Spécialité : Ions chlorure dans l'eau de mer

Bac S 2004 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Partie A. a) Quel est le réactif en excès dans chacun des deux tubes ? Justifier. b) Quels sont l'aspect et la coloration du contenu de chaque tube ?

Données utiles chaque tube : 2,0 mL de solution $(Na^+ + Cl^-)$ à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$; nitrate d'argent à $0{,}10\ mol \cdot L^{-1}$: 0,5 mL (tube 1), 2,2 mL (tube 2)

a) Réaction : $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$. Les ions réagissent mole à mole : on compare les quantités apportées, $n = C \times V$.

Dans les deux tubes : $n(Cl^-) = 0{,}10 \times 2{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Tube 1 : $n(Ag^+) = 0{,}10 \times 0{,}5 \times 10^{-3} = 0{,}5 \times 10^{-4}$ mol $< n(Cl^-)$. Les ions Ag^+ sont limitants, les ions chlorure sont en excès.

Tube 2 : $n(Ag^+) = 0{,}10 \times 2{,}2 \times 10^{-3} = 2{,}2 \times 10^{-4}$ mol $> n(Cl^-)$. Les ions chlorure sont limitants, les ions argent sont en excès.

b) Dans les deux tubes, un précipité blanc de chlorure d'argent se forme.

Tube 1 : il ne reste pas d'ions Ag^+ en solution, l'indicateur garde sa teinte jaune.

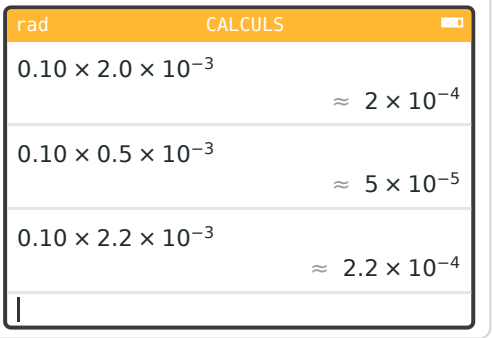
Tube 2 : il reste des ions Ag^+, l'indicateur prend la teinte rose-rouge.

> Tube 1 : Cl^- en excès, précipité blanc et solution jaune. Tube 2 : Ag^+ en excès, précipité blanc et solution rose-rouge.

PIÈGE
Comparer seulement les volumes sans le justifier : cela ne vaut que parce que les deux concentrations sont égales et que la réaction se fait mole à mole. Écrire les quantités de matière.

COMPRENDRE
Les deux tubes montrent ce qui se passe avant et après l'équivalence d'un titrage : la teinte de l'indicateur bascule dès que les ions argent ne sont plus consommés.

À LA CALCULATRICE



2 Partie A. a) Faire un schéma annoté du dispositif de titrage. b) Définir l'équivalence et expliquer brièvement comment la déterminer.

a) Voir le schéma : la solution titrante S_2 est dans la burette, la solution titrée S_1 dans le bécher, avec quelques gouttes d'indicateur.

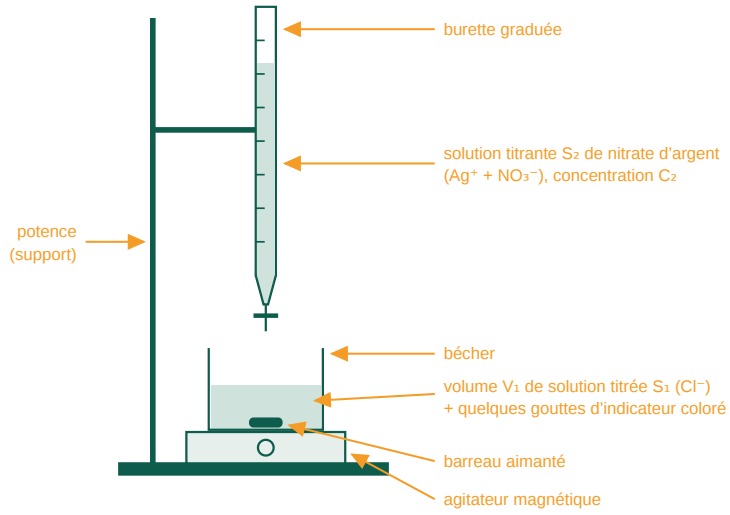
b) À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : la quantité d'ions Ag^+ versée est égale à la quantité d'ions Cl^- présente au départ dans le bécher.

Avant l'équivalence, les ions Ag^+ versés sont tous consommés : la solution reste jaune. Juste après, ils ne réagissent plus et restent en solution : la solution devient rose-rouge.

> L'équivalence est repérée par le passage du jaune au rose-rouge, persistant, à la goutte près ; on lit alors V_E sur la burette.

