Spécialité : Dosage conductimétrique des ions chlorure dans le lait

Bac S 2004 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 La conductivité de la solution de chlorure de potassium change-t-elle si on augmente sa concentration à volume constant ? Si on augmente son volume à concentration c_0 constante ? Justifier.

La dissolution du chlorure de potassium est totale :
$\mathrm{KCl(s)} \longrightarrow \mathrm{K^+(aq)} + \mathrm{Cl^-(aq)}$, donc $[\mathrm{K^+}] = [\mathrm{Cl^-}] = c_0$ et

$$\sigma = \lambda_{\mathrm{K^+}}\,[\mathrm{K^+}] + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\,[\mathrm{Cl^-}] = (\lambda_{\mathrm{K^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}})\,c_0$$

- Si la concentration augmente, les concentrations des deux ions augmentent : σ augmente (elle est proportionnelle à c_0).
- Si le volume augmente à concentration c_0 constante, les concentrations des ions ne changent pas : σ garde la même valeur.

σ augmente avec la concentration ; elle ne dépend pas du volume de solution.

COMPRENDRE
La conductivité dépend de la nature des ions, de leurs concentrations et de la température, jamais de la quantité de solution contenue dans le bécher.

1.2.1 Compléter le tableau d'évolution du système de l'annexe, avec des expressions littérales, pour un volume V_1 de solution de nitrate d'argent ajouté.

Quantités apportées : $n_0(\mathrm{Ag^+}) = c\,V_1$ et $n_0(\mathrm{Cl^-}) = c_0\,V_0$. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : chaque réactif perd x, le solide gagne x.

État final : $n_f(\mathrm{Ag^+}) = c\,V_1 - x_f$; $n_f(\mathrm{Cl^-}) = c_0\,V_0 - x_f$; $n_f(\mathrm{AgCl}) = x_f$.

COMPRENDRE
La réaction support est une précipitation. Le titrage conductimétrique est au programme actuel de spécialité, mais pas le titrage par précipitation : aujourd'hui, la réaction support serait acide-base.

Équation de la réaction		$Ag^+(aq)$ +	$Cl^-(aq)$ =	$AgCl(s)$
État du système	avancement en mol	quantité de matière en mol		
État initial	0	$n_0(Ag^+) = c \cdot V_1$	$n_0(Cl^-) = c_0 \cdot V_0$	0
Au cours de la transformation	x	$c \cdot V_1 - x$	$c_0 \cdot V_0 - x$	x
État final	x_f	$c \cdot V_1 - x_f$	$c_0 \cdot V_0 - x_f$	x_f

1.2.1 · Tableau d'évolution de l'annexe, complété (en orange)

1.2.2 À partir du tableau, exprimer la constante d'équilibre K en fonction de c_0, c, V_0, V_1 et de l'avancement final x_f.

Le solide AgCl n'apparaît pas dans l'expression de K :

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

Le volume du mélange est $V_0 + V_1$, donc $[\mathrm{Ag^+}]_f = \dfrac{c\,V_1 - x_f}{V_0 + V_1}$ et $[\mathrm{Cl^-}]_f = \dfrac{c_0\,V_0 - x_f}{V_0 + V_1}$.

$$K = \frac{(V_0 + V_1)^2}{(c\,V_1 - x_f)\,(c_0\,V_0 - x_f)}$$

PIÈGE
Diviser les quantités de matière par V_0 ou par V_1 seul : les ions sont dilués dans le volume total $V_0 + V_1$.

1.2.3 Sachant que $x_f = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol, calculer le taux d'avancement final et conclure.

Données utiles $c = 0{,}080\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 5{,}0$ mL ; $c_0 = 3{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_0 = 200{,}0$ mL

Recherche de l'avancement maximal :

- si Ag^+ est limitant : $x_{max} = c\,V_1 = 0{,}080 \times 5{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol ;
- si Cl^- est limitant : $x_{max} = c_0\,V_0 = 3{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}2000 = 6{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

La plus petite valeur est la bonne : Ag^+ est le réactif limitant et $x_{max} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

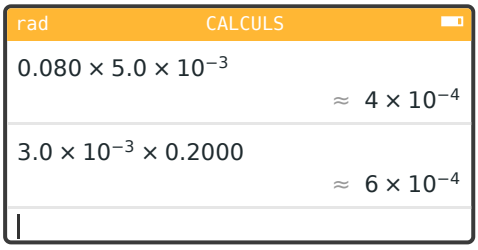
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{4{,}0 \times 10^{-4}}{4{,}0 \times 10^{-4}} = 1{,}0$$

$\tau = 1{,}0$, soit 100 % : la transformation est totale, elle peut servir de support à un titrage.

PIÈGE
Les volumes sont à convertir en litres avant de les multiplier par des concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c, c_0 et V_1. En toute rigueur x_f est très légèrement inférieur à x_{max} : il reste environ 4×10^{-8} mol d'ions argent, quantité négligeable.

À LA CALCULATRICE



1.3 Donner la définition de l'équivalence lors d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont tous deux entièrement consommés.

Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré : l'équivalence est le changement de réactif limitant.

1.4 Parmi les ions NO_3^-, K^+, Ag^+ et Cl^-, indiquer ceux présents dans la solution pour $V < V_E$, pour $V = V_E$ et pour $V > V_E$.

- Pour $V < V_E$: K^+, Cl^- et NO_3^-.
- Pour $V = V_E$: K^+ et NO_3^-.
- Pour $V > V_E$: K^+, NO_3^- et Ag^+.

K^+ et NO_3^-, spectateurs, sont toujours présents ; Cl^- seulement avant l'équivalence, Ag^+ seulement après.

COMPRENDRE
Les ions nitrate arrivent avec la solution titrante : ils sont présents dès la première goutte versée, mais pas pour $V = 0$.

