

I. Méthode par précipitation (méthode de Volhard.)1. Tests préliminaires.a. Expériences.(à schématiser)

Dans un premier tube à essais verser un peu d'une solution de chlorure de sodium.  
Ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent.

Dans un deuxième tube verser un peu d'une solution de thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{SCN}^-$ ).  
Ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent.

Dans un troisième tube verser un peu de la solution de thiocyanate d'ammonium.  
Ajouter 3 gouttes de réactif ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$  en milieu acide nitrique).  
Après avoir observé ce qui se passe, ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent.

b. Observations (à noter).c. Interprétations (à noter).2. Principe de la méthode.

C'est une méthode par précipitation.

A la solution contenant les ions chlorure à doser on ajoute un excès de nitrate d'argent en quantité connue.

Les ions  $\text{Ag}^+$  n'ayant pas réagi avec les ions  $\text{Cl}^-$  sont dosés par du thiocyanate de potassium. Les ions  $\text{Ag}^+$  précipitent.

Quand tous les ions  $\text{Ag}^+$  ont disparu les ions  $\text{SCN}^-$  en excès sont mis en évidence par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  (réactif ferrique en milieu acide nitrique). Pourquoi nitrique ? (et non pas chlorhydrique ou sulfurique ?)

3. Mode opératoire.(à schématiser).

Dans un erlenmeyer verser successivement :

- $V_a = 20\text{mL}$  de nitrate d'argent de concentration  $c_a = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . (à la pipette jaugée).
- $V_c = 50 \text{ mL}$  (fiolle jaugée) d'eau de Vichy dégazée ou d'une solution à  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  de chlorure de sodium (NB :  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  et non  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Pourquoi faut-il dégazer l'eau de Vichy ?
- Environ  $10 \text{ mL}$  (pipette graduée) d'acide nitrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (attention !).
- Une dizaine de gouttes du réactif ferrique.

Placer l'erlenmeyer sur l'agitateur magnétique et introduire le turbulent.

Dans la burette verser la solution de thiocyanate de potassium (concentration  $c_t = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (rinçage !)

Verser la solution de thiocyanate jusqu'à l'apparition d'une teinte orangé persistante. Noter  $V_t$  le volume de thiocyanate versé.

II. Interprétations.1. Relation entre concentrations.

A l'aide des équations des différentes réactions établir la relation  $[\text{Cl}^-] = \frac{c_a \cdot V_a - c_t \cdot V_t}{V_c}$

(concentration molaire volumique en ion chlorure).

2. Concentration massique en ion chlorure.

Quelle est la concentration massique volumique en ion  $\text{Cl}^-$  de la solution dosée. Est-elle en accord avec l'étiquette de la bouteille d'eau ou avec la donnée ?

Donnée :  $\text{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Matériel :

Burette agitateur (pas de pH mètre)

### Solutions :

Nitrate d'argent à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (500 mL)

Thiocyanate d'ammonium à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (500 mL)

Chlorure de sodium à  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  (1 L) ou Vichy St Yorre ( $322 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ )

Acide nitrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (100 mL)

Réactif ferrique de la méthode de Volhard dans flacon souple

### Verrerie :

Tubes à essais

Pipette graduée de 10 mL

Pipette jaugée de 20 mL

Fiole jaugée de 50 mL

2 bechers (100 ou 150 mL)

1 erlen 100 mL

## ARGENTIMÉTRIE : DOSAGES VOLUMÉTRIQUES PAR PRÉCIPITATION

L'argentimétrie groupe un certain nombre de dosages faisant intervenir le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (totalement dissocié en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ).

On utilise deux méthodes de dosage argentimétriques, pour lesquelles aucune connaissance spécifique préalable n'est nécessaire.

On utilise dans un premier temps la méthode de Mohr afin d'étalonner la solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution de chlorure de sodium de concentration connue.

Puis on utilise la méthode de Charpentier- Volhard pour doser une solution d'acide chlorhydrique.

