

<p style="text-align: center;">TRAVAUX PRATIQUES DE GENE DOSAGE 2</p>
--

Toutes les manipulations de ce fascicule peuvent être associées à la LC6 Chimie analytique quantitative et fiabilité (lycée).

PROTOCOLES :

A- DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON

B- DOSAGE DU DIOXYGENE DANS L'EAU

C- TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE

D- DETERMINATION DE LA DURETE D'UNE EAU

A- DOSAGE DE LA VITAMINE C D'UN JUS DE CITRON (DOSAGE INDIRECT)

Référence : F. Daumarie, Florilège de chimie pratique, page 213, ISBN 2 7056 6373 8

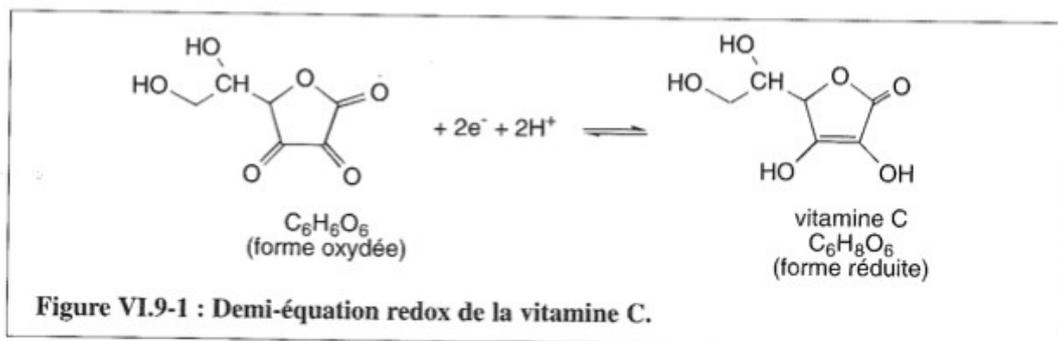
Technique : Dosage en retour

Caractérisations : Quantité de matière

Durée : 45 mn (dont 30 mn d'attente)

Leçons associées :

- LC5 Oxydants et réducteurs
- LC14 Molécules d'intérêt biologique



Temps de manipulation : 15 min + 30 min d'attente

Matériel :

- 1 burette graduée 50 mL
- 2 pipettes jaugées 5 + 10 mL
- 1 agitateur magnétique + barreau
- 4 béchers 100 mL
- 1 erlenmeyer 125 mL
- 1 morceau de gaze
- 1 entonnoir à solide
- 1 presse-citron
- 1 couteau

Produits :

- 1 citron
- I_2 dans KI (sol. aqueuse à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
- $Na_2 S_2O_3$ (sol. aqueuse à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
- empois d'amidon ou thiodène
- eau permutée

VI.9.1 Objectif

Déterminer, par une méthode potentiométrique, la quantité de vitamine C contenu dans un jus de citron pressé.

Le dosage est indirect, car la réaction de la vitamine C avec le diiode est lente (on attend 30 min). Cette expérience complète avantageusement le dosage des acides contenus dans un jus de citron (cf. § VI.2) et s'inscrit dans le cadre de dosages de produits d'usage courant.

VI.9.2 Manipulation

VI.9.2.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

a) Jus de citron

Presser un citron et filtrer le jus dans l'erlenmeyer sur le morceau de gaze placée dans l'entonnoir. Prélever 10,0 mL avec la pipette et les placer dans le bécher. Le jus de citron est prêt à être dosé.

b) Solution de diiode dans KI à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dissoudre 127,5 mg de I_2 ($5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) et 834,0 mg de KI ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) dans une fiole de 100 mL avec de l'eau permutée. Le rapport des concentrations vaut alors :

$$\frac{[KI]}{[I_2]} \approx 10$$

L'incertitude sur la concentration du diiode est égale à $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit :

$$[I_2] = (5,00 + 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Solution de $Na_2S_2O_3$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Peser 0,0790 g de thiosulfate de sodium dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau permutée.

Remarque : KI n'intervient pas dans le dosage mais sert à solubiliser I_2 dans l'eau (sous forme I_3^-).

VI.9.2.2 DOSAGE DE LA VITAMINE C PAR UN EXCÈS DE DIIODE

Ajouter exactement 10,0 mL de solution de diiode à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) dans le bécher contenant les 10,0 mL de jus de citron. Laisser 30 min sous agitation.

Remarque 1 : La quantité initiale de diiode introduite est $n_0 = [I_2] V_0$, soit $5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Remarque 2 : Plus le temps de mise en contact entre I_2 et la vitamine C est long, plus on est sûr que toute la vitamine C a réagi.

VI.9.2.3 DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIIODE PAR LE THIOSULFATE

Remplir la burette de solution de thiosulfate de sodium $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Effectuer le dosage en versant des petits volumes de thiosulfate (fig. VI.9-2) jusqu'à ce que la solution passe du brun au jaune (0,50 mL par 0,50 mL).

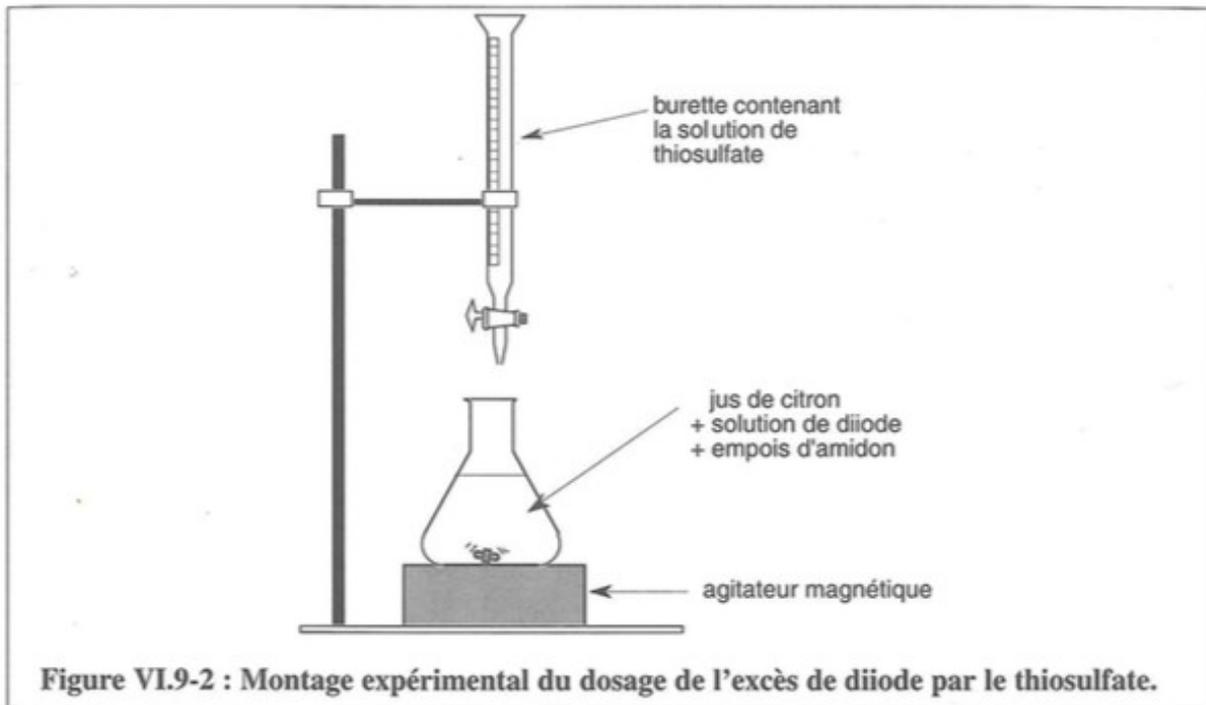
Ajouter alors l'indicateur coloré (empois d'amidon – 5 gouttes ou thiodène – 2 mL) et verser, goutte à goutte, le thiosulfate jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. Noter le volume équivalent V_e obtenu ($V_e \approx 5 \text{ mL}$).

