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 K⁺ + CrO₄²⁻), ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent. Observer et conclure. Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- Test $n^{o}2$: dans un autre tube à essais, introduire $0.5 \, \text{m} \ell$ de chlorure de sodium et $0.5 \, \text{m} \ell$ 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.

 $Donn\acute{e}s : pK_S(Ag_2CrO_4(s)) = 12 ; pK_S(AgCl(s)) = 9.8$

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 $1 \,\mathrm{m}\ell$ de chlorure de fer (III) (Fe³⁺ + 3 Cl⁻) on ajoute une goutte de thiocyanate de potassium (K⁺ + SCN⁻), la solution se teinte d'une couleur rouge très intense tout en restant transparente; il y a formation du complexe FeSCN²⁺ selon la réaction :

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^{-}(aq) \Longrightarrow FeSCN^{2+}(aq)$$
 (1)

de constante d'équilibre β_1 . Cette expérience constitue un test caractéristique de la présence des ions Fe³⁺.

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 $(Na^+ + Cl^-)$).

Solution titrée : $V_0 = 5 \,\mathrm{m}\ell$ de sérum physiologique de concentration c_0 en ions chlorure $+ 20 \,\mathrm{m}\ell$ d'eau distillée. Solution titrante : Solution de nitrate d'argent de concentration $c = 5.10^{-2} \,\mathrm{mol}\,\ell^{-1}$, 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 $1 \mod \ell^{-1}$). 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? $(M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1} \text{ et } M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1})$

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 $\mathrm{HCrO_4}^-$ 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 $\mathrm{Ag_2O}$ qui fausseraient le dosage.

2024-2025 page 1/2

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 un 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.

 $Donn\acute{e}es: \log(\beta_1)=2,2$; p $K_S({\rm AgSCN})=12.$ Schématisation du dosage

$$\operatorname{Cl}^-(V_0, c_0 \text{ inconnue})$$

$$\operatorname{Ag}^+(V', c' \text{ connue})$$

$$\operatorname{SCN}^-(V(\text{burette}), c \text{ connue})$$

$$\operatorname{AgSCN précipite} \longrightarrow \operatorname{FeSCN}^{2+} \text{ se forme} \longrightarrow$$

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 $10 \,\mathrm{m}\ell$ d'une solution de concentration $c = 5,0.10^{-2} \,\mathrm{mol}\,\ell^{-1}$ de thiocyanate de potassium.
- Placer dans un erlenmeyer un volume $V_0 = 25,0 \,\mathrm{m}\ell$ d'eau minérale de concentration c_0 en ions Cl^- et $V' = 10 \,\mathrm{m}\ell$ de solution de nitrate d'argent de concentration $c' = 5,0.10^{-2} \,\mathrm{mol}\,\ell^{-1}$. Bien agiter jusqu'à ce que le précipité soit bien rassemblé. Ajouter $25 \,\mathrm{m}\ell$ 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.

2024-2025 page 2/2

 $^{^{1}}$ L'acide nitrique sert à se placer en milieu acide, pour optimiser la précipitation de AgCl. On empêche ainsi l'apparition des précipités Fe(OH)₃ (s) et Ag₂O (s)