

Capacités expérimentales de la séance

└ Attitude en TP : prévention du risque chimique et de l'impact environnemental

Capacités exigibles : • Adapter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.

• Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

└ Préparation d'une solution

Capacité exigible : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié. Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.

└ Dosages par titrage

Capacité exigible : Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé).

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.

Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage

└ Titrage direct en présence d'un indicateur coloré

- S'interroger sur les propriétés chimiques de l'indicateur et essayer de prévoir les couleurs à observer ; un premier essai permettra de repérer la couleur indiquant la fin du titrage
- Nécessité de réaliser au moins deux titrages concordants
- La fin de titrage doit être repérée à la goutte près .
- En général la quantité d'indicateur coloré à introduire est faible , s'interroger sur le moment le plus propice pour introduire cet indicateur . Par exemple , pour les titrages iodométriques , le thiodène ne doit pas être introduit dès le début du titrage mais à l'approche de l'équivalence)

└ Suivi potentiométrique d'un titrage

- Etre capable de proposer la chaîne de mesure : électrode de mesure ou électrode indicatrice + électrode référence reliées à un voltmètre .

L'électrode de référence est en principe imposée (il n'existe pas beaucoup dans les labos : électrode au calomel saturé , électrode au sulfate mercureux , électrode au chlorure d'argent)

La difficulté est donc de bien identifier l'électrode de mesure : elle est liée aux espèces chimiques présentes lors du titrage et son potentiel doit présenter une variation importante au voisinage de l'équivalence .

Ce potentiel s'identifie au potentiel redox d'un couple redox présent .

Pour tout titrage impliquant des ions argent Ag^+ , l'électrode de mesure à privilégier est une électrode d'argent .

- courbe $U(V)$ annotée : elle doit figurer sur le CR , les grandeurs portées en abscisse (V) et en ordonnée ($U = \text{ddp mesurée}$ ou $E = \text{potentiel de l'électrode de mesure}$) doivent être clairement explicitées .

- Exploitation de la courbe $U(V)$: une équivalence est repérée par un saut de potentiel .

Si la courbe ne présente qu'une seule équivalence, cette dernière peut être déterminée par plusieurs méthodes : méthode des tangentes, méthode de la dérivée 1ère ou de la dérivée seconde. **Privilégier la méthode de la dérivée seconde**.

Q1. La réaction support du dosage est la réaction de précipitation du chlorure d'argent selon l'équation bilan :



Le chlorure d'argent étant très peu soluble, la précipitation se produit en général dès la première goutte versée et elle s'arrête précisément à l'équivalence.

☞ Expérimentalement s'il est facile de repérer le début de précipitation, il n'est pas facile de repérer la fin de précipitation, d'où la difficulté de détermination directe de l'équivalence pour un dosage par précipitation.

Expérimentalement, il est bien visible que la quantité de solide augmente au début du titrage

☞ **Attention à l'erreur fréquente : « l'équivalence correspond au début de précipitation »....**

Evolution de $[\text{Cl}^-]$ et de $[\text{Ag}^+]$ au cours du titrage :

☞ Bien comprendre que ces concentrations sont celles de la solution contenue dans le bécher après avoir versé la solution titrante, autrement dit lorsque le système atteint l'équilibre après que la réaction de dosage se soit effectivement produite.

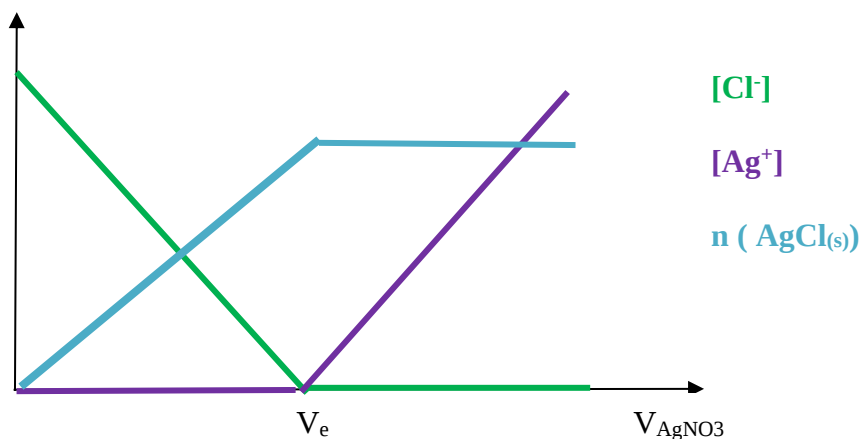
D'une façon générale, l'espèce titrée et l'espèce titrante ne peuvent pas coexister.

Pour $V < V_e$,

la quantité d'ions Cl^- (espèce titrée) diminue parce qu'ils sont consommés par la réaction de titrage

la quantité d'ions Ag^+ introduit est totalement consommée par la réaction de titrage

Pour $V > V_e$, seuls les ions Ag^+ (espèce titrante) sont en quantité non négligeable, ils s'accumulent dans la solution après $V=V_e$ puisqu'ils ne peuvent plus réagir.



Q2. l'équivalence est le point particulier et fondamental d'un dosage

Définition : l'équivalence est le point particulier du dosage pour lequel l'espèce titrante a été introduite en quantité juste nécessaire pour consommer la totalité de l'espèce dosée selon la stoechiométrie de la réaction support du dosage.

« A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques »

↳ Toute la difficulté d'un titrage est de déterminer avec **le plus de précision** la valeur du volume équivalent : volume de l'espèce titrante introduit à l'équivalence .

↳ Dans certains cas , le volume équivalent est assimilé au volume de fin de réaction (c'est le cas ici)

↳ Précision de la valeur de V_e : choix de la méthode de suivi du titrage

Méthode colorimétrique : Equivalence repérée par un changement de couleur (à la goutte près / nécessité de deux essais au moins concordants)

2 cas de figure : espèces impliquées dans la réaction support colorées ou introduction d'un indicateur coloré

Mesure d'une grandeur physique qui évolue au cours du dosage et qui présente une très grande variation autour de l'équivalence

► **Potentiométrie** : mesure d'une ddp entre une électrode indicatrice ou électrode de mesure et une électrode de référence

L'électrode de mesure est choisie de façon à ce que son potentiel soit significatif de l'évolution des espèces lors du dosage .

► **pH-métrie** : cas particulier de potentiométrie

Electrode indicatrice ou de mesure : électrode de verre dont le potentiel est une fonction affine du pH . utilisable si le pH de la solution évolue au cours du dosage et s'il présente une grande variation autour de l'équivalence

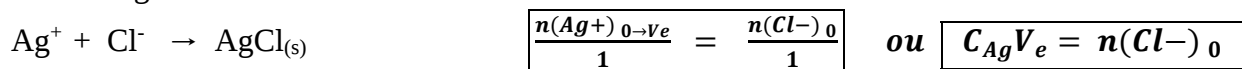
Equivalence repérée par un saut de pH

Détermination de V_e : exploitation de la courbe pH (V) méthode des tangentes / Méthode de la dérivée seconde

► **Conductimétrie**

Equivalence repérée par un point anguleux sur la courbe σ (V) si on peut négliger la dilution ou sur la courbe $\sigma' = \sigma V_{\text{total}}$ (V)

Q3. Le volume équivalent vérifie la relation à l'équivalence déduite de la stoechiométrie de la réaction support de dosage :



Il est donc nécessaire de déterminer la quantité d'ions Cl^- contenus dans l'échantillon dosé.

Quantité d'ions Cl^- contenus dans la dosette :



Une dosette contient 5 mL d'une solution de chlorure de sodium pour laquelle il est précisé : **0,9 %** .

Il s'agit d'un **pourcentage en masse** ; autrement dit **$m(\text{NaCl}) = 0,90 \text{ m (solution)}$**

► Approximation : masse volumique de la solution $\approx$ masse volumique de l'eau , 1 g mL^{-1}

$$m(\text{NaCl}) = 0,009 \cdot 5 = 0,045 \text{ g}$$

$$\text{On en déduit } n(\text{Cl}^-) = n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} ; M(\text{NaCl}) = (23+35,5) = 58,5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\boxed{\text{Conclusion } n(\text{Cl}^-) \text{ dans la dosette} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$\text{Remarque } C_{\text{Cl}} = 0,077 / 5 \cdot 10^{-3} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$$

Estimation du volume V_e : il dépend du volume de l'échantillon dosé !