VI.9.3 Discussion

VI.9.3.1 PRINCIPE DU DOSAGE EN RETOUR

La vitamine C est un réducteur qui réagit lentement avec le diiode introduit. Il faut attendre donc 30 min avant de débiter le dosage. Le diiode étant introduit en excès, on peut supposer que l'on a une réaction quasi totale (déplacement d'équilibre par excès de réactif) qui transforme la vitamine C en sa forme oxydée (fig. VI.9-1).

On dose le diiode n'ayant pas réagi par le thiosulfate de sodium. Connaissant la quantité de diiode initiale (n_0) et la quantité de diiode n'ayant pas réagi ($n_{\text{excès}}$), on en déduit par différence la quantité de diiode ayant réagi avec la vitamine C ($n_{\text{vit}} = n_0 - n_{\text{excès}}$). Cette technique est appelée communément *dosage en retour* ou *indirect*.



Remarque : On peut parfaitement appliquer ce protocole au dosage de la vitamine C contenue dans un cachet de 1000 mg. Pour cela, dissoudre 1 cachet dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau permutée. Diluer 10 fois la solution en prélevant 10,00 mL à la pipette jaugée, en les transvasant dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant avec de l'eau permutée. La solution de vitamine C est prête ($C_{vit\ C} \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et le protocole peut être repris au § VI.9.2.2.

VI.9.3.2 ÉTUDE DE LA COURBE DE DOSAGE DE L'EXCÈS DE DIIODE PAR LE THIOSULFATE

La première réaction quantitative qui a lieu est celle du glucose avec le diiode :



La deuxième réaction quantitative (réaction de dosage) est celle de l'excès de diiode avec le thiosulfate :



Lors du dosage, on obtient l'équivalence pour $V_e = 5,0 \text{ mL}$. On a :

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{excès} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

car :

$$[Na_2S_2O_3] = (5,03 + 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité I_2 n'ayant pas réagi avec la vitamine C est :

$$n_{excès} = (1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{\Delta n_{excès}}{n_{excès}} = \frac{\Delta C_{Na_2S_2O_3}}{C_{Na_2S_2O_3}} + \frac{\Delta V_e}{V_e} = 6,77 \cdot 10^{-3} + \frac{0,09}{5,00} = 0,023$$

$$\Rightarrow \Delta n_{excès} = 0,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

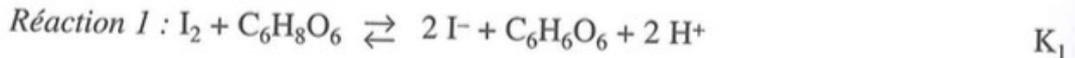
La quantité de vitamine C se déduit automatiquement :

$$\begin{aligned} n_{\text{vit}} &= n_0 - n_{\text{excès}} = 5 \cdot 10^{-5} - 1,26 \cdot 10^{-5} \\ &= (3,74 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule l'incertitude sur le résultat :

$$\frac{\Delta[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} = \frac{\Delta n_{\text{vit}}}{n_{\text{vit}}} + \frac{0,02}{10,00} = 0,02 \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = (3,74 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

VI.9.3.3 DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS DE DOSAGE



$$K_1 = \frac{[\text{I}^-]^2 [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] [\text{H}^+]^2}{[\text{I}_2] [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}$$

On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_1 = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \quad \text{pour } \text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$$

$$E_2 = E_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}$$

pour $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

d'où :

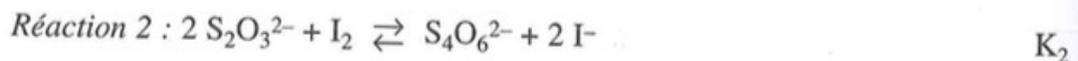
$$\Delta E = E_1 - E_2 = (0,54 - 0,13) + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_1}$$

À l'équilibre : $E_1 - E_2 = 0 \Rightarrow \log K_1 = 13,89 \Rightarrow K_1 = 7,9 \cdot 10^{13}$.

Autre méthode :

$$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0 = -79\,130 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = 7,4 \cdot 10^{13}$$



On écrit la relation de Nernst relative à chaque couple redox :

$$E_3 = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \quad \text{pour } \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$E_4 = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\Delta E = E_4 - E_3 = E_{(I_2/I^-)}^0 - E_{(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})}^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[I^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[I_2] [S_2O_3^{2-}]^2}$$

À l'équilibre :

$$\log K_2 = \frac{2 \cdot (0,54 - 0,08)}{0,059} \Rightarrow K_2 = 3,9 \cdot 10^{15}$$

Autre méthode :

$$\Delta_r G^0 = -n \mathcal{F} \Delta E^0 = -88\,780 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = 3,6 \cdot 10^{15}$$

VI.9.3.4 BESOINS EN VITAMINE C

Les besoins journaliers sont de l'ordre de 75,0 mg, soit $4,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/j}$.

Un citron donne environ 20 mL de jus. Il contient en moyenne $3,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de vitamine C. Si l'apport en vitamine C ne provenait que du jus de citron, il faudrait en boire 114 mL, soit environ 6 citrons/j.

La carence en vitamine C donne lieu à des maladies comme le scorbut dont les symptômes sont, notamment, le déchaussement des dents, la perte des cheveux et une grande fatigue.

