

## S'autoévaluer

### Titration par précipitation ou complexation

#### 1. Réaction de précipitation

1. Donner la définition d'un précipité. Comment l'obtient-on en général ?
2. Citer des exemples de précipité et écrire les équations de précipitation correspondantes.

#### 2. Réaction de complexation

1. Donner la définition d'un complexe.
2. Dans les complexes suivants, reconnaître l'ion central et le ligand :  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ;  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  ;  $[\text{Al}(\text{HO})_4]^-$  ;  $[\text{Fe}(\text{Cl})_4]^-$  ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  ;  $[\text{CaY}]^{2-}$ .
3. Écrire les équations de formation de ces complexes.

### Titration colorimétrique ou conductimétrique

#### 3. VRAI-FAUX

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Rectifier celles qui sont fausses.

1. Un complexe est un solide peu soluble dans l'eau.
2. Pour titrer les ions chlorure, on peut utiliser la réaction de précipitation du chlorure d'argent.
3. Le titrage des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à l'aide de la réaction d'équation : 
$$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) = [\text{CaY}]^{2-}(\text{aq})$$
 est un titrage par précipitation.
4. Lors d'un titrage par conductimétrie, l'équivalence est repérée à l'intersection de segments de droite.

#### 4. Utiliser les résultats d'un titrage colorimétrique

Pour titrer les ions chlorure présents dans une eau minérale, on introduit dans un bécher un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'eau minérale et quelques gouttes de solution de chromate de potassium. On verse à l'aide d'une burette graduée une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration  $C_2 = 0,015$  mol . L<sup>-1</sup>.

On note l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent pour un volume  $V_{2E} = 12,0$  mL de solution  $S_2$  versée.

1. Quel est le rôle des ions chromate ?
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Déterminer les concentrations molaire  $C_1$  et massique  $t_1$  des ions chlorure dans l'eau minérale utilisée.

Donnée :  $M(\text{Cl}) = 35,5$  g . mol<sup>-1</sup>.

## Utiliser les acquis

### 5. Méthode de MOHR

D'après Bac, Afrique, juin 2005

On utilise la méthode de MOHR afin de déterminer la concentration d'une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution de chlorure de sodium de concentration connue.

1. On précipite à l'état de chlorure d'argent les ions chlorure d'une solution de chlorure de sodium par addition d'une solution de nitrate d'argent à étalonner.

**a.** Écrire l'équation de la réaction de dosage.

On doit posséder un indicateur de fin de réaction, les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$  qui donnent, avec les ions argent  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ , un précipité rouge brique de chromate d'argent.

**b.** Donner l'équation de cette réaction de précipitation.

2. En milieu basique  $\text{pH} > 7,5$ , il y a précipitation des ions argent en hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}(\text{s})$ .

En milieu acide,  $\text{pH} < 6,5$ , le chromate d'argent est soluble.

Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de MOHR. Justifier votre réponse.

3. Indiquer à quel type de titrage, direct ou indirect, correspond la méthode de MOHR.

4. Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large, placer une prise d'essai de  $V_1 = 20,0$  mL de la solution connue de chlorure de sodium de concentration  $C_1 = 4,0 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup>. Ajouter cinq gouttes de solution de chromate de potassium. Faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans la burette jusqu'à l'obtention d'un précipité rouge orangé.

**a.** Faire un schéma légendé du dispositif expérimental.

**b.** L'équivalence est obtenue pour un volume  $V_E = 18,2$  mL de solution de nitrate d'argent versé. En déduire la concentration  $C$  de la solution de nitrate d'argent.

### 6. Ion chlorure dans l'eau de mer

D'après Bac, Amérique du Nord, juin 2004

L'*Artémia* est un petit crustacé qui peut vivre dans des milieux très salés dont la teneur en ions chlorure est supérieure à 30 g . L<sup>-1</sup>. Afin d'implanter, dans des marais salants du sud de la France, un élevage d'*Artémia*, on se propose de déterminer la concentration en ions chlorure d'un prélèvement d'eau d'un marais de la zone choisie en utilisant la réaction de précipitation des ions chlorure par les ions argent. L'équivalence est déterminée en utilisant un indicateur coloré.