Ce volume doit être prélevé avec précision et pour cela on doit utiliser préférentiellement une pipette jaugée...Au labo , les pipettes jaugées classiques ont une contenance de 5 , 10 ou 20 mL

V dosé	5 mL (totalité de la dosette)
Ve	30,8 L

Conclusion : une dilution de la solution contenue dans la dosette s'impose !!!

Remarque : si on disposait de pipette jaugée de 1 mL , on pourrait doser directement la solution contenu dans la dosette : $V_e = 6,1 \text{ mL}$

Q4 . Préparation de la solution S

Capacité exigible : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié . Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.

La préparation d'une solution de concentration donnée ne peut se faire que dans une **fiOLE jaugée** . La solution dont elle est issue doit être prélevée précisément et donc à l'aide de **verrerie jaugée** (pipette ou fiole) .

Les contenances de la fiole et de la pipette utilisées sont choisies de façon à respecter le facteur d dilution imposé : $\frac{V_{\text{pipette}}}{V_{\text{fiOLE}}} = \frac{1}{10}$

L'utilisation de la totalité de la dosette impose une fiole jaugée de 50 mL .
On supposera que l'indication des 5 mL est bien précise

Protocole :

Dans la fiole jaugée de 50 mL préalablement rincée à l'eau distillée , on transvase la totalité de la dosette à l'aide d'un entonnoir à liquide .

Ici il est important de s'assurer d'avoir transvasé la totalité , si on a un doute on peut vérifier à l'aide d'uen pipette jaugée que l'on a bien 5 mL .

On complète avec de l'eau distillée jusqu'au 2/3 de la fiole .On agite sous agitation magnétique pour homogénéiser .

Après avoir retiré le barreau magnétique , on introduit de l'eau distillée pour ajuster le niveau du liquide au trait de jauge de la fiole .

Q5 . Les indicateurs de fin de réaction sont des espèces qui présentent -dans les conditions du dosage – deux formes colorées . Le changement de couleur suppose la transformation d'une espèce colorée en l'autre selon une réaction qui idéalement ne se produit que lorsque la réactif que l'on cherche à doser a été totalement consommé .

L'indicateur doit avoir une couleur perceptible à très faible concentration ; le changement de couleur doit être observé à la goutte près .

Principe de la méthode de Mohr :

La fin de réaction de titrage est repérée par l'apparition d'un solide rouge due au chromate d'argent formé selon : $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$

Ce titrage est basé sur le fait que le nitrate d'argent réagit préférentiellement sur les ions chlorure et ne réagit sur les ions chromate que lorsque les ions chlorure ont été consommés .

Démonstration :

Conditions opératoires retenues :

On prélève $V = 10,0$ mL de la solution S ($C_{Cl} = 0,015 \text{ molL}^{-1}$), on les place dans un bécher et on y ajoute 1 mL de solution de chromate de potassium de concentration $C = 0,050 \text{ molL}^{-1}$.

On ajoute alors, à la burette, la solution de nitrate d'argent de concentration $C_{Ag} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

• **diagramme d'existence, en pAg , pour les deux précipités $AgCl$ et Ag_2CrO_4** dans les 11 mL de solution S en considérant qu'il n'y a pas de variation de volume de la solution quand on ajoute la solution d'ions argent.

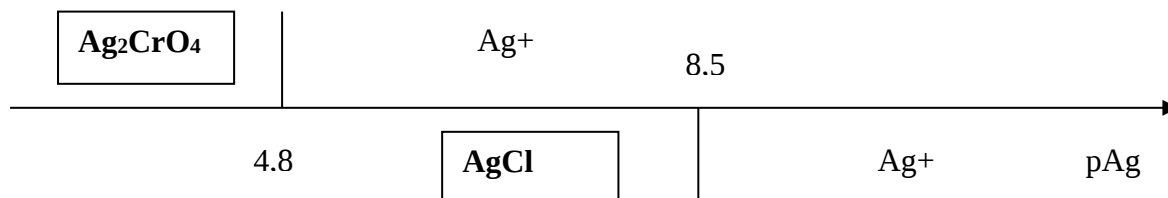
Pour qu'un précipité apparaisse, il faut que la condition de précipitation soit vérifiée, c'est-à-dire $Q_r > K_s$ avec $Q_r = \text{quotient réactionnel de la réaction de dissolution du précipité}$

$AgCl$ précipite si $[Ag^+][Cl^-] > K_s$ soit $\log [Ag^+] > \log(K_s) - \log([Cl^-])$ ou $pAg < pK_s + \log([Cl^-])$ et $[Cl^-] = C_{Cl} V / V_{tot}$

A.N. : $[Cl^-] = 0,015 \cdot 10 / 11 = 0,014 \text{ molL}^{-1}$ et **$pAg < 7,9$**

De même Ag_2CrO_4 précipite si $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] > K_s$ soit $2 pAg < pK_s + \log([CrO_4^{2-}])$

A.N. : $[CrO_4^{2-}] = 1 \cdot 0,05 / 11 = 4,54 \cdot 10^{-3}$ $pAg < 4,8$



On constate bien que le précipité de $AgCl$ apparaît « avant » celui de Ag_2CrO_4

• **Volume de la solution de nitrate d'argent à verser pour faire apparaître le précipité de $AgCl$:**

On note V_{Ag} ce volume ; il vérifie $\frac{C_{Ag} V_{Ag}}{V_{tot}} \frac{C_{Cl} V_0}{V_{tot}} > K_s$

avec $V_{tot} = \text{Volume total} = V_0 + V_{CrO_4} + V_{Ag} = 11 + V_{Ag}$

Hypothèse : $V_{Ag} \ll V_0 + V_{CrO_4}$, on a alors

$$V_{Ag} > \frac{K_s (V + V_{CrO_4})^2}{C_{Ag} C_{Cl} V_0}$$

A.N. $V_{ag} > 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ mL}$ volume inférieur à celui d'une goutte estimé à $V_{goutte} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$.

• **Concentration en ions chlorure dans le bécher lorsque le précipité rouge brique apparaît**

A l'apparition du précipité de chromate d'argent, on a $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = K_s$

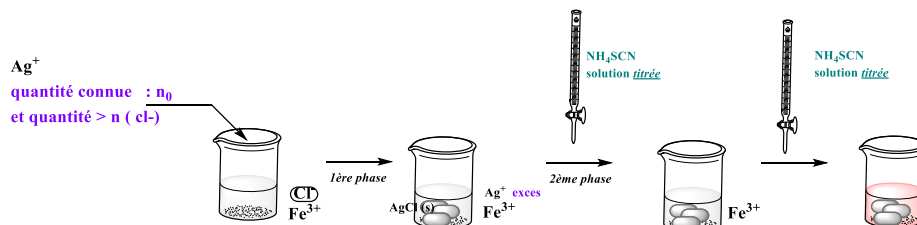
et $[CrO_4^{2-}] \approx [CrO_4^{2-}]_{ini} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$; on en déduit la valeur de $[Ag^+]$: $[Ag^+] = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

Or le précipité de chlorure d'argent est également présent donc $[Ag^+][Cl^-] = K_s$, d'où finalement $[Cl^-] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

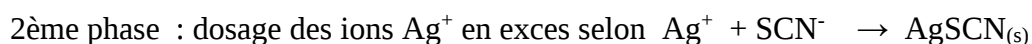
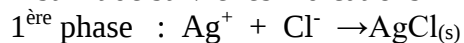
Ainsi à l'apparition du précipité rouge, la concentration des ions chlorure restant en solution est négligeable : on peut considérer que les ions chlorure ont été dosés.

Lorsque la coloration rouge apparaît, les ions chlorure sont pratiquement tous consommés : la réaction (1) est terminée.

