

## AS. III - DOSAGES PAR PRÉCIPITATION

### 1. Méthode de Mohr

- On considère le dosage :

- ◊ de  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de solution de  $\text{KCl}$  à  $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- ◊ par une solution de  $\text{AgNO}_3$  à  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La méthode de Mohr utilise comme indicateur le précipité  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rouge), on ajoute donc quelques gouttes de solution de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , mais on pourrait aussi utiliser comme indicateur un complexe coloré.

- Initialement :  $\text{pAg} = \infty$  car il n'y a pas de  $\text{Ag}^+$  (situation analogue à certains cas traités en complexométrie). Par ailleurs :  $\text{pCl} = \text{pC}_1$ .

Quand on ajoute la solution dosante, tant qu'il n'y a pas assez de  $\text{Ag}^+$  pour précipiter  $\text{AgCl}$  :  $[\text{Cl}^-] = C'_1 = C_1 \frac{V_1}{V_1 + V}$  et  $[\text{Ag}^+] = C' = C \frac{V}{V_1 + V}$  (on néglige  $[\text{AgCl}] = S_0 = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  ainsi que toute autre réaction).

En posant  $V_e = V_1 \frac{C_1}{C}$  et  $x = \frac{V}{V_e}$ , on obtient :

$$\text{pCl} = \text{pC}_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) \text{ et } \text{pAg} = \text{pC}_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) - \log(x).$$

Mais cette première partie est généralement négligeable car le précipité apparaît pour :  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = C_1 \frac{V_1}{V_1 + V} \cdot C \frac{V}{V_1 + V} = K_{s1} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ , ce qui donne dans ce cas :  $V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mL}$  (dès la première goutte).

- Quand on augmente la quantité de solution dosante, la réaction prépondérante est la précipitation :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$  ; cette réaction est quasi-totale puisque sa constante (formation du précipité) est :  $K_f = \frac{1}{K_{s1}} = 5,6 \cdot 10^9$ .

Pour  $V < V_e$  :

$$[Cl^-] \approx \frac{C_1 V_1 - CV}{V_1 + V} ; \quad pCl = pC_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) - \log(1 - x) ;$$

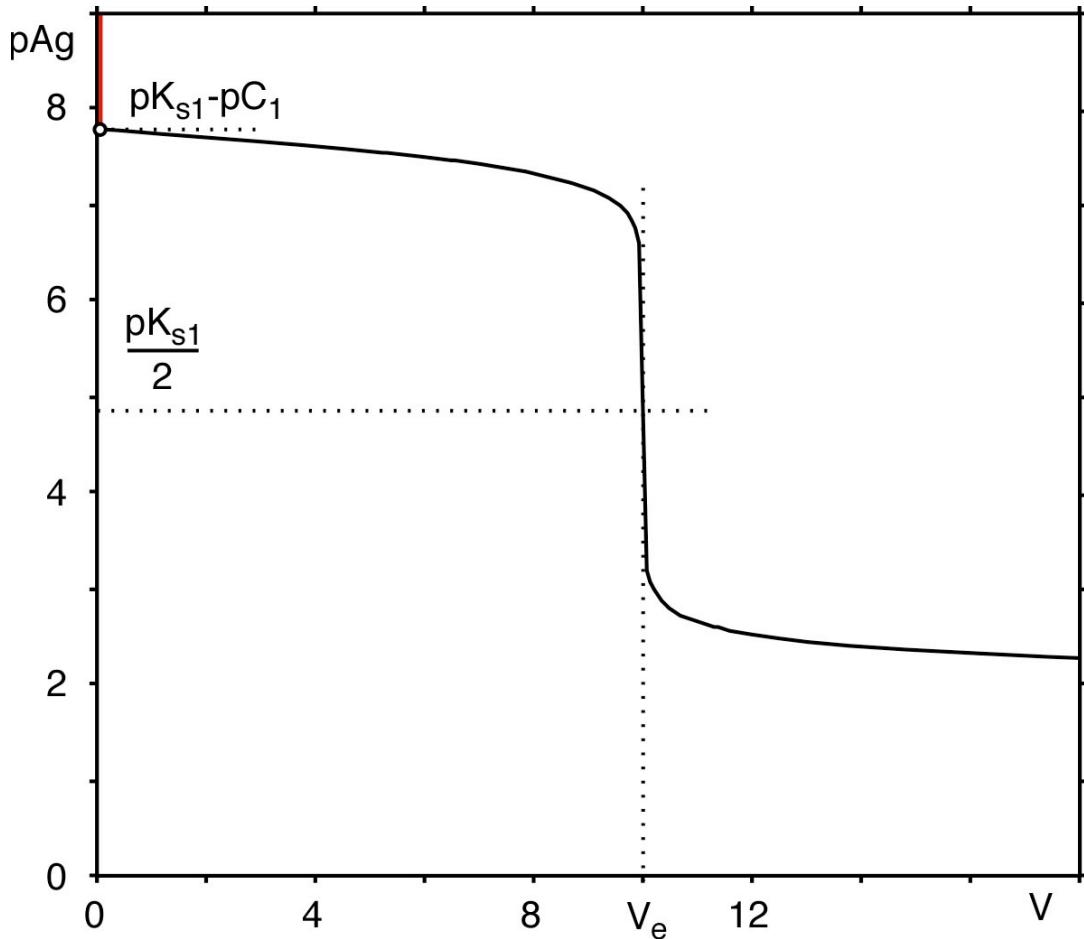
$$pAg = pK_{s1} - pCl = pK_{s1} - pC_1 + \log(1 - x) - \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right).$$