PIÈGE
Définir l'équivalence par « le changement de couleur » : c'est seulement la façon de la repérer. La définition porte sur les quantités de matière des deux réactifs.

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation ne figure plus au programme actuel de spécialité. La définition de l'équivalence, le montage et la relation entre quantités de matière restent exactement ceux des titrages étudiés aujourd'hui.



2 · Dispositif de titrage des ions chlorure par les ions argent

3 Partie A. L'eau du marais est diluée 10 fois pour obtenir S_1. a) Quel volume d'eau faut-il prélever pour obtenir 50 mL de S_1 ? b) Nommer la verrerie utilisée et expliquer brièvement le mode opératoire.

Données utiles facteur de dilution $F = 10$; volume de solution fille $V_{S_1} = 50$ mL

a) Lors d'une dilution, la quantité de soluté prélevée se conserve : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_{S_1}$, avec $C_1 = \dfrac{C_0}{10}$. Donc

$$V_0 = \frac{V_{S_1}}{10} = \frac{50}{10} = 5{,}0 \text{ mL}$$

b) Verrerie : pipette jaugée de $5{,}0$ mL (avec sa propipette), fiole jaugée de $50{,}0$ mL, bécher.

- Verser un peu d'eau du marais dans un bécher et y prélever $5{,}0$ mL à la pipette jaugée.
- Introduire ce prélèvement dans la fiole jaugée de $50{,}0$ mL.
- Ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, agiter pour homogénéiser.

$V_0 = 5{,}0$ mL d'eau du marais, prélevés à la pipette jaugée et dilués dans une fiole jaugée de $50{,}0$ mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée donne la précision attendue. Ne jamais pipeter directement dans le flacon d'origine.

MÉTHODE
Diluer F fois : volume à prélever = volume de la fiole divisé par F. Vérifier ensuite que la pipette et la fiole correspondantes existent (5 ; 10 ; 20 ; 25 mL et 50 ; 100 ; 200 mL).

4 Partie A. a) Déterminer la concentration molaire des ions chlorure dans S_1. b) En déduire leur concentration molaire dans l'eau du marais. c) Cette eau est-elle favorable au développement des Artémia ?

Données utiles $V_1 = 10{,}0$ mL ; $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 15{,}2$ mL ; $M(\mathrm{Cl}) = 35{,}5$ g · mol^{-1} ; seuil : 30 g · L^{-1}

a) À l'équivalence, $n(\mathrm{Ag^+})_{\text{versé}} = n(\mathrm{Cl^-})_{\text{initial}}$, soit $C_2 \times V_E = C_1 \times V_1$.

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_E}{V_1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 15{,}2}{10{,}0} = 1{,}52 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) L'eau du marais a été diluée 10 fois : $C_0 = 10 \times C_1 = 1{,}52$ mol · L^{-1} .

c) Concentration en masse des ions chlorure : $t_0 = C_0 \times M(\mathrm{Cl}) = 1{,}52 \times 35{,}5 = 54{,}0$ g · L^{-1}.

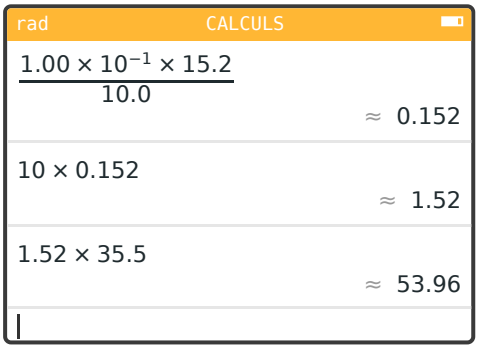
$54{,}0$ g · L^{-1} > 30 g · L^{-1} : la teneur dépasse le seuil nécessaire.

$C_1 = 1{,}52 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $C_0 = 1{,}52$ mol · L^{-1} ; $t_0 = 54{,}0$ g · L^{-1} : l'eau du marais est favorable aux Artémia.

PIÈGE
Comparer directement $1{,}52$ mol · L^{-1} au seuil de 30 g · L^{-1}, ou oublier la dilution et conclure avec C_1 ($5{,}40$ g · L^{-1}, conclusion inversée).

