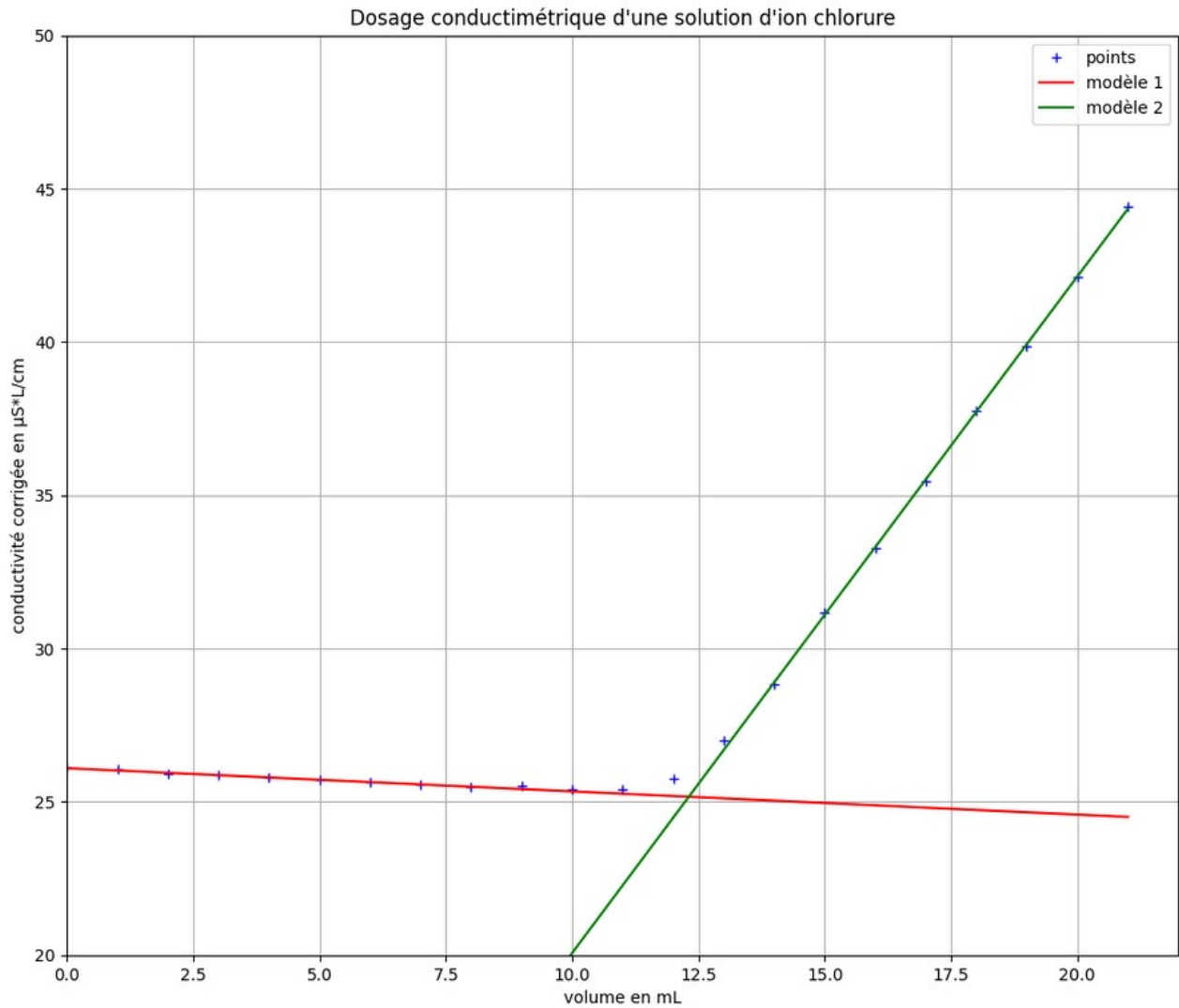


Correction du TP S2.3 : Dosage des ions chlorure par précipitation

1. Dosage conductimétrique



- $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$; $V_e = 12,3 \text{ mL} \Leftrightarrow C_0 = \frac{C_1 V_e}{V_0} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$T(\text{NaCl}) = C_0 \times F \times M(\text{NaCl}) = 1,23 \cdot 10^{-2} \times 12,5 \times (23,0 + 35,5) = 8,99 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (0,9 \% en masse)}$$

- EI : $\text{Cl}^- (C_0)$; $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ (C_1) + \text{NO}_3^- (C_1)$

$$\text{Soit : } n_0(\text{Cl}^-) = C_0 V_0 ; n_i(\text{Ag}^+) = C_1 V ; n_i(\text{NO}_3^-) = C_1 V$$

$$\text{Or } \sigma = \sum \lambda^\circ(\text{B}_i^{z_i}) [\text{B}_i^{z_i}] = \sum \lambda^\circ(\text{B}_i^{z_i}) n(\text{B}_i^{z_i})/V_T \text{ et } f(V) = \sigma V_T = \sum \lambda^\circ(\text{B}_i^{z_i}) n(\text{B}_i^{z_i})$$

