

Corrigé exercice 18

TITRAGE ET SÉPARATION D'UN MÉLANGE D'HALOGÉNURES

1) Cet exercice est une précipitation compétitive de la particule Ag^+ avec deux accepteurs potentiels : l'ion Cl^- et l'ion Br^- . On choisit donc Ag^+ comme particule échangée et les couples donneur/accepteur sont AgCl/Cl^- et AgBr/Br^- .

Couple AgCl/Cl^- :

La constante caractérisant ce couple est :

$$K_{s1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

... relation applicable lorsque le précipité est présent. La **frontière d'existence** du précipité s'obtient lorsque $[\text{Cl}^-]$ atteint la concentration de tracé, donc :

$$K_{s1} = [\text{Ag}^+]_{fr} \times C_1$$

On déduit :

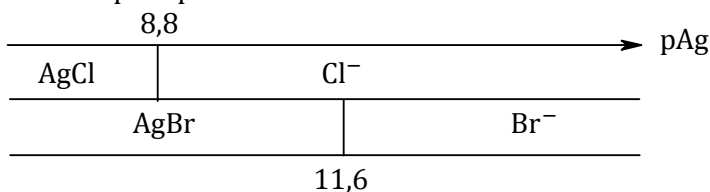
$$\boxed{\text{pAg}_{fr} = \text{p}K_{s1} + \log C_1 = 8,8}$$

Couple AgBr/Br^- :

De même, on trouve :

$$\boxed{\text{pAg}_{fr} = \text{p}K_{s2} + \log C_2 = 11,6}$$

Diagramme d'**existence** des précipités :



2) Initialement, lorsqu'on n'a pas apporté d'ion Ag^+ , $\text{pAg} \rightarrow +\infty$.

🚦 La première goutte de nitrate d'argent versée...

Le volume d'une goutte est d'environ $V_g = \frac{1}{20}$ mL. Donc une goutte de nitrate d'argent correspond à apporter $C_{\text{Ag}^+} = \frac{cV_g}{V_0 + V_g} \approx \frac{cV_g}{V_0} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En calculant $Q = C_{\text{Ag}^+} \times C_2 = 1 \cdot 10^{-4} > K_{s2}$, on voit que la solution est nécessairement **saturée** en AgBr. Autrement dit, la concentration apportée par une seule goutte de nitrate d'argent dépasse largement les $10^{-11,6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nécessaires pour que le précipité AgBr apparaisse.

On en déduit qu'**un précipité d'AgBr se forme dès la première goutte de nitrate d'argent versée**.

La plupart des ions Ag^+ que l'on a apportés dans cette goutte précipitent donc selon la réaction quasi-totale :



