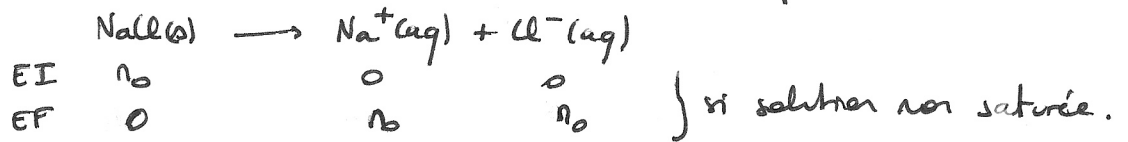


Dosage des ions chlorure dans un sel régénérant commercial

PROBLEMATIQUE: le sel régénérant vendu par Sun est-il du NaCl pur ?

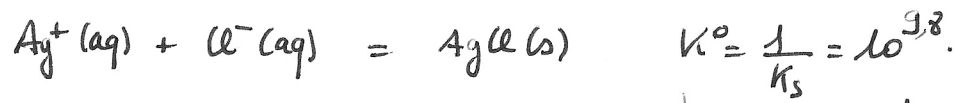
⇒ idée: Doser les ions Cl^- dans une solution du sel régénérant
Si le sel régénérant est NaCl(s), alors, après dissolution:



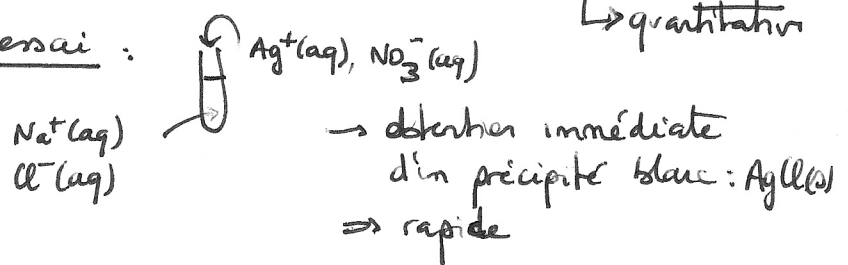
Connaissant $[Cl^-]$, on connaît donc $[Na^+]$.

Déduire des quantités de matière (et donc de la masse) réelle de NaCl en solution, et comparer avec la masse utilisée pour réaliser la solution.

Contrainte 1: Pour titrer les ions chlorure, il faut trouver 1 réaction de titrage: quasi-totale ($K^o \gg 1$), rapide, unique à consommer Cl^- .



Test tube à essai:



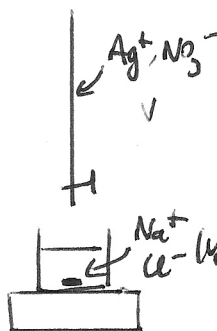
Contrainte 2: La solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) a une concentration molaire de $0,050 \text{ mol.l}^{-1}$.

Quelle solution de sel régénérant fabriquer ?

A l'équivalence de titrage,

$$n_{Cl^-} \text{ présents initialement dans le bécher} = n_{Ag^+ \text{ vers à l'équivalence}}$$

$$[Cl^-] V_0 = [Ag^+] V_{eq}$$



Choix de l'ordre de grandeur de $V_{eq} \sim 10 \text{ mL}$

si V_{eq} trop petit,
imprécision élevée
(Erreur de lecture $\sim 0,1 \text{ mL}$)

si V_{eq} trop grand, risque de
devoir remplir 2 fois la
burette (2 erreurs) \oplus tirage
plus long.

$\Rightarrow 10 \text{ mL}$ est un bon compromis.