Pour $V < V_e$: on remplace les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ la conductivité est quasi-constante

	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{Ag}^+_{(\text{aq})}$	$= \text{AgCl}_{(\text{s})}$	$K^\circ = 1/K_s = 10^{9,9}$
EI	$C_0 V_0$	$C_1 V$	–	
SET	$C_0 V_0 - C_1 V$	0	–	

$$\begin{aligned}
f_1(V) &= a + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) (C_0V_0 - C_1V) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) C_1V \\
&= a + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)C_0V_0 + \{\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} C_1V \\
&= a_1 + b_1 V \text{ avec } b_1 = \{\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} C_1 < 0, \text{ car } \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) < \lambda^\circ(\text{Cl}^-)
\end{aligned}$$

Pour $V > V_e$: il n'y a plus de réaction on ajoute des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ la conductivité augmente.

$$\begin{aligned}
f_2(V) &= a + \lambda^\circ(\text{Ag}^+) (C_1V - C_0V_0) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) C_1V \\
&= a - C_0V_0\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \{\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)\} C_1V \\
&= a_2 + b_2 V \text{ avec } b_2 = \{\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)\} C_1 > 0
\end{aligned}$$

2. Dosage colorimétrique : utilisation d'un indicateur de fin de réaction

a) Principe de la méthode de MOHR

- Il y a formation d'un précipité rouge brique : $2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$.
- Il y a formation d'un précipité blanc : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ et dans le tube où on ajoute un excès d'ions argent au bout d'un certain volume ajouté apparition de la couleur rouge brique caractéristique de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$.
- Conclusion : on peut dire qualitativement que la réaction des ions chlorure avec les ions argent est plus favorisée que celle entre les ions chromate et les ions argent ; on peut aussi penser que la seconde réaction ne se fait qu'en présence d'un excès d'ions argent par rapport aux ions chlorures qui ont réagi dans la première réaction.

b) Dosage des ions chlorure de la solution S

- Équation du dosage : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ $K^\circ = 1/K_s = 10^{9,7}$
- $V_e = 12,5 \text{ mL}$
- $C_0 V_0 = C_1 V_e \Leftrightarrow C_0 = \frac{C_1 V_e}{V_0} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- $n_0(\text{CrO}_4^{2-}) = 5 \times 0,05 \cdot 10^{-3} \times 1,0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $V_T = V_0 + V_e + V_{\text{IC}} = 32,75 \text{ mL}$

$$\text{et } [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{n_0}{V_T} = C = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à l'apparition du précipité rouge de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$$

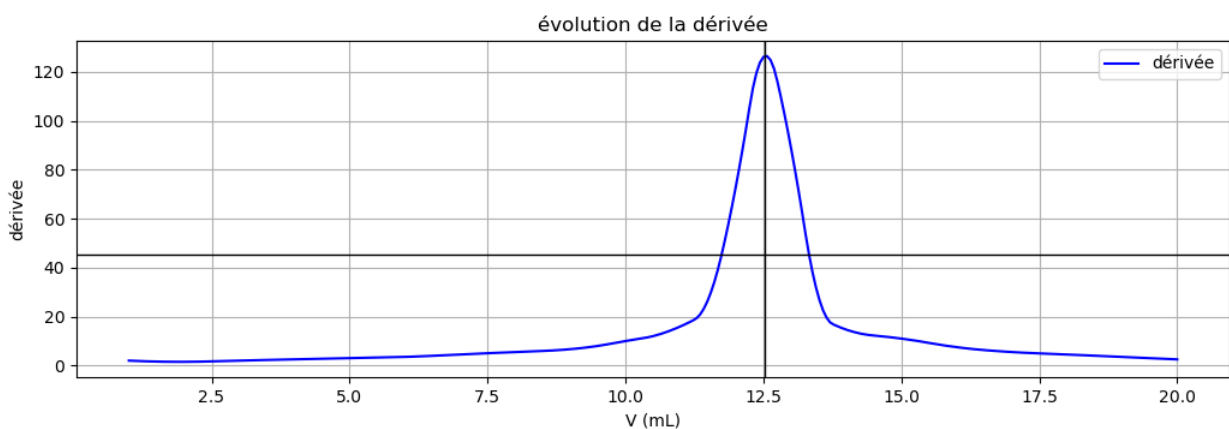
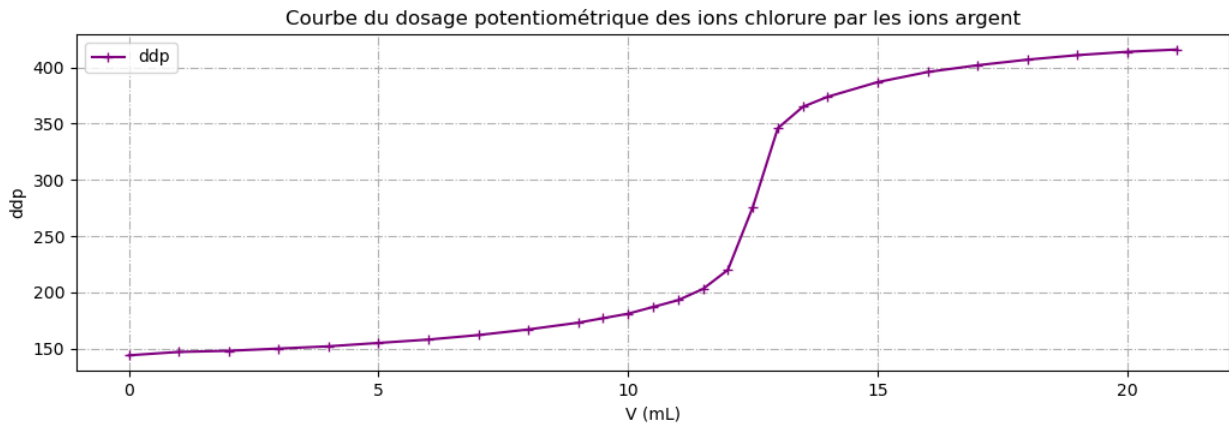
$$\text{soit si } K_{s2} = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}^2 \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_{s2}}{C}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ce qui correspond à } V_{\text{excès}}(\text{Ag}^+) = (V_T) \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}}{C_1} = 0,026 \text{ mL} < V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$$