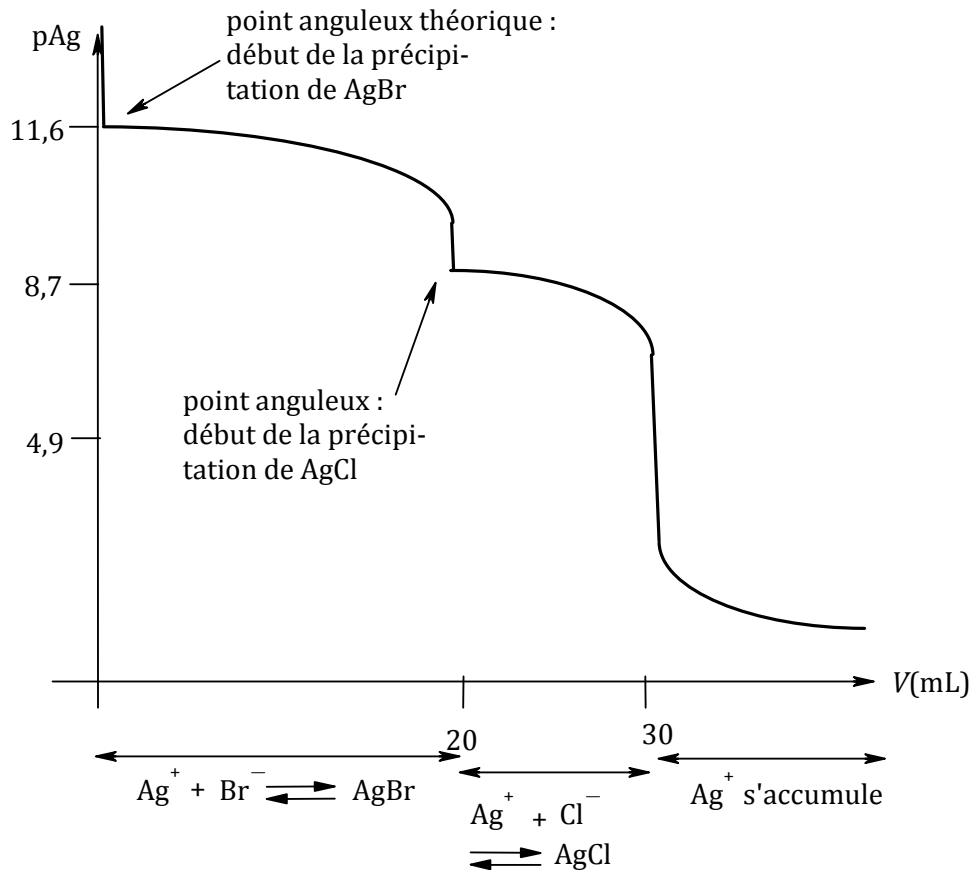
Comme $C_{\text{Ag}^+} \ll C_2$, ceci n'affecte pas notablement la concentration de Br^- : $[\text{Br}^-] \approx C_2$.

La concentration de Ag^+ à l'équilibre, après la précipitation, est donc :

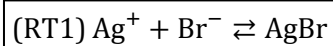
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s2}}{C_2} = 10^{-11,6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C_{\text{Ag}^+}$$

La précipitation a bien été quasi-totale. Le pAg se fixe à 11,6. On voit sur le diagramme d'existence que **le précipité AgCl est absent** dans ces conditions.

🚩 Courbe $pAg = f(V)$ attendue :



1^{ère} portion : la première goutte et les suivantes apportent des ions Ag^+ , qui sont consommés selon la **réaction de titrage** :



Comme les ions Ag^+ que l'on verse sont consommés quasi totalement, leur concentration dans le bécher ne peut pas augmenter notablement et pAg reste quasi constant.

Pour un volume V de nitrate d'argent versé, le bilan de matière de (RT1) considérée comme totale montre que la solution est équivalente à une solution contenant du précipité et une concentration en Br^- restante : $[Br^-] = \frac{c_2V_0 - CV}{V_0 + V}$.

Remarque : La concentration résiduelle des ions Ag^+ , **tant qu'elle est négligeable** (pas trop près de V_{E1}), s'exprime donc par $[Ag^+] = \frac{K_{s2}}{[Br^-]} = \frac{K_{s2}(V_0 + V)}{c_2V_0 - CV}$, d'où l'équation théorique de la première portion :

$$pAg = pK_{s2} + \log \frac{C_2V_0 - CV}{V_0 + V}$$

À l'équivalence de (RT1), lorsqu'on a apporté autant d'ions Ag^+ qu'il y avait d'ions Br^- initialement, soit un volume V_{E1} tel que $CV_{E1} = C_2V_0$, soit $V_{E1} = \frac{C_2V_0}{C} = 20,0 \text{ mL}$, alors les ions Br^- sont épuisés. Les ions Ag^+ que l'on verse ne sont alors plus consommés par la précipitation, et leur concentration augmente brusquement dans le bécher : on observe un **saut de pAg**.

Notons que si C_2 était inconnue, l'exploitation de la courbe expérimentale (par la méthode de la dérivée) permettrait de trouver V_{E1} et d'en déduire :

$$C_2 = \frac{CV_{E1}}{V_0}$$

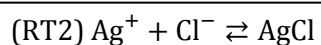
La concentration en Cl^- est alors de $C_{Cl^-} = \frac{c_1V_0}{V_0 + V_1} = 0,0833 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; la solution devient **saturée en**

AgCl dès que $[Ag^+]$ atteint $\frac{K_{s1}}{C_{Cl^-}} = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $pAg = 8,7$. Il apparaît alors un **point anguleux**, correspondant au début de la précipitation de AgCl (RT2).

