

TP23 : Dosages avec précipitation

1 Objectif du TP

Dans ce TP, nous allons mettre en œuvre deux méthodes de dosage des ions Cl^- par précipitation : la méthode de MOHR (dosage direct) et la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD (dosage indirect).

2 Indicateurs colorés

Il s'agit ici d'effectuer des tests en tube à essais de manière à justifier les choix d'indicateurs colorés des deux dosages auxquels on va s'intéresser.

2.1 Méthode de Mohr : étude de la compétition entre précipités

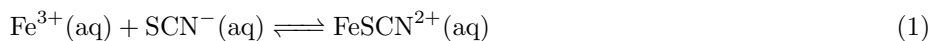
- **Test n°1** : à 1 ml de chromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$), ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent. Observer et conclure. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- **Test n°2** : dans un autre tube à essais, introduire 0,5 ml de chlorure de sodium et 0,5 ml de chromate de potassium ; ajouter goutte à goutte le nitrate d'argent. Observer et conclure. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre. Justifier pourquoi c'est cette réaction qu'on observe.

Données : $\text{p}K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = 12$; $\text{p}K_S(\text{AgCl}(\text{s})) = 9,8$

2.2 Méthode de Charpentier-Volhard : test impliquant une réaction de complexation

Les réactions de complexation ne sont pas au programme, on donne ici le résultat du test caractéristique qui sera utilisé par la suite

Si à 1 ml de chlorure de fer (III) ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) on ajoute une goutte de thiocyanate de potassium ($\text{K}^+ + \text{SCN}^-$), la solution se teinte d'une couleur rouge très intense tout en restant transparente ; il y a formation du complexe FeSCN^{2+} selon la réaction :



de constante d'équilibre β_1 . Cette expérience constitue un test caractéristique de la présence des ions Fe^{3+} .

3 Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr

Le but du dosage est de déterminer la concentration inconnue c_0 en ions Cl^- d'une solution de sérum physiologique (solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)).

Solution titrée : $V_0 = 5\text{ ml}$ de sérum physiologique de concentration c_0 en ions chlorure + 20 ml d'eau distillée.

Solution titrante : Solution de nitrate d'argent de concentration $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$, de volume V versé.

- Écrire la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction présente-t-elle toutes les caractéristiques d'une réaction de dosage.
- Quelle est la relation à l'équivalence
- Faut-il mesurer précisément les 20 ml d'eau distillée présents dans la solution titrée ?

Afin de repérer l'équivalence, on utilise comme indicateur coloré le chromate de potassium (10 gouttes à $1 \text{ mol } \ell^{-1}$). Quel est le changement de couleur de la solution contenue dans le bécher lors du dosage.

- Réaliser le dosage. Conserver le nitrate d'argent restant dans la burette pour la suite du TP.
- Calculer la concentration inconnue c_0 du sérum physiologique.
- Le sérum physiologique est une solution aqueuse de NaCl de concentration massique égale à $9 \text{ g } \ell^{-1}$. Vos résultats sont-ils compatibles avec cette valeur ? ($M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$)

Attention : Il existe des limites à la méthode de Mohr. Si le milieu est trop acide, il se produirait la réaction de protonation de l'ion chromate qui produit l'ion HCrO_4^- qui ne précipite pas avec les ions Ag^+ . Si par ailleurs le milieu est trop basique, il y aurait apparition des précipités AgOH ou encore Ag_2O qui fausseraient le dosage.

4 Dosage des ions chlorure par la méthode de Charpentier-Volhard

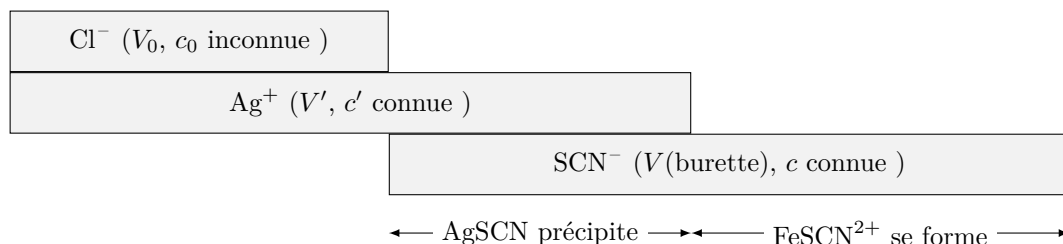
4.1 Principe de la méthode

La méthode de CHARPENTIER-VOLHARD est un *dosage en retour*. Au lieu de doser directement les ions Cl^- , on les fait réagir avec un excès d'ions Ag^+ puis on dose les Ag^+ restants par une solution de SCN^- en présence de nitrate de fer (III) utilisé comme indicateur coloré.

- Écrire la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre.

Données : $\log(\beta_1) = 2,2$; $\text{p}K_S(\text{AgSCN}) = 12$.

Schématisation du dosage



4.2 Dosage

- Récupérer le reste de nitrate d'argent contenu dans la burette et **bien la rincer** à l'eau distillée.
- Placer dans la burette 10 mL d'une solution de concentration $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ de thiocyanate de potassium.
- Placer dans un erlenmeyer un volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ d'eau minérale de concentration c_0 en ions Cl^- et $V' = 10 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $c' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$. Bien agiter jusqu'à ce que le précipité soit bien rassemblé. Ajouter 25 mL d'acide nitrique¹.
- Filtrer avec soin la solution en rinçant le précipité à l'eau distillée. Ne pas oublier de rajouter les eaux de lavage au filtrat.
- Ajouter au filtrat 1 mL (15 gouttes) de l'indicateur coloré (alun ferrique).
- Réaliser le dosage du filtrat.
- Déduire la concentration c_0 en ions chlorure de l'eau minérale, comparer à l'étiquette de la bouteille.

¹L'acide nitrique sert à se placer en milieu acide, pour optimiser la précipitation de AgCl . On empêche ainsi l'apparition des précipités $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$ et $\text{Ag}_2\text{O} (\text{s})$