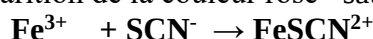
Principe de la méthode de charpentier Volhard



Il suffit de suivre les indications



Détermination de l'équivalence par apparition de la couleur rose –saumon liée au complexe FeSCN^{2+} :



La relation à l'équivalence s'écrit

$$n(\text{SCN})_{0 \rightarrow V_{PE}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{exces}} \quad \text{soit} \quad C_{\text{SCN}} V_{PE} = n(\text{Ag}^+)_{\text{exces}}$$

$$\text{et } n(\text{Cl}^-) = n_0 - n(\text{Ag}^+)_{\text{exces}}$$

5b . résultats expérimentaux :

1. Préparer l'échantillon à doser

- le volume de la solution S à doser doit être connu avec précision : il ne peut être prélevé qu'avec de la verrerie jaugée : **pipette jaugée de 10 mL**

Ne pas oublier de noter ses caractéristiques : elles sont inscrites sur la pipette

Par exemple , pour les pipettes de 10 ,0 mL utilisées

Pipette 2 traits de classe AS $\pm 0,02$ mL

Pipette 2 traits de classe B $\pm 0,04$ mL



Attention à bien respecter les traits de jauge de la pipette

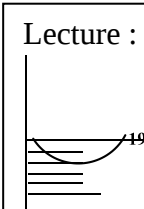
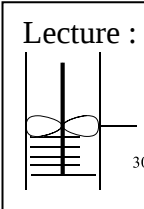
2. Remplissage de la burette graduée

-la rincer préalablement avec la solution de nitrate d'argent

- le zéro de la burette doit être ajusté précisément .

- s'assurer qu'il n'y a pas de bulle d'air au niveau de la partie basse

Rappel : les deux types de burette

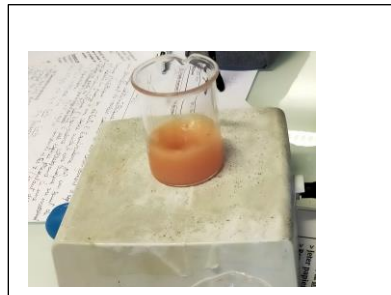
Burette classique	Burette avec bande photophore
 Lecture :  19,2 mL	 Lecture :  30,0 mL

3. Titrage

-introduire très progressivement la solution titrante ; le volume équivalent s'identifie au volume de fin de réaction , c'est-à-dire celui pour lequel le précipité rouge apparait . Il doit être déterminé à la goutte près .

- Comme il a été déjà indiqué , un dosage colorimétrique nécessite au moins deux essais avec des volumes concordants .

On note V_e le volume pour lequel le précipité rouge est apparu



Volume équivalent attendu :

$$V_e = \frac{10 \times 0,015}{0,025} = 6,0 \text{ mL}$$

Voir les attendus sur la première page : au moins deux dosages sont attendus .

Valeurs de V_e recueillies lors de la séance de TP

4 septembre						
	V_e (mL)		C (mol/L)			
Vacherand - Olivier	6,7		0,015946			
Plantier - Miquel	6,7		0,015946			
Peyrefitte - Lopez	6,2	moyenne V_e	0,014756	moyenne C		
Houry - Roux	6,2	6,56	0,014756	0,0156128		
Giraud - Rey	6,8		0,016184			
Laforgue - Pichonneau	6,4	ecartype	0,015232	ecartype	incertitude type	
Garzuel - Verstaevael	6,6	0,23664319	0,015708	0,00056321	0,000178103	
Rudzinski	6,9		0,016422			
Voirand - Rebulard	6,6		0,015708			
Mete cherif- Roux	6,5		0,01547			

11 Septembre						
Fedo - Bazin	6,4		0,016			
Candalot - Baraton	6	moyenne V_e	0,015	moyenne C		
Escafit - Dufaure	6,3	6,225	0,01575	0,0155625		
Fabre - Durcel	6,05		0,015125			
Colia - Brochet	6,1		0,01525	ecartype	incertitude type	
Corond - Fourcade	6,1	ecartype	0,01525	0,00052457	0,000165884	
Delas -Duthoit	6,1	0,20982797	0,01525			
Dialo-Fouillade	6,2		0,0155			
Chaoud	6,3		0,01575			
Bastiaens-Barthes	6,7		0,01675			

5c. Calcul d'incertitude de type B : cf rappel sur incertitudes

La concentration C s'exprime selon $C = \frac{C_{Ag} V_e}{V_0}$

La démarche :

C est une grandeur (mesurande) fonction d'autres grandeurs (mesurandes) : C_{Ag} et V_e et V_0 :
on est dans le cas d'une **incertitude composée**

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{Ag})}{C_{Ag}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_e)}{V_e}\right)^2}$$

↓
Calcul de l'incertitude type pour chaque mesurande C_{Ag} et V_e et V_0

↓
s'interroger sur les sources d'erreurs

Sources d'erreur :

V_0 : incertitude lue sur la pipette

Par exemple , pour les pipettes de 10 ,0 mL utilisées Pipette 2 traits de classe AS $\pm 0,02$ mL Pipette 2 traits de classe B $\pm 0,04$ mL	
	$\frac{u(V)}{V} = \frac{0,02}{10\sqrt{3}} \text{ ou } \frac{0,04}{10\sqrt{3}}$

V_e : tolérance de la burette : lue sur la burette (0,1 mL) + erreurs de lecture

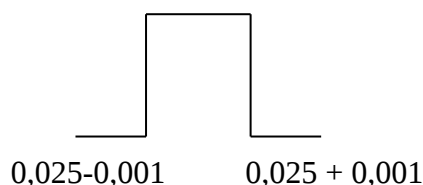
Les erreurs de lecture correspondent à la demi graduation de la burette (0,1/2) et en toute rigueur il y a deux lectures : $V = 0$ et $V = V_e$.

Ainsi $u^2(V_e) = u^2 + 2 u_l^2$ soit $u(V_e) = \sqrt{\left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2}$

$U(V_e) = 0,071$... remarque , sans tenir compte des erreurs de lecture $u(V_e) = 0,058$

C_{Ag} : donnée dans l'énoncé : $C_{Ag} = (2,5 \pm 0,1) 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

On considère que l'erreur est associée à une loi uniforme (profil rectangulaire) :



$$u(C_{Ag}) = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 5,8 \cdot 10^{-4}$$

Conclusion :

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{0,001}{0,025\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{10\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,071}{V_e}\right)^2}$$

Utilisation du logiciel GUM_MC :

Grandeurs d’entrée :

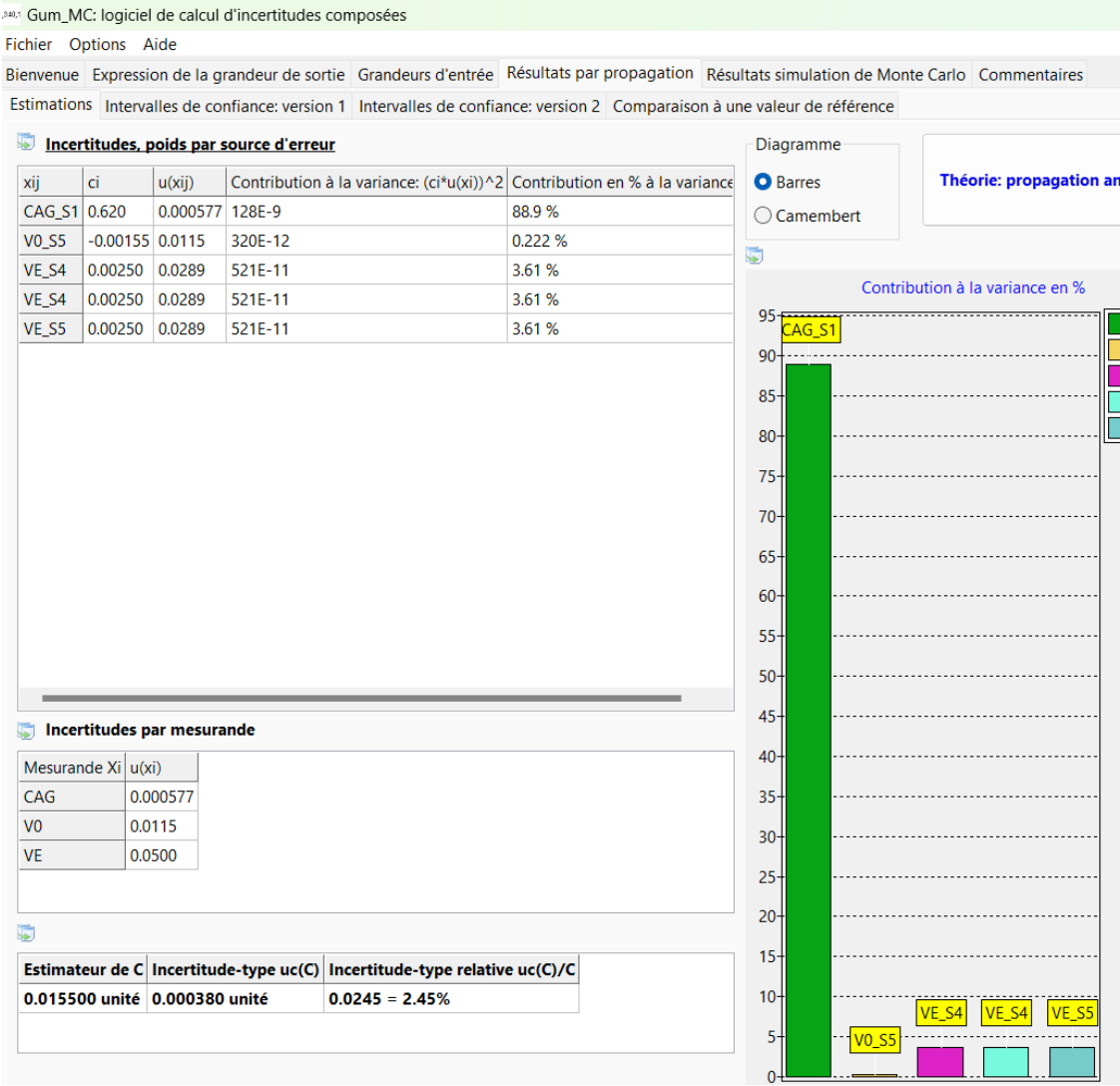
Gum_MC: logiciel de calcul d'incertitudes composées

