

TP - Potentiométrie

Matériel : un millivoltmètre, une électrode de référence au calomel saturé + allonge + solution de KNO_3 , une électrode de mesure d'argent, un agitateur magnétique + barreau aimanté, un bêcher de 100cm^3 , un bêcher de 250cm^3 , un bêcher poubelle, une burette de 25cm^3 , une pipette de 10cm^3 , une propipette, des gants, des lunettes, du papier métal, du scotch.

Un ordinateur avec wipython et le notebook « Notebook-TP-Potentiométrie » sur le site de la classe.

Produits : AgNO_3 0,1 mol. L^{-1} 100mL/binôme, KCl de concentration inconnue 10mL/binôme ; mélange KCl+KI de concentration inconnue 10mL/binôme ; pissette d'eau distillée.

I. Partie théorique à chercher avant le TP

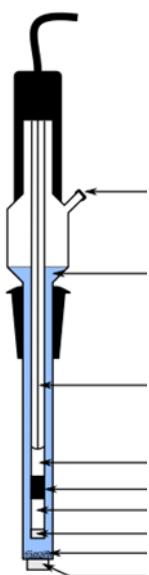
1. Titrage potentiométrique

- On souhaite doser une solution d'ions chlorure (KCl) par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 . Ecrire la réaction de titrage (C'est la réaction de précipitation de AgCl). Exprimer sa constante d'équilibre en fonction du K_s produit de solubilité du précipité AgCl . On supposera la réaction quantitative.
- Dans un bêcher, on introduit un volume V_0 de chlorure de potassium de concentration C_0 et un volume V' d'eau distillée. On réalise le dosage avec du nitrate d'argent de concentration C par ajout d'un volume V . Exprimer les concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ avant l'équivalence, à l'équivalence (en fonction de K_s) et après l'équivalence ; ceci en fonction de V_0 , C_0 , V' , V , C et K_s . (On considérera que la réaction de dosage est totale).
- Exprimer le potentiel E pris par une électrode d'argent (potentiel du couple Ag^+/Ag) plongeant dans la solution en fonction du volume versé V avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence (expressions en fonction de V , V_0 , V' , C , C_0 , K_s et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ écrites à 25°C).

2. Electrode au calomel saturée

En pratique, on ne peut mesurer que des différences de potentiel. On utilise donc une électrode de référence, le plus souvent l'électrode au calomel saturée ECS.

On donne ci-contre un schéma de cette électrode. Reproduire le schéma sur votre compte rendu et compléter la légende.



Le couple redox concerné est $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}/\text{Hg}_{(l)}$.

- Ecrire la demi-équation redox associée ainsi que la formule de Nernst correspondante.
- Pourquoi et à quelle condition est-ce une électrode de référence ?

Le potentiel de cette électrode est $E(ECS) = 0,244V$ à $25^{\circ}C$.

Dans notre cas, l'ECS est **inutilisable** car les ions chlorure qu'elle contient peuvent précipiter avec les ions Ag^+ de la solution par diffusion à travers la paroi poreuse. Il y aurait alors détérioration de l'électrode. Pour utiliser tout de même cette électrode de référence, on y ajoute **une allonge de protection remplie d'une solution de KNO_3** (bonne solution électrolytique de conductivité élevée). L'alternative serait d'utiliser l'électrode de référence au sulfate mercureux (ESM) dont les ions sulfate interne précipitent très peu avec les ions Ag^+ .

II. Partie pratique

1. Titrage des ions chlorure dans une solution de KCl et détermination du produit de solubilité de AgCl

Télécharger sur le site de la classe rubrique TP le Notebook « Notebook-TP-Potentiométrie».

Dans un bécher, introduire $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution d'ions chlorure à doser et 200 mL d'eau. Titrer avec du nitrate d'argent, de plus en plus précisément autour de l'équivalence. Mesurer à l'aide d'un voltmètre, la différence de potentiel U après chaque addition en allant nettement au-delà de l'équivalence et tracer dans le Notebook la courbe $E = f(V)$ avec E le potentiel de l'électrode d'Argent et V le volume de nitrate d'Argent versé.

- Déterminer le volume V_{eq} à l'équivalence par la méthode de la dérivée.
- En déduire la concentration C_0 en ions Cl^- de la solution à titrer.
- Calculer le produit de solubilité de AgCl .
On donne le potentiel standard du couple Ag^+/Ag : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.
- Evaluer l'incertitude sur C_0 . *Il faut connaître les causes d'incertitudes données ci-dessous :*
 - Les titres des solutions préparées par la préparatrice sont considérés précis à 1% près.
 - Les incertitudes maximales correspondant à la précision de la verrerie sont appelées tolérance t et sont gravées sur la verrerie.
 - Pour une pipette jaugée de 10 mL de classe B, $t = 0.04 \text{ mL}$
 - L'incertitude maximale de lecture sur une burette est évaluée à une demi-graduation ($d/2$) avec $d=0,1 \text{ mL}$ pour nos burettes de 25 mL .
 - L'incertitude de la méthode de la dérivée est liée au pas p du dosage autour de l'équivalence, on la prendra égale à $p/2$.

On propagera les incertitudes par une méthode de Monte-Carlo.

Présenter correctement le résultat sur votre compte-rendu.

2. Titrage d'un mélange d'ions chlorure et iodure et détermination du produit de solubilité de AgI

Opérer de la même façon que précédemment.

- En déduire la concentration de chaque halogénure et la valeur approchée du produit de solubilité de AgI .
- Sachant que le rapport entre les deux K_s est de l'ordre de 10^6 , et d'après la couleur du précipité, quel est l'halogénure qui précipite en premier ?

Rédiger une synthèse de ce TP (sur votre compte-rendu) et imprimer le Notebook en 2 pages par feuille.