

Q1. Les indicateurs de fin de réaction sont des espèces qui présentent -dans les conditions du dosage – deux formes colorées . Le changement de couleur suppose la transformation d'une espèce colorée en l'autre selon une réaction qui idéalement ne se produit que lorsque la réactif que l'on cherche à doser a été totalement consommé .

L'indicateur doit avoir une couleur perceptible à très faible concentration ; le changement de couleur doit être observé à la goutte près .

Q2. Le sérum physiologique est modélisé par une solution de chlorure de sodium de concentration  $C$  , autrement dit par une solution pour laquelle  $[Cl^-] = C \text{ molL}^{-1}$  .

Le dosage de cette solution par une solution de nitrate d'argent est basé sur la réaction support d'équation bilan :  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$

On choisit ici de suivre le dosage par **potentiométrie** .

Rappel : la potentiométrie consiste à mesurer le potentiel de la solution . Or on ne sait mesurer qu'une différence de potentiel , ainsi

**La potentiométrie consiste à mesurer la différence de potentiel ( tension , U) entre une électrode indicatrice ou électrode de mesure et une électrode de référence .**

### Choix des électrodes

▪ **L'électrode indicatrice** est choisie de façon à ce que son potentiel s'exprime en fonction de la concentration d'au moins une espèce de la solution dont l'évolution est significative de l'avancement du dosage .

Par ailleurs le potentiel d'une électrode s'identifie à un potentiel redox , il faut donc pouvoir relier les espèces en solution à un couple redox .

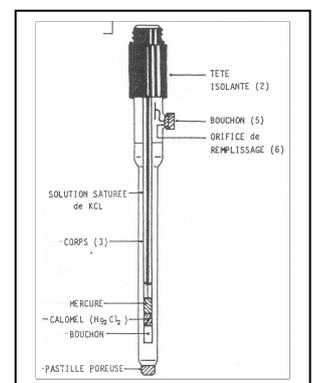
Pour les cations métalliques , le couple redox le plus simple est ion métallique / métal : l'électrode indicatrice sera alors une électrode en métal correspondant . Ici on choisit donc une **électrode d'argent** !



▪ **L'électrode de référence** est par définition une électrode dont le potentiel est constant , indépendant des fluctuations de concentration des espèces en solution . Au labo , l'électrode de référence largement utilisée est l'**ECS** , **électrode au calomel saturé** .

On prendra  $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$  dans les conditions de température de la salle .

▲ Lorsque la solution contient des ions  $Ag^+$  , il est fortement conseillé de placer l'électrode dans une **allonge de protection** .



▪ **La grandeur mesurée** est  $U = V_{Ag} - V_{ref} = E(Ag^+ / Ag) - E_{ECS}$

Remarque : la grandeur effectivement mesurée est liée aux branchements sur le multimètre ( V , continu) :

$U = V_{Ag} - V_{Ecs}$  si électrode d'argent reliée à la borne « V » et l'ECS à la borne « COM » ,  $U = V_{ref} - V_{Ag}$  si électrode d'argent reliée à « COM »....

### Aspect expérimental .

S'assurer que l'extrémité des électrodes est bien immergée ...ajouter éventuellement de l'eau distillée mais avec MODERATION !!

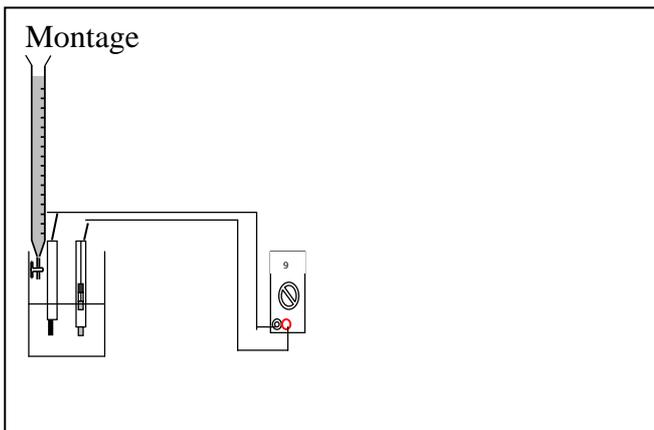
De plus si l'exploitation des mesures nécessite l'utilisation des valeurs de concentrations , le volume d'eau ajouté doit être connu .

