

## Réaction de solubilité - précipitation

### I- INTRODUCTION :

#### 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

#### 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 solubles

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

##### 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 :

D'où :



Solide	Solide en	Ions
Non	solution	
Dissous	saturée	

##### 3.2. Expression générale :



$[\text{M}_n\text{X}_m]$  : composé en solution à l'état moléculaire en concentration maximale.

#### 4. Le produit de solubilité :

Soit l'équilibre de dissociation d'un composé  $\text{M}_n\text{X}_m$  en solution homogène :



Applicabilité de la loi d'action de masse :

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

$|M_n X_m|$  : Concentration maximale du composé en solution = S

$$K_c \cdot S = |M^{m+}| \cdot |X^{n-}| = K_s$$

$K_s$  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).

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

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

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

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

**Tableau 1 : produit de solubilité de quelques sels.**

Sel	$K_s$	Sel	$K_s$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	NiS	$2,4 \cdot 10^{-22}$
AgI	$4,5 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
AgSCN	$10^{-12}$	PbS	$1,25 \cdot 10^{-28}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
CaSO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-6}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$		

$K_s$  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.

On définit les p $K_s$  d'une réaction :

$$pK_s = -\log K_s$$

$$K_s = 10^{-pK_s}$$

Plus le p $K_s$  est **grand**, plus le sel est **insoluble**.

Relation entre solubilité molaire et produit de solubilité :

Il existe une relation entre la solubilité S et le produit de solubilité  $K_s$  qu'il faut définir dans le cas d'un électrolyte simple et dans le cas général.

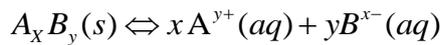
**Utilisation de la notion « p » :**

« p » exprimant le cologarithme

- $pK_s = n pM^{m+} + m pX^{n-}$
- $pK_s = pM^+ + pX^-$  (pour  $m = n = 1$ )

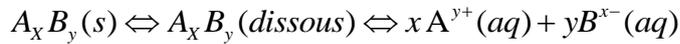
### 5. Relation entre solubilité et produit de solubilité :

- Pour un sel  $A_xB_y$  l'équilibre de dissolution dans l'eau s'écrit :



La solubilité de ce sel est :  $s = [A_xB_y]_{dissou}$

Et on peut écrire :



EI	0	0	0
Eq	s	x.s	y.s

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

$$K_s = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y$$

Et peut écrire  $K_s$  :

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

Soit :

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

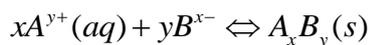
$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

#### Remarque :

C'est  $K_s$  qui est caractéristique d'un composé et non s. En effet, contrairement à s,  $K_s$  ne dépend pas de la température.

### 6. Condition de précipitation :

#### 6.1. Pour un sel $A_xB_y$ , l'équilibre de précipitation est



- Si la solution n'est pas saturée :

Le sel ne précipite pas Le produit de solubilité n'est pas atteint, et le produit ionique est alors inférieur au produit de solubilité

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y < K_s$$

- **Si la solution est saturée :**

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s$$

- **La précipitation :** a lieu dès que la quantité de soluté est supérieure à celle correspondant à la solution saturée. Le produit de solubilité est alors dépassé

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y > K_s$$

## II- 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 nature du solvant et du soluté
- 2- Influence de la température
- 3- Influence de l'état physique du composé
- 4- Influence d'un ion commun
- 5- Influence du pH
- 6- Influence de la complexation

### 1- Influence de la nature du solvant et du soluté :

- un soluté ionique ou polaire se dissout bien dans un solvant polaire (ayant donc une constante diélectrique  $\xi_r$  élevée)

- une solution non polaire se dissout bien dans un solvant non polaire (donc de faible constant diélectrique  $\xi_r$ ).

### 2- Influence de la température :

Dans la majorité des cas, la solubilité d'un sel croît avec la température

L'effet de la température dépend de l'enthalpie de la réaction :

En pratique, l'influence de la température sur la solubilité dépend du signe de l'énergie de dissolution du sel.

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.

### 3- Influence de l'état physique du composé :

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

**Exemple :** Anhydride arsénieux

- Forme vitreuse : S = 33 g/L

- Forme cristallisée : S = 17 g/L

### 4- Influence d'un ion commun :

Si l'on dissout un sel  $A_xB_y$  dans un solvant contenant déjà un ion commun  $B^{x-}$  provenant d'un autre sel  $C_xB_z$  soluble, le produit de solubilité du sel  $A_xB_y$ , qui est une constante s'écrit :

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_s$$

Dans ce cas  $[B^{x-}] > y \cdot s$ , où s est la solubilité de  $A_xB_y$  avant l'introduction de l'ion commun.

En effet, les ions  $B^{x-}$  proviennent d'une part du soluté  $A_xB_y$ , d'autre part de l'autre sel soluble  $C_xB_z$ .