VI.9.4 Données relatives à l'expérience¹²

Produit	M (g.mol ⁻¹)	Couple redox	E° (V) à 25 °C
Vitamine C forme réduite	176	I ₂ /I ⁻	0,54
Diiodure	254	S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	0,080
Na ₂ S ₂ O ₃	258	C ₆ H ₆ O ₆ /C ₆ H ₈ O ₆	0,13

$$\Delta_r G^0 = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E^0$$

n nombre d'électrons de la demi-équation redox

\mathcal{F} constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹)

¹² Tables de chimie, Tonneau, De Boeck.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Quelle est la définition de dosage en retour ?
- 2) Quelle est la fonction de KI ?
- 3) A quoi sert l'empois d'amidon ?
- 4) Donner l'équation de dosage.
- 5) Calculer la concentration de la vitamine C.

B- DOSAGE DU DIOXYGENE DANS L'EAU : METHODE DE WINKLER

Référence : JFLM, La chimie expérimentale 1. Chimie générale, page 77, ISBN 2 10 048461 3

Technique : Dosage par iodométrie

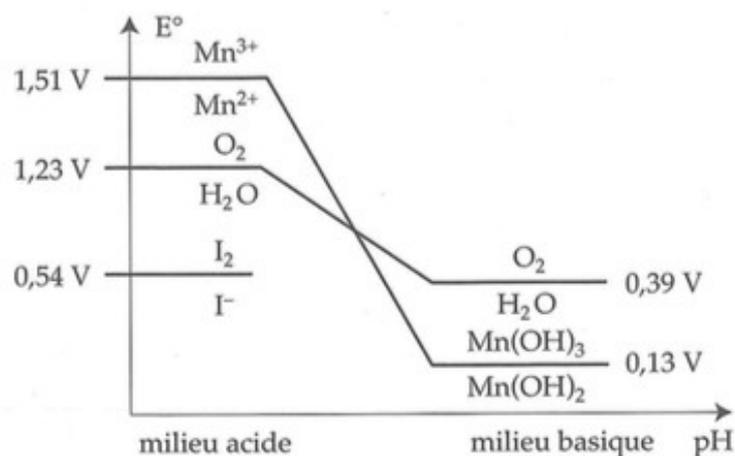
Durée : 1h30

Leçons associées :

- LC4 Acides et bases

Il s'agit de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. À l'équilibre, sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, ..., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau ; l'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

5.4.1 Dosage de O_2 dans l'eau du robinet¹²



On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Les potentiels rédox des couples mis en jeu sont :

- Mn(III)/Mn(II) 1,51 V à pH 0 0,13 V à pH 14
- O₂/H₂O 1,23 V à pH 0 0,39 V à pH 14
- I₂/I⁻ 0,54 V à pH 0 I₂ n'existe pas à pH basique (dismutation en iodate et iodure)

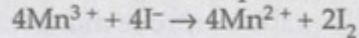
Matériel et produits : grand cristallisoir ou cuvette, erlen de 250 mL et son bouchon, pipette de 50 mL, burette, agitation magnétique, spatule, accès à une balance, coupelles de pesée, papier pH, pastilles de soude, chlorure de manganèse (solide), solution d'acide sulfurique 9 mol.L⁻¹, iodure de potassium (solide), solution de thiosulfate de sodium (0,010 mol.L⁻¹), thiodène.

Mode opératoire	Signification
<ul style="list-style-type: none"> • On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallisoir. On remplit à ras bord un erlen de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique. • 1^{re} étape : On ajoute ≈ 700 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide). • On bouche rapidement sans emprisonner d'air. • On agite pendant 30 minutes. • Un solide brun précipite. 	<ul style="list-style-type: none"> • C'est une expérience qui déborde toujours. • Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III), (voir les potentiels des couples en fonction du pH). À ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)₂ qui est dans le milieu et non pas l'ion Mn²⁺ : $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$ • Si on laisse de l'air, celui-ci sera petit à petit dissous et on aura pour le dosage une valeur par excès. • Les concentrations sont faibles, la cinétique est lente. • C'est Mn(OH)₃ formé par la réaction : $4\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$
<ul style="list-style-type: none"> • 2^e étape : On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol.L⁻¹ jusqu'à pH < 7. 	<ul style="list-style-type: none"> • Il faut faire vite pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage. • À pH < 7, les hydroxydes se redissolvent : $\text{Mn(OH)}_3_{\text{formé}} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn(OH)}_2_{\text{excès}} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ • On se met à pH < 7 pour pouvoir oxyder I⁻ en I₂ à l'étape suivante. À ce pH, le dioxygène qui se dissout n'oxydara plus Mn(II), à cause du potentiel du couple en milieu acide.

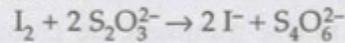
- 3^e étape : Ajouter 3 g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

- Pipetter exactement $V_0 = 50,0$ mL de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_{\text{thio}} = 0,010$ mol.L⁻¹, en présence de thiodène. Soit V_e le volume à l'équivalence.

- Il faut que tout Mn(III) soit réduit par un excès de I⁻ suivant l'équation :



- On dose le diiode formé par le thiosulfate ; il s'en est formé d'autant plus qu'il y avait beaucoup de dioxygène dissous initialement.



Les équations chimiques intervenant lors de ce dosage sont nombreuses. En se limitant aux équations redox, on a (on symbolise par Mn(II) toutes les espèces de manganèse au degré d'oxydation 2) :

– Équation 1 : $4\text{Mn(II)} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn(III)} + 2\text{H}_2\text{O}$,

– Équation 2 : $4\text{Mn(III)} + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn(II)} + 2\text{I}_2$,

– Équation 3 : $2\text{I}_2 + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 4\text{I}^- + 2\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

CALCULS

On peut effectuer un calcul de proche en proche en utilisant toutes les équations redox ; on calcule la quantité de I₂ dosé, puis celle de Mn(III) impliqué et enfin celle de O₂ dissous.

- Quantité de I₂ dosé = $n_{\text{I}_2} = V_e \times C_{\text{thio}}/2$ (à cause de la stœchiométrie de l'équation 3)

- Quantité de Mn(III) formé = $n_{\text{Mn(III)}} = n_{\text{I}_2} \times 2$ (à cause de la stœchiométrie de l'équation 2)

- Quantité de O₂ initialement présent $n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn(III)}}/4$ (à cause de la stœchiométrie de l'équation 1)

La concentration du dioxygène initial dans l'eau est donc :

$$[\text{O}_2] = n_{\text{O}_2}/V_0 = n_{\text{Mn(III)}}/4V_0 = 2n_{\text{I}_2}/4V_0 = n_{\text{I}_2}/2V_0 = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0.$$

$$[\text{O}_2] = 5.10^{-5} \times V_e \text{ (avec } V_e \text{ en mL)}^{13}$$

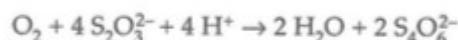
COMMENTAIRES

Il s'agit d'une expérience riche en détails qui sont autant de difficultés. Il faut être capable de répondre aux questions suivantes sans regarder ce qui précède :

– Écrire les différentes réactions intervenant au cours de la première étape.