### Résultats expérimentaux

#### 1) Dilution au 10 ème de la solution contenue dans la dosette :

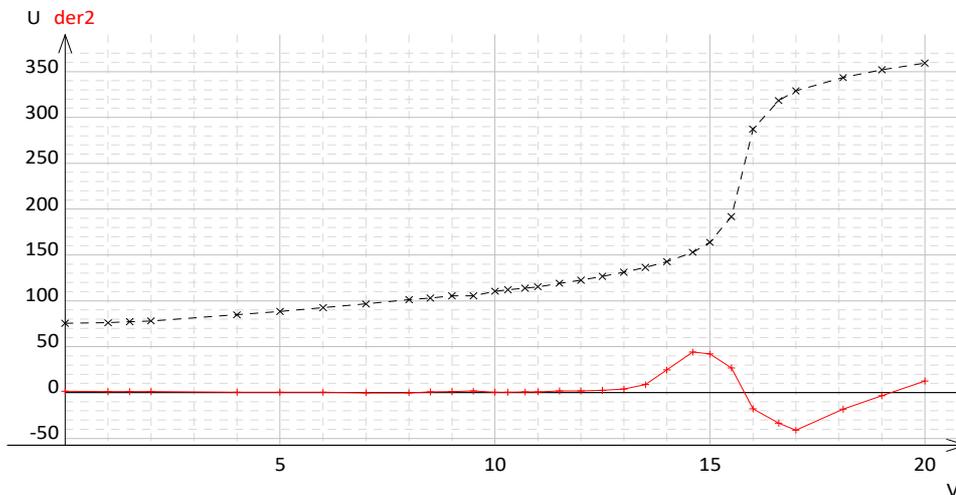
Le volume de la dosette étant de 5 mL , il suffit d'introduire en totalité dans une fiolle jaugée de 50 mL et de compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée . Pour ajuster le niveau au trait de jauge , on utilise une pipette Pasteur .

#### 2) Dosage de la solution diluée



Courbe obtenue ( test TP)  
Solution titrante utilisée  $\text{Ag}^+$  ,  $\text{NO}_3^-$   
 $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$   
Volume de l'échantillon dossé : 10 mL

En séance de TP ,  
20 Oct :  $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$   
10 novembre :  $2,59 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$



$V_e = 15,78 \text{ mL}$   
(dérivée seconde)  
Courbe réalisée avec  
 $C_{\text{Ag}} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

### Interprétation et exploitation des résultats

#### 1. Evaluation de la concentration en ions chlorure :

Il suffit de déterminer le volume équivalent : pour cela on peut utiliser la méthode des tangentes ou la méthode des dérivées (préférer la dérivée seconde )

La réaction support du dosage étant  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$  ,

la relation à l'équivalence s'écrit  $n(\text{Ag}^+)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{Cl}^-)_0$  soit  $C_{\text{Ag}} V_e = C V_0$

A. N. Pour  $C_{\text{Ag}} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$  et  $V_e = 15,78 \text{ mL}$   $n(\text{Cl}^-) = 0,158 \text{ mmole}$  soit  **$C = 0,0158 \text{ molL}^{-1}$**

Résultats

$C_{\text{Ag}} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  et  $V_0 = 20 \text{ mL}$  valeurs de  $V_e$  comprises entre 10,7 et 11,8 mL

