

TP22 - Titrages par précipitation de AgCl

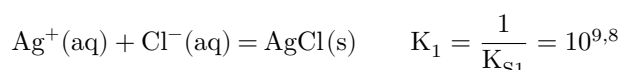
Objectifs du TP

- Doser une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$).
- Déterminer le produit de solubilité K_{S1} du chlorure d'argent afin de le comparer à la valeur attendue à 25°C : $\text{p}K_{S1} = -\log K_{S1} = 9,8$.

1 Titrage colorimétrique des ions chlorures (méthode de Fajans)

1.1 Étude théorique

Le chlorure d'argent AgCl(s) est un solide **blanc** photosensible présent naturellement dans certains affleurements de filons d'argent, qui peut se former en solution aqueuse selon l'équation bilan :



On dispose

- d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_0 \simeq 7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 - d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
1. Montrer que le précipité apparaît dès la première goutte de nitrate d'argent versée dans $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de chlorure de sodium, sachant qu'une goutte de burette a un volume $V_g \simeq 0,05 \text{ mL}$.
 2. Déterminer l'ordre de grandeur du volume V_{eq} de solution de nitrate d'argent à verser pour que tous les ions Cl^- aient précipité.

La méthode de Fajans est une méthode de dosage colorimétrique des ions chlorure Cl^- par les ions argent Ag^+ en présence de dichlorofluoresceine. Le précipité AgCl(s) peut fixer certains ions sur sa surface (on parle d'adsorption) et, grâce à la dichlorofluoresceine, l'ensemble formé est coloré :

- L'assemblage $[\text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-_{\text{adsorbé}}]$ est de couleur jaune-vert.
 - L'assemblage $[\text{AgCl(s)}, \text{Ag}^+_{\text{adsorbé}}]$ est de couleur rose.
3. Quel est l'espèce adsorbé par le précipité avant l'équivalence ? En déduire quelle sera la couleur de la solution initiale.
 4. Comment repérer l'équivalence ?

1.2 Réalisation

5. Préparer une solution contenant $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de chlorure de sodium à la concentration C_0 et quelques gouttes de dichlorofluoresceine.
6. Réaliser le dosage colorimétrique de la solution précédente par une solution de nitrate d'argent de concentration C_1 . On placera sous le bêcher un morceau de papier blanc pour bien repérer le changement de couleur.
7. Déterminer le volume équivalent V_{eq} et en déduire une mesure de la concentration C_0 de la solution de chlorure de sodium.

2 Titrage potentiométrique des ions chlorures

2.1 Principe de la potentiometrie

Mesurer un potentiel redox est impossible dans l'absolu : la seule mesure qui y donne accès est celle de la force électromotrice d'une pile, c'est-à-dire de la tension entre deux électrodes (deux métaux) plongeant dans deux solutions reliées par un pont salin. Si on connaît le potentiel d'une demi-pile considérée comme une référence, on peut en déduire celui de la deuxième.

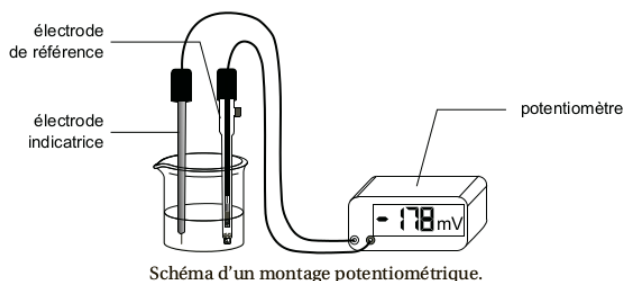
Dans la pratique, certaines demi-piles sont construites sous une forme compacte à plonger directement dans la solution étudiée. On parle d'**électrodes de référence** (on devrait dire demi-pile de référence).

La potentiométrie est la mesure à l'aide d'un potentiomètre (voltmètre) du potentiel E d'un couple Ox/Red. Or seul des différences de potentiels U peuvent être mesurées, donc l'électrode du couple (dite électrode indicatrice) est toujours associée à une *électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant à une température donnée.*

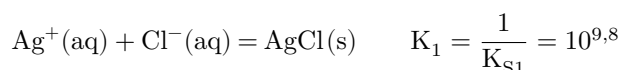
$$U = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{ref}}$$

Dans ce TP nous utiliserons comme électrode de référence une Électrode aux Sulfate Mercureux (ESM)

$$E_{\text{ref}} = 0,651 \text{ V}$$



2.2 Étude théorique



On considère la précipitation de AgCl comme une transformation quasi-totale.

8. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous. On notera ε les quantités infinitésimale restante de réactifs et V le volume versé de solution de nitrate d'argent.

	Ag^+	Cl^-	AgCl
État initial (mol)	$C_1 V$	$C_0 V_0$	0
Etat final avant l'équivalence			
Etat final à l'équivalence			
Etat final après l'équivalence			

On considère le couple redox $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$, de potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

9. Montrer que la tension U mesurée par un potentiomètre dans une solution contenant des ions Ag^+ s'exprime :

$$U = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ref}} + 0,06 \log[\text{Ag}^+]$$

La mesure de U permet ainsi de suivre l'avancement du dosage.

10. Prédire l'allure de la courbe $U = f(V)$ avec V le volume de nitrate d'argent versé dans une solution de chlorure de sodium.
11. Montrer qu'à l'équivalence ($V = V_{\text{eq}}$), la tension mesurée est :

$$U_{\text{eq}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{ref}} - 0,03 \text{p}K_{\text{S1}}$$

2.3 Réalisation

12. Préparer une solution contenant $V_0 = 10,0$ mL de chlorure de sodium à la concentration C_0 . Rajouter 10 mL d'eau distillée et immerger les électrodes dans la solution.
13. Réaliser le titrage potentiométrique de la solution précédente par une solution de nitrate d'argent de concentration C_1 , en relevant la tension U indiquée par le potentiomètre pour différent volume V versé de nitrate d'argent.
14. Ouvrir **Regressi** et visualiser le graphe $U = f(V)$.
15. Déterminer le volume équivalent. Comparer avec la valeur obtenue lors du premier titrage.
16. Mesurer pK_{S1} et comparer à la valeur attendue.