreux

1- Nitrate d'argent : sel très pur 99,9 %, PM = 169,89 g, stable.

2- Argent métallique : PM = 107,87g, très pur, préparé dans l'acide nitrique et l'eau.

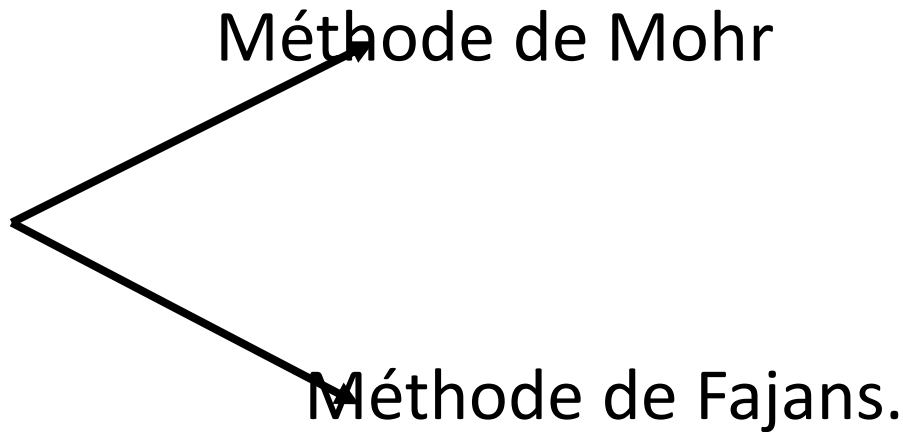
3- Halogénures ; NaCl, KCl, KBr, KI,

- Les solutions titrées

1- Nitrate d'argent à 0,1 N

2- Solution de thiocyanate (KSCN, NaSCN) 0,1 N

E-2- Méthodes de dosage:

- En milieu neutre: 
 - Méthode de Mohr
 - Méthode de Fajans.
- En milieu acide: Méthode de Charpentier-Volhard.

1. Argentométrie en milieu acide:

- En opérant en milieu acide fort (nitrique), on rend plus sélective la précipitation par les ions argentiques des Br^- , Cl^- , I^- , CN^- et SCN^-
- L'absence presque totale des indicateurs nous impose de procéder à des méthodes en retour.

1-a. Méthode de dosage des thiocyanates :

L'ion SCN^- $\xrightarrow{\text{AgSCN}}$ $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$ fortement coloré en rouge et notamment $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$. Il y a donc compétition entre les ions argentiques et ferriques vis-à-vis du thiocyanate

$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = K_s = 10^{-12} \quad \text{d'où} \quad [\text{SCN}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} \quad \boxed{1}$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^4} = K_s \quad \text{D'où} \quad [\text{SCN}^-] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-}{K_s [\text{Fe}^{3+}]}} \quad \boxed{2}$$