– Justifier l'addition de soude au cours du dosage.

13. En ajoutant membre à membre les 3 équations chimiques 1, 2 et 3 du dosage, on trouve l'équation chimique fictive (fictive car au moment où on ajoute le thiosulfate, il n'y a plus du tout de dioxygène) :



Une mole de dioxygène correspond donc à 4 moles de thiosulfate.

On retrouve donc : $[\text{O}_2] = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0$.

- Pourquoi doit-on attendre 30 minutes avant de passer à la deuxième étape ?
- Après passage en milieu acide, sous quelle forme se trouve Mn(III) ?
- Écrire l'équation entre le manganèse(III) et l'ion iodure.
- A-t-on besoin d'être à l'abri du dioxygène de l'air pour la troisième étape ? Pourquoi ?
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon testé.
- À quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales T et P, cela correspond-il ?
- Quelle masse minimale de chlorure de manganèse (II) doit-on utiliser pour que ce dosage soit possible ?
- Comment qualifier l'eau dosée d'après le tableau présenté ci-dessous ?

5.4.2 Tableau de la qualité d'une eau¹⁴

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité /mS.cm ⁻¹ à 20 °C	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20° C	20 à 22° C	22 à 25° C	> 25° C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O ₂ dissous /mg.L ⁻¹	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO /mg.L ⁻¹	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBO5 /mg.L ⁻¹	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N /mg.L ⁻¹)	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O₂ ; c'est ce que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBO5 = demande biochimique en O₂ en 5 jours ; c'est ce que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.

La concentration du dioxygène dans l'eau est donnée dans le tableau ci-après à différentes températures.

14. D'après J.-L. Vigne, G. André et F. Kapala, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7^e éd., 1997-98, CRPC, ENS de Cachan, p. 86.

C- TITRAGE DES IONS CHLORURE DANS LE SÉRUM PHYSIOLOGIQUE

Référence : Danielle Cachau-Herreillat, Des expérience de la famille ox-red, 2ème édition, page 404, ISBN : 987-2-8041-6333-4

Technique : Potentiométrie, méthode de Mohr (dosage par précipitation/colorimétrie)

Durée : 40 mn

Leçons associées :

- LC14 Molécules d'intérêt biologique

3 F.14		Titration des ions chlorure dans le sérum physiologique (potentiométrie, méthode de MOHR)	
Durée : Préparation		30 min	Bibliographie : [70]
Manipulation		10 min ¹	
Prérequis Savoir : - effectuer un titrage potentiométrique.		Objectifs - Doser un produit utilisé dans la vie courante.	
		Thème d'enseignement - Dosages - Potentiométrie - Contrôle qualité	
Matériel 3 A + : ECS + allonge (NH ₄ NO ₃) ou ESM ² électrode d'argent erlen gradué de 250 mL, avec bouchon ou film étirable (AgNO ₃)		Réactifs Sérum physiologique, NaCl _(aq) , 0,15 mol·L ⁻¹ , 50 mL AgNO ₃ , solution à 0,100 mol·L ⁻¹ , 100 mL,  K ₂ CrO ₄ , chromate de potassium, solution à ~ 5 %  NH ₄ NO ₃ , nitrate d'ammonium, solution saturée	
Principe On dose les ions chlorure du sérum physiologique par la méthode de MOHR et par potentiométrie. Dans les deux cas, l'équation stœchiométrique de la réaction du titrage est : $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} = \text{AgCl}_{(s)}$			

Mode opératoire

a) Titrage de la solution d'ions chlorure par la méthode de MOHR

Prélever 10,00 mL de la solution de sérum physiologique (pipette jaugée) et les transvaser dans un bécher ; ajouter 2 gouttes de solution de chromate de potassium.

Doser cette prise d'essai par la solution de nitrate d'argent placée dans la burette. Le titrage est terminé quand une coloration rouge brique persiste dans la solution après agitation.

b) Titrage de la solution d'ions chlorure par potentiométrie

Pour ce titrage potentiométrique, on veut suivre l'évolution du potentiel dans une solution ne contenant que des ions Ag^+ (oxydant du couple Ag^+ / Ag) ; on choisit donc :

- électrode de *référence*, électrode au *calomel* (ECS) munie d'une *allonge* (solution saturée de NH_4NO_3) ou, si possible, électrode au sulfate de mercure(II), ESM ;
- électrode de *mesure*, électrode d'*argent* deuxième membre du couple Ox / Réd.

Prélever 10,00 mL de la solution de sérum physiologique (pipette jaugée) et les transvaser dans un bécher. Ajouter 90 mL d'eau distillée (éprouvette).

Doser par la solution de AgNO_3 (burette) en notant le potentiel de la solution après chaque addition de 1 mL de solution titrante. Faire des additions de 0,1 ou 0,2 mL à proximité du point équivalent (déterminé au préalable par la méthode de MOHR).

Compléments théoriques

Méthode de MOHR

On considère la réaction : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ $pK_{\text{S}(\text{AgCl})} = 9,75$ (1)

La méthode de MOHR consiste à repérer le point de fin de réaction à l'aide d'un indicateur, le chromate de potassium qui donne avec les ions Ag^+ un précipité rouge de chromate d'argent.

$2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ $pK_{\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = 11,95$ (2)

Les deux précipités n'ayant pas la même stœchiométrie, on doit comparer leurs solubilités et non leurs produits de solubilité.

Pour AgCl

Soit s_{AgCl} la solubilité de AgCl, on a $s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ et $K_{\text{S}(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (s_{\text{AgCl}})^2$ d'où $s_{\text{AgCl}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

Pour Ag_2CrO_4

Soit $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ la solubilité de Ag_2CrO_4 , on a $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+] / 2 = [\text{CrO}_4^{2-}]$ et

$K_{\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 (s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4})^3$ d'où $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = (1/4 K_{\text{S}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)})^{1/3} = 6,54 \cdot 10^{-5}$.

Ag_2CrO_4 est donc plus soluble que AgCl : AgCl précipite le premier.

