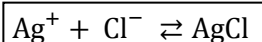


Corrigé exercice 17

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 ($V_g = 0,05 \text{ mL} \ll V_0 = 20,0 \text{ mL}$), donc le volume dans le bécher reste égal à V_0 et on trouve :

$$C_{\text{Cl}^-} = C_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{C_1 V_g}{V_0} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule alors :

$$Q = C_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{Ag}^+} = 3,15 \cdot 10^{-7}.$$

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 $C_1 V_e = C_0 V_0$:

$$V_e = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 4,00 \text{ mL}$$

4) **À l'équivalence**, le bilan de matière de la réaction de titrage considérée comme totale montre que la solution est équivalente à **un précipité de AgCl dans de l'eau pure**.

La RP peu avancée est alors l'inverse la réaction de titrage, c'est-à-dire la dissolution de AgCl ; on trouve donc à l'équilibre que $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$ (solubilité de AgCl dans l'eau pure), soit :

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

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

On vient de calculer la concentration de CrO_4^{2-} dans le volume $V_0 + V_e$. Si on note C_2 la concentration apportée en ions chromate dans la solution de départ, alors $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_2 V_0}{V_0 + V_e}$, dont on tire :

$$C_2 = [\text{CrO}_4^{2-}] \times \frac{V_0 + V_e}{V_0} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque : C_2 et $[\text{CrO}_4^{2-}]$ sont peu différents. Dans la question suivante, on considérera que la dilution est négligeable pour simplifier.

5) Si on apporte $10C_2 \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions chromate, alors le précipité 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 $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{7 \cdot 10^{-2}}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration de Cl^- est alors de $[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 $\frac{C_2}{10} \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{7 \cdot 10^{-4}}} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 $V_{excès}$ tel que $\frac{C_1 V_{excès}}{V_0 + V_e} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dont on tire : $V_{excès} \approx 0,03 \text{ mL}$, ce qui représente là aussi moins de 1% de V_e . **L'erreur est faible**.

Conclusion : La quantité exacte de l'indicateur colorée 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.