

Dosage par la méthode de Mohr

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration attendue voisine de $C_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour simplifier, on considérera que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume V versé par la burette suffisamment faible pour approximer $V_0 + V \simeq V_0$.

Données On donne :

$$pK_s(\text{AgCl}) = 9,8 \quad \text{et} \quad pK'_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0.$$

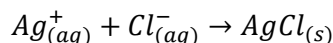
1. Écrire la réaction support de titrage.
2. Déterminer en vérifiant la condition de saturation si la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée. Une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ $0,05 \text{ mL}$.
3. Déterminer le volume équivalent attendu V_E . Commenter l'hypothèse de dilution négligeable.

Afin de repérer expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes d'une solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 . Les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent.

4. Calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision.
5. En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisant au début du titrage une concentration $10C_2$ de chromate de sodium? une concentration $C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient?

Réponse :

- 1) Les ions argent précipitent avec les ions chlorure selon la réaction :



- 2) La constante de réaction est :

$$K = \frac{1}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^{eq} [\text{Cl}_{(aq)}^-]^{eq}} = \frac{1}{K_s} = 10^{pK_s} = 10^{9,8} = 6,3 \times 10^9$$

La concentration initiale en ions argent venant d'une goutte de volume V_1 est, en négligeant ce volume devant V_0 :

$$[\text{Ag}_{(aq)}^+]^0 = \frac{c_1 V_1}{V_0} = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 0,05}{40} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Et celle en ions chlorure :

$$[\text{Cl}_{(aq)}^-]^0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Un précipité apparaît si la solution est sursaturée, ce qui se traduit par :

$$[\text{Ag}_{(aq)}^+]^0 [\text{Cl}_{(aq)}^-]^0 > K_s$$

soit encore, en utilisant le quotient de réaction :

$$Q(0) = \frac{1}{[\text{Ag}_{(aq)}^+]^0 [\text{Cl}_{(aq)}^-]^0} < \frac{1}{K_s} = K$$

Or :

$$Q(0) = \frac{1}{3,1 \times 10^{-5} \times 5,0 \times 10^{-3}} = 6,5 \times 10^6 \ll K$$

Il y a donc précipitation dès la première goutte ; de plus $K > 10^5$, la réaction est totale.

- 3) A l'équivalence, la quantité d'ions argent apportés est égale à la quantité d'ions chlorure initialement présents, donc :

$$c_1 V_{eq} = c_0 V_0$$

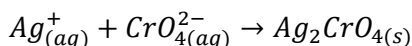
$$V_{eq} = \frac{c_0 V_0}{c_1} = \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 40}{2,5 \times 10^{-2}} = 8 \text{ mL}$$

Le facteur de dilution est donc :

$$f = \frac{V_0 + V_{eq}}{V_0} = \frac{48}{40} = 1,2$$

La dilution n'est pas strictement négligeable (20 %). L'hypothèse est une approximation grossière, sans effet sur le volume équivalent, et son incidence sur le repérage de l'équivalence sera à évaluer a posteriori (question 5).

- 4) Les ions argent réagissent avec les ions chromate selon la réaction de précipitation :



A l'équivalence, les concentrations résiduelles vérifient :

$$[Ag_{(aq)}^+]^{eq} = [Cl_{(aq)}^-]^{eq}$$

et

$$[Ag_{(aq)}^+]^{eq} [Cl_{(aq)}^-]^{eq} = 10^{-9,8}$$

Donc :

$$[Ag_{(aq)}^+]^{eq} = 10^{-4,9} \text{ mol L}^{-1} = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Si l'ion chromate précipite avec l'ion argent à cet instant, alors :

$$([Ag_{(aq)}^+]^{eq})^2 [CrO_{4(aq)}^{2-}]^{eq} = K'_S = 10^{-12,0}$$

Donc :

$$c_2 = [CrO_{4(aq)}^{2-}]^{eq} = \frac{K'_S}{K_S} = \frac{10^{-12,0}}{10^{-9,8}} = 10^{-2,2} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Remarque : l'ion argent de la solution titrante est « épongé » par la précipitation avec l'ion chlorure jusqu'à l'équivalence, moment où sa concentration atteint une valeur le faisant précipiter avec l'ion chromate.