**Q3. Comparaison avec la valeur portée sur l'étiquette :**



0,9 % : pourcentage en masse

Nombre de moles de  $\text{Cl}^-$  dans la dosette :  
 $n = 10 * 0,01578 * 5 \cdot 10^{-3} = 0,789 \text{ mmole}$   
 Nombre de moles de  $\text{NaCl} = n$   
 Masse de  $\text{NaCl} = n * M(\text{NaCl}) = 0,789 * (23 + 35,5) = 0,0461 \text{ g}$   
 On fait l'approximation que la masse volumique du sérum est égale à la masse volumique de l'eau, alors masse totale du sérum contenu dans la dosette = 5 g  
 Conclusion pourcentage en masse :  
 $0,0461 / 5 = 9,2 \cdot 10^{-3}$  soit **0,92 %**

Q4. Par définition, le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la réaction  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . La relation  $K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / C^{\circ 2}$  peut alors s'appliquer à condition que le solide coexiste avec la solution saturée.

**Lors du dosage, on peut observer le précipité pratiquement dès les premières gouttes de solution de nitrate d'argent versées.**

En d'autres termes, le  $K_S$  peut être déterminé en théorie à partir d'un point quelconque du dosage ... à condition de savoir déterminer pour chaque point les concentrations en ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Cl}^-$

► Concentration en ions  $\text{Ag}^+$  : évaluable à partir de la tension mesurée :

$$U = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ref}} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E_{\text{ECS}}$$

Soit en appliquant la relation de Nernst au couple  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  :  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right) \text{ et à } 25^\circ \text{ C } E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \text{Log} \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$$

Soit  **$U = U^\circ + 0,06 \text{Log} \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$  avec  $U^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E_{\text{ECS}}$**

Dans les tables de données, on trouve  $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

► Concentration en ions chlorure : **après que la réaction de dosage se soit produite**, on peut dresser le bilan de matière suivant en fonction du volume  $V$  de solution de nitrate d'argent versé

	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	$\text{AgCl}(s)$
$V = 0$	$CV_0$	-	-
$0 < V < V_e$	$CV_0 - C_{\text{Ag}}V$ $C_{\text{Ag}}(V_e - V)$	-	$C_{\text{Ag}}V$
$V = V_e$	-	-	$C_{\text{Ag}}V_e = CV_0$
$V > V_e$	-	$C_{\text{Ag}}(V - V_e)$	$C_{\text{Ag}}V_e = CV_0$

On voit alors que l'on peut utiliser les points avant l'équivalence  $[\text{Cl}^-] = C_{\text{Ag}}(V_e - V) / V_{\text{tot}}$  (... d'où l'intérêt de connaître le volume d'eau éventuellement ajouté pour immerger les électrodes ...)

**1<sup>ère</sup> méthode**

Pour un point avant l'équivalence, on calcule  $[\text{Cl}^-]$  à partir de la relation précédente et on utilise la valeur de  $U$  pour évaluer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$

Exemple

$V$	$U$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Ag}^+]$	$K_S$
8,0 mL	101,4 mV	$\frac{0,01 * (15,78 - 8)}{(10 + 8)} = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$	$\log[\text{Ag}^+] = \frac{0,1014 + 0,245 - 0,8}{0,06} = -7,56$ $[\text{Ag}^+] = 10^{-7,56} = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$ <b>pKs = 9,92</b>

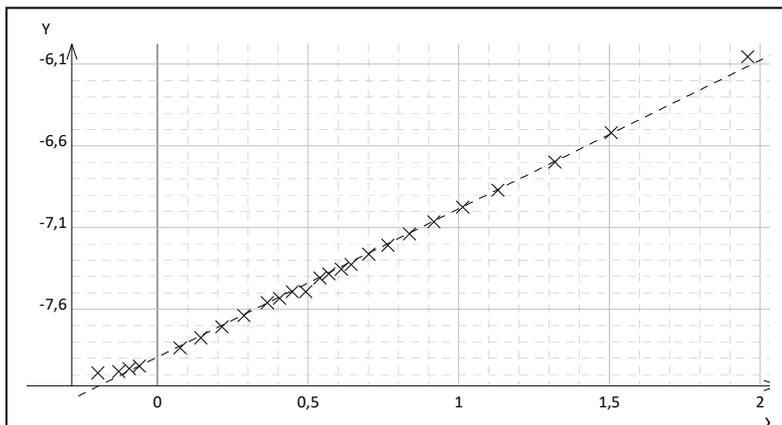
2<sup>ème</sup> méthode : Avant l'équivalence , le précipité étant effectivement présent , on a

