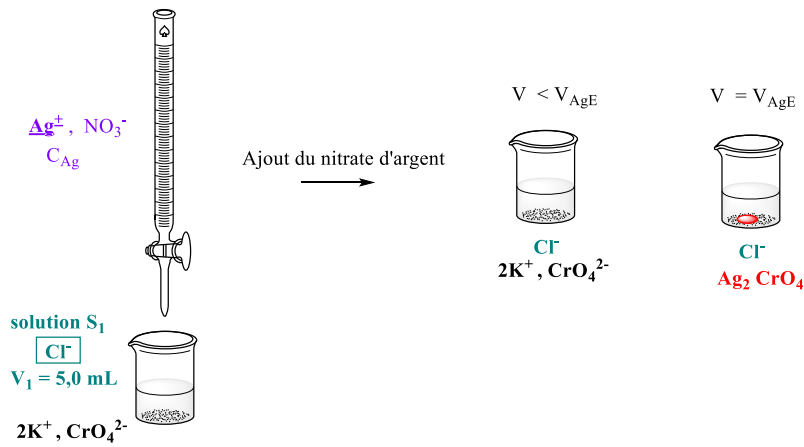
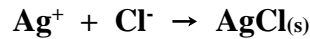


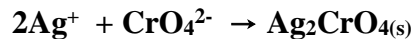
Exemple 1 : La salinité de l'eau de mer



1. Réaction de titrage : réaction entre une espèce présente dans la solution à doser et l'espèce titrante introduite par la burette



L'équivalence est repérée ici par la coloration rouge due au chromate d'argent formé selon :



2. Concentration de l'espèce dosée : **relation l'équivalence**

Cette relation ne peut s'écrire qu'après avoir écrit la réaction support du dosage : le relation dépend de la stoechiométrie de la réaction de dosage

■ Pour la solution S_1 effectivement présente dans le bécher avant le dosage :

$$n (Ag^+ \text{ versé })_{0 \rightarrow V_e} = n (Cl^- \text{ introduit }) \text{ soit } C_{Ag} V_{AgE} = C_{Cl} V_1$$

A.N : $C_{Cl} = 0,055 \text{ molL}^{-1}$

■ Pour la solution S_0 dix fois plus concentrée $C_{Cl0} = 0,55 \text{ molL}^{-1}$

■ Valeurs de la chlorinité et de la salinité

En utilisant les indications de l'énoncé :

masse de chlore contenue dans un litre d'eau de mer = $M(Cl) * C_{Cl0} = 19,525 \text{ g}$;

densité de la solution supposée égale à 1 : 1 litre de solution est équivalent à 1 kg de solution

Chlorinité = 19,525 et salinité = 35,273

3. Apparition du précipité $AgCl$: Condition de précipitation soit

$Q_r > K_S$ avec Q_r : quotient associé au système chimique contenu dans le bécher après avoir versé une goutte de nitrate de la solution de nitrate d'argent

$$Q_r = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{C^{\circ 2}}$$

On note V_{Ag} le volume de $AgNO_3$, $V_{Ag} = 0,05$ mL

Volume total = $V_{tot} = V_1 + V_{Cr} + V_{Ag} = 5,5 + V_{Ag} = 5,55$ mL

$$[Ag^+] = \frac{C_{Ag}V_{Ag}}{V_{tot}} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \quad [Cl^-] = \frac{C_{Cl}V_1}{V_{tot}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$Q_r = 1,1 \cdot 10^{-5} > 10^{-9,8} : \text{ le précipité se forme}$$

Remarque : on peut aussi déterminer le volume minimal à verser pour que le précipité apparaisse et vérifier qu'il est inférieur à celui d'une goutte .

$$\frac{C_{Ag}V_{Ag}}{V_{tot}} \frac{C_{Cl}V_1}{V_{tot}} > K_s \text{ avec } V_{tot} = \text{Volume total} = V_1 + V_{Cr} + V_{Ag} = 5,5 + V_{Ag}$$

Hypothèse $V_{Ag} \ll V_1 + V_{Cr}$, on a alors $V_{Ag} > \frac{K_s(V_1 + V_{Cr})^2}{C_{Ag}C_{Cl}V_1}$

A.N. $V_{ag} > 6,34 \cdot 10^{-7}$ mL (hypothèse vérifiée) ; volume inférieur à celui d'une goutte .