Avec $0,1 \text{ mL}$ d'erreur, cela représente $\frac{0,1}{10} = 1\%$ d'erreur (acceptable)

$\Rightarrow n_{\text{Ce}^{2+}} \text{ à introduire} = 0,050 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
dans le ballon

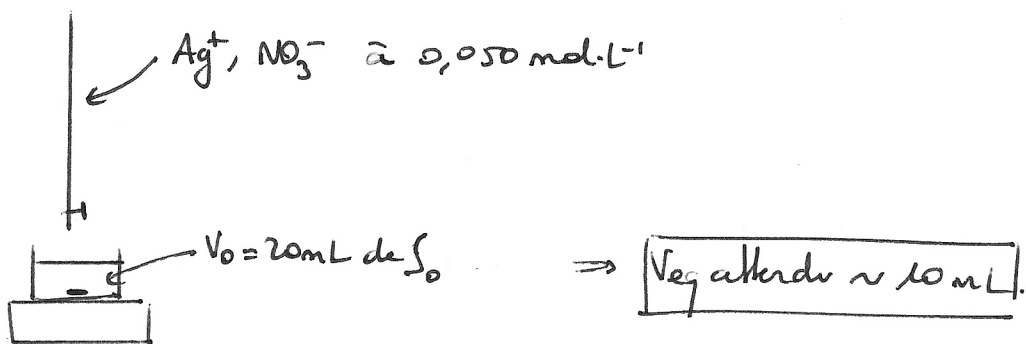
$\Rightarrow n_{\text{NaCl}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow$ masse à prélever : $m_{\text{NaCl}} = 29 \text{ mg}$

Trop faible pour
être précis.

\Rightarrow Prélèvement de $5 \times 29 \text{ mg} = 146 \text{ mg}$

↓ mixer en solution dans
100 mL (fiole jaugée)
(solution S_0).

la solution contient donc 5 fois trop de NaCl. On n'utilisera donc
que 20 mL sur les 100 mL.



Problème majeur = Repérer l'équivalence

À l'œil nu: impossible.

le solide blanc de AgCl se forme dès la 1^{ère} goutte de solution
titrante versée. Milieu trouble blanc dès le départ

À l'équivalence, le précipité de AgCl se termine: le milieu est blanc.

Repérage 1 METHODE COLORIMETRIQUE

Principe = faire apparaître une nouvelle couleur à l'équivalence de la réaction de titrage : $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s)$.

Que contient la solution à l'équivalence ?

Ag^+ et Cl^- introduits dans les proportions stoechiométriques.

$$n_{Ag^+ \text{ versé}} = n_{Cl^- \text{ initial}}$$

or, si un mélange est stoechiométrique, il reste stoechiométrique quel que soit l'avancement de la réaction.

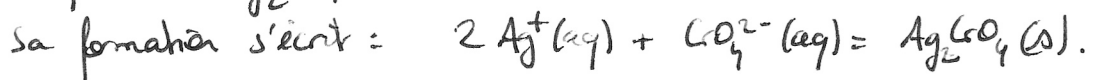
\Rightarrow en fin d'évolution, à l'équivalence, $n_{Ag^+ \text{ restant}} = n_{Cl^- \text{ restant}}$

$$\Rightarrow [Ag^+]_{equiv} = [Cl^-]_{equiv}$$

le solide existant, $[Ag^+][Cl^-] = K_{s1} \Rightarrow [Ag^+]_{equiv}^2 = K_{s1} \Rightarrow [Ag^+]_{equiv} = \sqrt{K_{s1}}$

Comment faire apparaître une couleur ?

Ag^+ forme avec les ions dichromate (jaune), un précipité rose de formule Ag_2CrO_4 .



cette réaction se réalise si $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \geq K_{s2}$ ($Q_r < K^0$)

Donc, si on veut qu'elle démarre à l'équivalence, il faut introduire CrO_4^{2-} dans une quantité associée à $[Ag^+]_{equiv}$.

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s2}}{(\sqrt{K_{s1}})^2} = \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = \frac{10^{-12}}{10^{-9,8}} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Ceci doit être la concentration en CrO_4^{2-} à l'équivalence :

$$[CrO_4^{2-}]_{equiv} = \frac{n_{CrO_4^{2-}}}{V_{bichr \text{ à equiv}}} = \frac{n_{CrO_4^{2-} \text{ introduit}}}{V_0 + V_{eq} + \underbrace{V_{CrO_4^{2-}}}_{\substack{\text{La finit} \\ \Rightarrow \text{négligé}}}}$$

$$\text{Ainsi, } n_{CrO_4^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{-3} \times (20 + 10) \cdot 10^{-3}$$

$$n_{CrO_4^{2-}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Avec une solution de CrO_4^{2-} à $0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, cela revient à introduire 1,3 mL.

