

**TPG 19 - Argentimétrie**

Au cours de cette séance, la concentration de deux solutions d'ions halogénures sera déterminée par argentimétrie. Deux techniques de détection d'équivalence seront comparées : une méthode directe (méthode de Mohr) et une méthode en retour (méthode de Charpentier-Volhard). Les précisions de ces deux méthodes seront comparées pour un même ion halogénure et entre deux ions halogénures différents.

***La moitié du groupe dosera une solution d'ions chlorure, tandis que l'autre moitié dosera une solution d'ions bromure.***

L'argentimétrie implique l'utilisation de nitrate d'argent comme réactif. Ces dosages sont couramment utilisés car un grand nombre de sels d'argent sont insolubles (ou peu solubles) en solution aqueuse.

Exemples à 25°C :

Sels	pK <sub>s</sub>	Sels	pK <sub>s</sub>
AgCl solide blanc (noircit à la lumière)	9,7	AgSCN solide blanc	11,4
AgBr solide jaune pâle	12,3	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> solide rouge	11,7
AgI solide jaune	16,1		

On peut préparer directement une solution étalon de nitrate d'argent par dissolution de la substance RP AgNO<sub>3</sub> M = 169,87 g.mol<sup>-1</sup>. Elle se conserve bien à l'abri de la lumière.

### **1 - Préparation d'une solution titrante de nitrate d'argent (C<sub>Ag+</sub> ≈ 0,05 mol.L<sup>-1</sup>)**

Préparer une fiole de capacité U = 100 mL de nitrate d'argent à C = 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

**Q1.** Calculer la masse à peser pour préparer une telle solution.

**Q2.** Calculer la concentration exacte de la solution préparée.

### **2- Dosage d'une solution d'ions X<sup>-</sup> (C<sub>X-</sub> ≈ 0,05 mol.L<sup>-1</sup>). Détection de la fin de la réaction à l'aide d'un réactif précipitant : méthode de Mohr.**

#### 2-1 Principe

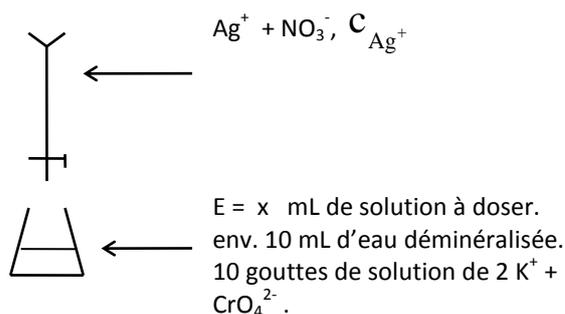
Le dosage de la solution d'ions halogénures se fait à froid par ajout de nitrate d'argent (celui-ci étant placé dans une **semi-microburette** pour des raisons de coût). La détection de l'équivalence est rendue possible par la présence de chromate de potassium (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) (apparition d'une couleur orangée à l'équivalence). Le dosage doit se faire en milieu neutre.

**Q3.** Ecrire la réaction de dosage et donner la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.

**Q4.** Ecrire la réaction permettant de mettre en évidence la fin du dosage et donner la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.

**Q5.** Justifier les conditions opératoires (choix de la température de travail, pH...).

**Q6.** Calculer un volume de prise d'essai E judicieux pour ce dosage.

2-2 Technique

**Effectuer deux dosages concordants.**

Remarques :

- On pourra vérifier que la coloration apparaît bien une goutte après l'équivalence en préparant dans un bécher un volume d'eau égal au volume présent dans l'erlenmeyer utilisé pour le dosage, contenant le même nombre de gouttes d'indicateur : en ajoutant alors une goutte de solution de nitrate d'argent, on doit observer l'apparition de la coloration.

- Cette méthode est utilisée pour l'étalonnage des solutions de nitrate d'argent en utilisant comme substance étalon  $\text{NaCl}$  RP  $M = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- Elle n'est en revanche que peu valable pour doser les ions  $\text{I}^-$  : la couleur jaune de  $\text{AgI}$  gêne la visualisation de l'équivalence. De plus,  $\text{AgI}$  adsorbe les ions chromate.

- Elle permet enfin la détermination de la concentration globale  $[\text{X}] = [\text{Br}^-] + [\text{Cl}^-]$  d'un mélange de ces deux ions.