- À l'équivalence ( $C_1 V_1 = CV$ ), le  $pAg$  et le  $pCl$  sont ceux d'une solution dans laquelle  $AgCl$  est introduit en quantité équivalente à la concentration :  $C'' = C_1 \frac{V_1}{V_1 + V} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > \sqrt{K_{s1}}$  ; donc :  $pAg = pCl = \frac{pK_{s1}}{2} = 4,9$ .

- Après l'équivalence, il n'y a plus réaction mais seulement accumulation des  $Ag^+$  en excès :

$$[Ag^+] \approx \frac{CV - C_1 V_1}{V_1 + V} ; \quad pAg = pC_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) - \log(x - 1) ;$$

$$pCl = pK_{s1} - pAg = pK_{s1} - pC_1 + \log(x - 1) - \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right).$$



◊ remarque : la variation est analogue à celle du pH pour le dosage d'une base forte par un acide fort, ; ainsi l'équivalence correspond à  $p\text{Ag} = \frac{pK_{s1}}{2}$  au lieu de  $p\text{H} = \frac{pK_e}{2}$  (l'autoprotolyse étant remplacée par la précipitation).

◊ remarque : de même la courbe de variation de  $p\text{Cl}$  est analogue à la courbe de variation du pH pour le dosage d'un acide fort par une base forte, mais avec l'équivalence à  $p\text{Cl} = \frac{pK_{s1}}{2}$ .

- Le précipité rouge qui repère l'équivalence apparaît pour :  $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{si}}{C'_i}}$  où  $K_{si}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \cdot 10^{-12}$ , et où  $C'_i = C_i \frac{V_i}{V_1 + V_i + V_e}$  est la concentration d'indicateur introduit (compte tenu de la dilution).

Si on veut repérer l'équivalence pour  $3,9 < p\text{Ag} < 5,9$  il faut donc utiliser :  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < C'_i < 5 \text{ mol.L}^{-1}$  ; en pratique, une dizaine gouttes de solution de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  suffisent (on peut en mettre un peu plus si on arrête le dosage dès qu'apparaît le précipité).

## 2. Dosage d'un mélange ; méthode potentiométrique

- On peut aussi suivre le dosage par potentiométrie s'il intervient un ion faisant partie d'un couple redox ; ici c'est le cas avec  $\text{Ag}^+$  du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . Il suffit alors d'utiliser une électrode d'argent, dont le potentiel est :

$$E = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{\beta}{v_e} \log([\text{Ag}^+]) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \beta p\text{Ag}$$