Protocole final par la colorimétrie:

$V_0 = 20 \text{ ml}$ de la solution S_0 (sel).
 $+ V = 1,3 \text{ ml}$ de la solution d'ion chromate } Couleur initiale = jaune.

Par la burette, introduction de la solution de nitrate d'argent.
 Dès la 1^{ère} goutte versée, formation d'un solide blanc.

A l'équivalence, Ag_2CrO_4 se forme \Rightarrow apparition d'une couleur rouge.

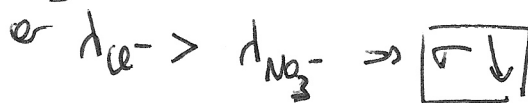
⚠ Réaliser plusieurs déterminations de V_{eq} .

Repérage 2 : CONDUCTIMÉTRIE

La réaction de titrage fait intervenir des ions \Rightarrow technique adaptée.

Ions en solution dans le bécher	qt de matière avant V_{eq}	qt matière après V_{eq}
Na^+	\rightarrow	\rightarrow
Cl^-	\searrow	0
Ag^+	0	\nearrow
NO_3^-	\nearrow	\nearrow

Avant V_{eq} , remplacement d'un ion Cl^- par un ion NO_3^- .

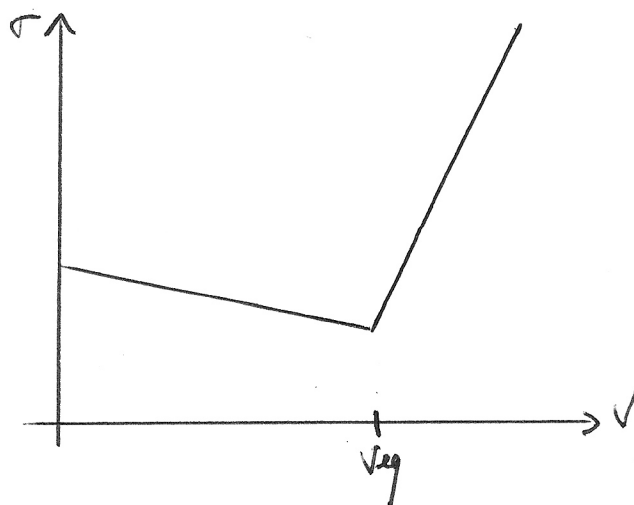


Accumulation de Ag^+ et NO_3^- (car Ag^+ n'a plus de Cl^- avec qui réagir)

$\Rightarrow \uparrow \nearrow$

Courbe obtenue

⚠ Il faut rajouter de l'eau aux 20ml de la solution S_0 de départ pour avoir des portions de droite.



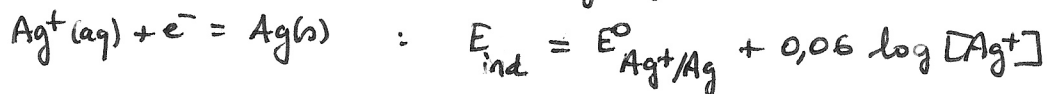
Repérage 3: POTENTIOMETRIE.

Av cours du titrage, la concentration des ions Ag^+ va échoir de la bécher \Rightarrow potentiométrie = bonne idée si on utilise 1 électrode indicatrice de la concentration $[Ag^+]$.

Dispositif Potentiomètre relié à 2 électrodes

- 1 de référence: ECS avec manchon protecteur
- 1 indicatrice de $[Ag^+]$: fil d'argent ($Ag(s)$).

• Potentiel de l'électrode d'argent (Ag^+/Ag).



• Potentiel de l'électrode de référence: $E_{ECS} = cte.$

• Tension mesurée:
$$e = E_{ind} - E_{ref} = cte + 0,06 \log [Ag^+]$$

 \Rightarrow permet de suivre $[Ag^+]$.