$$[\text{SCN}^-]_1 < [\text{SCN}^-]_2$$

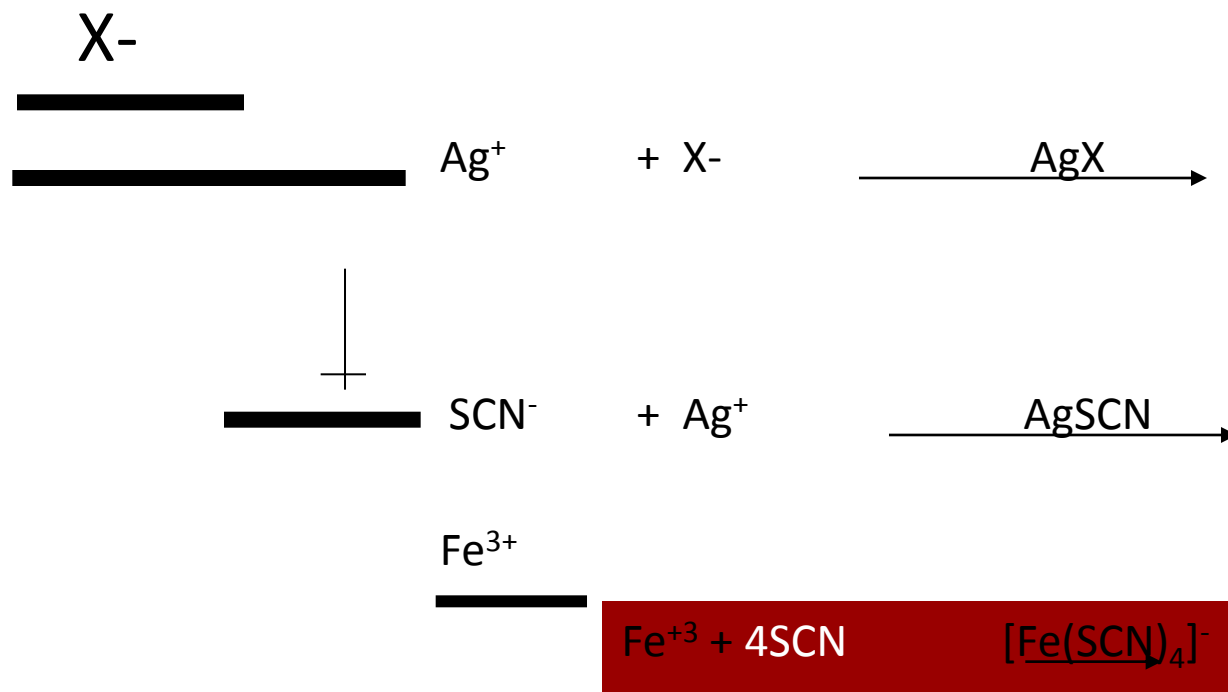
Donc, en présence d'un mélange des deux cations et d'un défaut d'ion thiocyanate, c'est le thiocyanate d'argent qui précipite avant que ne se forme le complexe coloré.

Lorsque le point d'équivalence est atteint: $[\text{SCN}^-] = \sqrt{K_s}$

Indicateurs: On utilise l'alun de fer ammoniacal ou sulfate de fer et d'ammonium,

1-b. Méthode de Charpentier Volhard:

- Cette méthode par retour est nécessaire en raison de l'absence d'indicateur en milieu acide pour les halogénures. Elle s'effectue donc en deux temps:
- Précipitation du dérivé argentique insoluble par un excès de solution de nitrate d'argent titrée;
- Dosage de l'excès de Ag^+ par une solution titrée de SCN^- en présence d'alun de fer ammoniacal et en milieu nitrique,



NB; ce dosage se déroule en milieu acide nitrique 1N

- Remarque: il faut tenir compte également de la différence de solubilité entre l'halogénure d'argent et le thiocyanate d'argent.

c-à-d :

- Si $K_{sp_{AgSCN}} > K_{sp_{AgX}}$ il n'ya pas de risque d'erreur : c'est le cas des iodures et des bromures.

- Si $K_{sp_{AgSCN}} < K_{sp_{AgX}}$ il y a risque de déplacement de l'halogénure précipité par les SCN^- en excès qui entraîne une erreur par défaut. C'est le cas des chlorures, puisque le K_{sp} du thiocyanate est 100 fois plus faible que celui du Cl^- .

- Pour éviter cette erreur, il est très souhaitable d'éliminer le chlorure d'argent par filtration.

2. Argentométrie en milieu sensiblement neutre:

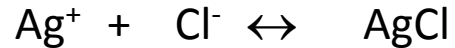
a. Méthode de Mohr:

- Elle consiste à ajouter à la solution d'halogénure à doser, le AgNO_3 .
- Le dosage est terminé lorsque l'addition d'une goutte de solution argentique n'entraîne aucune précipitation.
- Cette méthode mise au point par Gay-Lussac est longue et peu précise.

