

Dosage des ions chlorure d'une eau par la méthode de Mohr

1.PRINCIPE:

On dose une solution d'ions chlorure Cl^- de concentration molaire c_1 à l'aide d'une solution d'ions Ag^+ de concentration molaire c_2 connue par deux méthodes :

- méthode colorimétrique, en présence d'une solution de chromate de potassium servant d'indicateur de fin de réaction.
- méthode conductimétrique basée sur la mobilité des ions.

2.EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES EFFECTU2ES PAR LE PROFESSEUR AU BUREAU

2.1 Expérience 1

Dans un tube à essais, verser:

- 1 mL d'une solution incolore de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$
- **quelques gouttes** d'une solution incolore de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$).

Qu'observe-t-on ?

|

Ecrire l'équation de la réaction et donner l'expression du produit de solubilité en fonction de la solubilité s_1 .

|

2.2 Expérience 2

Dans un tube à essais, verser 10 mL d'eau distillée, ajouter quelques gouttes d'une solution jaune de chromate de potassium ($2\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$). Introduire quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.

Qu'observe-t-on ?

|

Ecrire l'équation de la réaction et donner l'expression du produit de solubilité en fonction de la solubilité s_2 .

|

2.3 Expérience 3

Dans un tube à essais, verser 1 mL de solution de chlorure de sodium, ajouter quelques gouttes de solution de chromate de potassium. Ajouter progressivement la solution de nitrate d'argent.

Qu'observe-t-on? $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-9,75}$ et $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-11,9}$

Calcul des solubilités et interprétation.

$$s_1 = (10^{-9,75})^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad s_2 = (10^{-11,9}/4)^{1/3} = 6,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{donc : } s_1 < s_2.$$

Quand 2 précipités peuvent se former, c'est le moins soluble dans l'eau qui apparaît en premier : le chlorure d'argent AgCl précipite avant le chromate d'argent Ag₂CrO₄, donc AgCl est moins soluble dans l'eau que Ag₂CrO₄ (c'est le phénomène de **précipitation préférentielle**).

La partie 3 est à réaliser par les élèves.

3. DOSAGES

3.1 Principe du dosage

On veut titrer la concentration en ions chlorure d'une solution.

On verse un peu de chromate neutre de potassium dans la solution, puis on dose en versant progressivement une solution titrée de nitrate d'argent.

A- Faire un schéma du dispositif employé pour le dosage.

B- Qu'observera-t-on initialement ? (avant l'équivalence).

.....
.....

C- Que se passe-t-il après l'équivalence ?

.....
.....

D- Quel est l'indicateur d'équivalence ?

.....
.....

On réalise ainsi un dosage direct par précipitation.

E- Quels sont les critères auxquels doit répondre une réaction de précipitation pour qu'elle puisse être utilisée pour faire un dosage ?

.....
.....

3.2 Etude théorique

F- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

.....
.....

G- Déterminer la relation entre les concentrations molaires en ions chlorure $Cl^- (c_1)$ et en ions $Ag^+ (c_2)$ et les volumes des solutions d'ions chlorure $Cl^- (V_1)$ et d'ions Ag^+ versés à l'équivalence (V_E).

A l'équivalence, $n_{(Ag^+)E} = n_{(Cl^-)}$

.....
.....

3.3 Mode opératoire

1) Dosage d'une eau minérale (méthode 1):

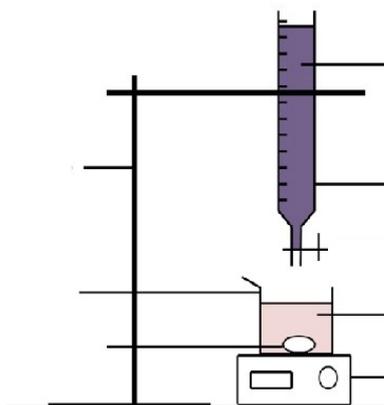
- Remplir la burette jusqu'au zéro avec la solution de nitrate d'argent. Le professeur vous donnera l'eau de Vichy-Saint-Yorre préalablement dégazée dans un petit bécher.
- Prélever 25 mL dans ce bécher à l'aide de la pipette jaugée.
- Verser ces 25 mL d'eau de Vichy-Saint-Yorre + 100 mL d'eau distillée.
- Ajouter 1 mL de solution de chromate de potassium à l'aide de la pipette graduée.
- Procéder au dosage à l'aide de la solution de nitrate d'argent.
- Arrêter une fois l'équivalence atteinte (apparition du précipité : aspect granulaire de la solution).
- Noter le volume de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