$$\text{et comme } K_{s1} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{ce qui correspond à } V_{\text{excès}}(\text{Cl}^-) = (V_T) \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{C_1} = 0,018 \text{ mL} < V_{\text{goutte}} = 0,05 \text{ mL}$$

3. Dosage potentiométrique



- Équation du dosage : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ $K^\circ = 1/K_s = 10^{9,7}$

et $V_e = 12,6 \text{ mL} \Rightarrow C_0 = \frac{C_1 V_e}{V_0} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- Pour $V < V_e \Rightarrow$ excès de $\text{Cl}^- \Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{V + V_0 + V_1}$ et $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = K_s / [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}} \right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \text{p}K_s - 0,06 \log \left(\frac{C_0 V_0 - C_1 V}{(V + V_0 + V_1)} \right)$$

- Pour $V > V_e \Rightarrow$ excès de $\text{Ag}^+ \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{C_1 V - C_0 V_0}{V + V_0 + V_1}$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{C_1 V - C_0 V_0}{V + V_0 + V_1} \right)$$

- Pour $F_1(V) = 0$: $V_e = 12,9 \text{ mL}$ et la pente : $\alpha_1 = -1,94 \cdot 10^{-2} = -\frac{C_1}{a \times K_s}$ (cf. ci-dessous)

- Pour $F_2(V) = 0$: $V_e = 12,5 \text{ mL}$ et la pente : $\alpha_2 = 7,46 \cdot 10^{-7} = C_1 \times a$ (cf. ci-dessous)

- Pour $V < V_e$

$$\Rightarrow \Delta E = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ref}} = 0,06 \log \left(\frac{a \times K_s \times (V + V_0 + V_1)}{C_0 V_0 - C_1 V} \right) \text{ avec } a = \text{cst} = 10^{\frac{(E^\circ - E_{\text{ref}})}{0,06}}$$

$$\Rightarrow F_1(V) = (V + V_0 + V_1) \times 10^{\left(\frac{-\Delta E}{0,06}\right)} = \left(\frac{C_0 V_0 - C_1 V}{a \times K_s} \right) = \left(\frac{C_0 V_0}{a \times K_s} \right) - \left(\frac{C_1}{a \times K_s} \right) \times V \text{ avec } F_1(V_e) = 0$$

$$\Rightarrow \alpha_1 = \frac{-C_1}{a \times K_s}$$

- Pour $V > V_e \Rightarrow$ excès de $\text{Ag}^+ \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{C_1 V - C_0 V_0}{V + V_0 + V_1}$

$$\Rightarrow \Delta E = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ref}} = 0,06 \log \left(\frac{a \times (C_1 V - C_0 V_0)}{V + V_0 + V_1} \right) \text{ avec } a = \text{cst} = 10^{\frac{(E^\circ - E_{\text{ref}})}{0,06}}$$

$$\Rightarrow F_2(V) = (V + V_0 + V_1) \times 10^{\left(\frac{\Delta E}{0,06}\right)} = (a \times (C_1 V - C_0 V_0)) = (a \times C_1) V - a \times C_0 V_0 \text{ avec } F_2(V_e) = 0$$

$$\Rightarrow \alpha_2 = a \times C_1$$

- $\alpha_1 \times \alpha_2 = -\frac{C_1^2}{K_s} = -1,5 \cdot 10^6 \Leftrightarrow K_s = -\frac{C_1^2}{\alpha_1 \times \alpha_2} = 2,8 \cdot 10^{-10}$ et $\text{p}K_s = 9,6$

