

Partie X3 - EFFECTUER DES CONTROLES DE QUALITE

Tp X7 - DOSAGE IONS CHLORURE DANS UNE EAU MINERALE.

NOTIONS DE DOSAGES PAR PRECIPITATION

1. REACTION DE PRECIPITATION.

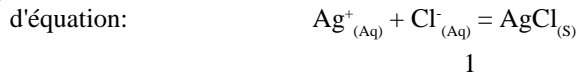
1.1. PRECIPITATION DES IONS Ag^+ .

Dispositif 1.

Dans un tube à essais, on introduit quelques mL de la solution de nitrate d'argent. On ajoute quelques gouttes de la solution de chlorure de sodium.

Observation 1.

Dès l'introduction des premières gouttes de chlorure de sodium, un précipité blanc de chlorure d'argent se forme, selon la réaction:



$$\text{de constante d'équilibre } K_1 = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]} = 5,0 \times 10^9$$



Définition 1.

Un précipité est un solide peu soluble dans l'eau, généralement obtenu par réaction entre un anion et un cation.

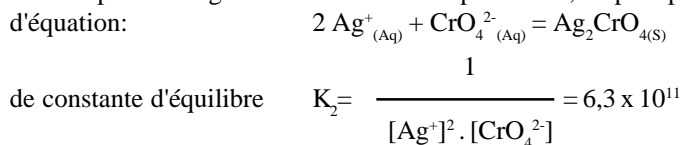
Dispositif 2.

Dans un tube à essais, on introduit quelques mL de la solution de nitrate d'argent. On ajoute quelques gouttes de la solution de chromate de potassium.

Observation 2.



Dès l'introduction des premières gouttes de chromate de potassium, un précipité rouge brique de chromate d'argent se forme, selon la réaction:



$$\text{de constante d'équilibre } K_2 = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]} = 6,3 \times 10^{11}$$

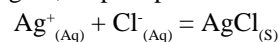
1.2. PRECIPITATION PREFERENTIELLE.

Dispositif 3.

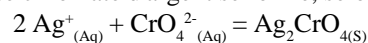
Dans un tube à essais, introduisez 5 gouttes de la solution de chlorure de sodium et 5 gouttes de la solution de chromate de potassium, puis quelques mL d'eau. Ajoutez peu à peu, avec une pipette parfaitement propre, la solution de nitrate d'argent.

Observation 3.

Dès l'introduction des premières gouttes de nitrate d'argent, un précipité blanc de chlorure d'argent se forme, selon la réaction:



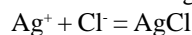
Dans un second temps un précipité rouge brique de chromate d'argent se forme, selon la réaction:



2. PRINCIPE DU DOSAGE DIRECT DES IONS CHLORURE PAR LA METHODE DE MOHR.

2.1. REACTION DE DOSAGE.

La méthode de Mohr fait intervenir une réaction de précipitation des ions Ag^+ :



La réaction est totale, et rapide: elle peut être utilisée comme réaction de dosage des ions Cl^- en solution.

2.2. EQUIVALENCE.

- A l'équivalence, les réactifs réagissent dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage, donc:

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{présents dans l'échantillon}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé à l'équivalence}}$$

avec: $n(\text{Ag}^+)_{\text{versé à l'équivalence}} = [\text{Ag}^+] \cdot V_{\text{eq}}$ $n(\text{Cl}^-)_{\text{présents dans l'échantillon}} = [\text{Cl}^-] \cdot V_{\text{échantillon}}$

2.3. INDICATEUR DE FIN DE REACTION.

- Soit une solution S contenant des ions chlorure Cl^- .

L'équivalence est atteinte lorsque l'addition d'une goutte de solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) ne provoque plus de précipitation du précipité AgCl blanc: il n'y a plus d'ions chlorure Cl^- dans le mélange réactionnel, mais la fin de la réaction est difficile à repérer. Il faut utiliser un indicateur de fin de réaction.

- On ajoute alors à la solution S des ions chromate CrO_4^{2-} :

- avant l'équivalence le précipité blanc de AgCl se forme en premier tant qu'il y a des ions Cl^- présents dans la solution.
- à l'équivalence, tous les ions Cl^- ont réagi; l'addition d'ions Ag^+ supplémentaires conduit à la formation du précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 , ce qui signale la fin de la précipitation de AgCl donc l'équivalence.

2.4. LIMITE DE LA METHODE DE MOHR.

La méthode Mohr est inapplicable en milieu acide ou basique.

3. DOSAGE DIRECT DES IONS CHLORURE PAR LA METHODE DE MOHR.

Dispositif.



