

## TP S2.3 : Dosage des ions chlorure par précipitation

**Données :**  $K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$        $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}) = 1,9 \cdot 10^{-12}$

Masse molaire :  $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Préparer 250 mL d'une solution de sérum physiologique ( $\text{NaCl}_{(aq)}$ ) dilué 12,5 fois. On appellera S la solution diluée et  $C_0$  la concentration de cette solution diluée en ion chlorure  $\text{Cl}^-$ .

### 1. Dosage conductimétrique

- Repérer la température de la solution de chlorure de potassium à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puis étalonner le conductimètre en suivant la notice de l'appareil. Relever la constante de cellule utilisée.

$\theta$ (°C)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma$ (mS/cm)	10,95	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88	13,13

- Doser par conductimétrie,  $V_0 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution S allongée de  $V_1 = 30 \text{ mL}$  d'eau distillée par une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) de concentration  $C_1 = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Relever la conductivité  $\sigma$  tous les 1 mL en dépassant l'équivalence de 7 mL.
- Tracer  $y = \sigma \times (V_0 + V_1 + V) = f(V)$  ; déterminer  $V_e$ . Calculer la concentration  $C_0$ . En déduire la concentration massique en NaCl du sérum physiologique.
- À l'aide des conductivités molaires des ions mis en jeu, interpréter qualitativement l'allure du graphe obtenu et le changement de pente.
- Exprimer en fonction des volumes, des concentrations et des conductivités molaires des ions mis en jeu, la conductivité de la solution lors des deux phases du dosage. Justifier alors le caractère quasi linéaire des deux parties du graphe.

**Données :** Les tables donnent la conductivité ionique molaire équivalente limite en  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  :

$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0$  ;  $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 6,2$  ;  $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6$  ;  $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,1$

### 2. Dosage colorimétrique : utilisation d'un indicateur de fin de réaction

#### a) Principe de la méthode de MOHR

- Dans un tube à essais introduire 1 mL d'eau distillée ajouter 2 gouttes de chromate de potassium puis ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent ; observer et conclure.
- Dans un tube à essais introduire 2 mL de solution S et 2 gouttes de chromate de potassium, puis ajouter 10 gouttes de nitrate d'argent.
- Partager le mélange obtenu dans deux tubes à essai.
- Ajouter dans un seul des deux tubes le nitrate d'argent (I) goutte à goutte jusqu'à observer un changement de couleur. En déduire que le chromate de potassium est un bon indicateur de fin de réaction pour le dosage des ions chlorure par les ions argent.

## b) Dosage des ions chlorure de la solution S

- Dans un bécher introduire 20,0 mL de la solution S, ajouter 5 gouttes (les compter) de solution de chromate de potassium à 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- Doser à l'aide de la solution de nitrate d'argent à C<sub>1</sub> = 0,020 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à la persistance d'une coloration rouge orangée.
- Soit V<sub>e</sub> le volume obtenu ; déterminer la concentration C<sub>0</sub> par cette méthode.
- Montrer que la concentration résiduelle des ions chlorure au moment du virage est négligeable devant l'incertitude expérimentale sur la concentration à déterminer (volume 1 goutte = 0,05 mL).

## 3. Dosage potentiométrique

**Données :** E° (Ag<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>/Ag<sub>(s)</sub>) = 0,80 V

- On réalise un montage potentiométrique en utilisant une électrode d'argent et une électrode de référence de potentiel constant et connu (électrode au chlorure d'argent E<sub>ref</sub> ≈ 0,22 V à 25°C), branchées à un millivoltmètre. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes.
- Dans un bécher introduire V<sub>0</sub> = 20,0 mL de la solution S allongée de V<sub>1</sub> = 30 mL d'eau distillée. Réaliser le montage potentiométrique en munissant l'électrode de référence d'une allonge en verre remplie de solution de nitrate de potassium. Placer les deux électrodes dans le bécher du dosage.
- Doser à l'aide de la solution de nitrate d'argent à C<sub>1</sub> = 0,020 mol.L<sup>-1</sup>.
- Tracer l'évolution de la différence de potentiel entre les deux électrodes en fonction du volume versé (ajout de 1 mL en resserrant les intervalles à 0,5 mL autour de V<sub>e</sub> trouvé précédemment).
- Déterminer V<sub>e</sub>. En déduire la concentration C<sub>0</sub> par cette méthode.
- Justifier l'évolution de la différence de potentiel entre les deux électrodes au cours du dosage.
- Pour V < V<sub>e</sub> ⇒ F<sub>1</sub>(V) = (V + V<sub>0</sub> + V<sub>1</sub>) × 10<sup>( $\frac{-\Delta E}{0,06}$ )}</sup> =  $\left( \frac{C_0 V_0 - C_1 V}{a \times K_s} \right)$  avec F<sub>1</sub>(V<sub>e</sub>) = 0.

Tracer la fonction correspondante pour V < V<sub>e</sub> et en déduire la valeur du volume équivalent.

- Déterminer la pente α<sub>1</sub> de la portion de droite F<sub>1</sub>(V).
- Pour V > V<sub>e</sub> ⇒ F<sub>2</sub>(V) = (V + V<sub>0</sub> + V<sub>1</sub>) × 10<sup>( $\frac{\Delta E}{0,06}$ )}</sup> = (a × (C<sub>1</sub> V - C<sub>0</sub> V<sub>0</sub>)) avec F<sub>2</sub>(V<sub>e</sub>) = 0

Tracer la fonction correspondante pour V > V<sub>e</sub> et en déduire la valeur du volume équivalent.

- Déterminer la pente α<sub>2</sub> de la portion de droite F<sub>2</sub>(V).
- Montrer que l'on peut déduire la valeur de K<sub>s</sub> (AgCl<sub>(s)</sub>) du produit (α<sub>1</sub> α<sub>2</sub>).