

**QUELLE EST LA CONCENTRATION DES IONS CHLORURE  
DANS CETTE SOLUTION ?**

**Objectif :** On se propose d'étudier les ions chlorure dans une solution aqueuse. On pourrait étudier de l'eau de mer, une eau minérale. On va étudier ici un sérum physiologique (vendu en pharmacie) afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus avec les indications de l'étiquette.

**BUT**

Le sérum physiologique est essentiellement une solution de chlorure de sodium. On se propose de déterminer la concentration des ions chlorure selon trois méthodes différentes :

- 1) dosage par étalonnage (conductimétrie)
- 2) titrage direct (méthode de Mohr)
- 3) titrage par en retour ou par différence (méthode de Charpentier-Volhard)

Dans les trois manipulations, on dispose d'une solution S de sérum physiologique de pharmacie diluée au 1/20<sup>ème</sup>.

**1) Dosage par étalonnage (conductimétrie)**

(manipulation collective : chaque binôme prépare une solution étalon pour la courbe d'étalonnage)

Soit une solution mère S<sub>0</sub> de chlorure de sodium de concentration C<sub>0</sub> = 1,00 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

**MANIPULATION**

+ Préparer dans des grands tubes à essai les solutions filles étalons suivantes par dilution de S<sub>0</sub>:

binôme N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Veau /mL	2	4	6	10	12	14	16	18
Volume S <sub>0</sub> /mL	18	16	14	10	8	6	4	2
σ (ou G)								

Attention d'être rigoureux lors du prélèvement des volumes à la burette notamment pour les petits volumes car une petite incertitude absolue sur le volume représente alors une incertitude relative importante.

+ Pour chaque solution, mesurer la conductivité σ (ou la conductance G). en précisant l'unité.

+ Compléter le tableau de la feuille réponse (C étant la concentration de la solution fille)

+ Tracer le graphe σ = f(C)

Joindre le graphe à la feuille réponse

+ Mesurer la conductivité (ou la conductance) de la solution S

+ A partir de la courbe d'étalonnage, déduire la concentration C en ions chlorure dans la solution S, puis la concentration C<sub>s</sub> dans le sérum physiologique.

(Pour déduire C, on peut utiliser le programme de régression linéaire de la calculatrice : le préciser alors sur le graphe joint à la feuille réponse)

**2) titrage direct (méthode de Mohr)**

La méthode de Mohr de titrage des ions chlorure est utilisé lorsque le pH est compris entre 6 et 8, sinon pour pH <6, le chromate est soluble et pour pH > 8, l'argent précipite sous forme d'hydroxyde d'argent.

**Expériences qualitatives préliminaires**

On dispose des solutions :

S<sub>1</sub> nitrate d'argent (C<sub>1</sub> = 2,00 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) ;

S<sub>2</sub> thiocyanate de potassium (C<sub>2</sub> = 2,00 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) ;

S<sub>3</sub> solution de Fer (III) (≈ 1 mol.L<sup>-1</sup>) ;

S<sub>4</sub> chlorure de sodium (C<sub>4</sub> = 1,00 x 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>)

S<sub>5</sub> chromate de potassium (≈ 0,25 mol.L<sup>-1</sup>)

Dans deux tubes à essai, verser...

**Tube 1 :** les solutions de nitrate d'argent + chlorure de sodium (dans un tube à essai 2 mL de chaque solution).

a) Schématiser les expériences.

b) Noter les observations.

**Tube 2 :** les solutions de nitrate d'argent + chromate de potassium (2 mL de chaque solution). Observations ?

Dans ce dernier tube à essai, ajouter ensuite quelques mL d'une solution de chlorure de sodium. Noter les observations.

**Données :** AgCl

K<sub>s</sub> = 10<sup>-9,75</sup>

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

K' <sub>s</sub> = 10<sup>-11,9</sup>

AgSCN K'' <sub>s</sub> = 10<sup>-12,0</sup>

K<sub>s</sub> (produit de solubilité) est défini par K<sub>s</sub> = [C<sup>y+</sup>]<sup>x</sup> . [A<sup>x+</sup>]<sup>y</sup> pour une équation de réaction : C<sub>x</sub>A<sub>y</sub> (s) = x C<sup>y+</sup> (aq) + y A<sup>x+</sup> (aq)  
Les espèces en solution coexistent avec les cristaux non solubles, autrement dit, la solution est saturée.

**QUESTIONS**

- 1) Écrire l'équation de la réaction se produisant dans le tube 1.
- 2) Écrire l'équation de la réaction se produisant dans le tube 2.
- 3) Montrer que le calcul du quotient de réaction à l'introduction des réactifs permet de prédire les observations faites.
- 4) Que peut-on déduire de la 2ème partie de l'expérience dans le tube 2 ?
- 5) Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors et calculer la constante de cette réaction. Commentaire ?