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_2, V_E, V_1 et $M(\mathrm{Cl})$. Dans le rapport V_E/V_1, les deux volumes peuvent rester en mL : les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE



1 Partie B. Déterminer graphiquement, sur l'annexe, le point d'équivalence E du dosage conductimétrique.

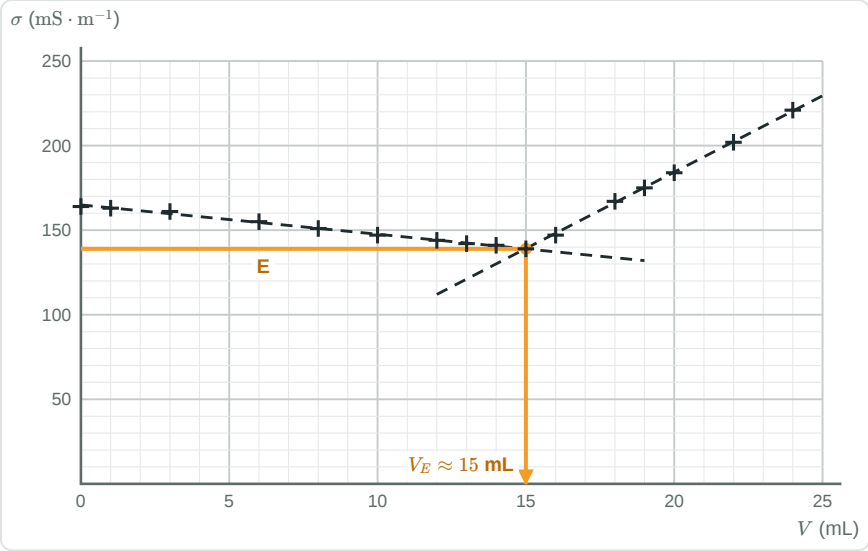
Les points de mesure s'alignent sur deux portions de droite : l'une décroissante, pour les faibles volumes versés, l'autre croissante, pour les grands volumes.

On trace ces deux droites, sans tenir compte des points voisins de la rupture de pente. Leur point d'intersection est le point d'équivalence E ; son abscisse est le volume à l'équivalence.

Point E : $V_E \approx 15$ mL (et $\sigma_E \approx 139$ mS · m^{-1}), en accord avec $V_E = 15{,}2$ mL du dosage colorimétrique.

PIÈGE
Prendre pour E le point de mesure le plus bas. L'équivalence est l'intersection des deux droites, qui tombe en général entre deux mesures.

MÉTHODE
Titrage conductimétrique : tracer les deux droites en s'appuyant sur les points éloignés de l'équivalence, les prolonger jusqu'à leur croisement, puis lire l'abscisse du point d'intersection.



1 · Annexe complétée : les deux droites se coupent au point d'équivalence E

2 Partie B. Justifier, sans calculs, la diminution de la conductivité avant l'équivalence.

Données utiles en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$: $\lambda(Cl^-) = 7{,}63 \times 10^{-3}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14 \times 10^{-3}$; $\lambda(Ag^+) = 6{,}19 \times 10^{-3}$; $\lambda(Na^+) = 5{,}01 \times 10^{-3}$

La conductivité dépend des ions présents, de leur concentration et de leur conductivité molaire ionique λ.

Avant l'équivalence, chaque ion Ag^+ versé est consommé en faisant disparaître un ion Cl^- ; il est accompagné d'un ion NO_3^- qui reste en solution. Les ions Na^+ ne réagissent pas.

Tout se passe donc comme si chaque ion Cl^- était remplacé par un ion NO_3^-. Or $\lambda(NO_3^-) < \lambda(Cl^-)$. De plus, le volume du mélange augmente, ce qui dilue tous les ions.

Des ions Cl^- sont remplacés par des ions NO_3^- un peu moins conducteurs, dans un volume croissant : la conductivité diminue lentement.

PIÈGE
Dire que la conductivité baisse « parce que les ions chlorure disparaissent » sans parler des ions nitrate apportés : le nombre d'ions en solution ne change pas avant l'équivalence.

COMPRENDRE
La pente est faible parce que les deux conductivités molaires sont proches (7,14 contre 7,63). La dilution par la solution versée accentue la baisse ; on la limite en ajoutant beaucoup d'eau distillée dans le bécher au départ.

3 Partie B. Justifier, sans calculs, l'augmentation de la conductivité après l'équivalence.

Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions Cl^- dans le bécher : les ions Ag^+ versés ne réagissent plus.

Chaque ajout de solution titrante apporte alors des ions Ag^+ et NO_3^- qui s'accumulent tous les deux en solution, sans qu'aucun ion ne soit consommé. La quantité totale d'ions augmente ; la solution versée est en outre plus concentrée en ions que le mélange.

Les ions Ag^+ et NO_3^- ajoutés en excès s'accumulent : la conductivité augmente, plus rapidement qu'elle ne diminuait.

MÉTHODE
Pour justifier une pente en conductimétrie, faire le bilan ion par ion : consommé, apporté ou spectateur. Comparer ensuite les λ des ions qui disparaissent et de ceux qui apparaissent.