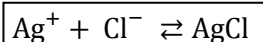


Corrigé exercice 21

TITRAGE D'UNE SOLUTION D'IONS CHLORURE PAR LA MÉTHODE DE MOHR

1) La réaction quasi-instantanée et quasi-totale qui se produit lorsqu'on apporte une solution d'ions Ag^+ dans une solution d'ions Cl^- est la réaction de précipitation :



2) On calcule les concentrations apportées de chaque ion dans le bécher après l'ajout d'une goutte de titrant.

On peut considérer que la goutte a un volume V_g négligeable devant V_0 ($V_g = 0,05 \text{ mL} \ll V_0 = 40,0 \text{ mL}$), donc le volume dans le bécher reste égal à V_0 et on trouve :

$$C_{\text{Cl}^-} = C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{C_1 V_g}{V_0} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule alors le quotient réactionnel de la réaction de dissolution de constante K_s (réaction d'équation : $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$) :

$$Q = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

On a donc $Q > K_s = 10^{-9,8} = 1,5 \cdot 10^{-10}$: la solution est **saturée**.

Le précipité apparaît donc dès la première goutte de titrant versée.

3) Par définition, l'équivalence est obtenue lorsqu'on a apporté Ag^+ et Cl^- dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, ici 1:1, soit $C_1 V_e = C_0 V_0$:

$$V_e = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 8,00 \text{ mL}$$

4) **L'équivalence** est définie comme le point théorique où on aurait apporté les réactifs de la réaction de titrage exactement dans les proportions stœchiométriques. La réaction support de titrage étant quasi-totale, le **bilan de matière** conduit donc en ce point à $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \epsilon$ (traces égales de chaque ion).

La concentration résiduelle d'ions Ag^+ se calcule donc en écrivant : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \epsilon^2$, soit :

$$[\text{Ag}^+] = \epsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si on veut que la solution devienne saturée en Ag_2CrO_4 exactement à ce point-là (et donc que le précipité rouge apparaisse brusquement à l'équivalence), il faut que la concentration en CrO_4^{2-} soit telle que Q' de Ag_2CrO_4 atteigne juste K'_s lorsque $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On écrit donc :

$$K'_s = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

...et on en tire : $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ag}^+]^2} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Si on considère que le volume a peu changé depuis le début du titrage, il s'agit donc de la concentration en chromate à apporter au début du titrage :

$$C_2 \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5) Si on apporte $10C_2 \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chromate, alors le précipité Ag_2CrO_4 va apparaître **avant l'équivalence**. Mais le décalage n'est pas très important. En effet, si on néglige la dilution, la précipitation apparaît dès que $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{6 \cdot 10^{-2}}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration de

Cl^- est alors de $[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui signifie que la solution devient brusquement rouge alors qu'il reste à peine 1% des ions Cl^- que l'on avait à titrer : **L'erreur est donc faible.**

Si on apporte $\frac{C_2}{10} \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chromate, alors le précipité va apparaître **après l'équivalence**. Mais le décalage n'est pas non plus très important. En effet, si on néglige la dilution, la précipitation apparaît dès que $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{6 \cdot 10^{-4}}} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci correspond à apporter environ $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Ag^+ non consommés après l'équivalence, donc à dépasser celle-ci d'un volume $V_{\text{excès}}$ tel que $\frac{C_1 V_{\text{excès}}}{V_0} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dont on tire : $V_{\text{excès}} \approx 0,03 \text{ mL}$, ce qui représente là aussi moins de 1% de V_e (à peine une goutte de titrant). **L'erreur est faible.**

Conclusion : La quantité exacte de l'indicateur coloré n'a pas d'importance (heureusement, car sinon il faudrait connaître la concentration C_0 pour savoir combien mettre d'indicateur, alors que le but du titrage est justement de déterminer C_0 !).

Pour assurer un titrage à 1% près, il faut toutefois connaître l'ordre de grandeur de C_0 et introduire l'indicateur dans le même ordre de grandeur.