### 1. MÉTHODE DE MOHR

#### 1.1. Principe

On précipite à l'état de chlorure d'argent les ions chlorure d'une solution de chlorure de sodium par addition d'une solution de nitrate d'argent à étalonner.

##### 1.1.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

On doit posséder un indicateur de fin de réaction: les ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui donnent avec les ions argent  $\text{Ag}^+$  un précipité rouge brique de chromate d'argent.

##### 1.1.2. Donner l'équation de cette réaction de précipitation

#### 1.2. Domaine de travail

En milieu basique  $\text{pH} > 7,5$ , il y a précipitation des ions argent en hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}_{(s)}$ .

En milieu acide  $\text{pH} < 6,5$ , le chromate d'argent est soluble.

Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de Mohr. Justifier votre réponse.

#### 1.3. Type de dosage

Indiquer à quel type de dosage, direct ou indirect, correspond la méthode de Mohr.

#### 1.4. Mise en oeuvre expérimentale

Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large :

Placer une prise d'essai de  $V_1 = 20,0$  mL de la solution connue de chlorure de sodium de concentration  $c_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ajouter 5 gouttes de solution de chromate de potassium.

Faire couler la solution de nitrate d'argent contenue dans la burette jusqu'à l'obtention d'une coloration orange de la solution.

##### 1.4.1. Compléter le schéma légendé du dispositif expérimental en **Annexe 2**.

Le virage est obtenu pour un volume de solution de nitrate d'argent versé:  $V_{\text{eq1}} = 18,2$  mL.

##### 1.4.2. En déduire la concentration de la solution de nitrate d'argent.

### 2. MÉTHODE DE CHARPENTIER - VOLHARD

#### 2.1. Principe

A une prise d'essai de la solution d'acide chlorhydrique à titrer, contenant  $n_0(\text{Cl}^-)$  moles d'ions chlorure, on ajoute un excès connu  $n_0(\text{Ag}^+)$  de moles d'ions argent issus d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

##### 2.1.1. Écrire l'équation de cette première réaction consommant des ions argent.

L'excès d'ions argent est précipité sous forme  $\text{AgSCN}_{(s)}$  par des ions thiocyanate  $\text{SCN}^-_{aq}$ .  
Soit  $n_{eq}(\text{SCN}^-)$  la quantité de matière ajoutée à l'équivalence.

2.1.2. Écrire l'équation de cette deuxième réaction consommant des ions argent.

2.1.3. Retrouver la relation à l'équivalence :

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

On utilise comme indicateur de fin de réaction, l'ion fer III qui donne avec les ions thiocyanate un ion complexe rouge sang.

2.2. Domaine de travail

En milieu basique  $\text{pH} > 7,5$ ,  $\text{AgOH}_{(s)}$  précipite.

Par ailleurs, l'hydroxyde de fer(III) :  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  précipite à  $\text{pH} > 2$ .

2.2.1. Préciser le domaine d'utilisation de la méthode de Charpentier-Volhard. Justifier votre réponse.

2.2.2. Aurait-on pu utiliser la méthode de Mohr pour doser les ions chlorure de cette solution d'acide chlorhydrique ? Justifier votre réponse.

2.3. Type de dosage

A quel type de dosage, direct ou indirect, correspond la méthode de Charpentier-Volhard ?

2.4. Mise en œuvre expérimentale

Dans un erlenmeyer de 100 mL à col large :

Placer une prise d'essai de  $V_A = 10,0$  mL de la solution d'acide chlorhydrique: celle-ci contient les ions chlorure à doser à la concentration  $c_A$ .

Ajouter environ 5 mL de solution d'acide nitrique.

Ajouter  $V_0 = 25,0$  mL de la solution de nitrate d'argent de concentration  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ajouter environ 5 mL de solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}_{aq}$ .

Faire couler la solution de thiocyanate contenue dans la burette (de concentration  $c_2 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge.

Le virage est obtenu pour un volume de solution de thiocyanate d'ammonium versé  $V_{eq2} = 8,0$

mL.

Déduire de la relation donnée au 2.1.3. la concentration  $c_A$  de la solution d'ions chlorure.

