Spécialité : Titrage des ions chlorure présents dans un anti-diarrhéique

Bac S 2005 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Écrire l'équation de la seule réaction ayant lieu dans le tube à essais A.

Le précipité blanc est du chlorure d'argent. Les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$ sont spectateurs.

$$\mathrm{Ag^+(aq) + Cl^-(aq) = AgCl(s)}$$

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation ne figure plus au programme actuel de spécialité. Le quotient de réaction, le critère d'évolution et le titrage conductimétrique, eux, y sont toujours : l'exercice reste un bon entraînement.

2 Exprimer littéralement le quotient de réaction Q_r pour la réaction ainsi écrite.

Le solide $\mathrm{AgCl(s)}$ n'apparaît pas dans le quotient de réaction ; seules les espèces dissoutes y figurent.

$$Q_r = \frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]\,[\mathrm{Cl^-}]}$$

PIÈGE
Écrire $[\mathrm{AgCl}]$ au numérateur. Un solide n'a pas de concentration : il est remplacé par 1, comme le solvant.

3 Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial fictif où les réactifs seraient en contact sans avoir réagi.

Données utiles $V_1 = 2{,}0$ mL de chaque solution ; $C_1 = 5{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $C = 4{,}25 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Après mélange, le volume total est $2V_1$: chaque concentration est divisée par deux.

$$[\mathrm{Cl^-}]_i = \frac{C_1 V_1}{2V_1} = \frac{C_1}{2} \qquad [\mathrm{Ag^+}]_i = \frac{C V_1}{2V_1} = \frac{C}{2}$$

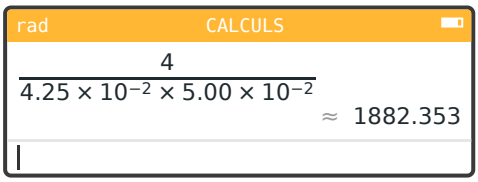
$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\mathrm{Ag^+}]_i\,[\mathrm{Cl^-}]_i} = \frac{4}{C\,C_1} = \frac{4}{4{,}25 \times 10^{-2} \times 5{,}00 \times 10^{-2}}$$

$$Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$$

PIÈGE
Utiliser C et C_1 sans tenir compte de la dilution due au mélange : on trouverait $4{,}7 \times 10^2$, quatre fois trop petit.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, car les volumes (2,0 mL) n'en ont que deux. Un quotient de réaction s'écrit sans unité, les concentrations étant exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

À LA CALCULATRICE



4 Sachant que la constante d'équilibre à 25 °C vaut $K = 6{,}4 \times 10^9$, commenter le sens d'évolution de la transformation observée.

Données utiles $Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$ (Q3)

$Q_{r,i} = 1{,}9 \times 10^3$ est inférieur à $K = 6{,}4 \times 10^9$. D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation, celui de la formation de $\mathrm{AgCl(s)}$.

Cette prévision est en accord avec l'observation : un précipité blanc apparaît dans le tube.

$Q_{r,i} < K$: évolution en sens direct, le précipité de chlorure d'argent se forme.

COMPRENDRE
K est très grande : la réaction peut être considérée comme totale. C'est une des conditions pour qu'elle serve de support à un titrage, avec la rapidité et l'unicité.

1.1 Quelle verrerie utiliser pour préparer les 200 mL de solution d'Adiaril ?

Le contenu du sachet est introduit dans une fiole jaugée de 200 mL. On ajoute de l'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution complète, on complète jusqu'au trait de jauge, puis on bouche et on homogénéise.

Une fiole jaugée de 200 mL.

1.2 Quelle verrerie utiliser pour prélever $V_2 = 20{,}0$ mL de solution ?

Le volume prélevé fixe la quantité d'ions chlorure titrée : il doit être mesuré avec précision.

Une pipette jaugée de 20,0 mL, munie d'une propipette.

COMPRENDRE
Les 200 mL d'eau distillée ajoutés ensuite n'ont pas besoin d'être précis : une éprouvette graduée suffit, car l'eau ne modifie pas la quantité d'ions chlorure présente dans le bécher.