FichierOptionsAide

BienvenueExpression de la grandeur de sortieGrandeurs d'entréeRésultats par propagationRésultats simulation de Monte CarloCommentaires

Mesurande	Estimateur	Ajouter source erreur	Supprimer source erreur	Symbole erreur	Type estimation	Incertitude-type	Type de distribution	Tracé distribution	Tracé densité	Descriptif
CAG	0.025	+	-	CAG_S1	B	0.000577350269189626	Rectangulaire	Clic ici	Clic ici	
V0	10	+	-	V0_S5	B	0.0115470053837925	Rectangulaire	Clic ici	Clic ici	
VE	6.2	+	-	VE_S4	B	0.0288675134594813	Rectangulaire	Clic ici	Clic ici	
			-	VE_S4	B	0.0288675134594813	Rectangulaire	Clic ici	Clic ici	
			-	VE_S5	B	0.0288675134594813	Rectangulaire	Clic ici	Clic ici	

Résultats :



Il apparait que l’erreur la plus impacte est celle relative à la concentration de la solution titrante .

5d. Incertitude de type A :

Ce type d'incertitudes ne peut être envisagé que si on dispose de plusieurs mesures d'une grandeur x et à conditions que ces mesures aient été réalisées dans des conditions de répétabilité .

Valeur à retenir : valeur moyenne de x : $\bar{x}$

Incertitude type = incertitude type de la moyenne $\frac{1}{\sqrt{N}}\sigma$ avec N : nombre de mesures et σ : écartype

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Voir tableau ci-dessus

A ce niveau , on peut envisager 2 cas de figure pour déterminer C

1) Calculer la valeur moyenne et l'incertitude sur le volume équivalent

Considérer alors que $C_{Cl} = k \cdot V_e$, l'incertitude type sur C est alors $k \cdot u(V_e)$

4 septembre $\bar{V_e} = 6,56 \text{ mL}$, $u(\bar{V_e}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \text{ecartype} = 7,5 \cdot 10^{-2}$
 $k = 2,38 \cdot 10^{-2} / 10 = 2,38 \cdot 10^{-3}$ $C_{Cl} = k \bar{V_e} = 0,01561 \text{ molL}^{-1}$ et $u(C_{Cl}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$

11 septembre $\bar{V_e} = 6,225 \text{ mL}$, $u(\bar{V_e}) = \frac{1}{\sqrt{10}} \text{ecartype} = 6,6 \cdot 10^{-2}$
 $k = 2,5 \cdot 10^{-2} / 10 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $C_{Cl} = 0,01556 \text{ molL}^{-1}$ et $u(C_{Cl}) = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

2) Pour chaque valeur de V_e , calculer la valeur de C_{Cl} puis prendre la valeur moyenne de C_{Cl} et calculer l'écartype et l'incertitude sur les valeurs de la concentrations : ce sont les valeurs portées dans le tableau .

4 Septembre : $C_{Cl} = 0,01561 \text{ molL}^{-1}$ et $u(C_{Cl}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$

11 Septembre : $C_{Cl} = 0,01556 \text{ molL}^{-1}$ et $u(C_{Cl}) = 1,6 \cdot 10^{-4}$

La première méthode présente l'inconvénient de ne pas tenir compte des sources d'erreur potentielles sur C_{Ag} et V_0

Q6. Dosage potentiométrique

Rappel : la potentiométrie consiste à mesurer le potentiel de la solution . Or on ne sait mesurer qu'une différence de potentiel , ainsi

La potentiométrie consiste à mesurer la différence de potentiel (tension , U) entre une électrode indicatrice ou électrode de mesure et une électrode de référence .

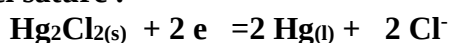
Choix des électrodes

▪ **L'électrode indicatrice** est choisie de façon à ce que son potentiel s'exprime en fonction de la concentration d'au moins une espèce de la solution dont l'évolution est significative de l'avancement du dosage .

Par ailleurs le potentiel d'une électrode s'identifie à un potentiel redox , il faut donc pouvoir relier les espèces en solution à un couple redox .

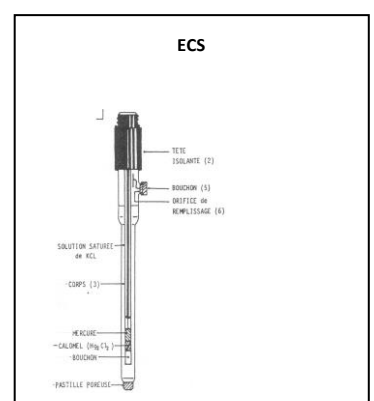
Pour les cations métalliques , le couple redox le plus simple est ion métallique / métal : l'électrode indicatrice sera alors une électrode en métal correspondant . Ici on choisit donc une **électrode d'argent !**

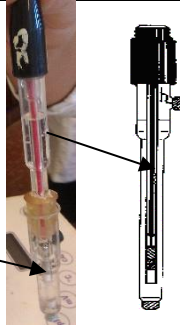
▪ **L'électrode de référence** est par définition une électrode dont le potentiel est constant , indépendamment des fluctuations de concentration des espèces en solution . Au labo , l'électrode de référence largement utilisée est l'ECS , **électrode au calomel saturé** .



On prendra $E_{ECS} = 0,25 \text{ V}$ dans les conditions de température de la salle .

🟡 **Lorsque la solution contient des ions Ag^+ , il est impératif de placer l'électrode dans une allonge de protection**



Electrode d'argent	Electrode ECS protégée
	 Allonge de protection remplie de $(K^+ NO_3^-)$
Les deux électrodes sont reliés à une multimètre fonctionnant en voltmètre (continu)	

▪ **La grandeur mesurée** est $U = V_{Ag} - V_{ref} = E(Ag^+ / Ag) - E_{ECS}$

Remarque : la grandeur effectivement mesurée est liée aux branchements sur le multimètre (V , continu) :

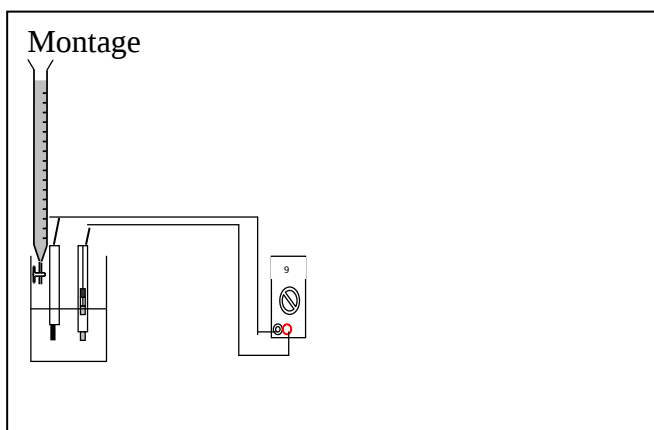
$U = V_{Ag} - V_{Ecs}$ si électrode d'argent reliée à la borne « V » et l'ECS à la borne « COM », $U = V_{ref} - V_{Ag}$ si électrode d'argent reliée à « COM »....