$$[Ag^+][Cl^-] = K_s \quad \text{soit} \quad [Ag_+] = \frac{K_s(V_{tot})}{C_{Ag}(V - Ve)} : \log[Ag_+] = \log K_s - \log C_{Ag} + \log\left(\frac{V_{tot}}{V - Ve}\right)$$

$$\text{Par ailleurs } \log[Ag_+] = \frac{1}{0,06}(U - U^0)$$

Ainsi si on trace les variations de **Y = (U-U°) / 0,06 en fonction de X = log (V<sub>tot</sub>/(V-Ve))** on doit trouver une droite d'ordonnée à l'origine **logK<sub>s</sub> - logC<sub>Ag</sub>**

A partir des résultats obtenus lors du test du TP ( C<sub>Ag</sub> = 0,01 molL<sup>-1</sup> , V<sub>0</sub>= 10 mL et pas d'eau ajoutée ) , on obtient :



**Ordonnée à l'origine : - 7,89**

$$- 7,89 = \log K_s - \log C_{Ag}$$

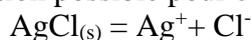
$$\boxed{pK_s = 7,89 - \log 0,01 = 9,89}$$

**Valeur tout à fait compatible avec la valeur tabulée pK<sub>s</sub> = 9,8 !**

V	U	X	Y
0,000	75,60	-0,1981	-7,990
1,000	76,10	-0,1283	-7,982
1,500	77,20	-0,09403	-7,963
2,000	78,10	-0,06007	-7,948
4,000	84,80	0,07498	-7,837
5,000	88,50	0,1435	-7,775
6,000	92,50	0,2138	-7,708
7,000	96,60	0,2870	-7,640
8,000	101,4	0,3643	-7,560
8,500	103,0	0,4050	-7,533
9,000	105,4	0,4475	-7,493
9,500	105,4	0,4921	-7,493
10,00	110,5	0,5391	-7,408
10,30	112,0	0,5687	-7,383
10,70	113,7	0,6101	-7,355
11,00	115,4	0,6428	-7,327
11,50	119,2	0,7010	-7,263
12,00	122,5	0,7649	-7,208
12,50	126,7	0,8363	-7,138
13,00	131,1	0,9177	-7,065
13,50	136,5	1,013	-6,975
14,00	142,7	1,130	-6,872
14,60	153,0	1,319	-6,700
15,00	163,8	1,506	-6,520

3<sup>ème</sup> méthode : utilisation de l'équivalence :

En ce point le contenu du bécher s'identifie à une solution (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> , Na<sup>+</sup>) en présence de la quantité maximale de AgCl que l'on peut former .La seule réaction possible pour ce système est



Certes elle est peu déplacée , mais sa stoechiométrie permet d'écrire que [Cl<sup>-</sup>] = [Ag<sup>+</sup>] et alors

$$K_s = [Ag^+]^2$$

K<sub>s</sub> peut se déduire directement de la valeur de la tension mesurée

A partir des résultats obtenus lors du test : A l'équivalence U = 243,7 mV

$$U = V_{Ag} - V_{ref} \quad \text{d'où} \quad \text{Log}[Ag^+] = - 5,18 \quad \text{et} \quad \log K_s = 2 \log [Ag^+] = 10,4 \quad \mathbf{pK_s = 10,4}$$

Cette valeur est également en accord avec la valeur tabulée

En termes de rapidité , c'est cette dernière méthode que l'on privilégie .