La solubilisation de  $A_xB_y$  est alors modifiée. On l'appellera  $S'$  ici les ions  $B^{x-}$  provenant de  $C_xB_z$  sont à la concentration C on peut écrire :

$$[A^{y+}] = [A^{y+}]_{A_xB_y} = x \cdot S'$$

$$\text{Et } [B^{x-}] = [B^{x-}]_{A_x B_y} + [B^{x-}]_{C_x B_z} = yS' + c$$

$$[A^{y+}]_{A_x B_y} \text{ Signifie : concentration en } [A^{y+}] \text{ provenant de } A_x B_y$$

Le produit de solubilité a donc pour expression :

$$K_s = (x.s')^x . (y.s' + c)^y$$

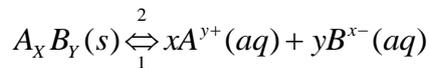
$A_x B_y$  étant un sel peu soluble, on peut négliger la quantité  $y.s'$  devant  $c$ , puisque  $C_x B_z$  est un sel soluble.

$$\text{D'où : } K_s = (x^x . s')^x . c^y$$

$$\text{Et : } S' = \sqrt[x]{\frac{K_s}{x^x . c^y}}$$

#### Remarque :

- La présence d'ions communs a pour conséquence de diminuer la solubilité du sel peu soluble
- L'introduction d'ions communs provoque un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens qui tend à faire disparaître les ions communs, favorisant ainsi la précipitation (loi de Le Châtelier)



(Équilibre déplacé dans le sens 2)

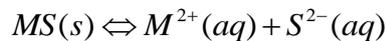
On dit qu'il y a recul de solubilisation par effet d'ions communs.

#### 5- Influence du pH

La solubilité d'un sel varie aussi avec le pH du milieu

Cas des sulfures métalliques divalents

Un sulfure  $MS$  se solubilise selon l'équilibre :



Lorsque la solution est saturée :

$$K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$$

Les sulfures  $MS$  sont des sels des diacides faible  $H_2S$

Les ions  $S^{2-}$  s'hydrolysent alors suivant les équilibres :



D'où la réaction globale d'hydrolyse :



$$\text{Donc } [S^{2-}] = K_{a1} \cdot K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Par ailleurs, une solution saturée en  $H_2S$  correspond à une concentration 0.1 M en  $H_2S$

$$[S^{-2}] = \frac{10^{-22} \cdot 10^{-1}}{[H_3O^+]^2}$$

L'expression du produit de solubilité devient :

$$K_s = \frac{[M^{+2}]}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23}$$

De plus la solubilité de MS est :  $S = [M^{+2}]$  d'où :

$$K_s = \frac{S}{[H_3O^+]^2} \cdot 10^{-23} \text{ soit } [S] = \frac{K_s [H_3O^+]}{10^{-23}}$$

$$\log S = \log \frac{K_s}{10^{-23}} + 2 \log [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \log S = \log \frac{K_s}{10^{-22}} - 2pH$$

La solubilité diminue quand le pH augmente

### 6- Influence de la complexation :

Lorsque l'on dissout un sel dans l'eau, il peut se former des molécules ou des ions complexes soit par réaction d'hydrolyse, soit par addition d'un réactif qui est un agent complexant

**Exemple :** AgCl en milieu ammoniacal

A une solution saturée de chlorure d'argent, on ajoute de l'ammoniac en excès, il se forme l'ion complexe diamine argent



$$\text{La constante de formation globale du complexe : } \beta = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

La solubilité s'exprime par :

$$S' = [Cl^-] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2]^+ = [Ag^+](1 + \beta[NH_3])$$

$$S' = \sqrt{K_s}(1 + \beta[NH_3])$$

La solubilité augmente par formation d'un complexe

### III- 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 :

La précipitation des trois halogénures d'argent : I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>, lorsqu'une solution de AgNO<sub>3</sub> est ajoutée peu à peu à une solution contenant les trois anions à des concentrations voisines sachant que :

$$AgCl \text{ le } K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$AgBr \text{ le } K_s = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$AgI \text{ le } K_s = 4,5 \cdot 10^{-17}$$

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

La concentration maximale en ion argentique compatible avec l'absence de

Précipitation peut être déduite de la concentration en iode :

$$[Ag^+] = \frac{K_s(AgI)}{[I^-]} = \frac{4,7 \cdot 10^{-17}}{[I^-]}$$

Dès que cette valeur est dépassée, AgI commence à précipiter.

Si l'on reporte cette valeur dans le produit de solubilité du bromure d'argent,

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

On obtient:

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

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

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.