Lors du titrage, les ions Ag^+ réagissent immédiatement avec les ions Cl^- tant que le point d'équivalence n'est pas atteint. Au point d'équivalence, Ag_2CrO_4 (rouge) commence à précipiter : la quantité d'ions Ag^+ en solution est alors $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 2 s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ soit $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution initialement jaune, vire au rouge. La coloration est atténuée par la présence du précipité (AgCl, blanc, virant progressivement au gris).

La quantité d'ions Cl^- restant en solution est alors $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = K_{\text{S}(\text{AgCl})} / [\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-6}$.

Titrage potentiométrique

On suit l'évolution du potentiel de la solution. Le couple à considérer est :



Le potentiel de la solution s'écrit :

$$E = E_1^0 + 0,06 \log_{10} [\text{Ag}^+] \quad [1]$$

Tant que le point d'équivalence n'est pas atteint, la quantité d'ions Ag^+ en solution est très faible, le potentiel varie très peu. Au point équivalent, on a une solution saturée en chlorure d'argent :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} \text{ et } E_{\text{éq}} / \text{V} = E_1^0 + 0,06 \log_{10} (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2} = 0,508$$

Comme dans le cas de la manipulation 3 B.2, on peut utiliser un tableur pour calculer le potentiel de la solution après chaque ajout d'un volume V de solution à C_{Ag} mol·L⁻¹ de nitrate d'argent.

On appelle $V_{\text{Sér}}$ et $C_{\text{Sér}}$ le volume et la concentration du sérum physiologique à doser. Une mole d'ions Cl^- réagit avec 1 mole d'ions Ag^+ ; le volume à l'équivalence est donc $V_{\text{éq}} = (V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}) / C_{\text{Ag}}$.

Dans le cas du titrage de 10,0 mL de sérum physiologique à 0,15 mol·L⁻¹ de NaCl, par une solution à $C_{\text{Ag}} = 0,1$ mol·L⁻¹ de nitrate d'argent, on trouve $V_{\text{éq}} = 15,0$ mL.

Avant le point équivalent

Pour calculer le potentiel, (relation [1]) il est nécessaire de connaître la concentration en ions Ag^+ , bien qu'elle soit infiniment faible. Pour cela on doit déterminer la quantité d'ions chlorure restant en solution ; les ions Ag^+ ajoutés ($V C_{\text{Ag}}$) réagissent avec autant d'ions Cl^- ; il reste : $V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}} - V C_{\text{Ag}}$ dans un volume total ($V + V_{\text{Sér}}$). On ne peut pas négliger la dilution dans la mesure où les concentrations des deux solutions sont du même ordre de grandeur.

On doit avoir, à tout moment du titrage, $K_{\text{S}(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$. $[\text{Cl}^-]$ est connu, on en déduit $[\text{Ag}^+]$: $[\text{Ag}^+] = K_{\text{S}(\text{AgCl})} / [\text{Cl}^-]$ d'où le potentiel de la solution.

Lorsque $V = V_{\text{éq}}$, on a ajouté autant d'ions Ag^+ que ce que la solution comportait d'ions Cl^- ; si les concentrations sont égales, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = (K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2}$.

Après le point équivalent

Il a réagi $V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$ et l'on a un excès d'ion argent : $[\text{Ag}^+] = V C_{\text{Ag}} - V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}}$ dans un volume total ($V + V_{\text{Sér}}$).

C'est maintenant $[\text{Cl}^-]$ que l'on déduit de la valeur de $K_{\text{S}(\text{AgCl})}$ à partir de $[\text{Ag}^+]$:

$$[\text{Cl}^-] = (K_{\text{S}(\text{AgCl})}) / [\text{Ag}^+].$$

Le tableau 3 F.14a résume ces résultats.

Tab. 3 F.14a : tableau d'avancement de la réaction de titrage de 10 mL de solution à 0,15 mol·L⁻¹ de sérum physiologique par une solution à 0,1 mol·L⁻¹ de nitrate d'argent.

	$\frac{x}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{Ag}^+}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{Cl}^-}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{n_{\text{AgCl}}}{\text{mol}}$
$t = 0, V = 0$	0		$V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$	0
$V < V_{\text{éq}}$	x	$\frac{K_{\text{S}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]}$	$\frac{V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}} - V C_{\text{Ag}}}{V_{\text{Sér}} + V}$	$V C_{\text{Ag}}$
$V = V_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$(K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2}$	$(K_{\text{S}(\text{AgCl})})^{1/2}$	$V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$
$V > V_{\text{éq}}$	x	$\frac{V C_{\text{Ag}} - V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}}{V_{\text{Sér}} + V}$	$\frac{(K_{\text{S}(\text{AgCl})})}{[\text{Ag}^+]}$	$V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} = V_{\text{Sér}} C_{\text{Sér}}$

La relation [1] et le tableau d'avancement 3 F.14a permettent de calculer le potentiel pris par la solution lors de tout ajout de solution de nitrate d'argent. À partir du tableau de valeurs (qui figure dans la fiche 4.1), on peut tracer, figure 3 F.14a, le graphe de la fonction $E = f([Ag^+])$:

$$E = E_1^0 + 0,06 \log_{10}[Ag^+]$$

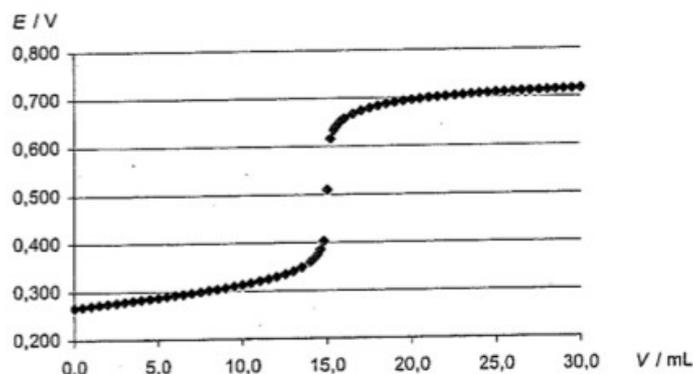


Fig. 3 F.14a : simulation du titrage de 10 mL de solution à $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sérum physiologique par une solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

On voit qu'il est facile de simuler ce titrage dès que l'on a établi le tableau d'avancement de la réaction d'équation stœchiométrique : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = AgCl_{(s)}$.

Compléments pratiques

Au lieu d'utiliser une électrode « au calomel saturée » (en KCl) munie d'une allonge remplie de solution saturée de nitrate d'ammonium (ou de potassium), on peut utiliser une électrode « au sulfate mercurique » ($E_{ECS}^0 = 0,241 \text{ V}$ pour ECS, $E_{ESM}^0 = 0,658 \text{ V}$ pour ESM).