-Afin de déterminer facilement le PE, **Mohr** avait proposé d'ajouter comme indicateur = une solution de chromate de potassium.

Le principe de la technique:

-C'est un dosage volumétrique direct. Dans un premier temps les ions chlorures sont mélangés à des ions Ag^+ . Il se forme un précipité d' AgCl .



- Lorsque la totalité des ions chlorures a précipité, les ions Ag^+ sont disponibles pour réagir avec l'indicateur utilisé. L'équivalence est donc mise en évidence par l'apparition d'une couleur rouge-orange.



choix du pH est important. En effet:

- ❑ à pH < 6, le chromate d'argent, sel d'acide faible, se dissout.
- ❑ d'autre part, à pH > 10,5 l'oxyde d'argent AgO brun se forme préférentiellement en raison de sa plus grande insolubilité.

Concentration en Indicateur:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}_{\text{AgCl}}} \approx 10^{-5}.$$

Donc, la concentration en chromate doit être:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \times [10^{-5}]^2 \approx 10^{-12} \text{ soit } [\text{CrO}_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ M}$$

En réalité, cette concentration 0,01 M est beaucoup trop grande pour permettre l'observation convenable du virage. La concentration optimale est 0,003 M.

Utilisations et limites:

La méthode de Mohr permet le dosage des Cl^- et Br^- .

❓ Les iodures ne sont pas dosables d'une façon précise → caractère adsorbant de l'iodure d'argent et de sa coloration jaune.

❓ Les cyanures dont les solutions ont un pH très élevé, ne sont pas - non plus- justiciables par cette méthode.

c. Méthode de Fajans:

- L'adsorption, dans ce cas, est non seulement utile mais nécessaire.
- Tous les halogénures d'argent ont un certain pouvoir adsorbant, qui augmente du Cl^- au Br^- et à I^- .

L'adsorption consiste à la fixation d'ions par le précipité d'halogénure d'argent,

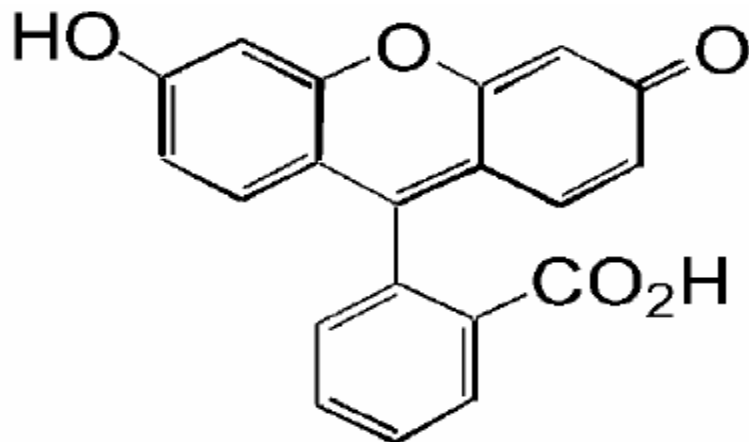
- Lors du dosage d'un halogénure par le nitrate d'argent, avant le point d'équivalence, les grains de précipité baignent dans une solution contenant un excès d'ions halogénure.

- Ce sont donc ces ions qui s'adsorbent préférentiellement, sur le précipité qui de ce fait prend une charge négative.

- Ces charges repoussent les autres anions et n'attirent que très peu les cations dont les halogénures sont solubles (H^+ , Na^+ , K^+ , etc....).

