Spécialité : Argentimétrie: dosages volumétriques par précipitation

Bac S 2005 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction de dosage des ions chlorure par les ions argent.

Les ions argent réagissent avec les ions chlorure pour former le précipité de chlorure d'argent :

$$\mathrm{Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)}$$

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$ sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation. La réaction support d'un titrage est totale et rapide, d'où la flèche simple.

1.1.2 Donner l'équation de la précipitation du chromate d'argent, formé par les ions chromate et les ions argent.

Le précipité est électriquement neutre : il faut deux ions $\mathrm{Ag^+}$ pour un ion $\mathrm{CrO_4^{2-}}$.

$$\mathrm{2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)}$$

PIÈGE
Écrire $\mathrm{AgCrO_4}$: l'ion chromate porte deux charges négatives, l'ion argent une seule charge positive. Vérifier la conservation des charges et des éléments.

1.2 Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de Mohr. Justifier.

Données utiles pH > 7,5 : précipitation de $\mathrm{AgOH(s)}$; pH < 6,5 : chromate d'argent soluble

- Si pH > 7,5 : une partie des ions $\mathrm{Ag^+}$ versés précipite en $\mathrm{AgOH(s)}$ au lieu de réagir avec les ions chlorure. Le volume versé à l'équivalence est alors faussé.
- Si pH < 6,5 : le chromate d'argent est soluble, le précipité rouge brique ne se forme pas et la fin du dosage n'est plus repérable.

La méthode de Mohr s'utilise pour $6{,}5 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 7{,}5$.

MÉTHODE
Pour un domaine de travail, examiner chaque condition séparément : l'une concerne la réaction support (elle doit être la seule à consommer le réactif titrant), l'autre le repérage de l'équivalence.

1.3 Indiquer à quel type de dosage, direct ou indirect, correspond la méthode de Mohr.

Les ions chlorure de l'erlenmeyer réagissent directement avec les ions argent versés à la burette : une seule réaction support, et l'équivalence relie les quantités des deux espèces.

La méthode de Mohr est un dosage **direct**.

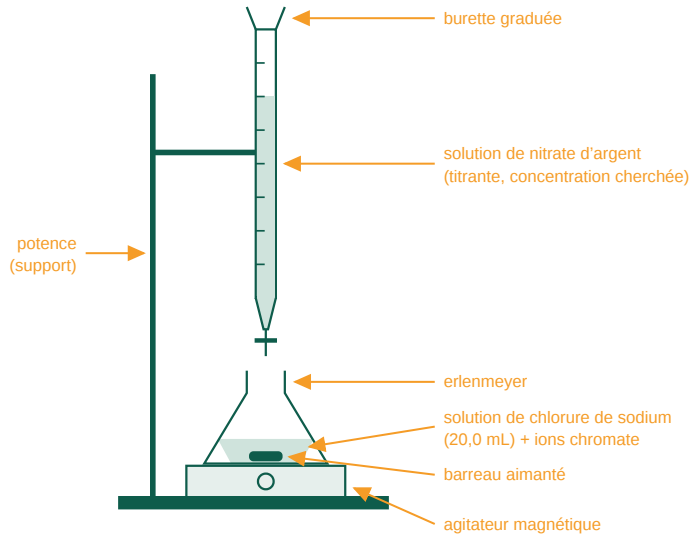
1.4.1 Compléter le schéma légendé du dispositif expérimental (annexe 2).

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL de solution de chlorure de sodium, $c_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; 5 gouttes de chromate de potassium

Voir l'annexe complétée : sept légendes.

Burette : solution de nitrate d'argent (titrante). Erlenmeyer : solution de chlorure de sodium et ions chromate (titrée).

PIÈGE
Inverser les deux solutions. Le protocole dit « faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans la burette » : la prise d'essai de chlorure de sodium est dans l'erlenmeyer.



1.4.1 · Annexe 2 complétée : dispositif de titrage

1.4.2 En déduire la concentration de la solution de nitrate d'argent.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $c_1 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{\text{eq1}} = 18{,}2$ mL

On note c la concentration cherchée. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$:

$$n_{\text{versé}}(\text{Ag}^+) = n_{\text{initial}}(\text{Cl}^-) \quad \text{soit} \quad c\,V_{\text{eq1}} = c_1\,V_1$$

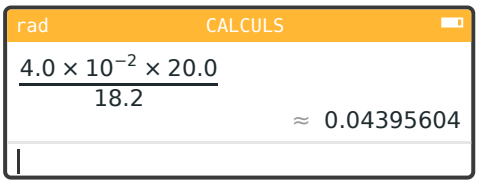
$$c = \frac{c_1\,V_1}{V_{\text{eq1}}} = \frac{4{,}0 \times 10^{-2} \times 20{,}0}{18{,}2}$$

$$\boxed{c = 4{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Le virage est repéré par le chromate d'argent, mais la relation à l'équivalence s'écrit avec la réaction de dosage (1.1.1), de coefficients 1 et 1, pas avec celle de l'indicateur.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_1, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL : leurs unités se simplifient dans le rapport.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Écrire l'équation de la première réaction consommant des ions argent.

