

TP électroargentimétrie

Pour la réaction : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$, on définit le produit de solubilité $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

L'électrode d'argent donnera un potentiel :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+] \text{ avec } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

En utilisant une électrode de référence au sulfate mercurieux de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,65 \text{ V}$, on mesure :

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ref}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{ref}} + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{ref}} + 0,059 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}.$$

On a finalement : $\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{ref}} + 0,059 (\log K_s - \log[X^-])$

On a noté X^- que l'on peut remplacer Cl^- par Br^- ou I^- .

1. Mesure expérimentale du potentiel $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$

On plonge les électrodes dans une solution de nitrate d'argent.

Mesure de ΔE pour une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Mesure de ΔE pour une solution de AgNO_3 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit la valeur expérimentale de $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$

2. Dosage d'une solution de chlorure de sodium

On verse la solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la burette. Dans le bécher, on met 20 mL de solution de chlorure de sodium à doser en ajoutant 100 mL d'eau déminéralisée afin que les électrodes soient immergées.

On trace la courbe $\Delta E = f(V)$

On en déduit la concentration molaire de la solution puis sa concentration massique.

En utilisant la valeur de E au point d'équivalence, on calcule le produit de solubilité K_s à partir de la relation $\Delta E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{ref}} + 0,059 \log \sqrt{K_s}$ que l'on justifiera.

3. Dosage d'une solution contenant un mélange d'ions chlorures et d'ions iodures

On place 10 mL de solution à doser dans un bécher et on procède comme précédemment.

On trace la courbe $\Delta E = f(V)$

L'iodure d'argent précipite le 1^{er}. Justifier.

On donne les produits de solubilité $K_s = 10^{-10}$ pour AgCl et 10^{-16} pour AgI .

Expliquer l'allure de la courbe.

Calculer les concentrations molaires des ions I^- et Cl^- dans le mélange.

Calculer la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent d'après la valeur de E au point d'équivalence et celle à la demie précipitation du chlorure d'argent.

Calculer la valeur du produit de solubilité de l'iodure d'argent d'après la valeur de E au $\frac{3}{4}$ de la précipitation et à la $\frac{1}{2}$ précipitation de l'iodure d'argent.