

ARGENTIMÉTRIE : DOSAGES VOLUMÉTRIQUES PAR PRÉCIPITATION

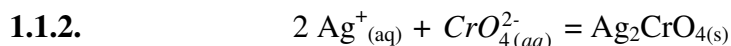
1. MÉTHODE DE MOHR

1.1. Principe



Les ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et nitrate $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ sont des ions spectateurs.

Le précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ formé est blanc et noircit à la lumière.



Le précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ formé est rouge brique.

1.2. Domaine de travail

Pour doser les ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ selon la méthode de Mohr on utilise comme réactif titrant les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

En **milieu basique (pH > 7,5)** une partie des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $\text{AgOH}_{(\text{s})}$. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu basique avec $\text{pH} > 7,5$.

En **milieu acide (pH < 6,5)**, le précipité de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$ qui est un indicateur de fin de réaction est soluble : on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage par apparition du précipité rouge brique. Cette méthode ne peut pas être utilisée en milieu acide avec $\text{pH} < 6,5$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la **méthode de Mohr** est restreint au domaine :

$$6,5 < \text{pH} < 7,5$$

1.3. Type de dosage

Le dosage des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ selon la méthode de Mohr est un **dosage direct**. Le réactif titrant est l'ion $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ de concentration connue et le réactif titré est l'ion $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$.

1.4. Mise en œuvre expérimentale

1.4.1. Schéma ci-contre:

1.4.2 Soit c_0 la concentration de la solution de nitrate d'argent.

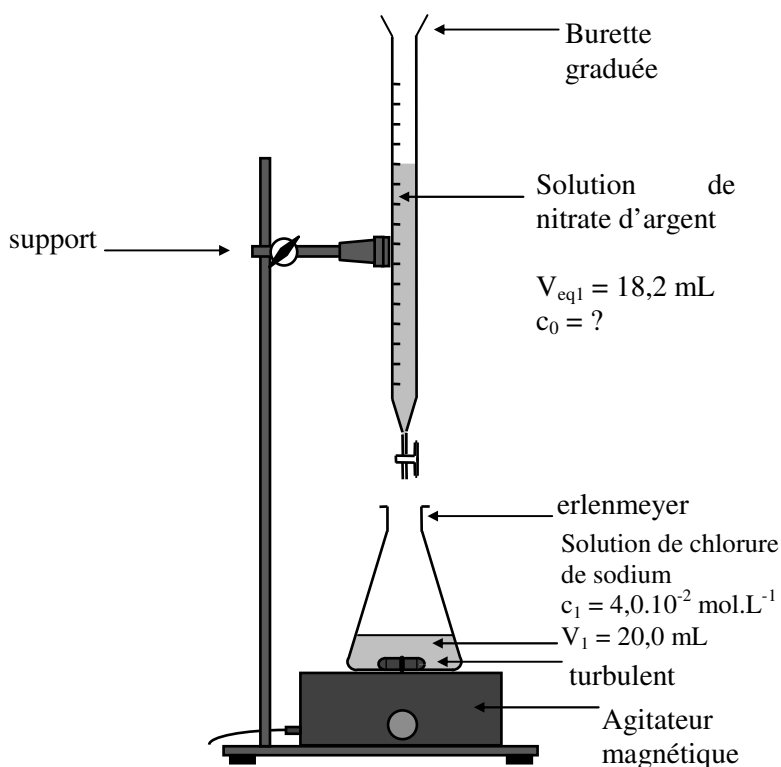
À l'équivalence du dosage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage, donc :

$$n_{\text{init}}(\text{Cl}^-) = n_{\text{versée équivalence}}(\text{Ag}^+)$$

soit $c_1 \cdot V_1 = c_0 \cdot V_{\text{eq1}}$

donc
$$c_0 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_{\text{eq1}}}$$

$$c_0 = \frac{4,0 \times 10^{-2} \times 20,0}{18,2} = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$