Les ions argent, apportés en excès, précipitent tous les ions chlorure de la prise d'essai :

$$\boxed{\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) \qquad (1)}$$

2.1.2 Écrire l'équation de la deuxième réaction consommant des ions argent, avec les ions thiocyanate.

Les ions argent restants précipitent avec les ions thiocyanate versés :

$$\boxed{\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgSCN}(\text{s}) \qquad (2)}$$

2.1.3 Retrouver la relation à l'équivalence : $n_0(\mathrm{Ag^+}) = n_0(\mathrm{Cl^-}) + n_{\mathrm{eq}}(\mathrm{SCN^-})$.

Les ions argent introduits sont consommés par les deux réactions :

$$n_0(\mathrm{Ag^+}) = n_{(1)}(\mathrm{Ag^+}) + n_{(2)}(\mathrm{Ag^+})$$

- Réaction (1) : les ions $\mathrm{Cl^-}$ sont le réactif limitant, tous consommés, avec des coefficients 1 et 1, donc $n_{(1)}(\mathrm{Ag^+}) = n_0(\mathrm{Cl^-})$.
- Réaction (2) : à l'équivalence, les ions $\mathrm{Ag^+}$ restants ont réagi mole à mole avec les ions thiocyanate versés, donc $n_{(2)}(\mathrm{Ag^+}) = n_{\mathrm{eq}}(\mathrm{SCN^-})$.

$n_0(\mathrm{Ag^+}) = n_0(\mathrm{Cl^-}) + n_{\mathrm{eq}}(\mathrm{SCN^-})$

MÉTHODE
Dosage en retour : écrire le bilan du réactif mis en excès, « quantité introduite = quantité consommée par l'espèce à doser + quantité restante », puis doser le reste.

2.2.1 Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de Charpentier-Volhard. Justifier.

Données utiles pH > 7,5 : précipitation de $\mathrm{AgOH(s)}$; pH > 2 : précipitation de $\mathrm{Fe(OH)_3}$

- Si pH > 7,5 : des ions $\mathrm{Ag^+}$ précipitent en $\mathrm{AgOH(s)}$; ils sont consommés par une troisième réaction et le bilan de la question 2.1.3 est faux.
- Si pH > 2 : les ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ précipitent en $\mathrm{Fe(OH)_3}$; ils ne peuvent plus former le complexe rouge sang avec les ions thiocyanate et l'équivalence n'est plus repérable.

La seconde condition est la plus contraignante.

La méthode de Charpentier-Volhard s'utilise en milieu très acide : $\mathrm{pH} < 2$.

COMPRENDRE
C'est le rôle des 5 mL d'acide nitrique ajoutés dans le protocole : garantir un pH inférieur à 2 sans apporter d'ions chlorure.

2.2.2 Aurait-on pu utiliser la méthode de Mohr pour doser les ions chlorure de cette solution d'acide chlorhydrique ? Justifier.

Données utiles domaine de la méthode de Mohr : $6{,}5 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 7{,}5$ (1.2)

Une solution d'acide chlorhydrique est nettement acide : son pH est inférieur à 6,5. Dans ce milieu, le chromate d'argent est soluble : le précipité rouge brique n'apparaît pas à la fin du dosage.

Non : le pH de la solution est hors du domaine de la méthode de Mohr, l'équivalence ne serait pas repérable.

2.3 À quel type de dosage, direct ou indirect, correspond la méthode de Charpentier-Volhard ?

Les ions chlorure ne réagissent pas avec la solution versée à la burette. On les fait réagir avec un excès connu d'ions argent, puis on dose cet excès par les ions thiocyanate ; la quantité d'ions chlorure s'en déduit par différence.

La méthode de Charpentier-Volhard est un dosage **indirect** (dosage en retour).

2.4 Déduire de la relation du 2.1.3 la concentration c_A de la solution d'ions chlorure.

Données utiles $V_A = 10{,}0$ mL ; $V_0 = 25{,}0$ mL ; $c_0 = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_2 = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{eq2} = 8{,}0$ mL

Avec $n_0(\text{Ag}^+) = c_0\,V_0$, $n_0(\text{Cl}^-) = c_A\,V_A$ et $n_{eq}(\text{SCN}^-) = c_2\,V_{eq2}$, la relation devient :

$$c_0\,V_0 = c_A\,V_A + c_2\,V_{eq2} \quad \text{d'où} \quad c_A = \frac{c_0\,V_0 - c_2\,V_{eq2}}{V_A}$$

$$c_A = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 25{,}0 - 4{,}0 \times 10^{-2} \times 8{,}0}{10{,}0}$$

$$\boxed{c_A = 9{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE
Écrire $c_A V_A = c_2 V_{eq2}$ comme pour un dosage direct : les ions thiocyanate dosent l'excès d'ions argent, pas les ions chlorure.

COMPRENDRE
Le sujet prend ici $c_0 = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur différente de celle obtenue par étalonnage au 1.4.2. On utilise la valeur donnée dans cette partie.

À LA CALCULATRICE

