

# TP - Potentiométrie

**Matériel :** un millivoltmètre, une électrode de référence au calomel saturé + allonge + solution de  $\text{KNO}_3$ , une électrode de mesure d'argent, un agitateur magnétique + barreau aimanté, un bécher de  $100\text{cm}^3$ , un bécher de  $250\text{cm}^3$ , un bécher poubelle, une burette de  $25\text{cm}^3$ , une pipette de  $10\text{cm}^3$ , une propipette, des gants, des lunettes, du papier métal, du scotch.

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

**Produits :**  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $100\text{mL/binôme}$ ,  $\text{KCl}$  de concentration inconnue  $10\text{mL/binôme}$  ; mélange  $\text{KCl}+\text{KI}$  de concentration inconnue  $10\text{mL/binôme}$  ; pissette d'eau distillée.

## I. Partie théorique à chercher avant le TP

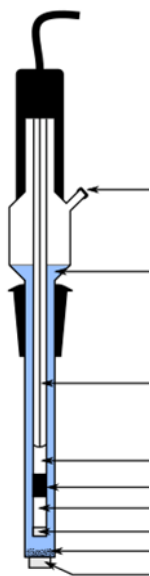
### 1. Titration potentiométrique

- On souhaite doser une solution d'ions chlorure ( $\text{KCl}$ ) par une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ . Ecrire la réaction de titrage (C'est la réaction de précipitation de  $\text{AgCl}$ ). Exprimer sa constante d'équilibre en fonction du  $K_s$  produit de solubilité du précipité  $\text{AgCl}$ . On supposera la réaction quantitative.
- Dans un bécher, 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  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) 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  $25^\circ\text{C}$ ).

### 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  $E(\text{ECS}) = 0,244\text{V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Dans notre cas, l'ECS est **inutilisable** car les ions chlorure qu'elle contient peuvent précipiter avec les ions  $\text{Ag}^+$  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  $\text{KNO}_3$**  (bonne solution électrolytique de conductivité élevée). L'alternative serait d'utiliser l'électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM) dont les ions sulfate interne précipitent très peu avec les ions  $\text{Ag}^+$ .

## II. Partie pratique

### 1. Titrage des ions chlorure dans une solution de $\text{KCl}$ et détermination du produit de solubilité de $\text{AgCl}$

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  $200\text{ mL}$  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  $V_{\text{eq}}$  à l'équivalence par la méthode de la dérivée.
- En déduire la concentration  $C_0$  en ions  $\text{Cl}^-$  de la solution à titrer.
- Calculer le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ .  
On donne le potentiel standard du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{ V}$ .
- 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  $10\text{ mL}$  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  $25\text{ mL}$ .
  - 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 $\text{AgI}$

Opérer de la même façon que précédemment.

- En déduire la concentration de chaque halogénure et la valeur approchée du produit de solubilité de  $\text{AgI}$ .
- 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.**