La méthode de MOHR¹ doit être appliquée en milieu neutre et à froid : en milieu acide, le chromate se transforme en dichromate, 200 fois plus soluble ; le chromate est plus soluble à chaud qu'à froid. Enfin, elle n'est exacte que si les solutions de chlorure à doser sont assez concentrées : elle ne donnera pas de résultats fiables lors du titrage des ions chlorure dans une eau peu minéralisée.

Compléments culturels

Selon [69], p. 639, l'argentimétrie a été mise au point par GAY-LUSSAC en 1832. Il opérait sans indicateur coloré, avec la burette représentée p. 66... en laissant reposer la solution après chaque ajout d'une goutte de solution de chlorure de sodium de façon à voir si la goutte suivante donnait un précipité... MOHR a modifiée la méthode en 1856 en ajoutant du chromate de potassium (indicateur coloré) et la méthode a gardé son nom. Il a aussi « inventé » une burette plus pratique, « ancêtre » de nos burettes modernes. CHARPENTIER enfin, en 1871, a mis au point la méthode de titrage de l'argent par le thiocyanate de potassium en présence d'un sel de fer(III).



Mesures

Concentration de la solution de AgNO_3 : $(0,092 \pm 0,001) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Volume de la prise d'essai : $(10,00 \pm 0,02) \text{ mL}$

Masse molaire NaCl $M_{\text{NaCl}} = 58,443 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Par méthode de MOHR Volume équivalent moyen $V_{\text{éqM}} = (16,2 \pm 0,1) \text{ mL}$

Titration potentiométrique Volume équivalent $V_{\text{éqp}} = (16,1 \pm 0,1) \text{ mL}$

Tab. 3 F.14b : évolution du potentiel lors du titrage de 10,0 mL de sérum physiologique par une solution à $0,092 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

V / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
E / mV	62	68	70	72	75	76	78	81	84	87	90
$E_{(\text{ENH})}$	306	312	314	316	319	320	322	325	328	331	334
V_{moyen}		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5
$\Delta E/\Delta V$		6	2	2	3	1	2	3	3	3	3
V / mL	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,2	14,4	14,6	14,8
E / mV	95	97	99	102	106	110	114	116	119	123	127
$E_{(\text{ENH})}$	339	341	343	346	350	354	358	360	363	367	371
V_{moyen}	10,5	11,3	11,8	12,3	12,8	13,3	13,8	14,1	14,3	14,5	14,7
$\Delta E/\Delta V$	5	4	4	6	8	8	8	10	15	20	20
V / mL	15,0	15,2	15,4	15,7	15,9	16,1	16,3	16,5	16,7	17,0	17,5
E / mV	130	137	143	164	204	326	344	358	364	373	382
$E_{(\text{ENH})}$	374	381	387	408	448	570	588	602	608	617	626
V_{moyen}	14,9	15,1	15,3	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,9	17,3
$\Delta E/\Delta V$	15	35	30	70	200	610	90	70	30	30	18
V / mL	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,2				
E / mV	388	398	405	410	414	417	421				
$E_{(\text{ENH})}$	632	642	649	654	658	661	665				
V_{moyen}	17,8	18,5	19,5	20,5	21,5	22,5	23,6				
$\Delta E/\Delta V$	12	10	7	5	4	3	3				

Calculs

$$C_{\text{Sér}} = V_{\text{éq}} C_{\text{Ag}} / V_{\text{Sér}} \quad \text{et} \quad \Delta C_{\text{Sér}} = C_{\text{Sér}} \left[\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} + \frac{\Delta C_{\text{Ag}}}{C_{\text{Ag}}} + \frac{\Delta V_{\text{Sér}}}{V_{\text{Sér}}} \right]$$

Par méthode de MOHR $V_{\text{éqM}} = (16,2 \pm 0,1) \text{ mL}$ d'où :

$$C_{\text{Sér1}} = (0,149 \pm 0,003) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{soit} \quad (8,7 \pm 0,2) \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Titration potentiométrique $V_{\text{éqp}} = (16,1 \pm 0,1) \text{ mL}$ d'où :

$$C_{\text{Sér2}} = (0,148 \pm 0,003) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{soit} \quad (8,7 \pm 0,2) \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les valeurs obtenues sont en accord avec la valeur affichée $9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

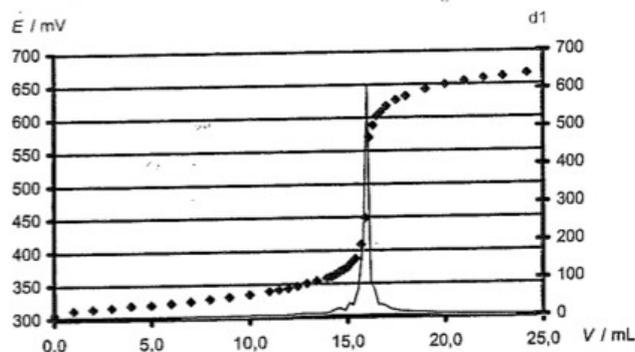


Fig. 3 F.14b : titrage de 10,00 mL de sérum physiologique par une solution à $0,092 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

Remarque

La méthode permet de déterminer de la même façon la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau. Cette solubilité étant importante, 35,7 g pour 100 g de solution selon [11], il convient de diluer 40 fois la solution saturée (pipette de 5 mL et fiole jaugée de 200 mL).

On effectue le titrage sur 10 mL de solution diluée. Avec une solution à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrate d'argent, le volume à l'équivalence est de 12,5 mL.

On en déduit la concentration en ions chlorure de $0,125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la solution diluée.

La solution saturée contient donc $5,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou encore $(58,5\cdot 5) = 292,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

On pèse 100 mL de solution saturée : la masse est égale à $(119,2 \pm 0,1) \text{ g}$.

Dans 100 mL il y a 29,3 g de chlorure de sodium. Il y a donc $(119,2 - 29,3) = 89,9 \text{ g}$ d'eau.

La solubilité est donc de $(29,3 / 89,9)\cdot 100 = 33,0 \text{ g}$ pour 100 g de solvant.

Cette valeur est en accord avec la valeur relevée dans « Usuel de chimie », [11] :

35,7 g pour 100g d'eau (à 0 °C).

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Donner l'équation de dosage.
- 2) A quoi sert le chromate de potassium dans la méthode de Mohr ?
- 3) Quel est l'intérêt de faire la méthode de Mohr avant le titrage potentiométrique ?
- 4) Pourquoi faut-il mettre une allonge avec une solution saturée de NH_4NO_3 sur l'ECS ?
- 5) Calculer la concentration en ion chlorure.

