

AS. III - DOSAGES PAR PRÉCIPITATION

1. Méthode de Mohr

- On considère le dosage :

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

◊ par une solution de AgNO_3 à $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

La méthode de Mohr utilise comme indicateur le précipité Ag_2CrO_4 (rouge), on ajoute donc quelques gouttes de solution de K_2CrO_4 , mais on pourrait aussi utiliser comme indicateur un complexe coloré.

- Initialement : $p\text{Ag} = \infty$ car il n'y a pas de Ag^+ (situation analogue à certains cas traités en complexométrie). Par ailleurs : $p\text{Cl} = pC_1$.

Quand on ajoute la solution dosante, tant qu'il n'y a pas assez de Ag^+ pour précipiter 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 :

$$p\text{Cl} = pC_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) \quad \text{et} \quad p\text{Ag} = pC_1 + \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right) - \log(x).$$

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 $V < V_e$:

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

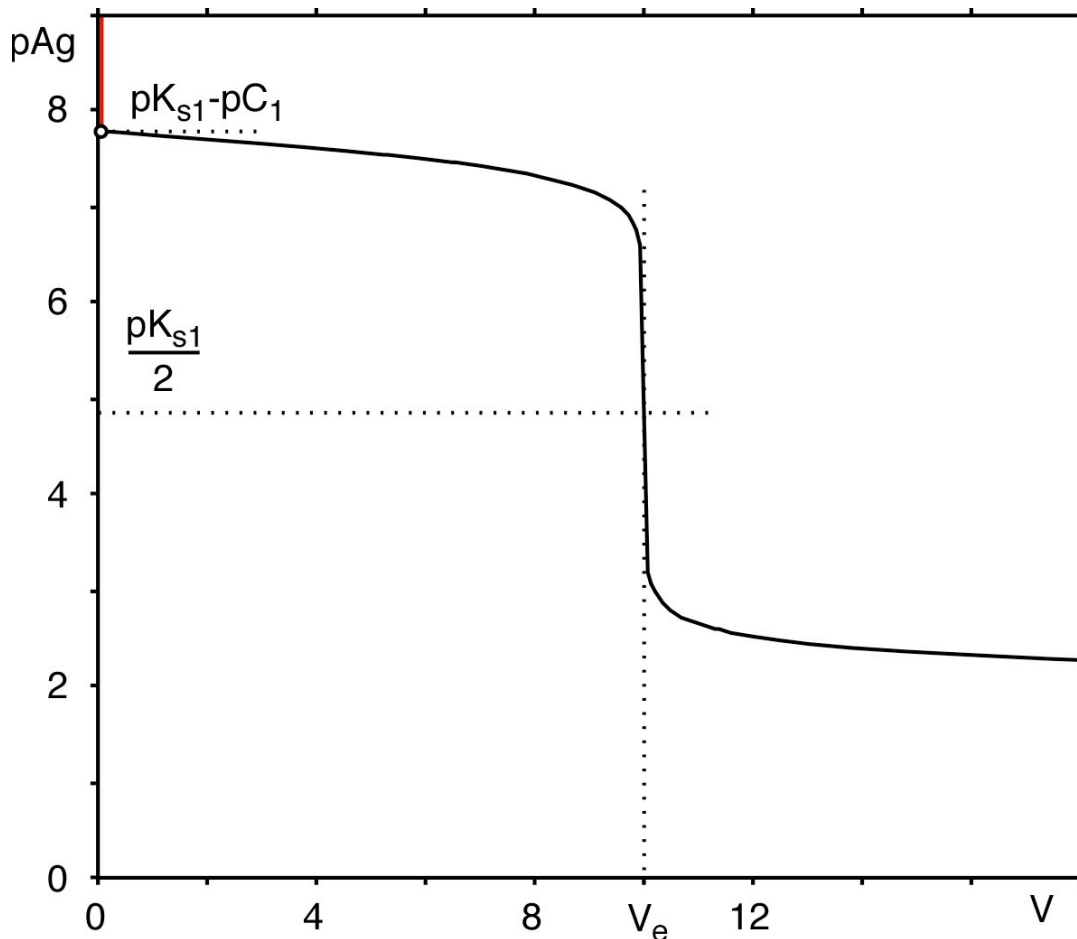
$$p\text{Ag} = pK_{s1} - p\text{Cl} = pK_{s1} - pC_1 + \log(1 - x) - \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right).$$

• À l'équivalence ($C_1 V_1 = CV$), le $p\text{Ag}$ et le $p\text{Cl}$ 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 : $p\text{Ag} = p\text{Cl} = \frac{pK_{s1}}{2} = 4,9$.

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

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

$$p\text{Cl} = pK_{s1} - p\text{Ag} = pK_{s1} - pC_1 + \log(x - 1) - \log\left(1 + x \frac{C_1}{C}\right).$$



♦ 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 $pAg = \frac{pK_{s1}}{2}$ au lieu de $pH = \frac{pK_e}{2}$ (l'autoprotolyse étant remplacée par la précipitation).

