

Détermination de $pK_s(\text{AgCl})$ par colorimétrie & potentiométrie

Au programme

Savoir-faire

- ◇ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).
- ◇ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- ◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- ◇ Dosage par précipitation (technique de MOHR)

I Objectifs

- ◇ Réaliser des dosages colorimétriques (méthode de MOHR) et potentiométrique.
- ◇ Modéliser les courbes obtenues.
- ◇ Exploiter les courbes pour déterminer le pK_s du chlorure d'argent.

II S'approprier

II/A Introduction

Le chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ est une solide blanc photosensible présent naturellement dans certains affleurements de filons d'argent. Il est, entre autres, utilisé dans les cathodes des batteries AgCl-Mg servant de dispositif de propulsion des torpilles sous-marines fonctionnant à l'eau de mer.

On veut doser une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+; \text{Cl}^-$) de concentration c_0 par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) de concentration c_1 , puis déterminer le produit de solubilité K_s du chlorure d'argent afin de le comparer à la valeur fournie par la littérature. En raison de la faible valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent, la mise en présence des ions argent Ag^+ et chlorure Cl^- provoque la précipitation du chlorure d'argent, selon l'équation bilan



II/B Dosage colorimétrique des ions Cl^- par la méthode de MOHR

La méthode de MOHR est une méthode de dosage colorimétrique des ions chlorure Cl^- par les ions argent Ag^+ en présence d'ions chromate CrO_4^{2-} . En présence des ions Ag^+ , les ions chlorure peuvent former un précipité blanc (qui noircit à la lumière), tandis que les ions chromate peuvent former avec les ions argent un précipité rouge brique. En solution, les ions chromate sont jaunes.

À 298 K : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,9$

II/C Dosage potentiométrique : détermination de $pK_s(\text{AgCl})$

II/C) 1 Principe du dosage

Pour suivre ce dosage, on construit une pile d'oxydoréduction : dans $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution de chlorure de sodium, on introduit une électrode de mesure constituée d'un fil d'argent de potentiel E . L'autre pôle est une électrode de référence au sulfate mercurieux. Le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène est égal à $E_{\text{ref}} = 651 \text{ mV}$ à 25°C . Ainsi, en notant U la tension lue au millivoltmètre haute impédance entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence, et E le potentiel de la solution lue par l'électrode de mesure, on a

$$U = E - E_{\text{ref}} \Leftrightarrow E = U + E_{\text{ref}}$$

Volume d'eau ajouté

Pour que les électrodes trempent correctement, on ajoute $V_{\text{eau}} = 10 \text{ mL}$ d'eau distillée, mesurée à l'aide d'une pipette ou fiole jaugée.

Ce potentiel d'électrode est par ailleurs fourni par la formule de NERNST :

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

Ainsi, la mesure de U permet de suivre l'avancement du dosage. On notera V le volume de solution de nitrate d'argent versé et V_{eqv} le volume versé à l'équivalence.

II/C) 2 Relations quantitatives

La réaction (22.1) est pratiquement totale dans le sens direct. À l'équivalence, on a versé en solution autant d'ions argent que d'ions chlorure, soit $c_1 V_{\text{eq}} = c_0 V_0$ **compte-tenu de la stœchiométrie**. Avant, Ag^+ est limitant, après, Cl^- est limitant. Le tableau d'avancement en **quantité de matière** est donc :

| Équation | | $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ | + | $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ | \rightarrow | $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|---------------|----------------------------|
| Initial | $\xi = 0$ | 0 | | $c_0 V_0$ | | 0 |
| Avant l'équi. | $\xi = \xi_{\text{max}} = c_1 V$ | $c_1 V - c_1 V \approx \varepsilon_1$ | | $c_0 V_0 - c_1 V$ | | $c_1 V$ |
| À l'équi. | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | 0 | | $c_0 V_0 - c_1 V_{\text{eqv}} = 0$ | | $c_1 V_{\text{eqv}}$ |
| Après l'équi. | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $c_1 V - c_1 V_{\text{eqv}}$ | | $c_0 V_0 - c_1 V_{\text{eqv}} \approx \varepsilon_2$ | | $c_1 V_{\text{eqv}}$ |

On appelle ε_1 et ε_2 les quantité de matière infinitésimales restantes en ions Ag^+ avant l'équivalence, et en ions Cl^- après l'équivalence, respectivement.

