

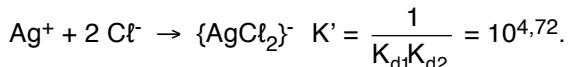
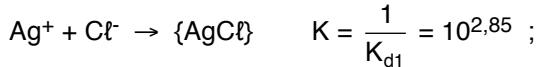
DOSAGES PAR PRÉCIPITATION - corrigé des exercices

I. Dosage par précipitation

1. • Au départ, la solution ne contient pas de Ag^+ et $\text{pAg} = \infty$.

◊ remarque : en réalité, l'électrode de mesure du pAg est une électrode d'argent, et son interaction avec la solution introduit des traces de Ag^+ ; de ce fait, on mesure pAg grand mais fini (et la valeur mesurée n'est d'aucune utilité).

• Tant que la quantité d'ions Ag^+ introduits est insuffisante pour provoquer l'apparition d'un précipité, les réactions prépondérantes envisageables sont :



• Il peut sembler que la seconde est prépondérante, mais les constantes ne sont pas directement comparables car elles ne font pas intervenir le même nombre d'ions ; or K' n'est pas assez nettement supérieure pour conclure.

• Il est alors plus prudent de considérer les domaines de prédominance des espèces en fonction du pL (ici $p\text{Cl}$). Puisque $pK_{d1} > pK_{d2}$ (non intervertis), on sait qu'il existe une zone de prédominance du complexe simple pour $pL \in [1,87 ; 2,85]$. Par ailleurs, Ag^+ est prépondérant pour $pL > 2,85$ et le complexe double est prépondérant pour $pL < 1,87$.

• Sachant que V' est faible, et que la quantité de Ag^+ introduits est faible, on peut considérer $[\text{Cl}^-] \approx C$, c'est-à-dire $pL \approx 3$, dans la zone de prédominance de Ag^+ , mais avec peut-être un peu de $\{\text{AgCl}\}$ (ceci est raisonnablement en accord avec le fait $pL \geq 2,85$ mais que K et $K' > 1$).

• Les équilibres donnent : $\frac{[\{\text{AgCl}\}]}{[\text{Ag}^+]} \approx \frac{C}{K_{d1}} = 0,71$ et $\frac{[\{\text{AgCl}_2\}^-]}{[\text{Ag}^+]} \approx \frac{C^2}{K_{d1}K_{d2}} = 0,07$. La conservation

de l'argent s'écrit alors :

$$[\text{Ag}^+] + [\{\text{AgCl}\}] + [\{\text{AgCl}_2\}^-] = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{C}{K_{d1}} + \frac{C^2}{K_{d1}K_{d2}}\right) = \frac{C'V'}{V + V'} ;$$

$$[\text{Ag}^+] \approx \frac{C'V'}{V\left(1 + \frac{C}{K_{d1}} + \frac{C^2}{K_{d1}K_{d2}}\right)} = \frac{C'V'}{\lambda V} \quad \text{avec } \lambda = 1 + \frac{C}{K_{d1}} + \frac{C^2}{K_{d1}K_{d2}} = 1,78.$$

◊ remarque : on trouve effectivement que Ag^+ est majoritaire ($\frac{1}{1,78} = 56\%$), mais que $\{\text{AgCl}\}$ est non négligeable ($\frac{0,71}{1,78} = 40\%$) ; par contre, on peut éventuellement négliger $\{\text{AgCl}_2\}^-$ ($\frac{0,07}{1,78} = 4\%$).

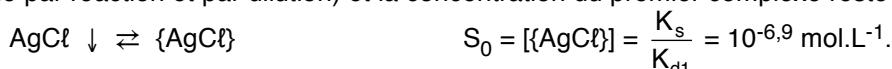
• Tant que ces conditions sont vérifiées, on obtient : $\text{pAg} \approx -\log\left(\frac{C'V'}{\lambda V}\right)$, mais ceci ne peut être valable que jusqu'à l'apparition du précipité, qui correspond à : $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \approx \frac{CC'V'}{\lambda V}$.

