

**Exercices :**

1.  $K_s = [M^{q+}]^p [X^{p-}]^q$

2.  $K_s = [I^-][Ag^+] = s^2 \Rightarrow s(AgI) = 10^{-8} \text{ mol/L}$  (Rmq :  $s(AgBr) = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ;  $s(AgCl) = 10^{-5} \text{ mol/L}$ )

$K_s = [Ag^+]^2 [SO_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3 \Rightarrow s = 1.36 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

	$Ag_2SO_4$	$\rightarrow$	$2 Ag^+$	+	$SO_4^{2-}$	$K = 10^{-5}$
EI	Excès		0		0	
EF	Excès		2 s		s	

3. **Effet d'ions commun, s doit diminuer** car l'équilibre est déplacé dans le sens indirect.

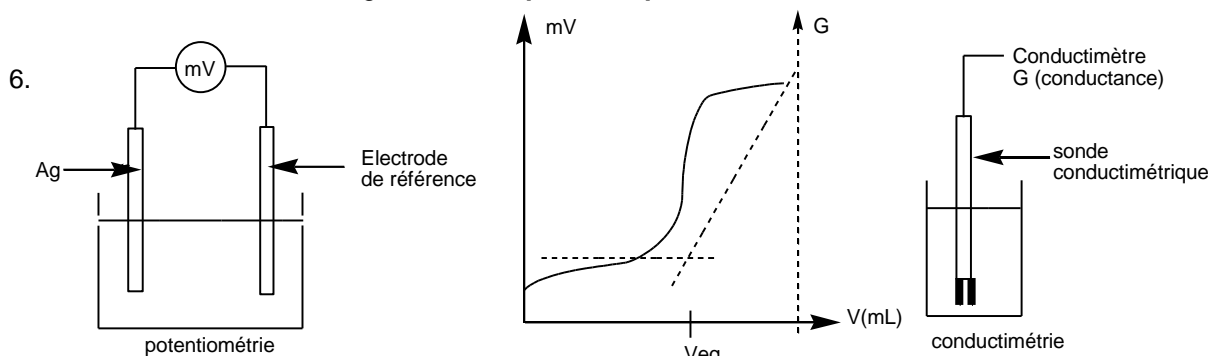
	$AgI$	$\rightarrow$	$Ag^+$	+	$I^-$	$K = 10^{-16}$
EI	Excès		0		0.1	
EF	Excès		s		0.1+s	
EF <sub>H</sub>	Excès		s		0.1	H : $s \ll 0.1$

D'où  $K_s = s \times 0.1 \Rightarrow s = 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0.1 \Rightarrow H \text{ OK}$

4. Il vaut mieux utiliser HCl qui forme un **précipité beaucoup plus soluble**  $CaCl_2$  que  $CaSO_4$ .

5.  $Ag^+ + X^- \rightarrow AgX(s) \quad K = 1/K_s \gg 10^4 \Rightarrow$  **réaction totale!!!**

3 Critères de réaction de dosage : **totale, rapide, unique.**



- **Potentiométrie** : car  $E = E(Ag^+/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) = 0.06 \log[Ag^+]$

On titre un réducteur  $X^-$  par un oxydant  $Ag^+ \Rightarrow E$  va augmenter au cours du dosage.

- **Conductimétrie** : car consommation d'ions.

Avant l'équivalence : Consommation des  $X^-$  et ajout des  $NO_3^- \Rightarrow$  la pente est proportionnelle à  $\lambda(NO_3^-) - \lambda(X^-) \approx 0 \Rightarrow$  droite quasi-horizontale

Après l'équivalence : Ajout des  $Ag^+$  et des  $NO_3^- \Rightarrow$  la pente est proportionnelle à  $\lambda(NO_3^-) + \lambda(Ag^+) > 0 \Rightarrow$  droite croissante

- **Ph-métrie** : IMPOSSIBLE

$Cl^-$  est une base indifférente  $\Rightarrow$  on ne peut pas suivre le dosage par pH-métrie.

Rmq : il est possible de faire un dosage colorimétrique par la méthode Volhard Charpentier (introduction d'un excès de  $Ag^+$  puis dosage en retour des  $Ag^+$  par  $SCN^-$  en présence de  $Fe^{3+}$  formant le complexe  $FeSCN^{2+}$  rouge-orangé à l'équivalence).

7. Calculons la concentration initiale en  $Ag^+$  dans le bécher si on introduit 1 goutte de  $Ag^+$  à  $0.05 \text{ mol/L}$  dans les  $10 \text{ mL}$  de solution à titrer :  $[Ag^+]_{\text{bécher}} = 0.05 \times 0.050 / 10 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

Le précipité existe si  $Q > K_s$ , cad  $[Ag^+]_{\text{bécher}} \times [I^-]_{\text{bécher}} > K_s \Rightarrow [I^-]_{\text{bécher}} > K_s / [Ag^+]_{\text{bécher}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$ .