2-3 Résultat

**Q6.** Exprimer et calculer la concentration de la solution d'ions halogénures. (Précision 1%)

**Q7.** Vérifier par le calcul que la réaction de dosage se produit dès la première goutte d' $\text{AgNO}_3$  versée.

**Q8.** Expliquer en quoi le choix de la quantité d'indicateur est important : quelles seraient les conséquences en cas de sous ou de surdosage de l'indicateur ?

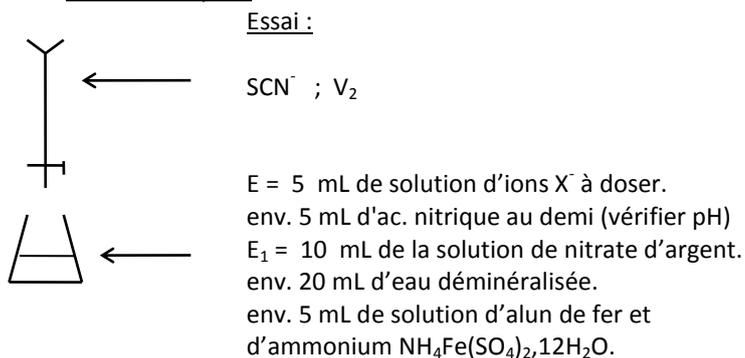
### 3- Dosage d'une solution d'ions $\text{X}^-$ ( $C_{\text{X}^-} \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ), méthode par retour : méthode de Charpentier Volhard

3-1 Principe :

Cette méthode est un dosage en retour : à une prise d'essai de la solution à doser placée en milieu acide nitrique ( $\text{pH} < 3$ ), on ajoute un excès connu de solution de nitrate d'argent titrée. L'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  est alors dosé par une solution de thiocyanate de potassium. Soit la concentration de cette dernière est connue, soit un témoin est réalisé.

La détection de l'équivalence se fait alors par la présence d'ions fer(III) : ils se complexent dès que les ions thiocyanate sont en excès pour former un complexe rouge sang ( $\log \beta_1 = 3$ ).

*Ions gênants* : ceux qui précipitent avec  $\text{Ag}^+$  en milieu nitrique,  $\text{CN}^-$  par exemple, et les ions qui complexent  $\text{Cl}^-$  :  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (dans le cas du dosage d'une solution d'ions  $\text{Cl}^-$ ).

3-2 Technique :Témoin :

$\text{SCN}^-$  ;  $V_2'$

env. 5 mL d'ac. nitrique au demi (vérifier pH)

$E_2 = 5$  mL de la solution de nitrate d'argent.

env. 20 mL d'eau déminéralisée.

env. 5 mL de solution d'alun de fer et d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ .

3-3 Résultats :

**Q9.** Ecrire les différentes équations des réactions ayant lieu dans ce dosage (pour l'essai et le témoin) et donner les valeurs de leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.

**Q10.** Exprimer  $C_x$  (en fonction de  $E$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $V_2$ ,  $V_2'$  et  $C_{Ag^+}$ ) et calculer la concentration de la solution d'ions halogénures. (Précision 1%)

**Q11.** Comparer et commenter les résultats des deux techniques pour l'halogénure que vous avez dosé. Cette conclusion est-elle la même pour l'autre ion?

Remarques :

Cette méthode fonctionne très bien avec les ions  $Br^-$  et  $I^-$ . En revanche, il est possible de rencontrer un problème lors du dosage de  $AgCl$ . En effet,  $AgCl$  est plus soluble que  $AgSCN$  : près de l'équivalence, une partie de ce précipité peut être détruit au profit de la formation d' $AgSCN$ , ce qui fausserait l'équivalence.

Pour éviter ceci, on peut faire bouillir le contenu de l'erlenmeyer ce qui agglomère le précipité ou bien l'isoler de la solution au moyen d'une petite quantité d'un composé organique, le nitrobenzène par exemple, qui enrobe le précipité et le sépare ainsi de la phase aqueuse.

Dans ce TP, aucune de ces précautions ne sera prise afin de pouvoir évaluer l'impact de ce problème sur les valeurs obtenues pour les dosages.