• On obtient ainsi la limite : $V' \approx \frac{\lambda V K_s}{CC'} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mL} \ll V$, c'est-à-dire que le précipité apparaît dès la première goutte de solution dosante (ceci justifie les approximations utilisées).

• Dès que la formation du précipité est possible, c'est la réaction prépondérante :



• En présence de précipité, la concentration du second complexe ne peut que devenir plus négligeable ($[\text{Cl}^-]$ diminue par réaction et par dilution) et la concentration du premier complexe reste constante :



• L'équivalence correspond à l'introduction de $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$ puisque la quantité de complexe est négligeable en comparaison de la quantité de précipité ; c'est-à-dire : $CV = C'V_e$, et $V_e = \frac{CV}{C'} = 5 \text{ mL}$.

◊ remarque : même si on tient compte du premier complexe, il est aussi en accord avec $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$.

• À l'équivalence, on obtient une solution identique à celle qu'on obtiendrait en dissolvant AgCl dans l'eau pure : $[\{\text{AgCl}\}] = S_0 = \frac{K_s}{K_{d1}} = 10^{-6,9} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 10^{-4,88} \text{ mol.L}^{-1} \gg S_0$ (ce qui montre que le complexe est négligeable).

• Avant l'équivalence, le complexe étant forcément encore plus négligeable en comparaison de Cl^- , il reste en excès : $[\text{Cl}^-] = \frac{CV - C'V'}{V + V'} = C' \frac{V_e - V'}{V + V'}$, et par conséquent : $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$; c'est-à-dire (en posant

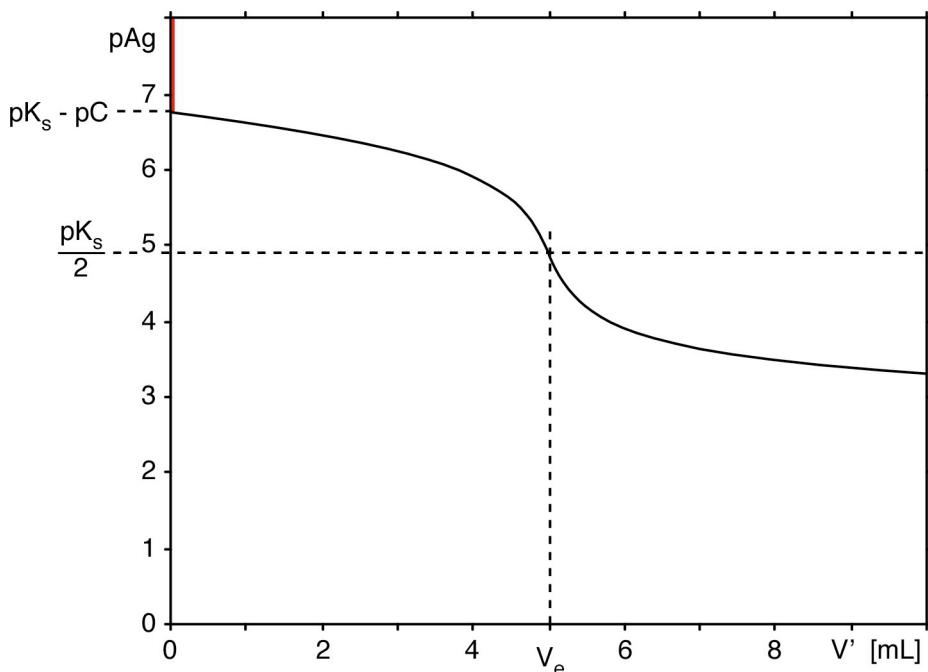
$$x = \frac{V}{V_e} \text{ et } \zeta = \frac{C}{C'} = \frac{1}{2} : p\text{Ag} = pK_s - pC + \log\left(\frac{1-x}{1+\zeta x}\right).$$

◊ remarque : pour $x \approx 0$ ceci donne $[\text{Ag}^+] \approx \frac{K_s}{C} = 10^{-6,75} \text{ mol.L}^{-1}$ (c'est-à-dire $p\text{Ag} = 6,75$) et $\frac{[\{\text{AgCl}\}]}{[\text{Ag}^+]} = 0,71$ (le seul effet du complexe est de retarder, de façon négligeable, la précipitation).