Cette condition est toujours vérifiée  $\Rightarrow$  **il y a précipitation dès la 1<sup>ère</sup> goutte.**

8. ☹☹☹ : On ne peut pas utiliser une ECS, car **les ions  $Ag^+$  de la solution réagiront avec les  $Cl^-$  contenus dans l'ECS.** Cela forme un précipité d' $AgCl$  au niveau du verre fritté rendant l'électrode inopérante  $\Rightarrow$  il faut protéger l'ECS à l'aide d'une allonge ou utiliser une autre électrode de référence.

Le couple à envisager est  **$Hg/Hg_2SO_4$  :  $2 Hg + SO_4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4 + 2 e^-$**

$\Rightarrow E_{\text{ref}} = E^\circ - 0.03 \times \log[SO_4^{2-}]_{\text{sat}}$  et  $[SO_4^{2-}]_{\text{sat}} = \sqrt[3]{K_s(K_2SO_4)/4}$  (cf. calcul préliminaire :  $K_s = 4s^3$ )

Soit  $E_{\text{ref}} = E^\circ + 0.01 \times pK_s(K_2SO_4) + 0.01 \log 4$  qui ne dépend que de T

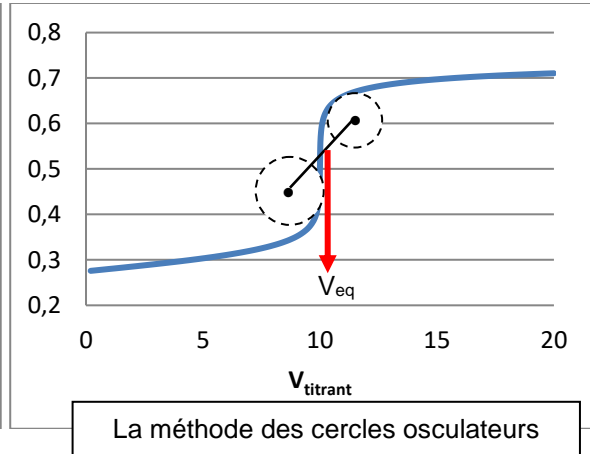
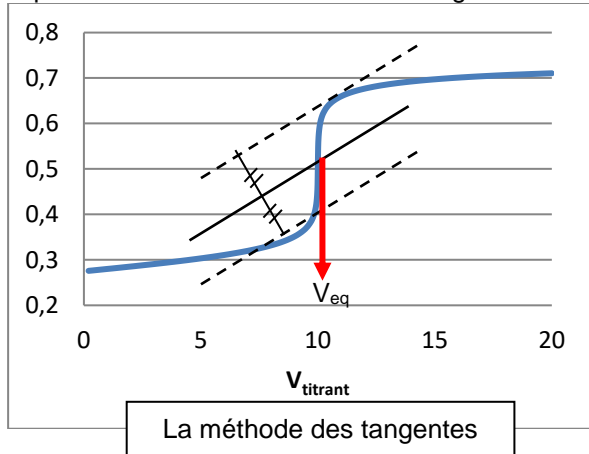
9. **NON !!!**

On veut suivre l'évolution de la concentration en  $Ag^+$  par le biais du couple  $Ag^+/Ag \Rightarrow$  il faut que l'électrode de mesure (de travail) soit en  $Ag$ .

10.  **$AgNO_3$  est une espèce photosensible** qui réagit à la lumière (noircissement) en présence de composés organiques, d'halogénure..., par obtention d'argent métallique, suite à la capture des électrons par  $Ag^+$ . Pour éviter cette réaction, on utilise un flacon teinté qui bloc les UV.

Questions :

- cf. question 5.
- potentiométrie : la méthode des tangentes ou la méthode des cercles osculateurs



Rmq : Conductimétrie : intersection des droites asymptotiques.

- $V_{eq} \approx 10 \text{ mL}$  pour chaque groupe

$$u(V_{\text{éq,pot}}) = \sqrt{u(V_{\text{burette}})^2 + (\text{larguer à mi hauteur } dE/dV)^2} = \sqrt{\frac{t^2}{3}} + (\text{larguer à mi hauteur } dE/dV)^2$$

t est la tolérance de la burette qui dépend de sa classe : à regarder sur la burette

- A l'équivalence on a  $n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{X}^-}$ . soit  $C V_{\text{eq}} = C_S V_X = n_{\text{X}^-}$

- $\Rightarrow C_S = C V_{\text{eq}} / V_X = 0.1 \times 10 / 10 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$

- $n_{\text{X}^-} = 0.1 \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = V_S C V_{\text{eq}} / V_X$  Et  $M = m / n_{\text{X}^-} = m V_X / (V_S C V_{\text{eq}})$

Incertitudes :

$$\frac{u(M)}{M} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_X)}{V_X}\right)^2 + \left(\frac{u(V_S)}{V_S}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

Or  $V_S$  est déterminée par une fiole jaugée et  $V_X$  par une pipette jaugée  $\Rightarrow$  on peut négliger ses termes. N'ayant aucune indication sur C on supposera qu'elle est assez précise

Il reste :  $u(M) = M \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$

Enfin  $\Delta m = \frac{0.001}{2\sqrt{3}} \text{ g}$  si balance au mg près

- $M(X) = M - M(K) \Rightarrow$  on en déduit X