Cet indicateur est préparé en dissolvant quelques grains de dichlorofluorescéine dans un mélange eau-éthanol. La solution obtenue a une couleur jaune. La présence d'ions sodium, chlorure ou nitrate ne modifie pas la couleur de la dichlorofluorescéine. En revanche, en présence d'ions argent, la solution de dichlorofluorescéine prend une couleur rose-rouge.

1. On prépare deux tubes à essai, numérotés 1 et 2. Dans chaque tube, on mélange 2,0 mL de solution de chlorure de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  de concentration 0,10 mol . L<sup>-1</sup> et quelques gouttes de solution de l'indicateur coloré préparé avec la dichlorofluorescéine.

• Dans le tube n° 1, on ajoute 0,5 mL de solution de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$  de concentration 0,10 mol . L<sup>-1</sup>.

• Dans le tube n° 2, on ajoute 2,2 mL de solution de nitrate d'argent de concentration 0,10 mol . L<sup>-1</sup>.

**a.** Quel est le réactif en excès dans chacun des tubes ? Justifier.

**b.** Quel est l'aspect et la coloration du contenu de chaque tube ?

2. On veut doser un volume  $V_1$  d'une solution  $S_1$  d'ions chlorure par une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration  $C_2$ .

**a.** Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

**b.** Définir l'équivalence et expliquer brièvement comment la déterminer.

3. En septembre 2003, après un été caniculaire, on a prélevé un échantillon d'eau dans un marais salant, de la zone prévue pour implanter l'élevage d'*Artémia*.

On dilue dix fois cette eau pour obtenir la solution  $S_1$  à doser.

**a.** On souhaite obtenir 50 mL de solution  $S_1$ .

Quel volume d'eau doit-on prélever ?

**b.** Désigner et nommer la verrerie à utiliser pour effectuer cette dilution. Expliquer brièvement le mode opératoire.

4. On réalise le titrage d'un volume  $V_1 = 10,0$  mL de solution  $S_1$  par une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration  $C_2 = 1,00 \times 10^{-1}$  mol . L<sup>-1</sup>. Le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence est  $V_E = 15,2$  mL.

**a.** Déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans la solution  $S_1$ .

**b.** En déduire la concentration molaire des ions chlorure dans l'eau du marais.

**c.** Cette eau est-elle favorable au développement des *Artémia* ?

### 7. Méthode de CHARPENTIER-VOLHARD

1. On titre les ions chlorure présents dans une poudre de lait par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD qui comporte les étapes suivantes :

• À une masse  $m$  de poudre de lait que l'on dissout dans l'eau distillée, on ajoute une solution de nitrate d'argent en excès. Il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent.

• Les ions argent qui n'ont pas précipité sont titrés par une solution de thiocyanate d'ammonium  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq})$  en milieu acide. Il y a formation d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent.

• La fin de cette précipitation est mise en évidence en utilisant de l'alun de fer dont les ions fer(III) forment un complexe rouge  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  avec les ions thiocyanate.

Écrire les équations des deux réactions où interviennent les ions argent en précisant celle qui est support du titrage des ions excédentaires.

2. Une masse  $m = 2,50$  g de poudre de lait dissoute dans 25 mL d'eau distillée a été traitée afin d'éliminer les sucres réducteurs contenus dans le lait.

On a utilisé un volume  $V = 20,0$  mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration molaire  $C = 5,00 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup>. Le titrage a été effectué avec une solution de thiocyanate d'ammonium en milieu acide de concentration  $C' = 4,00 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup>.

L'équivalence a été obtenue pour un volume  $V_E = 15,9$  mL de solution de thiocyanate d'ammonium.

- Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.
  - Est-il nécessaire de mesurer les 25 mL d'eau distillée avec grande précision ? Pourquoi ?
  - Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever le volume  $V$  de solution de nitrate d'argent ?
- Exprimer la quantité  $n_0$  d'ions argent introduite initialement.
    - En utilisant le résultat du titrage, exprimer la quantité  $n'$  d'ions argent ayant réagi avec les ions thiocyanate.
    - Exprimer et calculer la quantité  $n$  d'ions argent ayant réagi avec les ions chlorure.
    - En déduire la masse  $m_1$  d'ions chlorure dans 2,50 g de lait en poudre.
    - En déduire la masse d'ions chlorure dans 100 g de poudre de lait. Comparer la valeur obtenue avec la valeur indiquée sur l'étiquette soit 505,5 mg.