2. MÉTHODE DE CHARPENTIER – VOLHARD

2.1. Principe

2.1.1. Les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ sont ici introduits en excès pour que tous les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ soient consommés. L'équation de la réaction consommant les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{AgCl}_{(\text{s})}$ (1)

2.1.2 L'excès d'ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est précipité sous la forme de thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(\text{s})}$, par les ions thiocyanate : $\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$. L'équation de la réaction est : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{SCN}^-_{(\text{aq})} = \text{AgSCN}_{(\text{s})}$ (2)

2.1.3 La conservation de la quantité d'ions argent permet d'écrire :

$$n_0(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+)_{\text{ayant précipité selon (1)}} + n(\text{Ag}^+)_{\text{restant ayant précipité selon (2)}}$$

D'après l'équation (1) : $n(\text{Ag}^+)_{\text{ayant précipité selon (1)}} = n_0(\text{Cl}^-)$

Et à l'équivalence de la réaction de dosage de l'équation (2) : $n(\text{Ag}^+)_{\text{restant ayant précipité selon (2)}} = n_{\text{eq}}(\text{SCN}^-)$

On retrouve bien la relation :

$$n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Cl}^-) + n_{\text{eq}}(\text{SCN}^-)$$

2.2 Domaine de travail

2.2.1 En **milieu basique** pour $\text{pH} > 7,5$, une partie des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme $\text{AgOH}_{(\text{s})}$. La méthode Charpentier – Volhard ne peut pas être utilisée en milieu basique avec $\text{pH} > 7,5$.

Lorsque le **pH > 2**, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3_{(\text{s})}$. Dès lors, ils ne sont plus disponibles pour former le complexe rouge sang, et on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage. Cette méthode ne peut donc pas être utilisée dans un milieu dont le $\text{pH} > 2$.

Le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la **méthode de Charpentier-Volhard** est restreint au domaine : **pH < 2**. C'est pour cela que lors du dosage, on ajoute 5 mL de solution d'acide nitrique, le milieu devient très acide.

2.2.2. Dans la question 1.2. on a établi que le domaine de pH pour lequel on peut utiliser la **méthode de Mohr** est restreint : **6,5 < pH < 7,5**. Or le pH de la solution d'acide chlorhydrique est probablement inférieur à 6,5, cette solution étant acide. Donc **on ne pourrait pas utiliser la méthode de Mohr** pour doser les ions chlorure de la solution d'acide chlorhydrique.

2.3 Type de dosage

Le dosage effectué est du **type indirect** : en effet on ne dose pas directement les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ par les ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ mais on détermine la concentration des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ par dosage de l'excès d'ion argent qui n'a pas réagi avec les ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

2.4 Mise en œuvre expérimentale

D'après 2.1.3., $n_0(\text{Ag}^+) = n_0(\text{Cl}^-) + n_{\text{eq}}(\text{SCN}^-)$

La quantité initiale $n_0(\text{Ag}^+)$ d'ions argent introduite est : $n_0(\text{Ag}^+) = c_0 \times V_0$

La quantité $n_{\text{eq}}(\text{SCN}^-)$ d'ion thiocyanate versée à l'équivalence de la réaction (2) est :

$$n_{\text{eq}}(\text{SCN}^-) = c_2 \times V_{\text{eq}2}$$

La quantité initiale $n_0(\text{Cl}^-)$ d'ion chlorure est : $n_0(\text{Cl}^-) = c_A \cdot V_A$

On a donc $c_0 \times V_0 = c_A \cdot V_A + c_2 \times V_{\text{eq}2}$

$$\text{soit } c_A = \frac{c_0 \cdot V_0 - c_2 \cdot V_{\text{eq}2}}{V_A}$$

La concentration c_A des ions chlorure de la solution d'acide chlorhydrique est alors :

$$c_A = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 25,0 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-2} \times 8,0 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}}$$

$$\boxed{c_A = 9,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$