• Après l'équivalence, le complexe devient négligeable en comparaison de Ag^+ et il reste en excès : $[\text{Ag}^+] = \frac{C'V' - CV}{V + V'} = C' \frac{V' - V_e}{V + V'}$, c'est-à-dire : $p\text{Ag} = pC - \log\left(\frac{x-1}{1+\zeta x}\right)$.

◊ remarque : les coefficients stœchiométriques de formation du complexe simple étant les mêmes que ceux du précipité, le bilan précédent est forcément valable en présence du précipité ; l'approximation précédente suppose que "tout" $n(\text{Cl}^-) = CV$ a réagi pour former du précipité, ce qui n'est pas exact, mais ne peut être que mieux vérifié si une partie de ce qui n'a pas formé du précipité a formé du complexe.

• Tout ce qui précède peut être résumé par le graphique suivant, où on constate que le saut de $p\text{Ag}$ est faible car les solutions sont relativement peu concentrées.



2. • Au départ, la solution ne contient (théoriquement) pas de Ag^+ et $p\text{Ag} = \infty$.
• À suivre...

II. Indicateur coloré

1. • En présence des précipités (AgI et AgCl), les indicateurs colorés seront moins visibles ; il est donc nécessaire d'en utiliser une quantité non négligeable (5% des quantités des espèces dosées). Or, les indicateurs colorés interviennent comme réactifs ; la réaction avec le premier indicateur "décale" donc la seconde réaction.

• On peut envisager de tenir compte de ce décalage en mesurant soigneusement la quantité du premier indicateur, mais il faut encore résoudre le problème de la visibilité du second indicateur dans un milieu contenant les deux précipités plus le premier indicateur.

• La solution pourrait être de trouver un indicateur ayant deux changements de couleur correspondant par chance aux deux équivalences à tester, mais cela devient compliqué. Le plus simple consiste alors à effectuer deux manipulations successives, une avec chacun des deux indicateurs (ou bien d'utiliser une méthode différente (potentiométrie ou autre)).

2. • Au départ, la solution ne contient pas de Ag^+ et $\text{pAg} = \infty$. La première réaction prépondérante est celle correspondant au précipité le plus stable, c'est-à-dire de plus grand pK_{s} ; ici c'est AgI .

• Le précipité étant très peu soluble, on peut ensuite considérer que la réaction se produit dès la première goutte versée et omettre ce qui se produit avant : $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$.

• L'équivalence correspond à l'introduction de $n(\text{Ag}^+) = n(\text{I}^-)$ puisque les complexes sont négligeables ; c'est-à-dire : $C_1 V = C' V_{\text{e}1}$, et $V_{\text{e}1} = \frac{C_1 V}{C'} = 20 \text{ mL}$.

• Avant l'équivalence, il reste en excès : $[\text{I}^-] = \frac{C_1 V - C' V'}{V + V'} = C' \frac{V_{\text{e}1} - V'}{V + V'} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\text{K}_{\text{s}1}}{[\text{I}^-]} ; \text{ c'est-à-dire : } \text{pAg} = \text{pK}_{\text{s}1} - \text{pC}' + \log \left(\frac{V_{\text{e}1} - V'}{V + V'} \right)$. En particulier, la limite pour $V' \approx 0$ est $\text{pAg} \approx \text{pK}_{\text{s}1} - \text{pC}_1 = 15,3$.

• À l'équivalence, on obtient l'équivalent d'une solution saturée de AgI : $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = S_1 = \sqrt{\text{K}_{\text{s}1}}$; c'est-à-dire : $\text{pAg} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{s}1} = 8,0$.