♦ remarque : de même la courbe de variation de pCl 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 $pCl = \frac{pK_{s1}}{2}$.

• Le précipité rouge qui repère l'équivalence apparaît pour : $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{si}}{C'_i}}$ où $K_{si}(Ag_2CrO_4) = 9.10^{-12}$, 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 $3,9 < pAg < 5,9$ il faut donc utiliser : $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} < C'_i < 5 \text{ mol.L}^{-1}$; en pratique, une dizaine gouttes de solution de K_2CrO_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 Ag^+ du couple Ag^+/Ag . Il suffit alors d'utiliser une électrode d'argent, dont le potentiel est :

$$E = E^0(Ag^+/Ag) + \frac{\beta}{\nu_e} \log([Ag^+]) = E^0(Ag^+/Ag) - \beta pAg$$

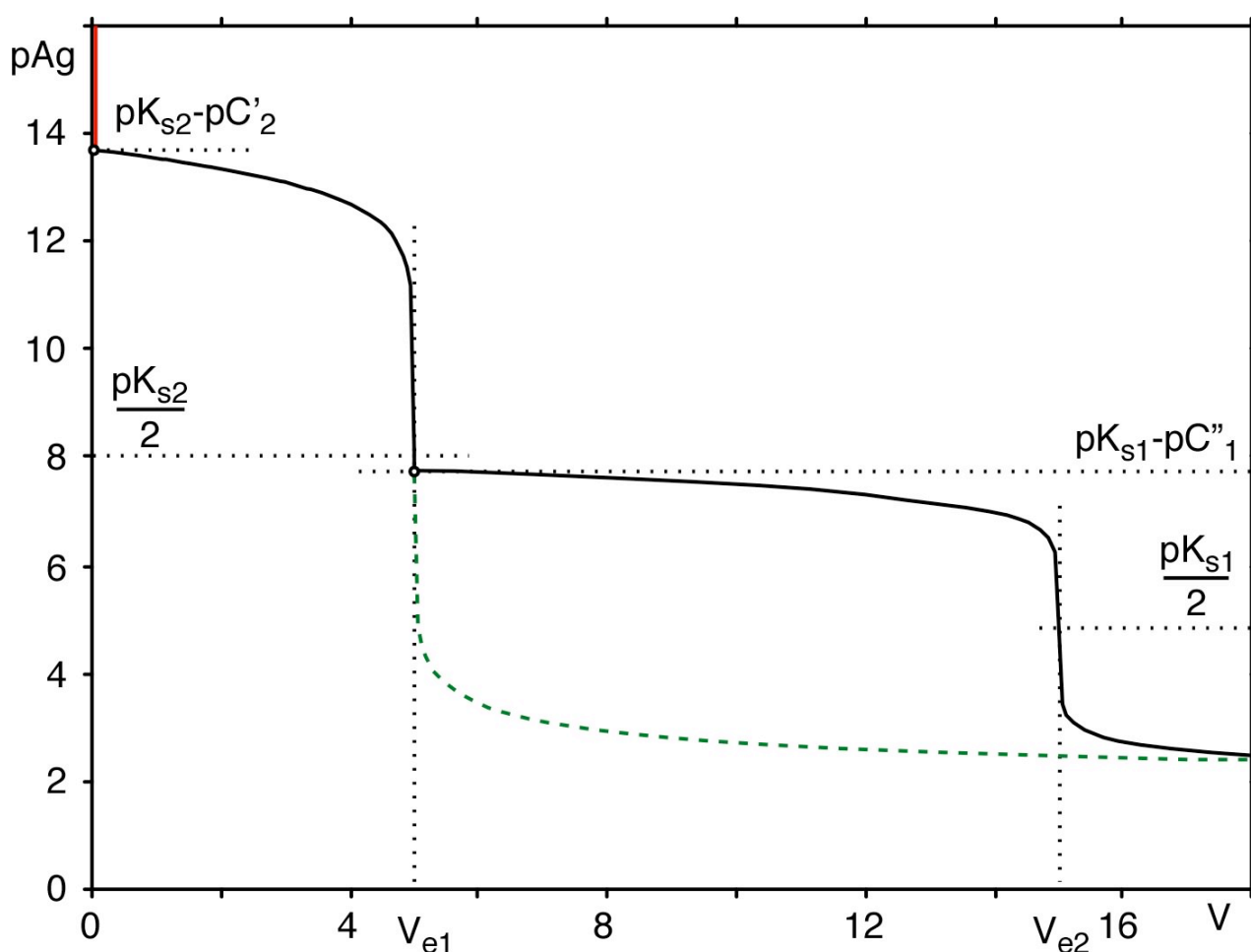
avec $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$ et $\nu_e = 1$ (coefficient stœchiométrique des électrons transférés pour ce couple redox).

♦ 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 $V_2 = 5$ mL.