Dans le cas contraire, seul le produit de solubilité  $K_{s, AgI}$  est atteint et donc seul l'iodure D'argent précipite 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 que ceux-ci précipitent seulement lorsque :

$$[Ag^+] = \frac{K_s(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]}$$

Cette concentration en ion argentique n'est atteinte que pour une concentration en bromures faibles devant celle des chlorures :

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

## 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.

$$K_{s, AgCrO_4} = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

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

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

$$[Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

Donc pour une solution de chromate 0,01 N :  $[Ag^+] \approx 10^{-5}$

Pour une solution de chlorure de même concentration :  $[Ag^+] = 1,8 \cdot 10^{-8}$

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).

## VI- Surcharge des précipités :

La surcharge des précipités se fait par occlusion ou par adsorption.

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.

Il importe donc de procéder à des lavages soigneux et répétés, bien que, fréquemment, ces derniers n'éliminent que difficilement les ions adsorbés.

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.

## V- Applications analytiques

### 1. En Analyse qualitative :

Recherche des anions ou des cations dans une solution par l'observation d'une formation d'un précipité.

### 2. 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.

## VI- Méthodes de dosage :

### 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  $SCN^-$

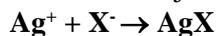
-L'absence presque totale des indicateurs nous impose de procéder à des méthodes en retour. . a.

#### Méthode de Charpentier Volhard :

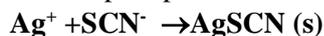
Cette méthode par retour nécessite en raison de l'absence d'indicateur en milieu acide

Pour les halogénures. Elle s'effectue donc en deux temps :

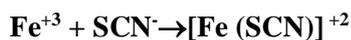
- Ajouter un excès d'argent  $Ag^+$  dans une solution contenant l'ion halogénure



-Dosage de l'excès de  $Ag^+$  versé par une solution titrée de  $SCN^-$  selon la réaction de précipitation :



L'équivalence de ce deuxième titrage est repérée par un ajout d'ions  $Fe^{+3}$  qui forment un complexe rouge  $[FeSCN]^{+2}$



**N.B:** Le titrage en retour est recommandé lorsque :

- La réaction est trop lente pour permettre un titrage direct
- Absence d'indicateur approprié.

NB : ce dosage se déroule en milieu acide nitrique 1N.

### b. Applications – Extension :

Le dosage des chlorures et bromures s'effectue sans difficulté en opérant la précipitation en milieu nitrique.

Le dosage des iodures présente deux difficultés :

- L'adsorption considérable de l'iodure d'argent.
- L'action oxydante de l'acide nitrique sur les iodures.

Pour éviter ce dernier inconvénient, de précipiter en milieu neutre les  $I^-$  et d'ajouter ensuite l'acide nitrique.

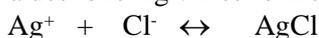
### 2. Argentométrie en milieu sensiblement neutre :

#### a. Méthode de Mohr :

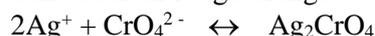
La méthode la plus simple consiste à ajouter à la solution d'halogénure à doser, la solution de  $AgNO_3$ . Le dosage est terminé lorsque l'addition d'une goutte de solution Argentique n'entraîne aucune précipitation.

##### ➤ 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 :**

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{s_{AgCl}}} = 10^{-5}$$

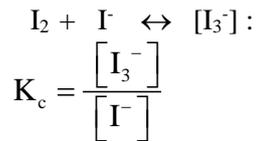
Donc, la concentration en chromate doit être :

$$[CrO_4^{2-}] \times [10^{-5}]^2 \approx 10^{-12} \text{ soit } [CrO_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ M}$$

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.

### 3. Méthode de dosage des iodures (Pharmacopée Française IXe édition) :

On introduit dans la solution d'iodure à doser quelques gouttes de dilution d'empois d'amidon et de solution alcoolique d'iode. Une molécule d'iode forme avec un ion iodure, un ion complexe periodure  $[I_3^-]$  selon



-Cet ion periodure donne avec l'amidon une coloration bleue intense

- Utilisée également comme indicateur en iodométrie.

-Par addition de solution de nitrate d'argent, on atteint le point d'équivalence, étant donné la valeur du produit de solubilité de l'iodure d'argent, l'iodure est chassé du complexe et précipite. Il en résulte une décoloration du milieu.

### 4. 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

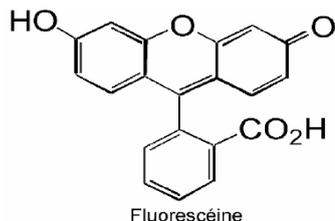
- Lors du dosage d'un halogénure par le nitrate d'argent, avant le point d'équivalence, les grains de précipité baignent dans une solution contenant un excès d'ions halogénure.

