

Dosage de Mohr du sérum physiologique

Correction de la partie théorique

1 - On rappelle que $K_s = 10^{-pK_s}$!

Pour AgCl, lorsque le précipité est présent,

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

Pour Ag_2CrO_4 , lorsque le précipité est présent,

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}$$

2 - Calcul de Q_r et comparaison à K_s .

3 - À partir de la LAM on calcule la concentration minimale à laquelle il apparaît, c'est-à-dire la concentration $[\text{Ag}^+]_{\min}$ à laquelle se forme le premier grain de précipité. On considère pour cela qu'aucun anion n'est consommé.

$$4 - C_0 = \frac{\tau_0}{M_{\text{NaCl}}} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5 - Concentration en Ag^+ à la limite d'apparition du précipité :

$$C_0 C_{\text{lim}} = K_s \quad \text{soit} \quad C_{\text{lim}} = \frac{K_s}{C_0} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Concentration apportée en Ag^+ à la première goutte :

$$[\text{Ag}^+]_1 = \frac{C_1 V_g}{V_{\text{tot}}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > C_{\text{lim}}.$$

Conclusion : tous les Ag^+ versés servent au titrage, important pour le bilan de matière.

6 - TA, réactifs limitants, donne

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{d'où} \quad V_E = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 12,8 \text{ mL}.$$

7 - Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stœchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour que le précipité de chromate d'argent apparaisse exactement à ce moment, il faut que ε corresponde à la concentration minimale d'existence du précipité de chromate d'argent, soit

$$K'_s = \varepsilon C_2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Le fait que ε soit la concentration minimale apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée C_2 : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.

On considère $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$ si on néglige la dilution, sinon il apparaît un facteur environ égal à $2/3$ qui ne change qualitativement rien.

8 - Si on introduit en début de titrage une concentration $10 C_2$ en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{10 C_2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 0,1 % des ions à doser. On en conclut donc que **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible**.

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

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10 K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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

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

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.