D- DETERMINATION DE LA DURETE D'UNE EAU

Référence : JFLM, La chimie expérimentale 1. Chimie générale, page 44, ISBN 2 10 048461 3
D. Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille acide-base, page 254, ISBN 978-2-8041-1891-4

Technique : Dosage par complexation avec le NET

Durée : 45 min

Compléments théoriques

L'acide éthylènediaminetétra-acétique (*edta*) est utilisé depuis les débuts de la complexométrie pour déterminer la *dureté* de l'eau. On appelle *dureté* d'une eau la quantité d'ions calcium et magnésium qu'elle contient. En pratique, une eau *minérale* contient non seulement des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , mais aussi Na^+ , K^+ , voire Fe^{3+} et les anions qui assurent sa neutralité électrique, essentiellement, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ...

La dureté est rapportée aux seuls ions calcium et s'exprime en *degré hydrotimétrique* (ou *titre hydrotimétrique*, TH) ; en France 1° (TH) = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3 (en incluant la concentration de tous les cations, porteurs de plusieurs charges, présents dans l'eau analysée). Le dosage conduisant à une concentration C exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et la masse molaire M_{CaCO_3} étant de $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$1^\circ \text{ TH} = C \cdot M_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000/10 \text{ soit } 1^\circ \text{ TH} = 10^4 \cdot C \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

On distingue la *dureté temporaire* liée à la présence d'ions hydrogénocarbonate, qui disparaît par ébullition de l'eau : l'ébullition transforme les ions hydrogénocarbonate en ions carbonate, qui précipitent sous forme de carbonate de calcium 2 ($\text{p}K_s = 8,4$ ou de magnésium, $\text{p}K_s = 4,4$). Le dosage effectué sur de l'eau qui n'a pas été portée à ébullition permet la détermination de la *dureté* sans autre précision, dite parfois *dureté totale*.

Le dosage effectué sur une eau portée à ébullition conduit à la *dureté permanente*, celle qui ne disparaît pas par précipitation à l'ébullition, et qui est liée à la présence d'ions chlorure, sulfate voire nitrate (à l'état de traces ?...). La *dureté temporaire* est déterminée par différence entre *dureté totale* et *dureté permanente*. Liée à la présence d'ions hydrogénocarbonate, elle peut être déterminée par un dosage acido-basique classique, d'où son expression en TAC, *titre alcalimétrique*.

Plage de valeurs du titre hydrotimétrique (TH) :

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 30	30 à 40	+ 40
Eau	très douce	douce	plutôt dure	dure	très dure

Page Wikipédia : Dureté de l'eau

Il s'agit d'un dosage complexométrique par l'EDTA entre pH 9 et 10 (tampon ammoniacal) ; on dose simultanément ces deux ions. Puis, on effectue un deuxième dosage en milieu plus basique (pH 12 à 13). À ce pH, les ions magnésium sont précipités sous forme $Mg(OH)_2$ et on dose seulement les ions calcium. Les deux fins de titrages sont visualisés par le changement de couleur d'un indicateur : le noir Eriochrome T (NET). À partir des deux volumes équivalents, on remonte à la concentration des deux ions en question.

Matériel et produits : pipette de 50 mL, erlen de 150 mL, papier pH, tubes à essais, eau minérale riche en calcium et en magnésium (ex. Badoit, Contrex...), acide nitrique 5 mol.L⁻¹, solution d'ammoniac 7 mol.L⁻¹, noir Eriochrome T, solution d'EDTA disodique 0,05 mol.L⁻¹, solution de soude à 5 mol.L⁻¹.

Mode opératoire

- Comme pour le dosage des ions chlorure, on utilise de l'eau de Badoit décarboniquée en milieu acide nitrique ; ne pas mettre trop d'acide nitrique.

- **Dosage calcium + magnésium :**
Pipetter exactement 50 mL d'eau de Badoit décarboniquée. On l'introduit dans un erlen de 150 mL. On ajoute une solution d'ammoniac 7 mol.L⁻¹ jusqu'à pH 10.

- Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET). Il faut que la coloration soit assez soutenue, mais que la lumière puisse encore traverser la solution.

- Doser par la solution d'EDTA 0,05 mol.L⁻¹. Le volume équivalent est considéré au changement de couleur, qui n'est pas très franc. On a intérêt à préparer deux tubes à essais de comparaison, l'un qui donne la couleur au début du dosage, et l'autre qui donne la coloration bien après l'équivalence (excès d'EDTA). Soit V_1 ce volume ; V_1 est de l'ordre de 8 mL.

- **Dosage calcium seul :** Sur un nouvel échantillon de 50 mL de cette eau de Badoit décarboniquée, on ajoute de la soude 5 mol.L⁻¹ jusqu'à pH 13 environ. On ajoute encore du NET et l'on dose par

Signification

- Il faut éviter la formation ultérieure de carbonate de calcium peu soluble. L'ion nitrate introduit avec l'acide nitrique ne gêne pas. Il faut veiller à ne pas mettre un trop grand excès d'acide nitrique car le dosage aura lieu en milieu basique.

- Une partie de l'ammoniac (NH_3) est transformée en ions ammonium (NH_4^+) et l'excès reste sous forme ammoniac (NH_3) ; on a donc constitué un milieu tampon. L'EDTA que l'on va ajouter va libérer des ions H^+ et va donc abaisser le pH qui doit rester supérieur à 9.

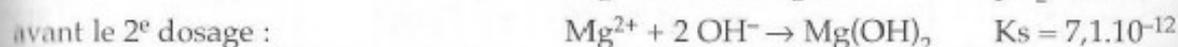
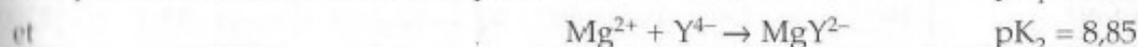
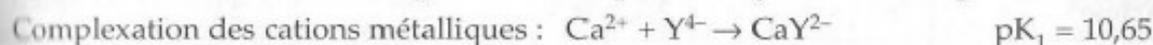
- Le NET est un ligand très coloré qui complexe la plupart des ions métalliques, mais moins fortement que l'EDTA.

- La concentration en EDTA est choisie à cause de la quantité de matière à doser que l'on peut deviner grâce à l'information portée sur l'étiquette.

- À pH 13, les ions Mg^{2+} sont précipités sous forme $Mg(OH)_2$. Seuls les ions Ca^{2+} sont donc dosés. On peut encore prévoir la quantité de matière à doser grâce aux informations de l'étiquette.

l'EDTA comme ci-dessus ; soit V2 le volume équivalent ; V2 de l'ordre de 4 mL.