Au début du dosage:
coloration jaune en raison de la présence des ions chromate



Au cours du dosage:
précipité jaune laiteux en raison de la présence des ions chromate + le précipité blanc AgCl



A l'équivalence:
précipité jaune - orangé laiteux en raison de la présence des ions chromate + le précipité blanc AgCl + le précipité Ag_2CrO_4

Exploitation.

1. On a un la formation du précipité rouge brique pour un volume versé de 9,1 mL. A l'équivalence on peut donc écrire, compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de dosage $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$:

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{présents dans l'échantillon}} = [\text{Cl}^-] \cdot V_{\text{échantillon}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé à l'équivalence}} = [\text{Ag}^+] \cdot V_{\text{eq}}$$

$$\text{soit } [\text{Cl}^-]_{\text{présents dans l'échantillon}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot V_{\text{eq}}}{V_{\text{échantillon}}} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 9,1 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit le titra massique, en appliquant la relation $t = M \times C = 35,5 \times 9,1 \times 10^{-3} = 0,32 \text{ g.L}^{-1} = 320 \text{ mg.L}^{-1}$, valeur expérimentale à comparer à la valeur théorique de l'étiquette de l'eau Saint Yorre 322 mg/L.

2. Les normes CEE préconisent une titre massique maximal de 250 mg.L^{-1} en ions chlorure pour une eau minéralisée de consommation *quotidienne*. Cette eau minérale n'est donc pas préconisée pour une consommation quotidienne. Il faut donc changer régulièrement d'eau de consommation.

Pour aller plus loin.

3. Dans le flacon, la concentration en ions chromate vaut $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Juste avant que le précipité rouge brique n'apparaisse, les ions chromate n'ont participé à aucune réaction, ils sont spectateurs de la réaction de dosage des ions chlorure par les ions argent. Mais leur concentration a été modifiée par rapport à leur concentration initiale dans le flacon, dû fait de la dilution. Nous avons pris un volume de 1 mL de chromate pour un volume total au moment de la précipitation

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{Chromate}} + V_{\text{Eau minérale}} + V_{\text{solution titrante}} = 1 \text{ mL} + 10 \text{ mL} + 9,1 \text{ mL} = 20 \text{ mL environ.}$$

La concentration en ions chromate au moment du précipité rouge brique est donc divisée d'un facteur 20, soit

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{Au moment du précipité}} = \frac{0,25}{20} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}.$$

4. La constante associée à la réaction de précipitation du chromate d'argent a pour expression: $K_2 = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]} = 6,3 \times 10^{11}$

On peut alors déterminer, lorsque le précipité rouge brique apparaît, la concentration en ions argent.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Au moment du précipité}} = \sqrt{\frac{1}{K_2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{Au moment du précipité}}}} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

5. La constante associée à la réaction de précipitation du chlorure d'argent a pour expression: $K_1 = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]} = 5,0 \times 10^9$

On peut alors déterminer, lorsque le précipité rouge brique apparaît, la concentration en ions chlorure encore présente (même si idéalement on aimerait que cette concentration soit égale à zéro).

$$[\text{Cl}^-]_{\text{Au moment du précipité}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_{\text{Au moment du précipité}} \cdot K_1} = \frac{1}{1,1 \times 10^{-5} \times 5,0 \times 10^9} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

6. $[\text{Cl}^-]_{\text{Précipité rouge brique apparaît}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à comparer avec $[\text{Cl}^-]_{\text{Au départ}} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit:

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{Précipité rouge brique apparaît}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{Au départ}}} = \frac{1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}{9,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}} = 1,95 \times 10^{-3} = 0,2 \%$$

Cela signifie que lorsque le précipité rouge brique apparaît, la totalité des ions Cl^- n'a pas été dosée. Mais la quantité d'ions Cl^- restante dans l'erlenmeyer est négligeable (moins de 0,2%) par rapport à la quantité d'ions Cl^- initialement présents.

7. Ce qu'il faut bien comprendre, c'est que nous sommes en présence de deux réactions de précipitation indépendantes l'une de l'autre. Mais la concentration des ions chromate est la clef de l'histoire. Cette concentration fait que lorsque le précipité rouge de chromate de potassium apparaît, la quasi totale des ions chlorure a été dosée et donc on peut considérer que cette coloration rouge brique comme la coloration qui indique la fin de réaction entre les ions chlorure et argent, et donc que l'on se situe à l'équivalence de ce dosage. Mais en réalité ces deux réactions de précipitation sont totalement indépendantes l'une de l'autre.