## 8. Médicament anti-diarrhéique

(Voir Résoudre un exercice 1)

D'après Bac, Polynésie, juin 2005

L'Adiaril® est une préparation de régime pour réhydrater les enfants en cas de diarrhée. Ce produit contient du glucose, du saccharose, des ions sodium, potassium, chlorure, citrate, gluconate. L'étiquette indique une masse  $m(\text{Cl}^-) = 0,210$  g dans un sachet. On dilue le contenu d'un sachet dans l'eau pour obtenir 200 mL de solution.

**A.** Dans un tube à essai  $A$  contenant un volume  $V_1 = 2,0$  mL de solution aqueuse de chlorure de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  de concentration  $C_1 = 5,00 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup>, on ajoute  $V_1 = 2,0$  mL de solution de nitrate d'argent  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$  de concentration  $C = 4,25 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup> et on observe la formation d'un précipité blanc.

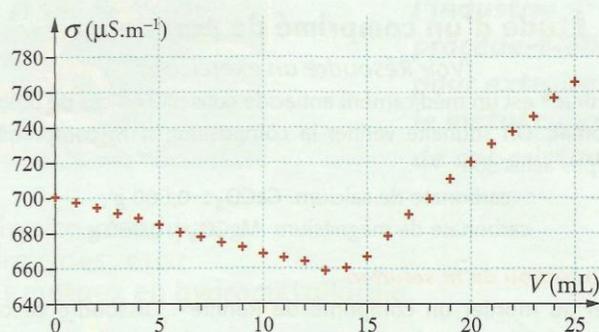
- Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le tube  $A$ .
- Exprimer littéralement le quotient de réaction  $Q_r$  pour la réaction ainsi écrite.
- Calculer le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.
- Sachant que la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C est  $K = 6,4 \times 10^9$ , commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

**B.** On se propose de vérifier la masse d'ions chlorure dans un sachet. Pour cela on réalise un titrage par conductimétrie.

On négligera les variations de volume de la solution lors du dosage. On dissout le contenu d'un sachet d'Adiaril® dans  $V = 200$  mL d'eau. On prélève  $V_2 = 20,0$  mL de cette solution  $S$  que l'on place dans un bécher et on ajoute 200 mL d'eau distillée.

On plonge dans le milieu une cellule de conductimétrie et on mesure la conductivité  $\sigma$  du mélange après chaque ajout de solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 4,25 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup>.

On obtient le graphe donné ci-dessous.



### 1. À propos du protocole

- Quelle verrerie utiliseriez-vous pour préparer la solution de 200 mL d'Adiaril® ?
- Quelle verrerie utiliseriez-vous pour prélever  $V_2 = 20,0$  mL de solution ?

Ion	Formule	$\lambda$
Sodium	$\text{Na}^+$	5,01
Potassium	$\text{K}^+$	7,35
Chlorure	$\text{Cl}^-$	7,63
Citrate	$\text{C}_i^{3-}$	21,0
Gluconate	$\text{Gluc}^-$	1,50
Argent	$\text{Ag}^+$	6,19
Nitrate	$\text{NO}_3^-$	7,14

Conductivités molaires ioniques  $\lambda$  des ions présents dans la solution en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2. Avant l'équivalence

- Exprimer littéralement la conductivité  $\sigma_1$  du mélange. **SOS**
- Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme  $\sigma_1 = B + D_1$  avec  $B$  terme pratiquement constant et  $D_1$  terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes  $B$  et  $D_1$  ?
- En déduire que la conductivité du mélange diminue faiblement avant l'équivalence.

### 3. Après l'équivalence

- Exprimer littéralement la conductivité  $\sigma_2$  du mélange.
- Cette conductivité peut aussi s'écrire sous la forme  $\sigma_2 = B + D_2$  avec  $B$  terme pratiquement constant et  $D_2$  terme variable au cours du titrage. Quels sont les ions dont la conductivité participe à l'expression des termes  $B$  et  $D_2$  ?
- En déduire que la conductivité du mélange augmente nettement après l'équivalence.

### 4. Exploitation

- Déterminer, sur le graphe donné, le volume de la solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
- En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution  $S$ .
- En déduire la masse  $m_{\text{exp}}$  d'ions chlorure dans le sachet.
- Comparer votre résultat à celui lu sur l'étiquette  $m_{\text{lue}}$  en calculant l'erreur relative.