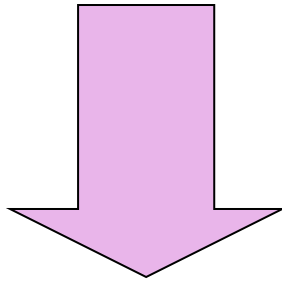
Dès que le point d'équivalence est dépassé, le précipité est au contraire ce sont alors les ions Ag^+ qui s'adsorbent et le précipité chargé attire d'autres anions;

c'est le cas des anions colorés de la fluorescéine Ou de ses dérivés bromé (éosine) ou chloré (dichlorofluorescéine)



Fluorescéine

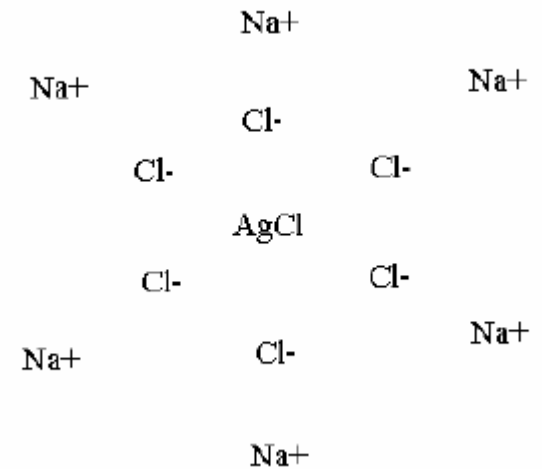
Après le point d'équivalence : l'anion coloré (jaune) est attiré par le précipité qui est alors chargé positivement par l'adsorption d'ions argentiques.



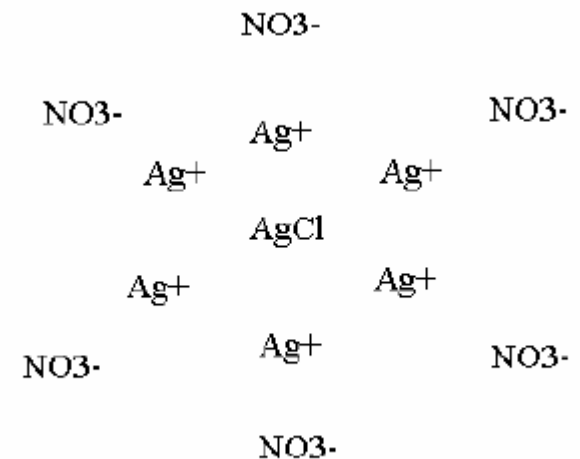
Coloration rose saumon par adsorption de la fluorescéine sur le chlorure d'argent.

Ex: titrage de NaCl par AgNO_3

- le précipité de AgCl adsorbe des ions Cl^- qui attirent des ions Na^+



Au P.E et au-delà, le précipité de AgCl adsorbe des ions Ag^+ qui attirent des ions NO_3^-



Il apparaît une coloration rose saumon sur le précipité

F- Courbes de titrage:

D'abord, on explique comment calculer les courbes de titrage dans le cas où des anions réagissent avec l'ion argent pour former un précipité de solubilité limitée.

Les courbes de titrage sont généralement présentées sous la forme de graphiques où l'on porte le pAg en fonction du volume de nitrate d'argent.

A. Les courbes de titrage lorsqu'un seul anion est à doser:

- Les courbes de titrage pour un seul anion se calculent d'une manière tout à fait analogue à celle de titrage des acides forts et des bases fortes.

- La seule différence réside en ce que le produit de solubilité du précipité remplace le produit ionique de l'eau.

$$\begin{aligned} -\log K_{sp} &= -\log ([Ag^+] [Cl^-]) \\ &= -\log [Ag^+] - \log [Cl^-] \end{aligned}$$

$$pK_{sp} = pAg + pCl$$

Comparons cette expression avec celle-ci:

