

# TP

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

### I Objectifs

- Réaliser des dosages colorimétrique (méthode de Mohr) et potentiométrique.
- Modéliser les courbes obtenues.
- Exploiter les courbes pour déterminer le  $pK_S$  du chlorure d'argent.

### II S'approprier

#### A Introduction

Le chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$  est un solide blanc photosensible présent naturellement dans certains affleurements de filons d'argent. Il est, entre autres, utilisé dans les cathodes des batteries  $\text{AgCl} - \text{Mg}$  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  $K_{S1}$  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  $\text{Ag}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  provoque la précipitation du chlorure d'argent selon l'équation bilan :



avec  $K = 1/K_{S1}$  et  $K_{S1} = 1,8 \cdot 10^{-10}$  à 298 K.

Le produit de solubilité est donc la constante d'équilibre associée à la réaction de dissociation d'un solide dans l'eau. On définit usuellement également le  $pK_S$  comme :

$$pK_S = -\log(K_S)$$

#### B Dosage colorimétrique des ions chlorures par la méthode de Mohr

La méthode de Mohr est une méthode de dosage colorimétrique des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par les ions argent  $\text{Ag}^+$  en présence d'ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En présence d'ions  $\text{Ag}^+$ , les ions chlorure forment un précipité blanc (qui noircit à la lumière) tandis que les ions chromate forment un précipité rouge brique. En solution, les ions chromate sont jaunes.

On donne les produits de solubilité à 298 K :  $pK_{S1}(\text{AgCl}) = 9,8$  et  $pK_{S1}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,9$ .

#### 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  $V_0 = 10$  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 mercureux. Le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène est égal à  $E_{\text{ref}} = 651$  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

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

Si bien que le potentiel de la solution  $E$  s'écrit

$$E = U + E_{\text{ref}} = U + 651 \text{ mV}$$

**Afin que les électrodes trempent correctement, on ajoute un volume  $V_{\text{eau}} = 10 \text{ mL}$  d'eau distillée (mesurée à l'aide d'une fiole jaugée).**

Montrer que le potentiel  $E$  est par ailleurs fourni par la formule de Nernst :

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

La mesure de  $U$  permet ainsi de suivre l'avancement du dosage. On notera  $V$  le volume de solution de nitrate d'argent versé et  $V_{\text{eq}}$  le volume versé à l'équivalence.

### II.C.2 Relations quantitatives

La réaction (1) est pratiquement totale dans le sens direct. Avant l'équivalence, les ions  $\text{Ag}^+$  sont quasiment tous consommés et la quantité de matière de chlorure d'argent apparu  $n(\text{AgCl})$  vaut  $C_1V$  qui est également la quantité de matière en ions argent versés. Après équivalence, les ions argent ne sont plus consommés et les ions chlorures ont presque tous disparu :  $n(\text{AgCl}) = C_0V_0$ . A l'équivalence, on a versé en solution autant d'ions argent que d'ions chlorure soit :  $C_1V_{\text{eq}} = C_0V_0$ . Le tableau d'avancement de la réaction (en quantité de matière) s'écrit alors

	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	=	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$
EI	0		$C_0V_0$		0
Avant l'équivalence	$\epsilon_1$		$C_0V_0 - C_1V$		$C_1V$
Après l'équivalence	$C_1V - C_0V_0$		$\epsilon_2$		$C_0V_0$

Avec  $\epsilon_1$  la quantité de matière infinitésimale restante en  $\text{Ag}^+$  avant l'équivalence et  $\epsilon_2$  la quantité de matière infinitésimale restante en  $\text{Cl}^-$  après l'équivalence.

### II.C.3 Expression de $U$ au cours du dosage

• A l'équivalence ( $V = V_{\text{eq}}$ ), les ions chlorures et argent ont été introduits en proportions stœchiométriques, si bien que

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{S1}}$$

On en déduit alors la tension  $U$  à l'équivalence

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

• Avant l'équivalence ( $V < V_{\text{eq}}$ ), on a, d'après le tableau d'avancement et en utilisant  $C_0V_0 = C_1V_{\text{eq}}$  :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_0V_0 - C_1V}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} = \frac{C_1(V_{\text{eq}} - V)}{V_0 + V + V_{\text{eau}}}$$

Soit, en utilisant l'expression du produit de solubilité :

$$[\text{Ag}^+] = K_{S1} \frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{C_1(V_{\text{eq}} - V)}$$

On peut alors en déduire la tension avant l'équivalence :

$$U_{\text{avant}} = E^o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,06pK_{S1} + 0,06 \log \left( \frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{C_1(V_{\text{eq}} - V)} \right) - E_{\text{ref}}$$