Prévision de l'allure de $e = f(V)$

Avant l'équivalence, au moyen d'un tableau d'avancement, on voit

$$\text{que } n_{Cl^- \text{ restant}} = n_{Cl^- \text{ initialement}} - n_{Cl^- \text{ ayant réagi avec } Ag^+}$$

$$= [Cl^-]_0 V_0 - n_{Ag^+ \text{ versé}}$$

$$\underline{n_{Cl^- \text{ restant}} = [Cl^-]_0 V_0 - [Ag^+] \cdot V}$$

\Rightarrow concentration restante en Cl^- après un ajout de V ml de nitrate d'argent:
$$[Cl^-] = \frac{n_{Cl^- \text{ restant}}}{V_{bécher}} = \frac{[Cl^-]_0 V_0 - [Ag^+] V}{V_0 + V}$$

\Rightarrow Comme le solide $AgCl$ existe, $[Ag^+][Cl^-] = K_{s1}$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{s1}}{[Cl^-]} = \frac{K_{s1} \cdot (V_0 + V)}{[Cl^-]_0 V_0 - [Ag^+] V}$$

$$\Rightarrow \left[e = cte + 0,06 \log \left(\frac{K_{s1} \cdot (V_0 + V)}{[Cl^-]_0 V_0 - [Ag^+] V} \right) \right] \text{ avant équivalence}$$

Après équivalence, Ag^+ s'accumule dans le milieu, mais une partie a été consommée par détruire Cl^- .

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ restant}} = n_{\text{Ag}^+ \text{ resté}} - n_{\text{Ag}^+ \text{ ayant réagi avec } \text{Cl}^-}$$

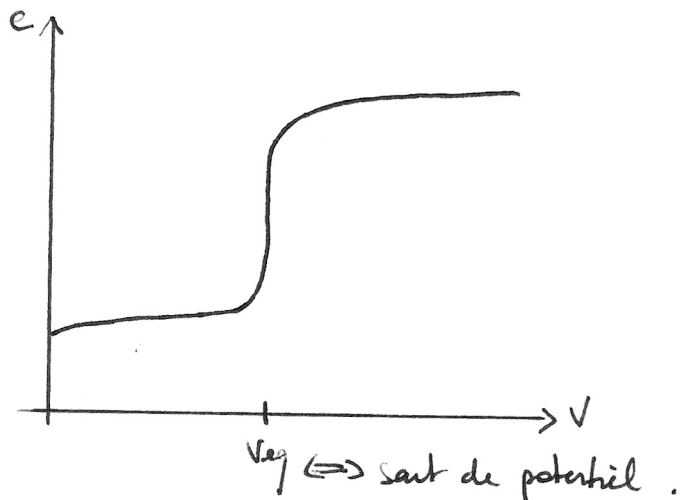
$$n_{\text{Ag}^+ \text{ restant}} = [\text{Ag}^+]_0 V - n_{\text{Cl}^- \text{ initial}}$$

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ restant}} = [\text{Ag}^+]_0 V - [\text{Cl}^-]_0 V_0$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{n_{\text{Ag}^+ \text{ restant}}}{V_{\text{bécher}}} = \frac{[\text{Ag}^+]_0 V - [\text{Cl}^-]_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$\Rightarrow \left[e = c_{\text{te}} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_0 V - [\text{Cl}^-]_0 V_0}{V_0 + V} \right) \right] \quad \text{après l'équivalence.}$$

Allure de la courbe



EXPLOITATION

D'après les mesures, $V_{\text{eq}} = 10,2 \text{ ml}$.

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ resté à l'équivalence}} = 0,050 \times 10,2 \cdot 10^{-3} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Dans 20 ml de S_0 , il y a donc $n_{\text{Cl}^- \text{ initial}} = n_{\text{Ag}^+ \text{ resté à l'équivalence}} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

Dans 100 ml de S_0 , il y a donc $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Leftrightarrow 149 \text{ mg de NaCl}$

Cette valeur est fort proche des 146 mg prévus dans les calculs précédents \Rightarrow on peut donc raisonnablement conclure que le sel recherché est du NaCl pur.