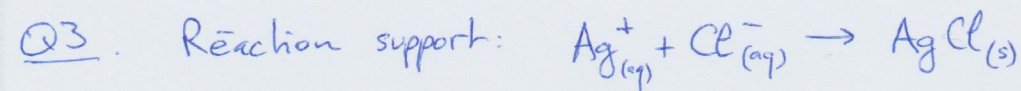


TP23 Analyse du titrage



constante d'équilibre: $K^\circ = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})} = \frac{1}{\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]_{eq}}{c^\circ}}$

Pour que le précipité soit présent il faut que $\frac{[\text{Ag}^+]_{ini}}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]_{ini}}{c^\circ} \geq K_s(\text{AgCl})$

or $[\text{Cl}^-]_{ini} = \frac{C_0 \times V_{\text{prélève}}}{V_{\text{prélève}} + V_{\text{eau}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{1,54 \times 10^{-1} \times 5}{25} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(avec 1 goutte de nitrate d'argent)

$[\text{Ag}^+]_{ini} = \frac{C_b \times V_{\text{goutte}}}{V_{\text{prélève}} + V_{\text{eau}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{6,0 \times 10^{-2} \times 0,05}{25} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\hookrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_{ini}}{c^\circ} \cdot \frac{[\text{Ag}^+]_{ini}}{c^\circ} = 3,7 \times 10^{-6} > \underbrace{10^{-9,8}}_{K_s = 10^{-pK_s}} \Rightarrow$ il y a précipitation (dès la première goutte).

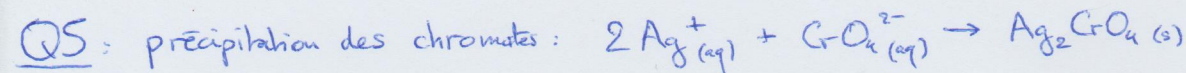
\hookrightarrow La totalité des ions argent réagit avec les ions chlorure: on peut donc utiliser la relation à l'équivalence.

Q4: A l'équivalence les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques:

$$\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$$

$x=0$	$\frac{n_{\text{eq}}(\text{Ag}^+)}{V_{\text{réact}}}$	$\frac{n_0(\text{Cl}^-)}{V_{\text{réact}}}$	en excès (solution saturée)
x	$\frac{n_{\text{eq}}(\text{Ag}^+) - x}{V_{\text{réact}}}$	$\frac{n_0(\text{Cl}^-) - x}{V_{\text{réact}}}$	
x_f	\mathcal{E}	\mathcal{E}	

A l'équivalence, on a $K^\circ = \left(\frac{c^\circ}{\mathcal{E}}\right)^2 = \frac{1}{K_s} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E} = c^\circ \cdot \sqrt{K_s}}$ AN: $\mathcal{E} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



précipitation si $\left(\frac{[\text{Ag}^+]_{eq}}{c^\circ}\right)^2 \cdot \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{c^\circ}\right) \geq K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ (début de précipitation pour =)

Pour que la précipitation des chromates commence à l'équivalence du titrage:

$\left(\frac{\mathcal{E}}{c^\circ}\right)^2 \cdot \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}}{c^\circ}\right) = K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \Rightarrow \boxed{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq} = c^\circ \cdot \left(\frac{c^\circ}{\mathcal{E}}\right)^2 \cdot K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$

or les ions chromates ont été dilués par un facteur $\frac{V_{\text{prélève}} + V_{\text{eau}}}{V_{\text{prélève}}}$ entre le départ et l'équivalence AN: $C_2 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Expérimentalement $C_{2, \text{exp}} = \frac{5 \times V_{\text{goutte}} \times 0,2}{V_{\text{prélève}} + V_{\text{eau}} + 5 \cdot V_{\text{goutte}}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow$ est-ce un problème?

Q6 : Si $C_2' = 10 \cdot C_2$

⇒ début de précipitation pour

$$[Ag^+]_{prec} = \sqrt{\frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{\frac{2}{3} \times (10 \cdot C_2)}}$$

facteur de dilution lié à l'ajout de solution titrante.

AN : $[Ag^+]_{prec} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Cela correspond à une concentration de $[CrO_4^{2-}]_{prec}$ qui vaut :

$$[CrO_4^{2-}]_{prec} = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]_{prec}^2} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Lors de la précipitation des chromates, l'avancement de la réaction de titrage vaut donc :

$$\frac{C_0}{5} - x_{prec} = [CrO_4^{2-}]_{prec} \Rightarrow x_{prec} = \frac{C_0}{5} - [CrO_4^{2-}]_{prec} \approx \frac{C_0}{5} = x_{max}$$

AN : $x_{prec} = 99,9\% \cdot x_{max}$

La précipitation a lieu avant le titrage mais l'écart est minime !

Si $C_2'' = \frac{C_2}{10}$ ⇒ même raisonnement

$$[Ag^+]_{prec} = \sqrt{\frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{\frac{2}{3} \times (\frac{C_2}{10})}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} > \epsilon \Rightarrow \text{l'équivalence est dépassée}$$

$$\hookrightarrow [CrO_4^{2-}]_{prec} = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]_{prec}^2} = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

pour passer de ϵ à $[Ag^+]_{prec}$ il faut rajouter un volume de solution titrante :

$$[Ag^+]_{prec} = \frac{\epsilon \cdot (V_{prélevé} + V_{eau} + V_{\epsilon}) + C_b \cdot V_{supp}}{V_{prélevé} + V_{eau} + V_{\epsilon} + V_{supp}}$$

(négligeable)

$$\Rightarrow V_{supp} = \left(\frac{[Ag^+]_{prec} - \epsilon}{C_b} \right) \cdot (V_{prélevé} + V_{eau} + V_{\epsilon})$$

$$\Rightarrow V_{supp} = 0,017 \text{ mL} < V_{goutte} !$$

La valeur de C_2 ne modifie pas beaucoup le repérage de l'équivalence !