$$pK_e = pH + pOH$$

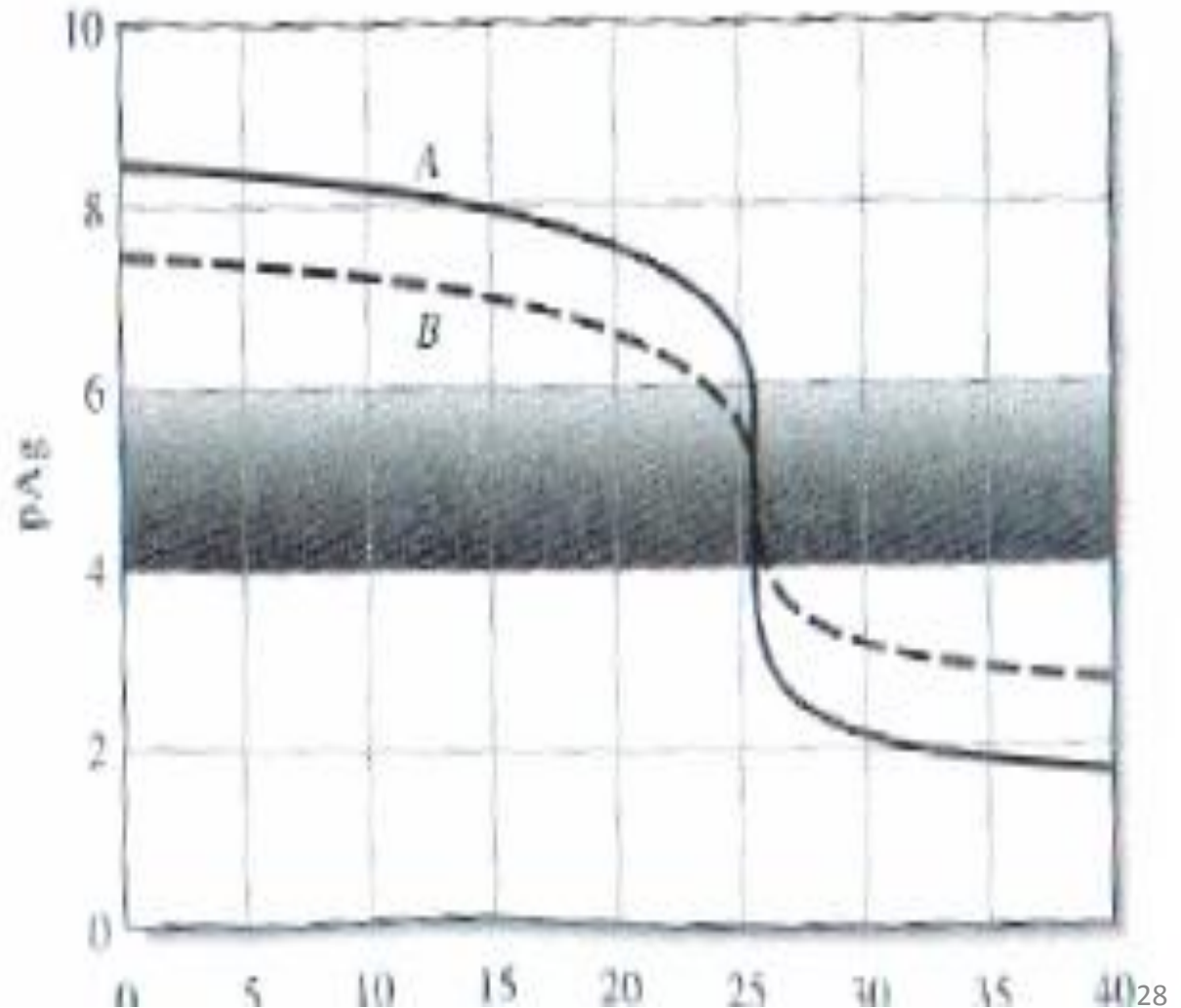
Il existe ainsi une analogie entre les deux expressions.

