

TP n°20

Dosage par potentiométrie - pile Daniell

MPSI 2 – 2024/2025

1 Titrage des ions chlorure par argentimétrie

1.1 Mise en œuvre

Objectif : On étudie le titrage des ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ par les ions argent $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$. Ce titrage permettra de remonter au produit de solubilité du chlorure d'argent.

On réalise le titrage d'un volume $V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium NaCl à la concentration C_0 inconnue, par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On effectue le suivi du titrage par potentiométrie. L'électrode de mesure est une électrode d'argent. Pour être sûr que les électrodes soient bien immergées, on rajoute un volume $V' = 20 \text{ mL}$ d'eau distillée (à l'éprouvette graduée).

Le suivi potentiométrique repose sur la mesure de la tension entre l'électrode de mesure (électrode d'argent) et une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM). Cette électrode de référence est composée de mercure $\text{Hg}_{(\text{s})}$ en contact avec un précipité de sulfate mercurieux $\text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$, baignant dans une solution saturée de sulfate de potassium $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{s})}$.

Expérience

| Mettre en œuvre le titrage. Resserrer les points de mesure au voisinage de 10 mL.

1.2 Interprétation

1. Sachant que la réaction de titrage est une réaction de précipitation, écrire cette réaction et calculer sa constante d'équilibre.
2. Démontrer la relation à l'équivalence. En déduire la concentration C_0 .
3. Justifier l'usage d'une électrode d'argent pour le suivi de ce titrage. Donner l'expression de son potentiel d'électrode E_{Ag} .
4. Avant l'équivalence, exprimer $[\text{Ag}^+]$ en fonction de $[\text{Cl}^-]$, en déduire E_{Ag} en fonction de V_B .
5. Après l'équivalence, exprimer $[\text{Ag}^+]$ en fonction de V_B , en déduire E_{Ag} en fonction de V_B .
6. Qu'en est-il à l'équivalence ?

Données : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

2 Dosage du sel de Mohr

Le sel de Mohr est un solide ionique qui a pour formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{s})$. Nous avons à disposition une solution obtenue après dissolution complète d'une masse m de ce solide. Le but du dosage est de déterminer cette masse.

Le potentiel de la solution est suivi grâce à deux électrodes : une électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturé avec $E_{\text{ref}} = 246 \text{ mV}$.

2.1 Expérience

Attention

| La manipulation de l'acide sulfurique concentré nécessite des lunettes et des gants.

Expérience

- Introduire dans un bécher $V_0 = 10,00 \text{ mL}$ de la solution de sel de Mohr, 80 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide sulfurique (à l'éprouvette).
- Doser cette solution à l'aide d'une solution de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesurera la différence de potentiel ΔE de la solution tout le long du dosage. Resserez les points au voisinage de l'équivalence (attendue autour de 10 mL). Repérer le moment où la couleur violette persiste.

Attention

| Dès le titrage terminé, sortir les électrodes du bécher et les rincer.

2.2 Interprétation

Les couples mis en jeu dans le dosage sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$).

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Justifier l'ajout d'acide sulfurique.
3. Définir l'équivalence et déterminer la concentration en ions fer, en déduire la masse de sel de Mohr dissoute dans un litre de solution.
4. Déterminer l'expression de la différence de potentiel en fonction de V (en semi-numérique). On considèrera que le pH est proche de 1 pendant le dosage. Justifier l'existence d'un saut de potentiel.