Aspect expérimental .

S'assurer que l'extrémité des électrodes est bien immergéeajouter éventuellement de l'eau distillée mais avec MODERATION !!

De plus si l'exploitation des mesures nécessite l'utilisation des valeurs de concentrations , le volume d'eau ajouté doit être connu .

Résultats expérimentaux



Courbe obtenue (test TP)

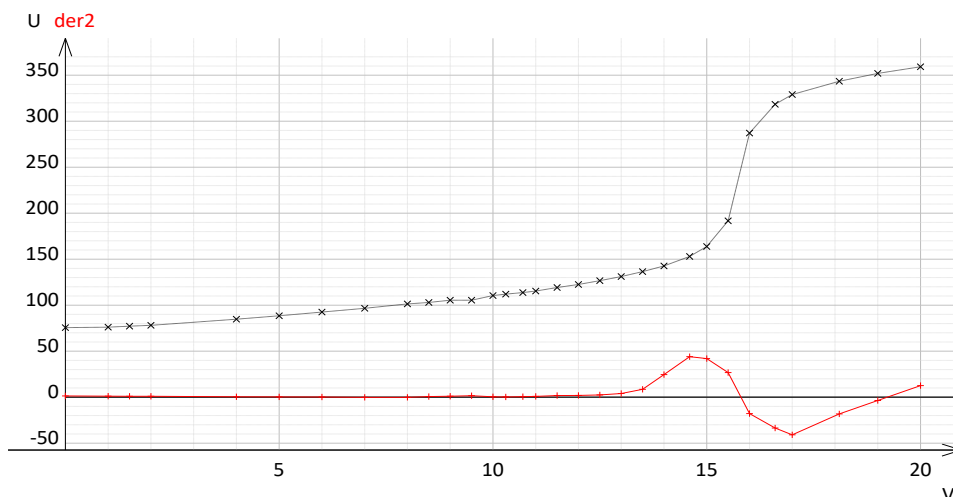
Solution titrante utilisée : Ag^+, NO_3^- $C = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

Volume de l'échantillon dosé : 10 mL

En séance de TP ,

4 Septembre : $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

11 Septembre : $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$



$V_e = 15,78 \text{ mL}$
 (dérivée seconde)
 Courbe réalisée avec
 $C_{Ag} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$

6c.

Evaluation de la concentration en ions chlorure :

Il suffit de déterminer le volume équivalent : pour cela on peut utiliser la méthode des tangentes ou la méthode des dérivées (*préférer la dérivée seconde*)

La réaction support du dosage étant $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$,

la relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{Ag}^+)_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{Cl}^-)_0$ soit $C_{Ag} V_e = C V_0$

A. N. Pour $C_{Ag} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ et $V_e = 15,78 \text{ mL}$ $n(\text{Cl}^-) = 0,158 \text{ mmole}$ soit **$C = 0,0158 \text{ molL}^{-1}$**

Résultats

$C_{Ag} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et $V_0 = 10 \text{ mL}$ valeurs de V_e comprises entre 10,7 et 11,8 mL

Q7. Comparaison avec la valeur déterminée à partir des indications portée sur l'étiquette : $C = 0,15 \text{ molL}^{-1}$

Pour aller plus loin ...

Q8. La grandeur mesurée est une différence de potentiel ou tension : $U = V_{Ag} - V_{ref} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E_{ECS}$

Soit en appliquant la relation de Nernst au couple Ag^+ / Ag : $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$ et à 25°C $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$

Soit **$U = U^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ} \right)$ avec $U^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E_{ECS}$**

Etablir l'expression demandée suppose d'exprimer $[\text{Ag}^+]$ d'au cours du dosage, ce qui ramène à la composition de la solution contenue dans le bécher.

Après avoir ajouté un volume V de la solution titrante et **après que la réaction de dosage se soit produite**, on peut dresser le bilan de matière suivant en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent versé

	Cl^-	Ag^+	$\text{AgCl}_{(s)}$
$V = 0$	CV_0	-	-
$0 < V < V_e$	$CV_0 - C_{Ag}V$	-	$C_{Ag}V$

	$C_{Ag}(V_e - V)$		
$V = V_e$	-	-	$C_{Ag}V_e = CV_0$
$V > V_e$	-	$C_{Ag}(V - V_e)$	$C_{Ag}V_e = CV_0$

Pour déterminer la concentration $[Ag^+]$, il faut s'interroger sur l'évolution potentielle du système ainsi obtenu.

En général, l'évolution des concentrations est négligeable et on peut considérer que la composition indiquée dans le tableau ci-dessus est bien la composition finale à l'équilibre.

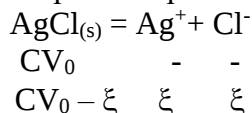
Par ailleurs, en présence du précipité, on observe la réaction d'équation bilan : $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ et par conséquent **la relation $K_s = [Ag^+][Cl^-]/C^{02}$ peut alors s'appliquer tout le long du titrage.**

On en déduit :

Volume	$[Ag^+]$	Expression de U
$V < V_e$	$\frac{K_s C^{02}}{[Cl^-]}$	$U^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_s V_{tot} C^{02}}{CV_0 - C_{Ag}V} \right)$
$V > V_e$	$\frac{C_{Ag}(V - V_e)}{V_{tot}}$	$U^0 + 0,06 \log \left(\frac{C_{Ag}(V - V_e)}{V_{tot} C^0} \right)$

V = V_e

En ce point le contenu du bécher s'identifie à une solution (NO_3^- , Na^+) en présence de la quantité maximale de AgCl que l'on peut former. La seule réaction possible pour ce système est



Certes elle est peu déplacée, mais sa stoechiométrie permet d'écrire que $[Cl^-] = [Ag^+]$ et alors

$$K_s = \left(\frac{[Ag^+]}{C^0} \right)^2$$

Par conséquent :

$$U = U^0 + 0,06 \log(\sqrt{K_s})$$

Détermination du produit de solubilité.

Compte tenu des expressions de U précédentes, plusieurs méthodes peuvent être proposées pour estimer la valeur de K_s .

① A partir de l'équivalence

Résultats obtenus lors du test à l'équivalence $U = 243,7$ mV

D'où $\log K_s = (U - U^0) / 0,03 = (0,2437 - (0,80 - 0,25))$ **pK_s = 10,1**

Cette valeur est en accord avec la valeur tabulée

② A partir d'un point quelconque avant l'équivalence, on calcule $[Cl^-] = \frac{CV_0 - C_{Ag}V}{V_{tot}}$ et on utilise la valeur de U pour évaluer la concentration en ions Ag^+

Exemple

V	U	$[Cl^-]$	$[Ag^+]$	K_s
8,0 mL	101,4 mV	$\frac{0,01 \cdot (15,78 - 8)}{(10 + 8)} = 4,32 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$	$\log[Ag^+] = \frac{0,1014 + 0,245 - 0,8}{0,06} = -7,56$ $[Ag^+] = 10^{-7,56} = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$ pK_s = 9,92

② En utilisant tous les points avant l'équivalence

Pour ces points on a

$$[Ag^+] = \frac{K_s V_{tot} C^{02}}{C V_0 - C_{Ag} V} = \frac{K_s V_{tot} C^{02}}{C_{Ag} (V_e - V)}$$