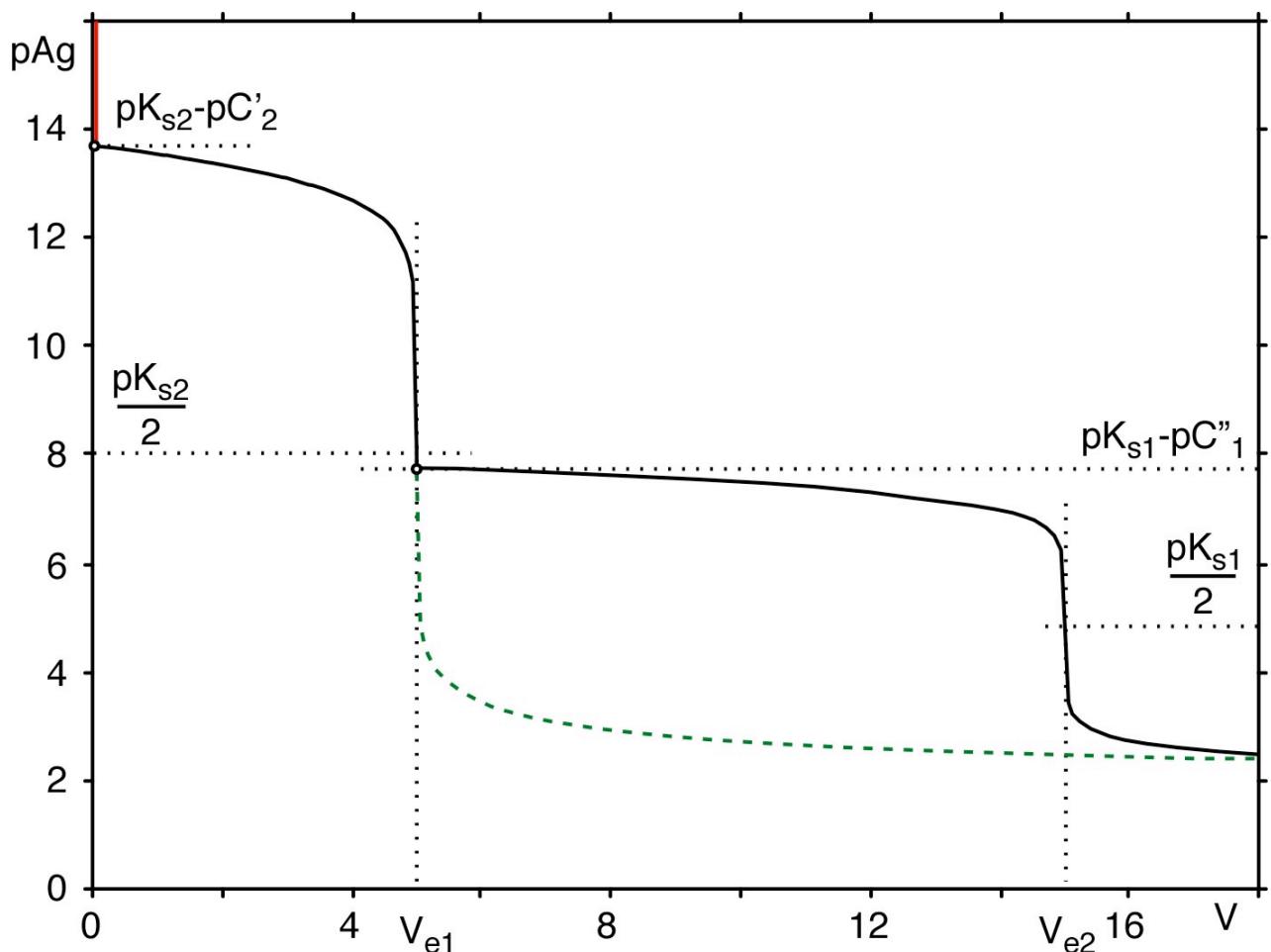
avec  $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$  et  $v_e = 1$  (coefficient stœchiométrique des électrons transférés pour ce couple redox).

◊ remarque : en présence du précipité, cela permet aussi de suivre  $[Cl^-]$  en considérant le couple  $AgCl/Ag$  :  $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$  avec le potentiel :

$$E = E^0(AgCl/Ag) + \beta pCl \quad \text{où} \quad E^0(AgCl/Ag) = E^0(Ag^+/Ag) - \beta pK_{s1}.$$

• Il est de plus possible de doser des mélanges de plusieurs anions précipitant avec le même cation (ou l'inverse), si les  $pK_s$  sont assez différents.

On obtient ainsi, pour une solution d'un mélange de  $I^-$  ( $K_{s2} = 10^{-16}$ ) et  $Cl^-$  :



◊ remarque : la courbe ci-dessus correspond à  $C_2 = C_1$  et  $V_2 = 5 \text{ mL}$ .