

Dosage de Mohr

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bécher un volume $V_0 = 40$ mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl (supposé infiniment soluble) de concentration attendue voisine de $C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (supposé infiniment soluble), de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$

- 1) Écrire la réaction support du titrage.
- 2) Vérifier que la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée, c'est-à-dire que AgCl apparaît dès la première goutte. On considérera qu'une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ $V_g \simeq 0,05$ mL.
- 3) Déterminer le volume équivalent attendu V_E .

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 (supposé infiniment soluble). Les ions chromate CrO_4^{2-} sont susceptibles de donner avec les ions argent Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent.

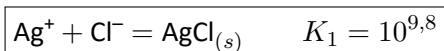
Dans ces dernières questions, on négligera la dilution du au titrage afin de faciliter les calculs. Ainsi, le volume de la solution sera pris égal à V_0 quelque soit le volume V versé.

- 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 $C'_2 = C_2 \times 10$ de chromate de sodium ? et une concentration $C''_2 = C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?



Correction

1) Réaction de titrage :



2) Calculons le quotient réactionnel dans l'état initial pour déterminer si la réaction a lieu (ou non) dans le sens direct.

$$Q_r = \frac{(C^o)^2}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

On peut négliger la dilution apportée par une goutte : le volume de la solution vaut $V \simeq V_0$. Ainsi, la concentration en Ag^+ vaut :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_1 V_g}{V_0}$$

On en déduit :

$$Q_r = \frac{(C^o)^2 V_0}{C_1 V_g C_0} = 6,4 \cdot 10^6 < K_1$$

La réaction a donc lieu dans le sens direct : la réaction de titrage débute bien dès la première goutte.

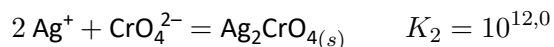
3) À l'équivalence :

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Cl}^-} \Rightarrow C_1 V_E = C_0 V_0 \Rightarrow V_E = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 8,0 \text{ mL}$$

4) On néglige une nouvelle fois la dilution due à l'ajout des gouttes d'indicateur coloré. Calculons la concentration en Ag^+ à l'équivalence. Étant donné que Ag^+ et Cl^- sont dans les proportions stœchiométriques :

$$K_1 = \left(\frac{C^o}{[\text{Ag}^+]_E} \right)^2 \Rightarrow [\text{Ag}^+]_E = 10^{-4,9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Réaction de précipitation de l'indicateur coloré :



Il faut donc apporter une concentration C_2 telle que :

$$K_2 = \frac{(C^o)^3}{C_2 [\text{Ag}^+]_E^2} \Rightarrow C_2 = \frac{(C^o)^3}{K_2 [\text{Ag}^+]_E^2} = 10^{-2,2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est normalement celle au moment de l'équivalence, mais puisque que toute dilution est négligée, il s'agit également de celle dans le bécher initialement, avant de commencer à verser la solution titrante.

5) Si on introduit en début de titrage une concentration $C'_2 = C_2 \times 10$ en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque :

$$K_2 = \frac{(C^o)^3}{C'_2 [\text{Ag}^+]^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{(C^o)^3}{C'_2 K_2}} = 10^{-5,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

mais alors la concentration restante en ions chlorure dans la solution n'est que de

$$K_1 = \frac{(C^o)^2}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{(C^o)^2}{[\text{Ag}^+] K_1} = 10^{-4,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < \frac{C_0}{100}$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 1 % des ions à doser. Cela conduit à une erreur sur le volume inférieur à $V_{manq} = 0,08 \text{ mL}$, c'est-à-dire environ 1 goutte de burette. On en conclut donc que l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.

Réciproquement, si seule une concentration $C''_2 = C_2/10$ en ions chromate est apportée, alors le précipité de chromate d'argent apparaîtra après l'équivalence, lorsque la concentration en ions argent aura atteint :

$$K_2 = \frac{(C^o)^3}{C''_2 [\text{Ag}^+]^2} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{(C^o)^3}{C''_2 K_2}} = 10^{-4,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On aura donc apporté un excès de concentration de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ après l'équivalence. Néanmoins, cela n'implique qu'un volume supplémentaire V_{exc} tel que :

$$\frac{C_1 V_{exc}}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow V_{exc} = 0,03 \text{ mL}$$

ce qui correspond à moins d'une goutte de burette. On en déduit que là encore l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.

Il est rassurant que la concentration apportée en indicateur coloré n'ait pas beaucoup d'influence sur le résultat du titrage : le contraire voudrait dire qu'il faudrait très bien connaître la concentration cherchée pour la déterminer. On remarque cependant qu'il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration cherchée pour pouvoir faire un titrage de qualité.