- 5) Avec $0,1 c_2$, le volume seuil de précipitation sera supérieur à la valeur d'équivalence. Il correspond à une concentration en ions argent résiduels :

$$[Ag^+]_{seuil} = \sqrt{\frac{K'_S}{0,1 c_2}} = \sqrt{10} [Ag^+]_{eq} = \sqrt{10} \times 1,26 \times 10^{-5} = 3,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Or, en négligeant l'effet de dilution, si V désigne le volume de solution titrante versé :

$$[Ag^+]_{seuil} \approx \frac{c_1 (V - V_{eq})}{V_0}$$

Ainsi :

$$V - V_{eq} \approx \frac{[Ag^+]_{seuil} V_0}{c_1} = \frac{3,98 \times 10^{-5} \times 40 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-2}} = 6,37 \times 10^{-5} \text{ L} \approx 0,06 \text{ mL}$$

Ce volume correspond à environ celui d'une goutte.

Avec $10\ c_2$, le seuil de précipitation sera inférieur à la valeur d'équivalence et on peut montrer de façon analogue que le volume de solution titrante alors versé sera inférieur d'environ 1 goutte.

Les deux écarts sont donc faibles. En revanche, d'un point de vue visuel, ils présentent chacun un inconvénient différent :

Avec $10\ c_2$ la teinte jaune intense des ions chromate en excès **masque** l'apparition du précipité rouge brique, rendant le repérage du virage moins net à l'œil.

Avec $0,1\ c_2$ le fond jaune est plus pâle, donc le contraste avec le précipité rouge est meilleur (avantage visuel), mais comme il y a peu de chromate, la quantité de précipité formée exactement à l'équivalence est trop faible pour devenir *visible à l'œil*.

En conclusion, trop concentré, le chromate jaune masque le précipité rouge ; trop dilué, le précipité est si peu abondant qu'il faut dépasser l'équivalence pour le voir. C_2 est un bon compromis.

Pour aller plus loin : que vaut l'approximation ?

Si on ne néglige pas l'effet de dilution, le calcul du volume V pour lequel apparaît le précipité rouge est beaucoup plus complexe, car il suppose utiliser les deux équilibres de précipitation. Voyons cela :

À l'instant où apparaît Ag_2CrO_4 , on a deux inconnues :

- V , le volume de solution de $AgNO_3$ versé ;
- ξ , l'avancement de la précipitation de $AgCl$.

Le tableau d'avancement pour le premier équilibre donne :

	Ag^+	Cl^-	$AgCl$
initial	C_1V	C_0V_0	0
variation	$-\xi$	$-\xi$	$+\xi$
final	$C_1V - \xi$	$C_0V_0 - \xi$	ξ

Le volume total est :

$$V_0 + V.$$

On a donc

$$[Ag^+] = \frac{C_1V - \xi}{V_0 + V}, \quad [Cl^-] = \frac{C_0V_0 - \xi}{V_0 + V}.$$

Première équation : équilibre de $AgCl$

$$\boxed{\frac{(C_1V - \xi)(C_0V_0 - \xi)}{(V_0 + V)^2} = K_s(AgCl)}$$

Deuxième équation : apparition de Ag_2CrO_4

Le chromate n'a pratiquement pas encore précipité, donc

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{C_2' V_0}{V_0 + V},$$

avec $C_2' = C_2/10$.

La condition d'apparition est :

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = K_s(Ag_2CrO_4),$$

d'où

$$\left(\frac{C_1 V - \xi}{V_0 + V} \right)^2 \frac{C_2' V_0}{V_0 + V} = K_s(Ag_2CrO_4)$$

On a donc un système à résoudre :

$$\begin{cases} \frac{(C_1 V - \xi)(C_0 V_0 - \xi)}{(V_0 + V)^2} = K_s(AgCl) \\ \frac{(C_1 V - \xi)^2 C_2' V_0}{(V_0 + V)^3} = K_s(Ag_2CrO_4) \end{cases}$$

avec les deux inconnues $[V, \xi]$.

Et , **c'est un système non linéaire** , qui peut néanmoins se résoudre de manière approchée On trouve $V = 8,077 \text{ mL}$. Si on compare les deux modèles :

- **Modèle simplifié de l'énoncé** : $V_0 + V \simeq V_0 \rightarrow$ calcul algébrique simple $\rightarrow V \simeq 8,064 \text{ mL}$.
- **Modèle plus réaliste** : $V_0 + V$ conservé $\rightarrow$ équation non linéaire $\rightarrow V \simeq 8,077 \text{ mL}$.

on constate que :

$$\frac{0,077 - 0,064}{0,064} \approx 20\%.$$

La différence entre les **deux corrections de dilution** est relativement importante en proportion, mais leur effet absolu sur le volume de titrage reste minuscule :

$$0,013 \text{ mL}$$

soit environ **un quart de goutte** puisque la goutte vaut $0,05 \text{ mL}$.