1.5 Sachant que λ_1 (ions chlorure) est légèrement supérieure à λ_2 (ions nitrate) et en négligeant la variation de volume, justifier que σ diminue légèrement avant l'équivalence puis augmente après.

Avant l'équivalence : chaque ion Ag^+ versé consomme un ion Cl^- et arrive accompagné d'un ion NO_3^- ; la concentration en K^+ ne varie pas. À volume constant, des ions chlorure sont donc remplacés, un pour un, par des ions nitrate un peu moins conducteurs ($\lambda_2 < \lambda_1$) : σ diminue légèrement.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions chlorure à consommer. Les ions Ag^+ et NO_3^- versés s'accumulent, leurs concentrations augmentent : σ augmente.

Avant V_E : Cl^- remplacé par NO_3^- moins conducteur, σ baisse un peu ; après V_E : ajout d'ions Ag^+ et NO_3^-, σ augmente.

MÉTHODE
Pour prévoir l'allure d'une courbe de titrage conductimétrique, faire le bilan des ions avant puis après l'équivalence : lesquels disparaissent, lesquels apparaissent, et comparer leurs conductivités molaires ioniques.

1.6 Comment peut-on déterminer graphiquement le volume équivalent ?

On trace la droite qui passe au plus près des points situés avant la rupture de pente, puis celle qui passe au plus près des points situés après.

V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

2.1 Expliquer pourquoi il faut éviter une réaction entre les protéines du lait et les ions Ag^+ versés.

Dans un titrage, le réactif titrant ne doit réagir qu'avec l'espèce titrée. Si les protéines consommaient une partie des ions Ag^+, il faudrait en verser davantage pour atteindre l'équivalence.

Le volume V_E serait trop grand et la quantité d'ions chlorure serait surestimée : le titrage serait faussé.

2.2 En exploitant le graphique n°1 de l'annexe, calculer la quantité d'ions chlorure contenue dans le prélèvement de volume $V_0' = 20{,}0$ mL de lait.

Données utiles $c = 0{,}080\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Les deux droites tracées sur le graphique se coupent en $V_E = 6{,}6$ mL.

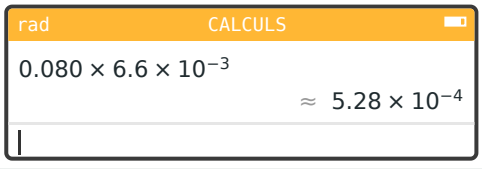
À l'équivalence, les ions argent versés et les ions chlorure du prélèvement sont en proportions stœchiométriques (1 pour 1) :

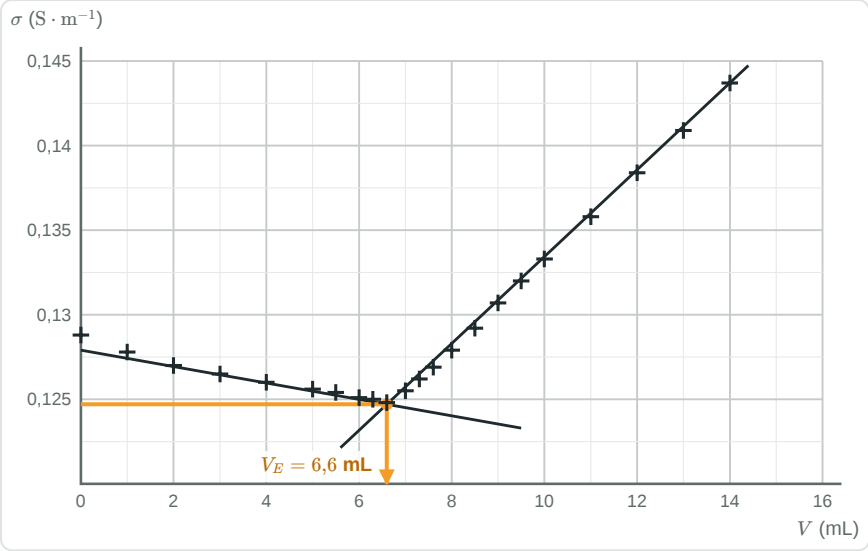
$$n(Cl^-) = n_E(Ag^+) = c\,V_E = 0{,}080 \times 6{,}6 \times 10^{-3} = 5{,}28 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$n(Cl^-) = 5{,}3 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Les 250 mL d'eau distillée ajoutés ne changent pas la quantité d'ions chlorure : ce volume n'intervient dans aucun calcul.

À LA CALCULATRICE





2.2 · Graphique n°1 de l'annexe : les deux droites se coupent en $V_E = 6{,}6$ mL

2.3 En déduire la masse d'ions chlorure contenue dans un litre de lait. Le lait étudié est-il « mammiteux » ?

Données utiles $n(\mathrm{Cl}^-) = 5{,}28 \times 10^{-4}$ mol (2.2) ; $V_0' = 20{,}0$ mL ; $M(\mathrm{Cl}) = 35{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Concentration en masse des ions chlorure dans le lait :

$$t = \frac{n(\mathrm{Cl}^-)\, M(\mathrm{Cl})}{V_0'} = \frac{5{,}28 \times 10^{-4} \times 35{,}5}{20{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}94\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$$

Un litre de lait contient donc 0,94 g d'ions chlorure. Cette valeur est comprise entre 0,8 et 1,2 g par litre, et nettement inférieure à 1,4 g par litre.

$m = 0{,}94$ g d'ions chlorure par litre : le lait n'est pas « mammiteux ».

COMPRENDRE

La masse d'un ion chlorure est pratiquement celle de l'atome de chlore : la masse des électrons est négligeable, on utilise donc $M(\mathrm{Cl})$.

À LA CALCULATRICE