Remarque : il s'agit de la frontière d'existence de AgCl, qu'on lit sur le diagramme. On l'a recalculée car en toute rigueur, la concentration de tracé a été modifiée par la dilution. Mais en échelle logarithmique, on voit que ceci n'a pas d'effet notable.

On remarque également que s'il n'y avait pas d'ions Cl^- dans la solution, la solution à l'équivalence V_{E1} serait une solution de AgBr dans l'eau pure, on trouverait donc une concentration résiduelle $[Ag^+] = [Br^-] = s_{AgBr} = \sqrt{K_{s2}} = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où $pAg_{V_{E1}} = 6,1(5)$. En présence de Cl^- , cette valeur n'est pas atteinte car le saut de pAg est **interrompu** en 8,7 par le démarrage de la réaction (RT2). Comme la courbe $pAg = f(V)$ est quasi verticale à cet endroit, on suppose que l'abscisse du point anguleux est malgré tout quasiment de V_{E1} , c'est-à-dire que (RT1) est quasiment terminée quand (RT2) commence. On vérifiera ce point à la question 3).

2^{ème} portion : on retrouve la même allure que la première portion. Cette fois, les ions Ag^+ que l'on apporte précipitent quasi-totalement avec les ions Cl^- selon la **réaction de titrage** :



pAg reste donc presque constant dans le bécher tant qu'il y a des Cl^- .

L'équivalence est définie par le volume V_{E2} tel qu'on a apporté autant d'ions Ag^+ pour faire ce dosage qu'il y avait de Cl^- apportés dans le bécher initialement, soit $C(V_{E2} - V_{E1}) = C_1 V_0$, d'où $V_{E2} = V_{E1} + \frac{C_1 V_0}{C} = 30,0 \text{ mL}$.

On observe alors un **saut de pAg**, puis les Ag^+ s'accumulent et deviennent en concentration majoritaire (pour un volume très élevé délivré à la burette, $[Ag^+]$ tend vers $C = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc pAg tend vers 0)...

L'exploitation de ce saut de pAg par la méthode de la dérivée permettrait d'accéder à la valeur expérimentale de V_{E2} et donc d'en déduire C_1 par :

$$C_1 = \frac{C(V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$$

3) Si on s'arrête d'ajouter le nitrate d'argent un chouïa avant V_{E1} , en s'assurant que pAg reste supérieur à 8,7, puis que l'on filtre ou que l'on centrifuge la solution, on peut alors récupérer le précipité AgBr **absolument pur**. En effet, la précipitation de AgCl n'a rigoureusement pas débuté avant le point anguleux.

Le rendement maximal de la récupération du bromure est la quantité maximale de précipité AgBr que l'on peut espérer récupérer pur (donc si on va jusqu'au point anguleux à $pAg = 8,7$) par rapport à la quantité de Br^- apportée initialement.

Comme on l'a dit à la question précédente, le point anguleux apparaît en $pAg = 8,7$, plus précisément pour :

$$[Ag^+] = \frac{K_{s1}}{C_{Cl^-}}, \text{ avec } C_{Cl^-} = \frac{C_1 V_0}{V_0 + V_1}$$

Il reste donc :

$$[Br^-] = \frac{K_{s2}}{[Ag^+]} = \frac{K_{s2}}{K_{s1}} C_{Cl^-} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

...de bromure non précipité, soit une quantité :

$$n_{restant} = [Br^-] \times (V_0 + V_{E1}) = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Finalement :

$$\rho = 100 \times \frac{C_2 V_0 - n_{restant}}{C_2 V_0} = 100 \left(1 - \frac{n_{restant}}{C_2 V_0} \right) = \boxed{99,84\%}$$

On avait donc bien raison de considérer que (RT1) était terminée au moment où (RT2) commençait.