- 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 au contact d'une solution contenant un excès d'ions argentiques ce sont alors ces 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)



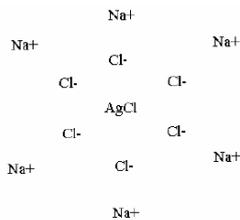
Après le point d'équivalence : l'anion coloré (jaune) est attiré par le précipité qui est alors chargé positivement par l'adsorption d'ions argentiques



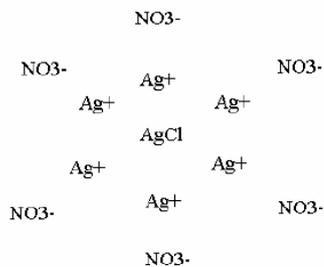
Coloration rose saumon par adsorption de la Fluorescéine sur le chlorure d'argent.

**Exemple : titrage de NaCl par AgNO<sub>3</sub> :**

- le précipité de AgCl adsorbe des ions Cl<sup>-</sup> qui attirent des ions Na<sup>+</sup>



Au P.E et au-delà : Le précipité de AgCl adsorbe des ions Ag<sup>+</sup> qui attirent des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



Il apparaît une coloration rose saumon sur le précipité

➤ **Indicateurs utilisés**

- La fluorescéine. L'anion fluorescéinate (qui est vert-jaunâtre) à l'état libre.

➤ **Ses dérivés**

- L'éosine pour le dosage des I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et CN<sup>-</sup> à l'exclusion des chlorures.
- La fluorescéine et la dichlorofluorescéine pour les bromures, iodures, chlorures et thiocyanate.

➤ **Conditions opératoires :**

- Avoir un précipité sous forme colloïdale.
- Utiliser un indicateur dont l'ion adsorbé est chargé négativement et doit être rapidement et fortement adsorbé après le P.E.
- Utiliser une solution neutre ou faiblement basique (pH = 7 à pH = 10) afin que la fluorescéine, qui est un acide faible, soit ionisée et adsorbable.

➤ **Etalons :** sont nombreux

- 1- Nitrate d'argent : sel très pur 99,9 %, PM = 169,89 g, stable, il suffit de le sécher sous vide en présence de déshydratant avant usage.
- 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

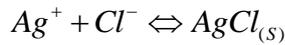
**VII- Courbes de titrage :**

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.

**Principe de titrage :**

Titration d'une solution de NaCl de volume  $V_0$  et de concentration  $C_0$  par une solution de  $AgNO_3$  de concentration  $C_1$ .

La réaction de titrage :



A l'équivalence :  $(n_{Ag^+})_{ajouté} = (n_{Cl^-})_{initial}$

$$\Rightarrow C_0V_0 = C_1V_{eq}$$

Le but : tracer la courbe de :  $pAg = -\log[Ag^+] = f(V)$

- $V = 0$  : dès les premières gouttes versé le précipité apparaît. Lors de l'apparition du précipité

$K_s = [Ag^+][Cl^-]$  et  $[Cl^-] = 0.1 \text{ mol/l}$  donc  $pAg = 8.7$  à la première goutte de  $AgNO_3$  versé

- $0 < V < V_{eq}$  : il y a un excès de  $Cl^-$  coexistant avec le précipité  $AgCl(s)$

$$[Cl^-] = \frac{C_0V_0 - C_1V}{V_0 + V} = \frac{C_1(V_{eq} - V)}{V_0 + V}$$

$$pAg = pK_a + \log \frac{C_1(V_{eq} - V)}{V_0 + V}$$

- $V = V_{eq}$  :  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s}$$

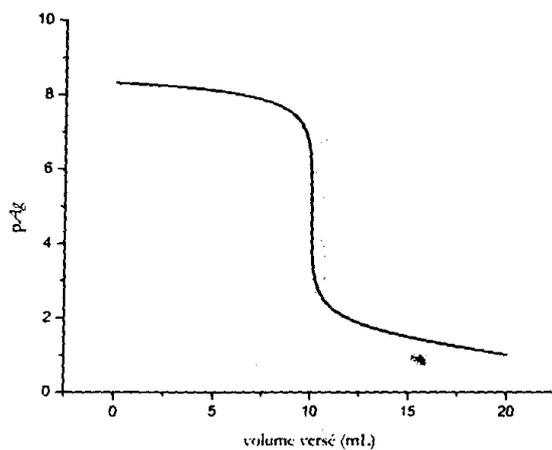
$$pAg = 4.85$$

- $V > V_{eq}$  : les ions  $Ag^+$  sont en excès

$$[Ag^+] = \frac{C_1(V - V_{eq})}{V_0 + V}$$

$$pAg = -\log \frac{C_1(V - V_{eq})}{V_0 + V}$$

La courbe  $pAg = f(V)$  est le suivant, l'équivalence est marquée par une forte variation de  $pAg$



**La courbe  $pAg = f(V)$**