Ou

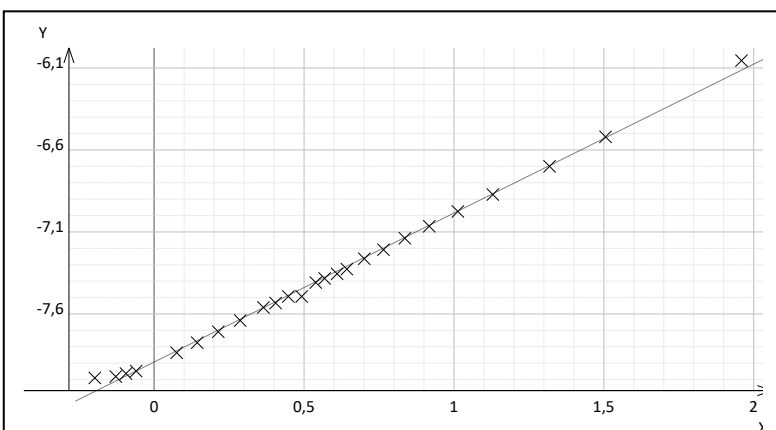
$$\log \left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right) = \log K_s - \log \left(\frac{C_{Ag}}{C^\circ} \right) + \log \left(\frac{V_{tot}}{V_e - V} \right)$$

Par ailleurs

$$\log \left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right) = \frac{1}{0,06} (U - U^\circ)$$

Ainsi si on trace les variations de $Y = \frac{U - U^\circ}{0,06}$ en fonction de $X = \log \left(\frac{V_{tot}}{V_e - V} \right)$ on doit trouver une droite d'ordonnée à l'origine $\log K_s - \log \left(\frac{C_{Ag}}{C^\circ} \right)$

A partir des résultats obtenus lors du test du TP ($C_{Ag} = 0,01 \text{ molL}^{-1}$, $V_0 = 10 \text{ mL}$ et pas d'eau ajoutée) , on obtient :



Ordonnée à l'origine : - 7,89

$$- 7,89 = \log K_s - \log C_{Ag}$$

$$\boxed{pK_s = 7,89 - \log 0,01 = 9,89}$$

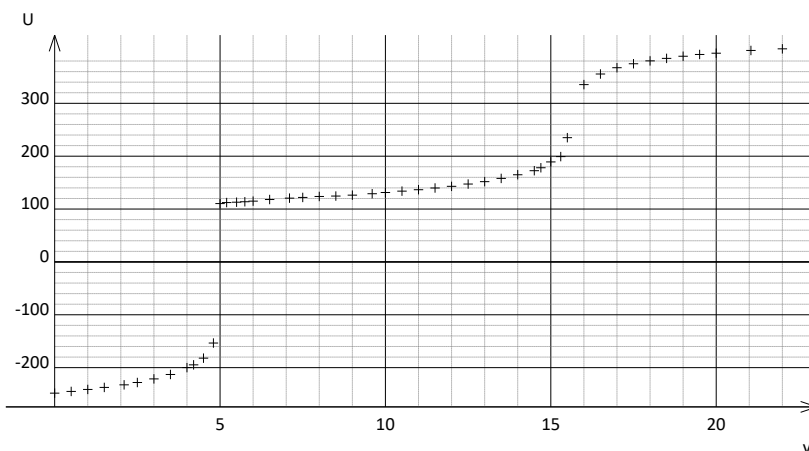
Valeur tout à fait compatible avec la valeur tabulée $pK_s = 9,8$!

V	U	X	Y
0,000	75,60	-0,1981	-7,990
1,000	76,10	-0,1283	-7,982
1,500	77,20	-0,09403	-7,963
2,000	78,10	-0,06007	-7,948
4,000	84,80	0,07498	-7,837
5,000	88,50	0,1435	-7,775
6,000	92,50	0,2138	-7,708
7,000	96,60	0,2870	-7,640
8,000	101,4	0,3643	-7,560
8,500	103,0	0,4050	-7,533
9,000	105,4	0,4475	-7,493
9,500	105,4	0,4921	-7,493
10,00	110,5	0,5391	-7,408
10,30	112,0	0,5687	-7,383
10,70	113,7	0,6101	-7,355
11,00	115,4	0,6428	-7,327
11,50	119,2	0,7010	-7,263
12,00	122,5	0,7649	-7,208
12,50	126,7	0,8363	-7,138
13,00	131,1	0,9177	-7,065
13,50	136,5	1,013	-6,975
14,00	142,7	1,130	-6,872
14,60	153,0	1,319	-6,700
15,00	163,8	1,506	-6,520

Q9. Dosage potentiométrique d'un mélange d'halogénures

Titration d'un échantillon de volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de la solution S_h par la solution de nitrate d'argent $C = C = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Aucun ajout d'eau :



Exploitation des résultats expérimentaux

② Première analyse de la courbe :

Il apparaît **deux** sauts de potentiel : les deux ions halogénure ont été dosés indépendamment.

On sait que $\text{AgCl}_{(s)}$ est un précipité blanc qui noircit à la lumière : la coloration jaune observée dès le début est alors imputable à $\text{AgI}_{(s)}$.

En conclusion les ions halogénures sont dosés séparément et dans l'ordre I^- puis Cl^-

Ceci est tout à fait compatible avec les valeurs des K_s

① Détermination des volumes équivalents

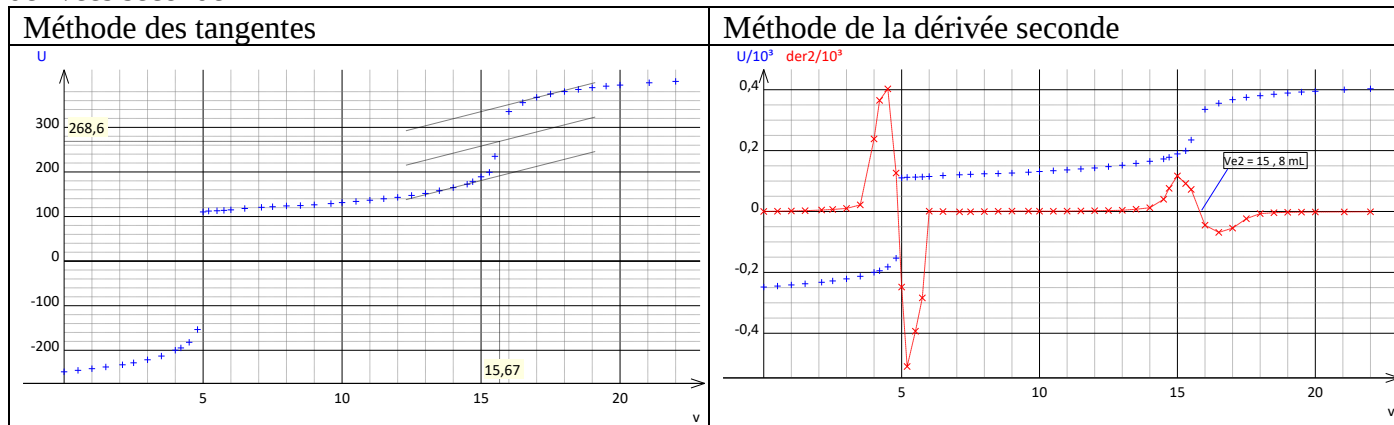
La méthode des tangentes ne peut s'appliquer qu'à la deuxième équivalence ; elle ne peut pas s'appliquer si on a un point anguleux.

Rappel : sur une courbe de dosage, la présence d'un point anguleux marque l'apparition d'un précipité.

Ici, le point anguleux correspond à la formation de $\text{AgCl}_{(s)}$, ce qui suppose que le dosage des ions iodure est terminé.