- Après l'équivalence ( $V > V_{\text{eq}}$ ), on a, d'après le tableau d'avancement et en utilisant  $C_0V_0 = C_1V_{\text{eq}}$  :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_1V - C_0V_0}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} = \frac{C_1(V - V_{\text{eq}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}}$$

On peut alors en déduire la tension après l'équivalence :

$$U_{\text{après}} = E^o(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left( \frac{C_1(V - V_{\text{eq}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} \right) - E_{\text{ref}}$$

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

### III Analyser

#### A Condition de précipitation

On dispose d'une solution de chlorure de sodium de volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  et de concentration  $C_0 \approx 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $C_1 \approx 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; Ce sont des ordres de grandeurs des concentrations.

1. Montrer que le précipité apparaît dès la première goutte de nitrate d'argent versée :  $K_{S1}$  étant très faible, on pourra négliger le volume de la goutte  $V_L$  à verser en ions argent devant  $V_0$ .
2. Déterminer l'ordre de grandeur du volume  $V_{\text{eq}}$  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).

#### B Etude théorique de la méthode de Mohr

1. En exploitant les deux réactions de précipitation, prévoir lequel des deux précipités est formé en premier lorsqu'on ajoute une solution d'ions  $\text{Ag}^+$  à une solution obtenue en mélangeant  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ions  $\text{Cl}^-$  de concentration voisine de  $C_0 \approx 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_2 = 1 \text{ mL}$  d'une solution de chromate de potassium de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela, on tracera le domaine d'existence des deux précipités en fonction de  $p\text{Ag} = -\log([\text{Ag}^+])$
2. En déduire quelle sera la couleur de la solution initiale.
3. Comment repérer l'équivalence ?

### IV Réaliser

#### A Dosage colorimétrique

1. Réaliser le dosage colorimétrique correspondant à la méthode de Mohr avec les quantités précisées.
2. Penser à faire un témoin colorimétrique en préparant dans un second bécher la même solution initiale (mélange d'ions chlorures et d'ions chromates) qui elle ne sera pas dosée.
3. On placera sous le bécher un morceau de papier blanc pour bien repérer le changement de couleur.

4. Noter la couleur du premier précipité formé, puis du deuxième.
5. Déterminer le volume équivalent  $V_{\text{eq}}$  et en déduire la concentration  $C_0$  de la solution de chlorure de sodium.

## B Dosage potentiométrique

1. Réaliser la pile correspondante et préparer le dosage. Attention, ici **il ne faut surtout pas ajouter de chromate de potassium** ! N'oubliez pas d'ajouter le volume  $V_{\text{eau}} = 10 \text{ mL}$  d'eau distillée pour que les électrodes soient correctement plongées.
2. Ouvrir régressi.
3. Créer un tableau de valeurs : où l'on remplira deux colonnes : la tension  $U$  et le volume  $V$ . Les mesures au voisinage de l'équivalence sont les plus pertinentes. On veillera donc à effectuer des mesures plus nombreuses dans ce domaine. La mesure de  $U$  n'est valable que si les deux électrodes trempent dans la solution.
4. Visualiser la courbe  $U = f(V)$ .

## V Analyser et conclure : Détermination de $pK_S(\text{AgCl})$

1. Afin de déterminer l'équivalence, Regressi comporte directement la méthode des tangentes. Dans le menu graphique, allez dans Outils → tangente → méthode des tangentes (avec clic) → cliquez sur un point juste avant ou juste après l'équivalence.
2. Modéliser la courbe par

$$U = a + b \log \left( \frac{V_0 + V + V_{\text{eau}}}{C_1(V_{\text{eq}} - V)} \right) \quad \text{avant l'équivalence}$$

$$U = c + d \log \left( \frac{C_1(V - V_{\text{eq}})}{V_0 + V + V_{\text{eau}}} \right) \quad \text{après l'équivalence}$$

Les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  seront déterminés par l'ordinateur. Tous les autres paramètres sont à rentrer manuellement.

3. Grâce aux expressions de  $U$  données au point précédent, vérifier qu'on obtient  $pK_{S1}$  grâce à la relation :

$$pK_{S1} = \frac{c - a}{b} = \frac{c - a}{d}$$

## VI Conclure

Calculer  $pK_{S1}$  expérimental. Si les valeurs de  $b$  et  $d$  diffèrent trop, on prendra une valeur moyenne. Calculer l'écart relatif entre  $pK_{S1}$  théorique et  $pK_{S1}$  expérimental.

### Programme officiel

- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.
- Pratiquer une démarche expérimentale illustrant les transformations en solutions aqueuses.
- Potentiométrie à intensité nulle
- Dosage par précipitation (technique de Mohr)