**Principe du dosage**

Ce dosage est un dosage de précipitation : il consiste à faire réagir les ions chlorure avec les ions argent  $\text{Ag}^+$  en présence d'ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Le dosage de Mohr s'appuie sur le fait que le chlorure d'argent est beaucoup plus insoluble que le chromate d'argent.

Soit un volume  $V$  d'une solution de chlorure de concentration  $C$  inconnue et une solution titrante de nitrate d'argent de concentration  $C'$ . On ajoute dans la solution de chlorure quelques mL de solution de chromate de potassium.

On verse dans la solution de chlorure, quelques mL de nitrate d'argent, il se forme un précipité de chlorure d'argent

On continue à verser du nitrate d'argent ; dès que tous les ions chlorure seront consommés, le précipité rouge de chromate d'argent va apparaître.

La formation de ce précipité servira d'indicateur de fin de réaction entre les ions chlorures et les ions argent. On dit que l'on est alors à l'**équivalence** et soit  $V_E$ , le volume de nitrate d'argent alors versé.

**MANIPULATION (Préparer deux prises d'essais afin de pouvoir avoir toujours une solution de référence pour les couleurs)**

- + Remplir la burette (préalablement bien rincée et prélavée) de la solution  $S_1$  de nitrate d'argent.
- + Dans un bécher, verser 25 mL mesuré à la pipette jaugée de solution diluée  $S$  de sérum physiologique.
- + Placer le bécher sur agitateur magnétique
- + Ajouter environ 1 mL de solution de chromate de potassium.
- Verser progressivement la solution de nitrate d'argent et déterminer le volume  $V_E$  de nitrate d'argent versé à l'équivalence (*Attention* : équivalence entre 8 et 12 mL à détecter à la goutte près).
- + Faire deux dosages concordants *Noter les résultats sur la feuille réponse*
- + Récupérer le turbulent et jeter les produits dans le bidon des produits toxiques.
- + Calculer la concentration  $C$  en ions chlorure dans la solution  $S$ , puis la concentration  $C_S$  dans le sérum physiologique.

**QUESTIONS (suite)**

6) Déterminer la relation entre concentration et volume à l'équivalence. *Si nécessaire, refaire le tableau de bilan matière et développer la méthode vue en classe de Première S pour trouver la relation à l'équivalence.*

7) Etude de l'équivalence

L'apparition de la couleur rouge du chromate d'argent détermine « le point de fin de réaction » qui est un point expérimental, alors que le « point équivalent » est un point théorique correspondant à la disparition complète du réactif à titrer. La précision d'un titrage est déterminée, en particulier, par le fait que les deux points soient plus ou moins bien confondus. On se propose de vérifier cette propriété ici.

a) Étude des concentrations molaires effectives des espèces présentes en solution lors de l'apparition du précipité rouge de chromate d'argent(I) : ce qui définit le point de fin de réaction

- calculer la concentration molaire des ions chromate pour le volume  $V_E$  ;
- en déduire alors, à l'aide de la constante d'équilibre  $K'_s$ , la concentration molaire en ions argent(I) ;
- à l'aide de la constante d'équilibre  $K_s$ , calculer la concentration molaire en ions chlorure ;
- peut-on considérer que tous les ions chlorure ont été titrés ?

b) En absence d'ions chromate quelle serait la concentration molaire en ions chlorure dans la solution à l'équivalence. Comparer les deux concentrations molaires en ions chlorure et conclure.

3) *titrage en retour ou par différence (méthode de Charpentier-Volhard)*

**Expériences qualitatives préliminaires**

On dispose des mêmes solutions que pour les expériences préliminaires de la méthode de Mohr :

Dans trois tubes à essai, verser...

**Tube 1** : environ 2 mL de nitrate d'argent dans 2 mL de S<sub>4</sub>,

**Tube 2** : environ 2 mL de nitrate d'argent dans 2 mL de S<sub>2</sub>,

**Tube 3** : quelques gouttes de thiocyanate dans quelques mL de S<sub>3</sub>,

• dans ce dernier tube à essai, ajouter goutte à goutte du nitrate d'argent.

- a) Schématiser les expériences.  
b) Noter les observations.

**QUESTIONS (suite)**

- 1) Écrire l'équation de la réaction se produisant dans le premier tube .
- 2) Écrire l'équation de la réaction se produisant dans le deuxième tube .
- 3) Montrer que le calcul du quotient de réaction à l'introduction des réactifs permet de prédire les observations faites.
- 4) Écrire l'équation de la réaction se produisant dans le deuxième tube . Que peut-on déduire de la 2ème partie de l'expérience dans le troisième tube ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit alors.