2.1 Avant l'équivalence : a) exprimer littéralement la conductivité σ_1 du mélange ; b) indiquer les ions qui participent aux termes B (pratiquement constant) et D_1 (variable) de $\sigma_1 = B + D_1$; c) en déduire que la conductivité diminue faiblement.

Données utiles $\lambda(Cl^-) = 7{,}63\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

a) Avant l'équivalence, les ions Ag^+ versés sont entièrement consommés : ils sont absents de la solution. Les ions NO_3^- versés, spectateurs, y restent. Les autres ions viennent du sachet.

$$\sigma_1 = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{K^+}[K^+] + \lambda_{Ci^{3-}}[Ci^{3-}] + \lambda_{gluc^-}[gluc^-] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] + \lambda_{NO_3^-}[NO_3^-]$$

b) Le volume étant considéré comme constant, les concentrations des ions qui ne réagissent pas et ne sont pas apportés ne changent pas.

- B : ions Na^+, K^+, citrate et gluconate.
- D_1 : ions Cl^- (consommés) et NO_3^- (apportés).

c) Chaque ion Cl^- qui précipite est remplacé dans la solution par un ion NO_3^-. Or $\lambda_{NO_3^-} = 7{,}14$ est un peu plus petit que $\lambda_{Cl^-} = 7{,}63\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$: D_1 diminue légèrement.

$\sigma_1 = B + D_1$ diminue faiblement : un ion Cl^- est remplacé par un ion NO_3^- à peine moins conducteur.

PIÈGE
Faire figurer Ag^+ dans σ_1. Avant l'équivalence, l'ion argent est le réactif limitant : sa concentration dans le bécher est nulle.

MÉTHODE
Pour prévoir une pente en conductimétrie : lister les ions présents, repérer ceux dont la concentration varie, puis comparer les conductivités ioniques molaires de l'ion qui disparaît et de celui qui le remplace.

2.2 Après l'équivalence : a) exprimer littéralement la conductivité σ_2 du mélange ; b) indiquer les ions qui participent aux termes B et D_2 de $\sigma_2 = B + D_2$; c) en déduire que la conductivité augmente nettement.

Données utiles $\lambda(Ag^+) = 6{,}19\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda(NO_3^-) = 7{,}14\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

a) Après l'équivalence, il n'y a plus d'ions Cl^- dans la solution. Les ions Ag^+ versés ne réagissent plus et s'accumulent, comme les ions NO_3^-.

$$\sigma_2 = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{K^+}[K^+] + \lambda_{Ci^{3-}}[Ci^{3-}] + \lambda_{gluc^-}[gluc^-] + \lambda_{Ag^+}[Ag^+] + \lambda_{NO_3^-}[NO_3^-]$$

b)

- B : ions Na^+, K^+, citrate et gluconate, comme avant l'équivalence.
- D_2 : ions Ag^+ et NO_3^-, tous deux apportés par la solution titrante.

c) Les concentrations $[Ag^+]$ et $[NO_3^-]$ augmentent toutes les deux à chaque ajout et aucun ion ne disparaît : les deux termes de D_2 croissent ensemble.

$\sigma_2 = B + D_2$ augmente nettement : des ions Ag^+ et NO_3^- s'ajoutent à la solution sans rien remplacer.

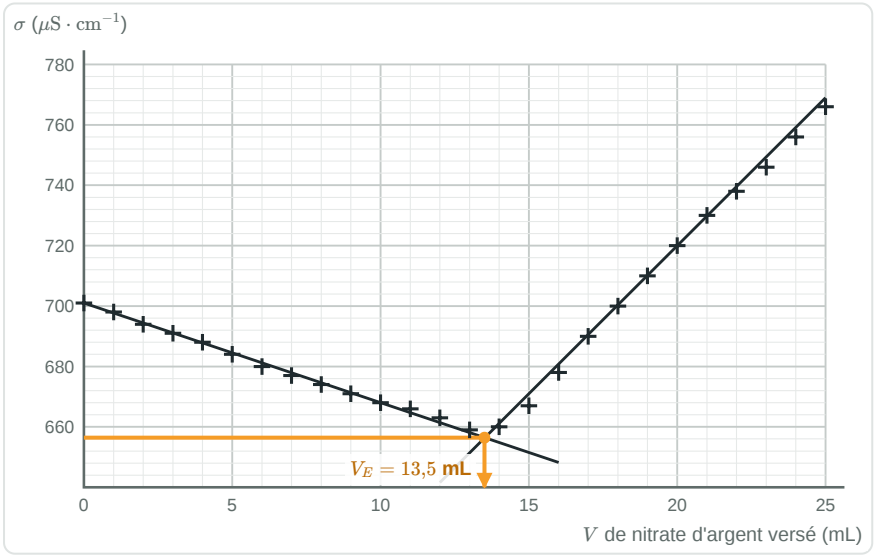
COMPRENDRE
Avant l'équivalence, la variation dépend de la différence $7{,}14 - 7{,}63 = -0{,}49$; après, de la somme $7{,}14 + 6{,}19 = 13{,}33\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$. D'où la rupture de pente qui repère l'équivalence.