#### 4- Dosage d'une solution d'ions $Cl^-$ ( $C \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) : utilisation des propriétés adsorbantes des précipités, méthode de Fajans

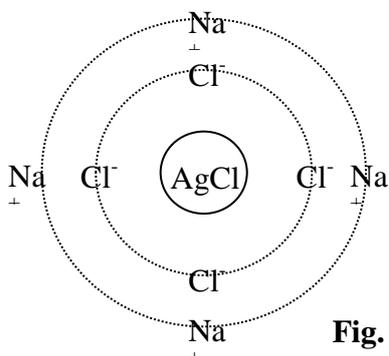
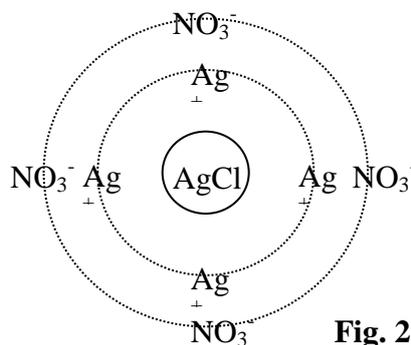
*Dosage facultatif : cette partie ne sera effectuée que par les élèves ayant terminé les deux parties précédentes. Elle se fera pour le dosage des ions  $Cl^-$ .*

4-1 Principe :

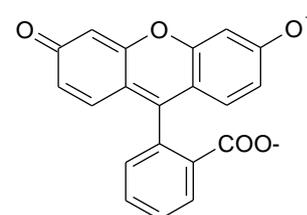
La réaction de dosage est toujours la même que celle des dosages précédents.

*Indicateur de fin de réaction :* Cette détection est basée sur les propriétés **adsorbantes** du précipité  $AgX$ .

Etude d'un exemple : en présence d'un excès d'ions  $Cl^-$ , le chlorure d'argent adsorbe les ions  $Cl^-$ , les grains de précipité sont alors chargés négativement et tendent à attirer les ions chargés positivement se trouvant dans le milieu,  $Na^+$  par exemple. (**fig. 1**). En présence d'un excès d'ions  $Ag^+$ , le chlorure d'argent adsorbe les ions  $Ag^+$ , les grains de précipité sont alors chargés positivement et tendent à attirer les ions chargés négativement se trouvant dans le milieu,  $NO_3^-$  par exemple. (**fig. 2**)

**Fig. 1****Fig. 2**

Les ions de la couche secondaire ( $Na^+$  ou  $NO_3^-$  dans le cas décrit précédemment) peuvent être remplacés par d'autres ions ou molécules polaires. Ces phénomènes d'adsorption s'accompagnent souvent d'un changement de couleur et parfois de fluorescence. Dans le cas de  $Cl^-$ , on utilise la fluorescéine ou la dichlorofluorescéine (0,1 g/L d'éthanol à 70 % en volume).



Fluorescéine



Dans le cas de  $\text{Br}^-$ , le réactif adsorbé est l'éosine (2,4,2',4'tetrabromofluorescéine; utilisé en milieu éthanoïque).

Dans le cas de  $\text{I}^-$ , le réactif adsorbé est le diiododiméthylfluorescéine (milieu pH env. 7).

Indicateurs	Usages	Virage	Conditions
fluorescéine	$\text{Cl}^- ; \text{Br}^- , \text{I}^- / \text{Ag}^+$	jaune-vert au rose	milieu neutre ou légèrement basique
dichlorofluorescéine	$\text{Cl}^- ; \text{Br}^- , \text{I}^- / \text{Ag}^+ ; \text{SCN}^- / \text{Ag}^+$	jaune-vert au rouge	pH 4 -7
tétrabromofluorescéine	$\text{Br}^- , \text{I}^- / \text{Ag}^+$	rose au rouge	éthanoïque
tétraiodofluorescéine	$\text{I}^-$ en présence de $\text{Cl}^- / \text{Ag}^+$	rouge au violet	pH 4 -7

#### 4-2 Technique :

Pour une solution neutre d'ions  $\text{Cl}^-$ , il faut ajouter 10 gouttes de fluorescéine diluée et titrer avec la solution de nitrate d'argent jusqu'au virage du jaune-vert au rose.

Procéder au dosage de  $E = 5 \text{ mL}$  de la solution d'ions chlorure par le nitrate d'argent (dans une semi-microburette). On notera  $V_3$  le volume à l'équivalence. Compléter la feuille de résultat.

**NOM :** \_\_\_\_\_**Feuille de résultats TPG 19****1) Préparation de la solution de nitrate d'argent**

m =

 $C_{Ag^+} =$ **2) Dosage par la méthode de Mohr (précision 1%)**

Solution dosée :

E =

 $V_1 =$  $V_1' =$  $C_1 =$  $C_1' =$  $C_x =$ **3) Dosage par la méthode de Charpentier Volhard (précision 1%)**

Solution dosée :

 $V_2 =$  $V_2' =$  $C_x =$ **Conclusion :****4) Dosage par la méthode de Fajans (précision 1%)** $V_3 =$  $C_{Cl^-} =$