II/C) 3 Expression de U au cours du dosage

◇ **À l'équivalence**, $V = V_{\text{eqv}}$ et les ions chlorure et argent ont été introduits en **proportions stœchiométriques**, et on est à l'équilibre soit

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = c^\circ \sqrt{K_s}$$

$$\text{D'où } U_{\text{eqv}} = E - E_{\text{ref}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,03 \log K_s \Leftrightarrow U_{\text{eqv}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,03 pK_s - E_{\text{ref}}$$

◇ **Avant l'équivalence**, $V < V_{\text{eqv}}$ et d'après le tableau d'avancement avec la relation d'équivalence $c_0 V_0 = c_1 V_{\text{eqv}}$:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{c_0 V_0 - c_1 V}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} = \frac{c_1 (V_{\text{eq}} - V)}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} \Leftrightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = K_s \frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{c_1 (V_{\text{eq}} - V)}$$

$$\Leftrightarrow U_{\text{avant}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06 \text{p}K_s + 0,06 \log \left(\frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{c_1 (V_{\text{eq}} - V)} \right) - E_{\text{ref}}$$

◇ **Après l'équivalence**, $V > V_{\text{eqv}}$ et d'après le tableau d'avancement avec la relation d'équivalence $c_0 V_0 = c_1 V_{\text{eqv}}$:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \frac{c_1 (V - V_{\text{eqv}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}}$$

$$\Leftrightarrow U_{\text{après}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{c_1 (V - V_{\text{eqv}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} \right) - E_{\text{ref}}$$

L'évolution rapide de la courbe de U à l'équivalence est exploitée pour déterminer le point équivalent.

III Analyser

III/A Condition de précipitation

On dispose d'une solution de chlorure de sodium de volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ et de concentration $c_0 \approx 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et d'une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 \approx 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; ce sont des ordres de grandeur des concentrations.

- ① Montrer que le précipité apparaît dès la première goutte de nitrate d'argent versée. K_s étant très faible, on pourra négliger le volume de la goutte en ions argent V_L à verser devant V_0 .
- ② Déterminer l'ordre de grandeur du volume V_{eqv} de la solution de nitrate d'argent nécessaire pour que tous les ions aient précipité.

Dans toute la suite on supposera qu'il y a équilibre hétérogène (coexistence solide-liquide).

III/B Étude théorique de la méthode de MOHR

- ③ En exploitant les deux réactions de précipitation, prévoir lequel des deux précipités est formé en premier lorsque l'on ajoute une solution d'ions Ag^+ à une solution obtenue en mélangeant $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions Cl^- de concentration voisine de $c_0 \approx 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_2 = 1,0 \text{ mL}$ d'une solution de chromate de potassium de concentration $c_2 = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cela, on tracera les domaines d'existence des deux précipités en fonction de pAg .
- ④ En déduire quelle sera la couleur de la solution initiale.
- ⑤ Comment repérer l'équivalence ?

IV Réaliser

Dosage colorimétrique

- 1) Réaliser le dosage colorimétrique correspondant à la méthode de MOHR avec les quantités précisées. On placera sous le bécher un morceau de **papier blanc** pour bien repérer le changement de couleur.



- 2) Penser à faire un **témoin colorimétrique** en préparant dans un second bécher la même solution initiale (mélange d'ions chlorure et d'ions chromate) qui, elle, ne sera **pas dosée**.

- 1) Noter la couleur du premier précipité formé, puis du second.
- 2) Déterminer le volume équivalent V_{eqv} et en déduire la concentration c_0 de la solution de chlorure de sodium.

Dosage potentiométrique

- 1) Réaliser la pile correspondante et préparer le dosage.



Attention

Il ne faut surtout pas ajouter de chromate de potassium !

N'oublier pas d'ajouter le volume $V_{\text{eau}} = 10 \text{ mL}$ d'eau distillée pour que les électrodes soient correctement plongées.

- 2) Créer un tableau de valeurs sur **Régressi** (important pour la modélisation ensuite) avec deux colonnes : U et V . Resserrer les valeurs autour de l'équivalence. La mesure de U n'est valable que si les deux électrodes trempent dans la solution.

V Analyser

- 3) Réaliser la méthode des tangentes automatique sur Régressi pour déterminer le volume équivalent.
- 4) Modéliser la courbe en deux parties grâce aux curseurs :

Avant
$$U = a + b \log \left(\frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{c_1(V_{\text{eqv}} - V)} \right)$$

Après
$$U = c + d \log \left(\frac{c_1(V - V_{\text{eqv}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} \right)$$

Les coefficients a , b , c et d sont déterminés par l'ordinateur, vous devez remplacer les autres variables par leurs valeurs manuellement.

- 5) Grâce aux expressions de U données dans la partie S'approprier, vérifier qu'on obtient pK_s grâce à la relation :

$$pK_s = \frac{c - a}{b} = \frac{c - a}{d}$$

VI Conclure

- 6) Donner alors la valeur de pK_s pour chacun de deux calculs précédent, ainsi que la valeur moyenne. Estimez l'incertitude en faisant varier les valeurs de V_{eqv} dans les modélisations, et calculer l'écart normalisé.