Figure 1:

Effet de la concentration du réactif titrant sur les courbes de titrage:

A, 50 ml de NaCl 0,05 M par AgNO₃ 0,1 M

B, 50 ml de NaCl 0,005 M par AgNO₃ 0,01



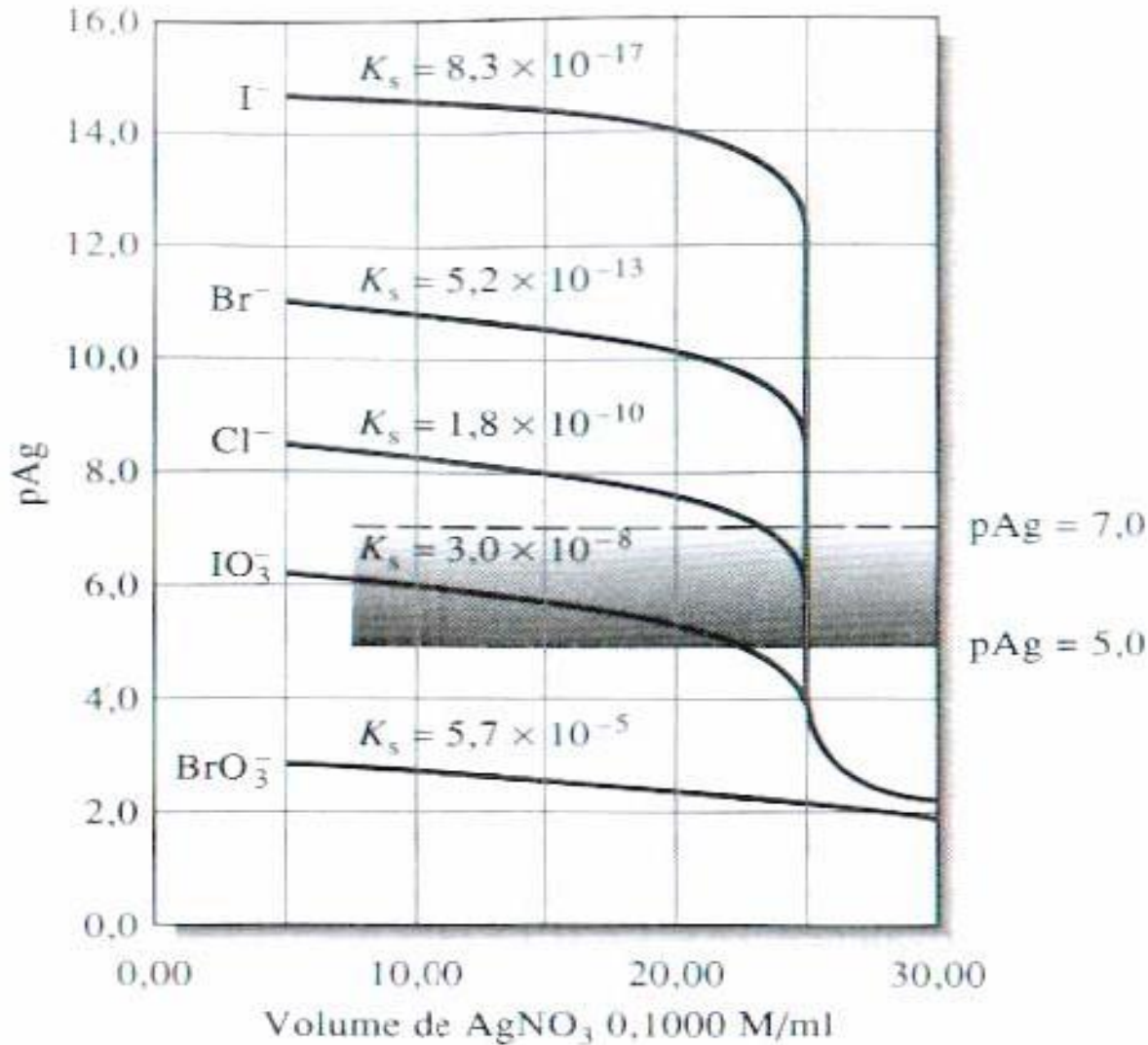


Figure 2:
Effet de K_s sur les courbes de titrage.