Les équations mises en jeu lors de ce dosage sont :



EXPLOITATION DES RÉSULTATS

La somme des concentrations est donnée par le premier dosage :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0,01 \times V1/50$$

La concentration en ions calcium est donnée par le second dosage :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \times V2/50$$

On en tire aisément la concentration de chaque ion.

COMMENTAIRES

* L'EDTA possède 4 acidités. On le note alors YH_4 . Le réactif que l'on achète est une solution de $\text{YH}_2^{2-} + 2 \text{Na}^+$. Les 4 pK_a de HY_4 sont tels que, à pH 10, on peut considérer⁸ qu'il est sous la forme Y^{4-} . Cette forme est le ligand effectif⁹.

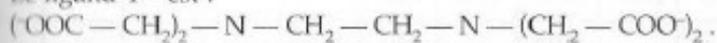
* Les concentrations en ions sodium et potassium se dosent par spectrophotométrie de flamme ; il faut donc disposer d'un appareillage un peu plus sophistiqué que celui couramment employé dans le cadre de ces TP.

* Pendant toute l'addition d'EDTA, les ions calcium et magnésium non complexés par le NET sont complexés par l'EDTA. À l'approche du volume équivalent, l'EDTA déplace les complexes $\text{Ca}^{2+} - \text{NET}$ et $\text{Mg}^{2+} - \text{NET}$. Il apparaît donc la coloration du NET libre. Ce changement est peu perceptible et il est bon de se préparer un échantillon des deux couleurs dans des tubes à essais pour savoir où on en est précisément.

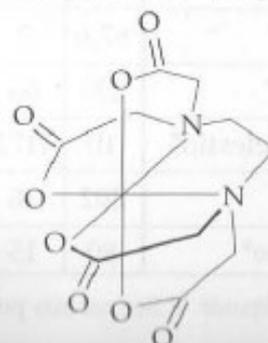
8. En fait, une partie importante se trouve sous la forme YH^{3-} en équilibre avec la forme totalement déprotonée Y^{4-} . Cette dernière est utilisée pour la formation du complexe CaY^{2-} ce qui déplace l'équilibre $\text{YH}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^+$.

9. EDTA = EthylèneDiamineTétraAcétique = $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, noté YH_4 .

Le ligand Y^{4-} est :



C'est un ligand hexadentate, c'est-à-dire qui se lie par 6 de ces atomes au cation complexé. Ces 6 atomes sont les 2 N (par les doublets libres) et les 4 O⁻ (par les charges). Voir ci-contre la structure géométrique d'un complexe de l'EDTA.



3.3 EXEMPLES DE COMPOSITION D'EAUX MINÉRALES

Le tableau ci-après donne la composition (lue sur l'étiquette, en mg.L⁻¹) de quelques eaux minérales d'origines française et étrangère.

Eau	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃	SiO ₂	pH	Sec**
Acqua di Nepi*	84	27	26	44	459	18	36	1,4	8		5,68	578
Arline*	165	36	8	2,3	393	14	220		< 2			
Badoit*	190	85	150	10	1 300	40	40	1		35	6	1200
Contrex*	486	84	9,1	3,2	403	8,6	1187					2125
Cristalline*	70,0	2,1	4,4	1,6	200,0	8,0	15,3		1,0			
de source C.*	63	10,2	1,4	0,4	173,2	< 1			2			240
Didier*	162	115	131	14	1400	24	15			130		
Evian*	78	24	5	1	357	4,5	10		3,8	13,5	7,2	309
Fontanelle*	36,3	10,9	39,6	2,2	0		41,2	0,34	0	39	7,4	295
Hépar*	555	110	14		403		1479					2580
Manon*	73	36	579	44	1838	24	30				6,14	1780
Martinique*	7	3,9	9,7	1,1	50	5,9	3		0			
Natia*	35	6	28	32	213	18	4	1	8	67	6,5	318
Perrier*	147	3	9		390	22	33		18			
Quézac*	252	100	255	52,2	1762	36,0	157,6	1,6				
Roxanaise*	71,6	2,2	10,5	1,8	198,5	18,5	19,5		2,0			
Sangemini*	327,8	16,41	17,2	3,75	1030	18,57	57,8	0,26	0,67		6,33	955
S.Benedetto*	44	25	7,4	1	262	2,1	6,5	trace	5,2	16,2	7,72	233
S.Pélégrino*	208	55,9	43,6	2,7	219,6	74,3	549,2	0,52	0,45	9,0	7,7	1109
St Kea*	124	1,8	9	0,96		22	17		6,3		7,3	
St Yorre*	90	11	1708	132	4368	322	174	9				4474
Thonon*	108	14	3	< 1	350	9	13		12		7,4	342
Valvert*	67,6	2	1,9	0,2	204		18					201
Vauban*	230	66	40	8	280		620					
Vichy Celestin*	10	1172	60	2989	235	138	6					
Vitel*	202	36	3,8		402		306	0,28				
Vitelloise*	80	15	6	4	220		85					

* Marque déposée. ** Sec est mis pour résidu sec à 180°.

Certaines marques (en particulier les eaux italiennes) fournissent des informations supplémentaires. Par exemple, l'étiquette de la S.Pélégrino précise en sus : conductivité = $1\,306\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{N} < 0,1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- < 0,03\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{P} < 0,1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Sr} = 2,7$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 1,2$, $\text{Br}^- = 0,38$, $\text{Li} = 0,20$.

Certaines eaux subissent un ajout de CO_2 pour les rendre plus pétillantes ; afin que l'eau soit gazeuse, cet ajout doit être effectué sous pression et donc, il ne peut s'agir de CO_2 naturellement présent à pression atmosphérique.

L'eau de Quézac annonce la présence d'ions carbonate, ce qui n'est pas possible puisque c'est une eau gazeuse, pétillante, donc contenant du CO_2 au-delà de la saturation. On ne peut avoir en même temps CO_2 et l'ion CO_3^{2-} (ils réagiraient l'un sur l'autre pour donner HCO_3^- ; l'eau cesserait de pétiller). Il faut se méfier de la façon dont les informations chimiques sont portées sur ces étiquettes ; leurs auteurs ne sont pas tenus à la façon de présenter qui est celle de l'enseignement actuel de la chimie.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- 1) Qu'est ce que la dureté d'une eau ?
- 2) Donner les équations des 2 dosages.
- 3) A quoi sert le NET ?
- 4) Pourquoi le premier dosage doit se faire à $\text{pH} = 10$?
- 5) Pourquoi le second dosage se fait à $\text{pH} = 13$?
- 6) Calculer les concentrations en ions calcium et magnésium ainsi que la dureté de l'eau étudiée.