Pour le 1^{er} volume équivalent on prend au mieux le volume associé au point anguleux (volume de début du deuxième dosage assimilé à la fin du 1^{er} dosage)

Pour le 2^{ème} volume équivalent on utilise la méthode des tangentes, on peut aussi utiliser la méthode de la dérivée seconde



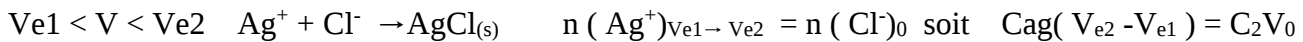
Conclusion Les valeurs expérimentales sont $V_{e1} = 5,0 \text{ mL}$ et $15,7 < V_{e2} < 15,8 \text{ mL}$

② Valeur des concentrations C_1 et C_2

On utilise les relations aux équivalences



$$C_1 = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$$



Pour la valeur moyenne de $V_{e2} = 15,75 \text{ mL}$ $C_2 = 0,010 \text{ molL}^{-1}$

..... ne pas oublier de calculer les incertitudes

En considérant les sources d'erreurs habituelles

$$\text{Pour } C_1 : \frac{u(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{Ag}})}{C_{\text{Ag}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_e)}{V_e}\right)^2}$$

Pour le volume équivalent, on se limite aux erreurs dues à la lecture des volumes sur la burette :

$$u(V_e) = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2}$$

Pour la pipette jaugée de 20,0 mL ou 25,0 mL, classe A, on a une tolérance de 0,03 mL

③ Détermination des valeurs des produits de solubilité

Par définition, le produit de solubilité de $\text{AgI}_{(s)}$ est la constante d'équilibre de la réaction $\text{AgI}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$. Alors on ne peut écrire $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ qu'à condition que le **précipité $\text{AgI}_{(s)}$ coexiste** avec la solution contenant les ions.

► D'après les observations, cette condition est vérifiée quel que soit le point du dosage situé avant la première équivalence.

Par ailleurs, la valeur du potentiel de l'électrode d'argent permet d'accéder facilement à la concentration en ions Ag^+ : $E_{\text{Ag}} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log([\text{Ag}^+]/C^\circ)$ et

$$E_{\text{Ag}} = U_{\text{lue}} + E_{\text{ref}} - E^\circ = U_{\text{lue}} + 0,245 - 0,8 = U_{\text{lue}} - 0,555 \text{ V}$$

► La seule question qui doit se poser est donc : est-on capable de déterminer la concentration de $[\text{I}^-]$ en un point du dosage avant la première équivalence

.....on est donc ramené au calcul de la composition d'une solutionla méthode est toujours la même ...bilan des espèces présentes / recherche de la RP / application de la loi d'action des masses à la RP /relier l'inconnue ($[\text{I}^-]$ ici) à l'avancement volumique de la RP.....

Dans le cas des dosages, le bilan des espèces présentes dans la solution est celui obtenu après que la réaction de dosage se soit produite et les RP à considérer sont très souvent très peu avancées, ce qui permet de déterminer très facilement l'avancement à l'équilibre ...

	Ag^+	I^-	$\text{AgI}_{(s)}$
Quantités introduites	$C_{\text{Ag}} V$	$C_1 V_0$	
Quantités après réaction de dosage $0 < V < V_{e1}$	-	$C_1 V_0 - C_{\text{Ag}} V_0$	$C_{\text{Ag}} V_0$

Ainsi pour $V < V_{e1}$, on raisonne sur un système contenant I^- et le précipité ; la réaction à considérer est donc $\text{AgI}_{(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{I}^-$, $K^\circ = 10^{-16}$ l'hypothèse de réaction peu avancée est donc tout à fait

raisonnable. Alors $n(\text{I}^-) = n(\text{I}^-)_{\text{départ}} + \xi \approx n(\text{I}^-)_{\text{départ}} = C_1 V_0 - C_{\text{Ag}} V_0$ et $[I^-] = \frac{C_1 V_0 - C_{\text{Ag}} V}{V_0 + V}$

Conclusion : pour $0 < V < V_{e1}$, on peut évaluer $[Ag^+]$ à partir de U_{lue} et $[I^-]$ à partir de V

$$K_{SI} = \frac{C_1 V_0 - C_{Ag} V}{V_0 + V} * 10^{\frac{U_{lue} - E_{ref}}{0,06}}$$

A partir des valeurs expérimentales , on obtient :

v	U	[I ⁻]	(U _{lue} -0,555)/0,06	[Ag ⁺]	Ks	pKs
mL	mV	molL ⁻¹		molL ⁻¹		
0,5000	-245	0,004324	-13,33	$4,642 \cdot 10^{-14}$	$2,007 \cdot 10^{-16}$	15,70
1,000	-241,2	0,003769	-13,27	$5,370 \cdot 10^{-14}$	$2,024 \cdot 10^{-16}$	15,69
1,500	-237,4	0,003236	-13,21	$6,213 \cdot 10^{-14}$	$2,011 \cdot 10^{-16}$	15,70
2,100	-232,5	0,002622	-13,13	$7,499 \cdot 10^{-14}$	$1,966 \cdot 10^{-16}$	15,71
2,500	-228,1	0,002227	-13,05	$8,878 \cdot 10^{-14}$	$1,977 \cdot 10^{-16}$	15,70
3,000	-221,3	0,00175	-12,94	$1,153 \cdot 10^{-13}$	$2,017 \cdot 10^{-16}$	15,70
3,500	-212,9	0,001289	-12,80	$1,591 \cdot 10^{-13}$	$2,052 \cdot 10^{-16}$	15,69
4,000	-199,9	0,0008448	-12,58	$2,620 \cdot 10^{-13}$	$2,214 \cdot 10^{-16}$	15,65
4,200	-194,7	0,0006712	-12,50	$3,199 \cdot 10^{-13}$	$2,147 \cdot 10^{-16}$	15,67
4,500	-182	0,0004153	-12,28	$5,208 \cdot 10^{-13}$	$2,163 \cdot 10^{-16}$	15,67
4,800	-153,4	0,0001644	-11,81	$1,561 \cdot 10^{-12}$	$2,566 \cdot 10^{-16}$	15,59

Pour déterminer la valeur du produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$, le principe est le même : on s'interroge sur les points du dosage pour lesquels le précipité est présent , on pourra alors écrire $K_{s\ Cl} = [Ag^+] [Cl^-]$.

► Cette condition est vérifiée quel que soit le volume $V_{e1} < V < V_{e2}$

La concentration en ions Ag^+ est toujours accessible à partir de U_{lue}

Reste alors à déterminer $[Cl^-]$; pour cela on est encore ramené à la détermination de la composition d'une solution ou alors on réfléchit sur **des points judicieux** pour lesquels on est capable de trouver $[Cl^-]$ sans dérive calculatoire

Exemple : **pour le point anguleux** , il y a bien le précipité de $AgCl$ et comme il ne fait qu'apparaître , on peut considérer que la quantité d'ions Cl^- consommée est négligeable , en d'autres termes :

au point anguleux $n(Cl^-) \approx n(Cl^-)_0 = C_2 V_0$ et $[Cl^-] = C_2 V_0 / (V_0 + V)$

Application numérique

Pour le point anguleux : $V = 5,0$ mL et $U_{lue} = 110,4$ mV

$[Ag^+] = 10^{-7,4}$ molL⁻¹ et $[I^-] = 4,25 \cdot 10^{-3}$ molL⁻¹

d'où $K_{s\ Cl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ou **pKs Cl = 9,77**

Utilisation des points entre les deux équivalences : on dresse le bilan de matière après que les réactions de dosage se soient produites afin de déterminer la composition de la solution contenue dans le bécher :

	Réaction de dosage	Ag ⁺	I ⁻	Cl ⁻	AgI _(s)	AgCl _(s)
$0 < V < V_{e1}$	$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI_{(s)}$	-	$C_1 V_0 - C_{Ag} V$	$C_2 V_0$	$C_{Ag} V$	-
$V = V_{e1}$		-	-	$C_2 V_0$	$C_1 V_0$	
$V_{e1} < V < V_{e2}$	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$	-	-	$C_2 V_0 - C_{Ag} (V - V_{e1})$	$C_1 V_0$	$C_{Ag} (V - V_{e1})$
$V = V_{e2}$		-	-	-	$C_1 V_0$	$C_2 V_0$
					$C_1 V_0$	$C_2 V_0$