• Après l'équivalence, tant qu'il n'y a pas le second précipité, il reste en excès : $[\text{Ag}^+] = \frac{C' V' - C_1 V}{V + V'} = C' \frac{V' - V_{\text{e}1}}{V + V'} ; \text{ c'est-à-dire : } \text{pAg} = \text{pC}' - \log \left(\frac{V' - V_{\text{e}1}}{V + V'} \right)$.

• La seconde réaction est "ensuite" : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$; la seconde équivalence correspond à l'introduction de $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-)$ puisque les complexes sont négligeables : $C_2 V = C' (V_{\text{e}2} - V_{\text{e}1})$ et donc $V_{\text{e}2} - V_{\text{e}1} = \frac{C_2 V}{C'} = 10 \text{ mL}$.

• Avant l'équivalence, il reste : $[\text{Cl}^-] = \frac{(C_1 + C_2)V - C' V'}{V + V'} = C' \frac{V_{\text{e}2} - V'}{V + V'} \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\text{K}_{\text{s}2}}{[\text{Cl}^-]} ; \text{ c'est-à-dire : } \text{pAg} = \text{pK}_{\text{s}2} - \text{pC}' + \log \left(\frac{V_{\text{e}2} - V'}{V + V'} \right)$. En particulier, la limite pour $V' \approx V_{\text{e}1}$ est $\text{pAg} \approx \text{pK}_{\text{s}2} - \text{pC}_2 = 8,3$ (avec $C'_2 = \frac{C_2 V}{V + V_{\text{e}1}} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ compte tenu de la dilution).

• À l'équivalence, on obtient l'équivalent d'une solution saturée de AgCl : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S_2 = \sqrt{\text{K}_{\text{s}2}}$; c'est-à-dire : $\text{pAg} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{s}2} = 4,9$.

• Après l'équivalence : $[\text{Ag}^+] = \frac{C' V' - (C_1 + C_2)V}{V + V'} = C' \frac{V' - V_{\text{e}2}}{V + V'} \quad \text{donc} \quad \text{pAg} = \text{pC}' - \log \left(\frac{V' - V_{\text{e}2}}{V + V'} \right)$.

• Ceci peut être récapitulé par la représentation graphique suivante :
(les volontaires dynamiques ont ici une occasion de s'exprimer...)

3. • Pour observer le changement de couleur malgré la présence du précipité (jaune) de AgI , on peut proposer d'ajouter le ligand à une concentration de l'ordre de 3% de celle des ions iodure (peu visible s'il y en a moins ; peu précis s'il y en a plus) : $C_L \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Compte tenu de la dilution, ceci donne à l'équivalence : $C'_L = \frac{C_L V}{V + V_{e1}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• On désire que la réaction se produise près de l'équivalence de la première réaction ($p\text{Ag} = 8,0$), mais la seconde réaction commence avant ($p\text{Ag} = 8,3$). On peut proposer $p\text{Ag} \approx 9,5$ (pour garder une marge de sécurité).

• En principe, lorsqu'on observe le virage d'un indicateur en partant d'une forme incolore, c'est le début de coloration qui est repéré. Ceci correspondrait environ à : $\frac{[\{\text{AgL}\}^+]}{[L]} \approx \frac{1}{10}$ (indépendamment de C_L)

$$\text{donc } K_d = \frac{[\text{Ag}^+] [L]}{[\{\text{AgL}\}^+]} \approx 10 [\text{Ag}^+] \text{ c'est-à-dire : } pK_d \approx p\text{Ag} - 1 \approx 8,5.$$

• Mais dans la mesure où la présence du précipité gène l'observation du virage de l'indicateur, on peut raisonnablement estimer qu'on repère la "demi-équivalence" de la réaction de ce dernier (quand la moitié du complexe s'est formé), telle que : $[\{\text{AgL}\}^+] \approx [L]$. Ceci impose : $K_d = \frac{[\text{Ag}^+] [L]}{[\{\text{AgL}\}^+]} \approx [\text{Ag}^+] \text{ et } pK_d \approx p\text{Ag} \approx 9,5$.

4. • À suivre...