

## TPG 20 - Electroargentimétrie

Au cours de ce TP, une nouvelle méthode de suivi des dosages de solutions d'halogénure sera abordée : le suivi potentiométrique. Ceci complète l'étude du dosage des ions halogénures par précipitation commencée lors du TPG-18.

**Mis à part l'étalonnage de la solution de nitrate d'argent, le travail sera réalisé par binôme.**

L'argentimétrie implique l'utilisation de nitrate d'argent comme réactif. On rappelle quelques données thermodynamiques relatives aux sels d'argent.

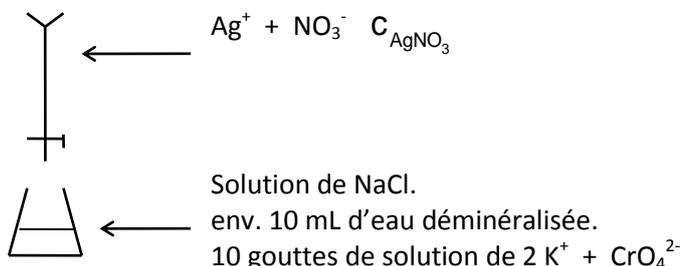
pKs à 25°C :

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

### 1- Etalonnage d'une solution de nitrate d'argent ( $C_{\text{AgNO}_3} \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en utilisant la substance étalon NaCl RP ( $M = 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

On utilisera la méthode de Mohr.

On choisira une masse à peser de telle sorte à obtenir un volume équivalent de l'ordre de 5 mL (attention au choix de la burette).



**Effectuer deux dosages concordants à 0,8 %.  
Chaque élève du binôme ne pèsera qu'une masse  
et dosera deux prises d'essai de la fiole préparée.**

**Q1.** Rappeler le principe du dosage par la méthode de Mohr (réactions, conditions opératoires, etc.).

**Q2.** Calculer la concentration exacte de la solution de nitrate d'argent.

### 2- Dosages suivis par potentiométrie

Trois solutions d'ions halogénures sont à disposition :

**Solution 1 :**  $\text{Cl}^-$  ( $C_{\text{Cl}^-} \approx 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ )    **Solution 2 :**  $\text{Br}^-$  ( $C_{\text{Br}^-} \approx 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ )    **Solution 3 :**  $\text{I}^-$  ( $C_{\text{I}^-} \approx 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ )

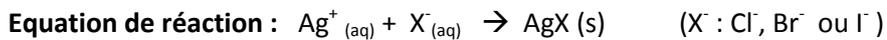
Chaque binôme devra :

- choisir deux solutions
- doser ces deux solutions par le nitrate d'argent précédemment étalonné (prises d'essai  $E_1$  et  $E_2$ ).
- doser un mélange de ces deux solutions ( $E = E_1 + E_2$ ).

**Les prises d'essai  $E_1$  et  $E_2$  seront calculées de manière à avoir un volume équivalent de l'ordre de 5 mL (attention au choix de la burette).**

Les trois dosages seront suivis par potentiométrie (pas de titrage rapide : passer directement au titrage précis après calcul du volume équivalent attendu).

### 2-1 Principe



#### **Electrodes utilisées et montages :**

- électrode de mesure : électrode d'argent
- électrode de référence : ECS avec allonge au KNO<sub>3</sub>

Relever les valeurs de ΔE et tracer ΔE = f(V<sub>Ag<sup>+</sup></sub>).

### 2-3 Résultats

**Q3.** Calculer les volumes de prises d'essai E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>.

**Q4.** Indiquer les équations des réactions de dosage et calculer leurs constantes thermodynamiques d'équilibre. Déterminer les concentrations exactes des deux solutions d'ions halogénures choisies (précision 0,8 %).

**Q5.** Ecrire les deux équations des réactions ayant lieu lors du dosage du mélange. Quel est le premier ion à précipiter ? Justifier.

**Q6.** Justifier l'allure de la courbe obtenue lors du dosage du mélange et expliquer comment déterminer le volume à la première équivalence. (On pourra superposer la courbe de ce dosage à celle du dosage de la solution d'halogénure seul correspondant et comparer les valeurs obtenues.)

**Q7.** Déterminer les concentrations des deux ions en solution obtenues grâce au dosage du mélange et comparer aux valeurs précédemment obtenues (précision 1,2 %).

**Q8.** Calculer les concentrations des différentes espèces en solution à la première équivalence. Peut-on considérer les réactions comme successives ?

### 3- Dosages en présence de chromate de potassium

La présence et la quantité d'indicateur coloré peuvent jouer un rôle important sur la précision de la détermination de l'équivalence.

Chaque binôme refera le dosage d'une des solutions d'halogénure avec une quantité d'indicateur coloré comprise entre 5 et 50 gouttes (noter cette quantité dans le compte-rendu). Le suivi sera colorimétrique.

**Q9.** Comparer votre volume équivalent avec ceux obtenus par le groupe pour un nombre de gouttes en indicateur coloré différent et conclure.

❖ Dosage bonus (en fonction du temps disponible)

Etudier l'influence de la présence et de la quantité d'indicateur coloré sur l'allure de la courbe potentiométrique du dosage du mélange de deux halogénures.

**Q10.** Conclure.

❖ Autre dosage bonus (en fonction du temps disponible)

Doser un mélange des trois halogénures (suivi par potentiométrie).

**Q11.** Conclure.

**NOM :****Feuille de résultats TPG 20****1. Etalonnage (précision : 0,8%)**

m =                      g                                      U =                      mL                                      E =                      mL

Essai	1	2	3 (facultatif)
$V_{eq}$	$V_1 =$	$V_2 =$	$V_3 =$
$C_{AgNO_3}$	$C_1 =$	$C_2 =$	$C_3 =$

$$C_{AgNO_3} = ( \quad \pm \quad )$$

**2. Dosages (précision : 0,8% et 1,2 % pour le mélange)**

Solutions dosées	Prise d'essai	Véq	Concentrations
$X^- =$	$E_1 =$	$V_1 =$	$C_{...} =$
$X^- =$	$E_2 =$	$V_2 =$	$C_{...} =$
Mélange :	$E = E_1 + E_2 =$	$V_3 =$ $V_4 =$	$C_{...} =$ $C_{...} =$

**3. Dosages en présence de chromate de potassium**

$X^- =$	Nombre de gouttes :	$V =$	écart relatif :
---------	---------------------	-------	-----------------

**Bilan pour l'halogénure choisi :**

Gouttes de $K_2CrO_4$						
$V_{eq}$ sans IC						
$V_{eq}$ avec IC						
Ecart relatif						