3.1 Déterminer sur le graphe de l'annexe 3 le volume de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

On trace la droite moyenne passant par les points de la partie décroissante, puis celle des points de la partie croissante. L'équivalence correspond à leur point d'intersection, dont on lit l'abscisse.

$V_E = 13{,}5$ mL

PIÈGE
Prendre l'abscisse du point le plus bas (13 mL). Près de l'équivalence les points s'écartent des droites : seule l'intersection des deux droites donne V_E.



3.1 · Annexe 3 complétée : les deux droites moyennes se coupent à l'équivalence

3.2 En déduire la concentration des ions chlorure présents dans la solution (S).

Données utiles $C = 4{,}25 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 20{,}0\ \text{mL}$; $V_E = 13{,}5\ \text{mL}$ (Q3.1)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$:

$n(\text{Cl}^-)_{\text{initial}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}}$, soit $C_S\, V_2 = C\, V_E$.

$$C_S = \frac{C\, V_E}{V_2} = \frac{4{,}25 \times 10^{-2} \times 13{,}5}{20{,}0}$$

$C_S = 2{,}87 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par 220 mL au lieu de 20,0 mL. L'eau distillée ajoutée dans le bécher ne change pas la quantité d'ions chlorure : c'est le volume prélevé V_2 qui compte.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{4.25 \times 10^{-2} \times 13.5}{20.0} \approx 0.0286875$

3.3 En déduire la masse m_{exp} d'ions chlorure dans le sachet.

Données utiles $C_S = 2{,}87 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3.2) ; $V = 200\ \text{mL}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le sachet entier a été dissous dans $V = 200$ mL de solution (S), de concentration C_S en ions chlorure :

$$m_{\text{exp}} = n(\text{Cl}^-)\, M(\text{Cl}) = C_S\, V\, M(\text{Cl})$$

$$m_{\text{exp}} = 2{,}87 \times 10^{-2} \times 200 \times 10^{-3} \times 35{,}5 = 0{,}204\ \text{g}$$

$m_{\text{exp}} = 0{,}204$ g, soit 204 mg.

COMPRENDRE
La masse molaire de l'ion Cl^- est celle de l'atome de chlore : la masse de l'électron supplémentaire est négligeable.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$0.0286875 \times 200 \times 10^{-3} \times 35.5 \approx 0.2036813$

3.4 Comparer ce résultat à la masse m_{lue} indiquée sur l'étiquette en calculant l'erreur relative.

Données utiles $m_{\text{exp}} = 0{,}204$ g (Q3.3) ; $m_{\text{lue}} = 0{,}210$ g (tableau de composition)

$$\frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{lue}}|}{m_{\text{lue}}} = \frac{|0{,}204 - 0{,}210|}{0{,}210} = 0{,}030$$

L'écart est faible : il peut s'expliquer par l'incertitude sur la lecture graphique de V_E et sur les volumes mesurés.

Erreur relative de 3,0 % : le titrage confirme la masse d'ions chlorure indiquée sur l'étiquette.

MÉTHODE
Conserver dans la calculatrice la valeur non arrondie de m_{exp}. Avec 0,204 g arrondi, on obtiendrait 2,9 % : l'écart vient seulement de l'arrondi intermédiaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.210 - 0.20368125}{0.210} \approx 0.03008929$