2) Dosage d'une eau minérale (méthode 2):

Le dosage précédent peut également être suivi par conductimétrie. La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques rectangulaires de platine, de surface S , parallèles, à une distance l , sur un support en verre. On mesure la résistance R (ohm) du volume de liquide délimité par les plaques; la cellule indique la conductance $G = 1/R$ (siemens).

Le volume de la solution du bécher doit être pratiquement constant : il faut donc utiliser un grand volume de solution à titrer (ajout d'eau distillée et concentration moins élevée que celle de la solution titrante).

- Remplir la burette jusqu'au zéro avec la solution de nitrate d'argent.
- Prélever 25 mL dans le petit bécher rempli d'eau de Vichy-Saint-Yorre à l'aide de la pipette jaugée.
- Verser ces 25 mL d'eau de Vichy-Saint-Yorre dans le plus grand bécher .
- Compléter avec 200mL d'eau distillée .
- Disposer la sonde du conductimètre dans l'eau et veiller surtout à ce que les deux anneaux sur la sonde soit bien immergés.
- Compléter le schéma ci-dessous.



- Déterminer pour chaque volume de solution de nitrate d'argent versée (tableau de mesures), la valeur de la conductance. (à reproduire sur votre compte rendu) .

V(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	14	15	16	17	18	19	20	
G (μS)																										

- Tracer la courbe avec excel .
- Déterminer le volume équivalent. Afin de déterminer le volume équivalent, on recherche l'intersection des deux droites.

3) Détermination de la concentration massique en ions chlorure Cl^- :

- Faire une moyenne des volumes équivalents obtenus.
- En déduire la concentration c_1 en $mol.L^{-1}$ puis la concentration massique en $g.L^{-1}$.
- La comparer à celle indiquée sur l'étiquette de la bouteille.

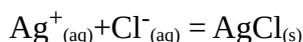
Donnée : masse molaire de Cl : $M = 35,5 g.mol^{-1}$.

Pour en savoir plus :

En utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques données ci-dessous, interprétons la variation de la valeur de la conductivité du milieu réactionnel au cours du dosage.

Espèces chimiques	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$
conductivités molaires en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (à 25 °C)	$76,3 \times 10^{-4}$	$71,4 \times 10^{-4}$	$61,9 \times 10^{-4}$

Au début, les ions ajoutés $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ n'ont pas le même sort : les ions argent s'associent aux ions chlorure pour donner un précipité solide $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ neutre, non conducteur :



Les ions nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$, eux, restent en solution. Pour la solution cela revient donc à remplacer les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ bons conducteurs par des ions nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ dont la conductivité molaire est moins bonne. La conductivité du milieu réactionnel commence donc par diminuer.

Après l'équivalence, quand tous les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ont disparu, alors les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ restent tous deux en solution. Leur concentration augmentant, ils font croître la conductivité s du milieu.

L'abscisse du point d'intersection des deux portions linéaires qui représentent $s = f(V)$ donne la valeur V_E du volume de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

	Avant équivalence	Après équivalence
$[\text{Cl}^-]$	Cl^- réagit avec Ag^+ 	négligeable
$[\text{NO}_3^-]$	versé depuis burette, spectateur 	versé depuis burette, spectateur 
$[\text{Ag}^+]$	Négligeable car réagit avec Cl^-	versé depuis burette 
ou G	diminue car $\lambda(\text{NO}_3^-) > \lambda(\text{Ag}^+)$	augmente