

## DOSAGE PAR PRÉCIPITATION - TP2

### 1. Suivi par potentiométrie ; principe

- On suit par potentiométrie les variations de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  au cours de la précipitation avec des ions halogénures.

On utilise pour cela une électrode d'argent dont le potentiel (correspondant au couple :  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ) peut s'écrire :  $E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}) + \beta \log([\text{Ag}^+])$  avec :  $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$  et  $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ .

- Pour suivre l'évolution de la solution, on mesure la f.e.m.  $E = E - E_{\text{ref}}$  (différence des potentiels "redox" des deux électrodes), puis on en déduit le potentiel  $E$  et les concentrations dont il dépend.

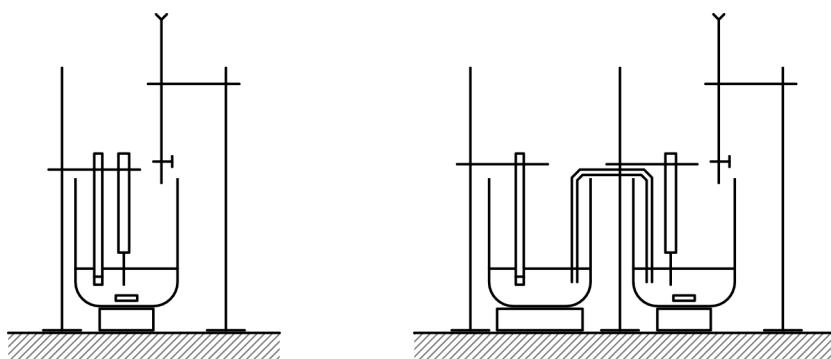
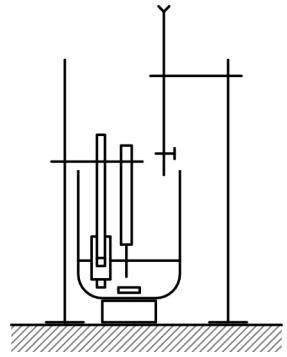
En fin de réaction de précipitation, la brusque augmentation de  $[\text{Ag}^+]$  se traduit par un saut de potentiel ; on peut en déduire la concentration des ions halogénures et le  $\text{pK}_s$  du précipité.

### 2. Préparation du montage

- Il faut prendre garde à ne pas mesurer le potentiel par rapport à n'importe quelle électrode de référence : il est très déconseillé de placer dans la solution une électrode de référence faisant intervenir des ions chlorure, car ceux-ci peuvent précipiter avec  $\text{Ag}^+$  et obturer la paroi poreuse de l'électrode.

On ne peut donc normalement pas utiliser ici une électrode de référence au calomel (chlorure mercureux) :  $\{\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^- \text{ (KCl saturé)}\} \text{ II}$ , ni une référence au chlorure d'argent :  $\{\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- \text{ (KCl saturé)}\} \text{ II}$ .

On peut par contre "isoler" (chimiquement, mais pas électriquement) l'électrode de référence avec un minipont électrolytique, rempli de solution de  $\text{KNO}_3$ .



- On peut aussi utiliser une référence qui ne nécessite pas d'isolation, par exemple au sulfate mercureux :  $\{\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{SO}_4^{2-} \text{ (K}_2\text{SO}_4 \text{ saturé)}\} \text{ II}$  dont le potentiel est  $E_{\text{ref}} = 0,65 \text{ V}$  à  $\approx 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Enfin, faute de mieux, on peut utiliser un pont électrolytique pour relier le bécher du dosage à un second bécher, rempli de solution de  $\text{KCl}$ , dans lequel on peut plonger une électrode de référence au calomel (dont le potentiel est  $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$  à  $\approx 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

- Brancher l'électrode d'argent et l'électrode de référence sur le mV-mètre, puis les placer sur les supports (de façon appropriée) ; mettre la mesure en position mV-mètre.

- Préparer un bécher pour le dosage, avec l'agitateur magnétique et la burette graduée.

◊ remarque : en cas d'utilisation d'un pont électrolytique (pour fermer le circuit électrique entre la référence et l'électrode de mesure) prévoir soigneusement les positions des bêchers par rapport au boîtier de l'agiteur.

◊ remarque : comme pour toutes les mesures en solution aqueuse, il faut soigneusement rincer et essuyer les électrodes entre les différentes mesures, mais il faut également rincer et essuyer le pont électrolytique s'il doit changer de solution !