**Principe du dosage**

A un volume donné de solution d'ions chlorure, on ajoute une quantité connue de nitrate d'argent : il se forme un précipité blanchâtre de chlorure d'argent. Le nitrate d'argent ayant été introduit en excès, il reste des ions Ag<sup>+</sup> en solution. Ceux ci sont alors dosés avec une solution de thiocyanate de potassium qui donne avec les ions Ag<sup>+</sup> un précipité de thiocyanate d'argent. La fin de cette précipitation est mise en évidence avec des ions Fe<sup>3+</sup> qui donnent un complexe rouge orangé avec les ions thiocyanate en excès dès que tous les ions Ag<sup>+</sup> ont été consommés dans la précipitation.

En résumé :

réaction (1)	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	=	$\text{AgCl}_{(s)}$	les ions Ag <sup>+</sup> étant en excès réagissent suivant (2)
réaction (2)	$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	=	$\text{AgSCN}_{(s)}$	dès que tous les ions Ag <sup>+</sup> sont consommés...
réaction (3)	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$	=	$[\text{FeSCN}]^{2+}$	... formation de l'ion complexe thiocyanofère (III) rouge orangé (indicateur de fin de réaction)

**MANIPULATION**

+ Verser dans un bécher de 200 mL :

V<sub>1</sub> = 25,0 mL de solution S<sub>1</sub> de nitrate d'argent mesurée à la pipette jaugée

V = 25,0 mL de solution diluée S de sérum physiologique avec une pipette jaugée,

5 mL d'acide nitrique à 8 mol.L<sup>-1</sup> (qui évite la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III))

1 mL de solution de fer (III)

+ Placer la solution S<sub>2</sub> de thiocyanate dans la burette (préalablement rincée et prélevée avec la solution)

+Verser progressivement la solution contenue dans la burette jusqu'à obtention d'une teinte orange persistante.

(Attention : équivalence entre 12 et 17 mL, repérer l'équivalence à la goutte près, bien mélanger au voisinage de l'équivalence).

Soit V<sub>2E</sub>, le volume de thiocyanate versé quand la coloration jaune orangé est persistante

+Faire deux dosages concordants

*Noter les résultats sur la feuille réponse*

+ Récupérer le turbulent et jeter les produits dans le bidon des produits toxiques.

+ Calculer la concentration C en ions chlorure dans la solution S, puis la concentration C<sub>S</sub> dans le sérum physiologique.

**QUESTIONS (suite)**

**Méthode de Charpentier Volhard**

5) Montrer que la relation à l'équivalence est : C<sub>1</sub> . V<sub>1</sub> = C . V + C<sub>2</sub> . V<sub>2E</sub>

6) Comparer les résultats des trois dosages.

**QUELLE EST LA CONCENTRATION DES IONS CHLORURE  
DANS CETTE SOLUTION ?**

Feuille réponse : Binôme n°.....

Elève 1 : ..... Elève 2 : .....

**1) dosage par étalonnage**

binôme N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Veau /mL	2	4	6	10	12	14	16	18
Volume S <sub>0</sub> /mL	18	16	14	10	8	6	4	2
σ (ou G)								
C / 10 <sup>-2</sup> mol/L <sup>-1</sup>								

Unité de σ (ou G) = ..... (Joindre le graphe)

σ = ..... (pour sérum)                      équation de la régression : .....

C = .....mol.L<sup>-1</sup>                                      C<sub>S</sub> = .....mol.L<sup>-1</sup>

**2) dosage direct (méthode de Mohr)**

premier essai :            V<sub>E</sub> = .....mL                      deuxième essai : V<sub>E</sub> = .....mL

Valeur retenue            V<sub>E</sub> = .....mL

C = .....mol.L<sup>-1</sup>                                      C<sub>S</sub> = .....mol.L<sup>-1</sup>

**3) dosage en retour ou par différence (méthode de Charpentier-Volhard)**

premier essai :            V<sub>2E</sub> = .....mL                      deuxième essai : V<sub>2E</sub> = .....mL

Valeur retenue            V<sub>2E</sub> = .....mL

En appliquant la formule : C<sub>1</sub> .V<sub>1</sub> = C.V + C<sub>2</sub>.V<sub>2E</sub>                      calcul de C puis C<sub>S</sub> :

C = .....mol.L<sup>-1</sup>                                      C<sub>S</sub> = .....mol.L<sup>-1</sup>

**Comparaison des résultats entre eux:**

**Comparaison des résultats avec les indications de l'étiquette :**