Centre étrangers (Afrique) 2005

ARGENTIMÉTRIE : DOSAGES VOLUMÉTRIQUES PAR PRÉCIPITATION

L'argentimétrie groupe un certain nombre de dosages faisant intervenir le nitrate d'argent $AgNO_3$ (totalement dissocié en Ag^+ et 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 $CrO_{4\,aq}^{2-}$ qui donnent avec les ions argent 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 pH > 7,5 , il y a précipitation des ions argent en hydroxyde d'argent $AgOH_{(s)}$.
En milieu acide 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 $\mathbf{c_1} = 4{,}0\times10^{-2}$ 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_{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 $n_0(Cl^-)$ moles d'ions chlorure, on ajoute un excès connu $n_0(Ag^+)$ de moles d'ions argent issus d'une solution de nitrate d'argent de concentration $\mathbf{c_0}= 5{,}0 \times 10^{-2}$ 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 $AgSCN_{(s)}$ par des ions thiocyanate SCN^-_{aq} . Soit $n_{eq}(SCN^-)$ la quantité de matière ajouté 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 :

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

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 pH > 7 ,5 , $AgOH_{(s)}$ précipite.
Par ailleurs, l'hydroxyde de fer(III) : $Fe(OH)_3$ précipite à 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 oeuvre 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 $c_0= 5{,}0\times10^{-2}$ mol.L^{-1}.
Ajouter environ 5 mL de solution contenant des ions Fe^{3+}_{aq} .
Faire couler la solution de thiocyanate contenue dans la burette (de concentration $c_2 = 4{,}0\times10^{-2}$ 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.

ANNEXE 2 à rendre avec la copie