50 ml d'une solution 0,05 M d'un anion ont été titrés par $AgNO_3$ 0,1 M.

B. Les courbes de titrage lorsqu'il y a mélange d'anions:

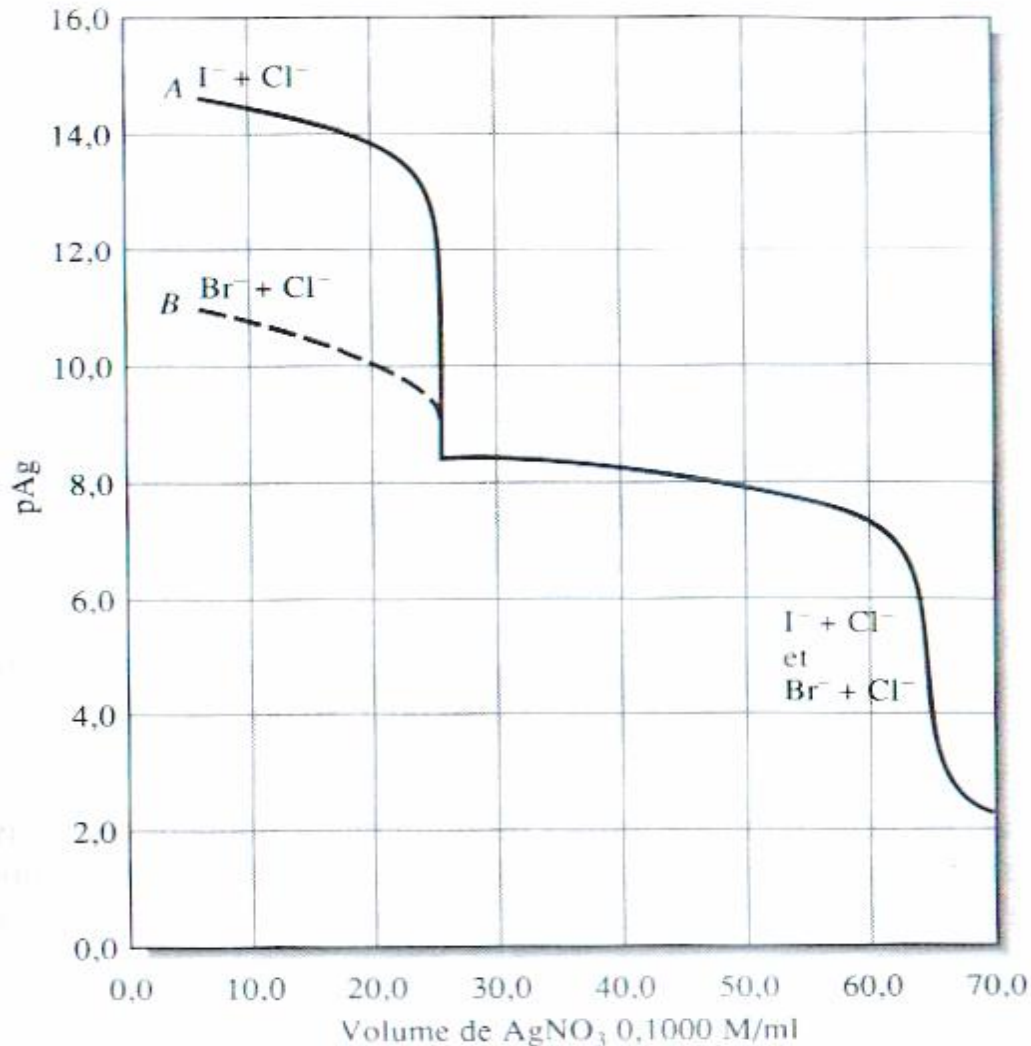


Figure 3:

Courbes de titrage de 50 ml d'une solution 0,08 M en Cl^- et 0,05 M en I^- (ou en Br^-).