### 3. Dosage des ions $\text{Cl}^-$

- Placer dans le bêcher pour dosage 10 mL de solution de  $\text{Cl}^-$  à doser (en fait  $\approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ), mesurés à la pipette jaugée. Compléter à 20 mL avec de l'eau distillée (c'est-à-dire en ajouter 10 mL) pour tremper l'électrode de référence ou le pont électrolytique (l'électrode d'argent ne pose pas de problème).

◊ remarque : afin de visualiser du même coup la méthode utilisant un indicateur coloré, on peut dans ce cas ajouter quelques gouttes de solution de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  qui "vire au rouge" au voisinage de l'équivalence (précipité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) ; on vérifie ainsi que le "virage" correspond au saut de potentiel (mais le dosage ne nécessite pas à la fois l'indicateur coloré et la mesure du potentiel, d'autant plus que l'indicateur perturbe les mesures ; par ailleurs, les composés du chrome sont toxiques).

- Préparer une burette avec une solution de  $\text{AgNO}_3$  à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  (**ne pas gaspiller** cette solution : les composés de Ag coûtent cher). Placer les électrodes (et éventuellement le pont électrolytique).

- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer la f.e.m.  $\mathcal{E}$  en fonction du volume  $V'$  de solution de  $\text{AgNO}_3$  versée (sans oublier la mesure initiale pour  $V' = 0$ ).

- Tracer la courbe de variation du potentiel  $E$  en fonction de  $V'$  (sans oublier d'ajouter  $E_{\text{ref}}$  aux f.e.m. mesurées) ; en déduire la concentration  $C(\text{Cl}^-)$  (par rapport aux 20 mL, puis par rapport à la solution initiale), ainsi que le produit de solubilité  $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$ .

◊ remarque : il est intéressant de comparer la précision des déterminations de  $K_s$  à l'aide des différents points de la courbe (le point d'équivalence n'est qu'un cas particulier).

◊ remarque : les complexes  $\{\text{AgCl}\}$  et  $\{\text{AgCl}_2\}^-$  sont-ils négligeables ( $\text{p}K_{\text{d}1} = 2,85$  ;  $\text{p}K_{\text{d}2} = 4,72$ ) ?

### 4. Dosage d'un mélange d'ions $\text{I}^-$ et $\text{Cl}^-$

- Placer dans le bêcher pour dosage 5 mL de solution de  $\text{I}^-$  à doser (en fait  $\approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ), mesurés à la pipette graduée, et 10 mL de solution de  $\text{Cl}^-$  à doser (en fait  $\approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ), mesurés à la pipette jaugée. Compléter à 20 mL avec de l'eau distillée pour tremper l'électrode de référence ou le pont électrolytique (l'électrode d'argent ne pose normalement pas de problème).

- Préparer une burette avec une solution de  $\text{AgNO}_3$  à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Placer les électrodes.

- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer la f.e.m.  $\mathcal{E}$  en fonction du volume  $V'$  de solution de  $\text{AgNO}_3$  versée (sans oublier la mesure initiale pour  $V' = 0$ ).

- Tracer la courbe de variation du potentiel  $E$  en fonction de  $V'$  (sans oublier d'ajouter  $E_{\text{ref}}$  aux f.e.m. mesurées) ; en déduire les concentrations  $C(\text{I}^-)$  et  $C(\text{Cl}^-)$  (par rapport aux 20 mL, puis par rapport aux solutions initiales), ainsi que les produits de solubilité  $K_s(\text{AgI})$  et  $K_s(\text{AgCl})$ .

## DOSAGE PAR PRÉCIPITATION - TP2

### Matériel

#### Pour chaque groupe (x10)

1 mV-mètre  
 1 électrode d'argent sur support  
 1 électrode de référence :  
     au sulfate mercureux  
     ou    au calomel + minipont électrolytique  
 1 burette graduée 25 mL sur support  
 1 pipette jaugée 10 mL (+ propipette)  
 1 pipette graduée 10 mL  
 1 agitateur magnétique (+ petit barreau)  
 1 pissette à eau distillée  
 4 bêchers ( $\approx$  100 mL)  
 1 éprouvette graduée ( $\approx$  50 mL)

#### Au bureau

papier pour essuyer	un paquet
feutres pour verre	plusieurs
eau distillée (réserve)	2 L
solution KI 0,02 mol.L <sup>-1</sup>	200 mL
solution AgNO <sub>3</sub> 0,02 mol.L <sup>-1</sup>	1 L
solution KCl 0,02 mol.L <sup>-1</sup>	500 mL
solution KNO <sub>3</sub> pour ponts ( $\approx$ 0,05 mol.L <sup>-1</sup> )	100 mL
(?) solution K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 0,1 mol.L <sup>-1</sup>	$\approx$ 50 mL (?)