4. Diagramme d'existence des deux précipités : on revient à la condition d'équilibre :

AgCl précipite si $[Ag^+][Cl^-] > K_s$ *par abus d'écriture ...*

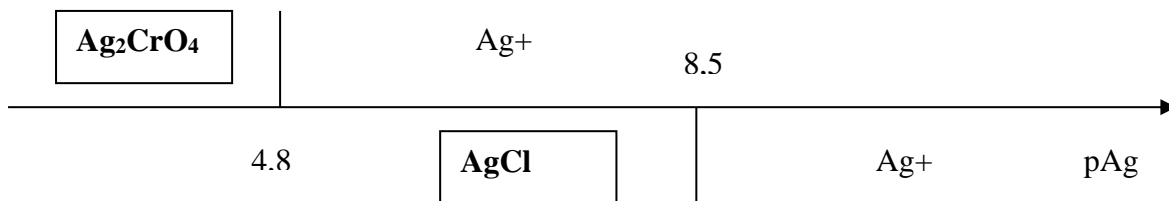
soit $\log [Ag^+] > \log(K_s) - \log([Cl^-])$ ou $pAg < pK_s + \log([Cl^-])$ et $[Cl^-] = C_{Cl} V_1 / V_{tot}$

$$V_{tot} = 5,5 + V_{Ag} \approx 5,5 \text{ mL}$$

$$\text{A.N. : } [Cl^-] = 0,055 \cdot 5 / 5,5 = 0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ et } \underline{pAg < 8,5}$$

De même Ag_2CrO_4 précipite si $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] > K_s$ soit $2 pAg < pK_s + \log([CrO_4^{2-}])$

$$\text{A.N. : } [CrO_4^{2-}] = 0,5 \cdot 0,05 / 5,5 = 4,54 \cdot 10^{-3} \quad pAg < 4,82$$



5. A l'apparition du précipité de chromate d'argent ,

- l'équilibre est réalisé $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = K_s$

- et $[CrO_4^{2-}] \approx [CrO_4^{2-}]_{ini} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

$$\text{On en } \underline{\text{déduit}} \quad [Ag^+] = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

Or le précipité de chlorure d'argent est également présent donc $[Ag^+][Cl^-] = K_s$,

$$\text{d'où } \underline{[Cl^-] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}}$$

Ainsi à l'apparition du précipité rouge , la concentration des ions chlorure restant en solution est négligeable : on peut considérer que les ions chlorure ont été dosés.

Lorsque la coloration rouge apparaît , les ions chlorure sont pratiquement tous consommés : la réaction (1) est terminée .

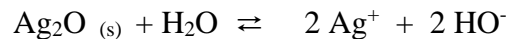
► **L'équivalence est ici assimilée à la fin de réaction**

6. Un milieu basique favoriserait la précipitation de l'hydroxyde d'argent $AgOH$ ou de l'oxyde d'argent Ag_2O . En milieu acide CrO_4 évoluerait vers $HCrO_4^-$, et donc plus de précipité rouge .

7. Cette question reprend la question précédente de façon plus quantitative .

7a. Apparition de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$ ou condition de précipitation ...

$Q_r > K_S$ avec Q_r quotient réactionnel de la réaction **de dissolution du précipité**

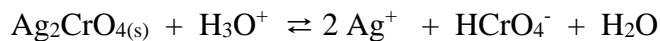
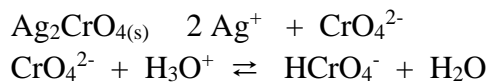


Soit $\frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{HO}^-]^2}{c^{04}} > K_S \Leftrightarrow [\text{HO}^-]^2 > \frac{K_S c^{04}}{[\text{Ag}^+]^2}$ et avant l'équivalence $[\text{Ag}^+] < C_{\text{Ag}^+}$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{[\text{HO}^-]}{c^0} \right) > 14 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{K_S c^{02}}{C_{\text{Ag}^+}^2} \right) = 7,9$$

Pour que le précipité Ag_2O n'apparaisse pas il faut donc $\text{pH} < 7,9$.

7.b. L'anion chromate a des **propriétés basiques** , en milieu acide il donne lieu à une réaction acide-base , ce qui entraîne la dissolution du précipité :



7c . Le pH peut se déduire de la constante d'équilibre de la réaction précédente à condition de connaître $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{HCrO}_4^-]$ (si on connaît la valeur de $K^\circ = K_S / K_a$)

Par ailleurs $[\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]_0$ (en négligeant la dilution) et $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_S$ (le précipité rouge est présent)

Il faut donc relier la concentration $[\text{Ag}^+]$ à la précision ... $[\text{Ag}^+]$ est la concentration des ions Ag^+ présents dans le bécher lorsque le précipité rouge apparait .

La condition cherchée est que lorsque le précipité ouge apparait on ait 98 % des ions Cl^- qui aient été consommés .

Soit $[\text{Cl}^-] = 0,02 C_{\text{Cl}} V_0 / (V_0 + V_{\text{ag}})$ et $[\text{Ag}^+] = K_S (\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-]$