

TP de Chimie n°6.
Dosage par précipitation

On désire déterminer la concentration des ions chlorure Cl^- contenus dans une solution de chlorure de sodium Na^+ , Cl^- , en utilisant une solution de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- de concentration $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

I. Dosage par la méthode de Mohr

1.) Principe

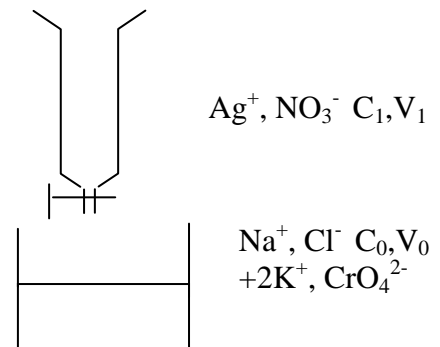
Pour doser les ions chlorure, on utilise la formation du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ précipité peu soluble de couleur blanchâtre.

L'indicateur de fin de réaction est le chromate de dipotassium 2K^+ , CrO_4^{2-} . Les ions chromate forment avec les ions argent Ag^+ le chromate de diargent, $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$, précipité peu soluble de couleur rouge .

Le produits de solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ est de l'ordre de $K_{s1} = 10^{-10}$ et celui de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ $K_{s2} = 10^{-12}$.
Montrer que le précipité rouge $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ n'apparaît qu'après la précipitation de la quasi-totalité des ions chlorure.

2.) Dosage d'une solution neutre de chlorure de sodium

- dans la burette : AgNO_3 , $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- dans le bécher : 10mL de solution à doser, plus 2 gouttes de chromate de potassium
- Verser le nitrate d'argent rapidement jusqu'à l'apparition de la coloration rouge persistante.
- En déduire la valeur approximative du volume versé à l'équivalence.



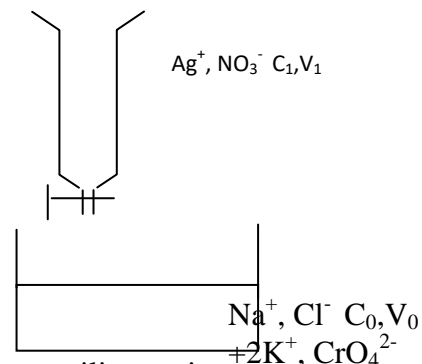
II. Dosage potentiométrique

1.) Principe

Pour déterminer la concentration en ions Ag^+ dans une solution, on utilise deux électrodes : l'une en Ag donnant le potentiel du couple Ag^+/Ag , l'autre servant de référence. La f.e.m. de la pile est alors mesurée par un voltmètre de grande impédance et vaut :

$U = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{ref})$ où $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$

Pour l'électrode de référence, on ne peut pas utiliser l'électrode au calomel ou chlorure mercureux, $(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, les ions chlorures pouvant filtrer à travers la paroi poreuse et précipiter alors avec les ions Ag^+ . On peut utiliser soit un pont électrolytique, soit une électrode au sulfate mercureux de symbole $(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-})$ et de potentiel $E(\text{ref}) = 0,642 \text{ V}$.



2.) Dosage

- Dans la burette : AgNO_3 , $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Dans le bécher : 10mL de solution à doser, à diluer dans une fiole jaugée de 100mL
- Placer les électrodes dans la solution.
- Mesurer U en fonction du volume V_1 versé jusqu'à un peu plus de $2 V_{1eq}$ et tracer la courbe $U(V_1)$. On pensera à resserrer les points autour de l'équivalence.
- Déduire du tracé de la courbe $U(V_1)$ la valeur de V_{1eq} et en déduire la concentration initiale en ions chlorure.

- Exploiter cette courbe à la demi-équivalence pour calculer la valeur du produit de solubilité pK_{s1} de AgCl.
- Vérifier l'étalonnage de la courbe à $2V_{1eq}$ en déterminant la valeur de E_{ref} . Refaire le calcul de pK_{s1} avec cette valeur.