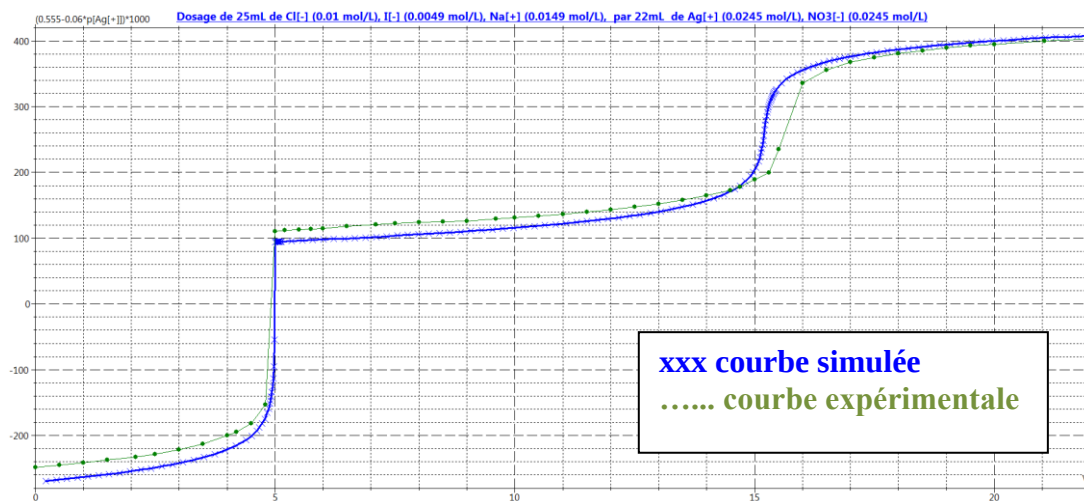
$V > V_{e2}$	Ag^+ s'accumule dans le milieu	$C_{\text{Ag}}(V - V_{e2})$			C_1V_0	C_2V_0
--------------	---	-----------------------------	--	--	----------	----------

A partir de ce bilan , on cherche la RP

	Espèces présentes	RP	
$0 < V < V_{e1}$	$\text{Cl}^- : C_2V_0$ $\text{I}^- : C_1V_0 - C_{\text{Ag}}V$ $\text{AgI}_{(s)} : C_{\text{Ag}}V$	$\text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^- \quad K^\circ = 10^{-16}$ $C_{\text{Ag}}V_0 \quad C_1V_0 - C_{\text{Ag}}V$ $C_{\text{Ag}}V_0 - \xi \quad \xi \quad (C_1V_0 - C_{\text{Ag}}V) + \xi$ $K^\circ = 10^{-16} \Rightarrow \xi \text{ négligeable}$ Conclusion $[I^-] \approx \frac{C_1V_0 - C_{\text{Ag}}V}{V_0 + V}$	
$V_{e1} < V < V_{e2}$	$\text{Cl}^- : C_2V_0 - C_{\text{Ag}}V$ $\text{AgI}_{(s)} : C_1V_0$ $\text{AgCl}_{(s)} : C_{\text{Ag}}(V - V_{e1})$	Réactions possibles : $\text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^- \quad K^\circ = 10^{-16}$ $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K^\circ = 10^{-9,8}$ RP : $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K^\circ = 10^{-9,8}$ $C_{\text{Ag}}(V - V_{e1}) \quad C_2V_0 - C_{\text{Ag}}(V - V_{e1})$ $C_{\text{Ag}}(V - V_{e1}) - \xi \quad \xi \quad C_2V_0 - C_{\text{Ag}}(V - V_{e1}) + \xi$ $K^\circ = 10^{-9,8} \Rightarrow \xi \text{ négligeable}$ Conclusion $[Cl^-] \approx \frac{C_2V_0 - C_{\text{Ag}}(V - V_{e1})}{V_0 + V}$	
$V = V_{e2}$	$\text{AgI}_{(s)} : C_1V_0$ $\text{AgCl}_{(s)} : C_2V_0$	Réactions possibles : $\text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^- \quad K^\circ = 10^{-16}$ $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K^\circ = 10^{-9,8}$ Ici pas besoin d'approximation Rigoureusement $n(\text{Ag}^+) = \xi_1 + \xi_2$ $n(\text{I}^-) = \xi_1$ $n(\text{Cl}^-) = \xi_2$ soit $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{I}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = K_{s1} + K_{s2}$ $[\text{Ag}^+]$ pouvant être déterminé à partir de U , on a donc accès facilement à $K_{s1} + K_{s2} \dots$	

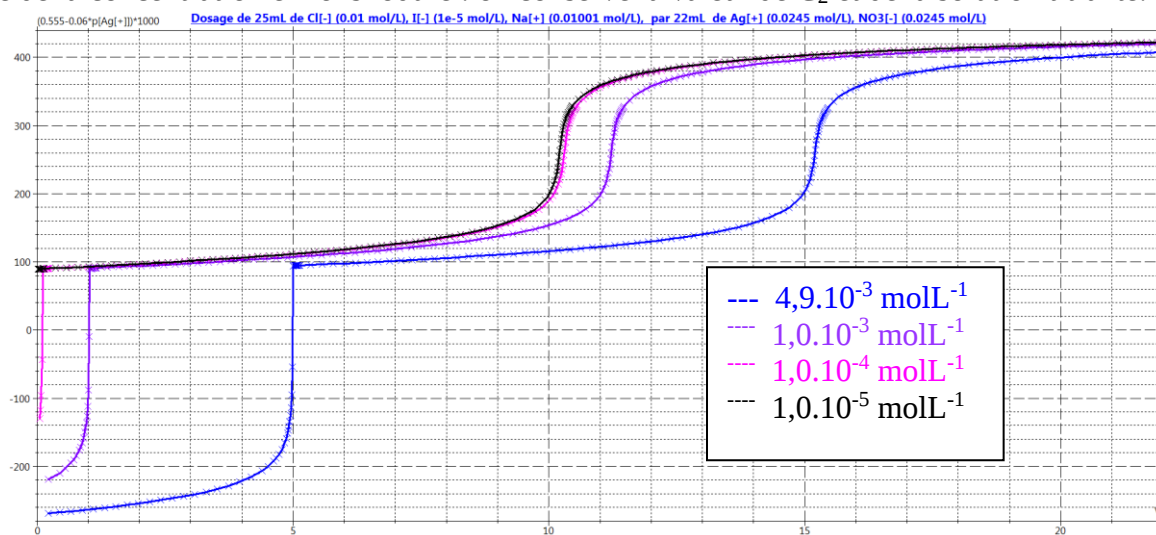
11. A partir des courbes de titrage simulées pour des solutions de concentration C2 fixe et C1 variable , déterminer la valeur minimale de C1 pour laquelle les ions iodure peuvent être dosés en présence d'ions chlorure .

Préliminaires : superposition de la courbe expérimentale et de la courbe obtenue par simulation :

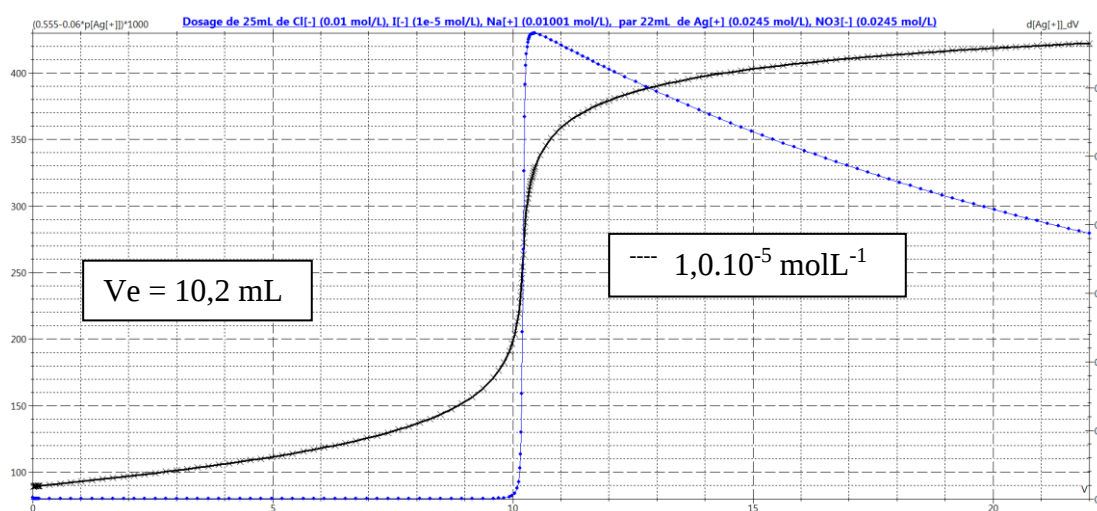


On peut noter une très bonne compatibilité des deux courbes !!

Influence de la concentration en ions iodure : on conserve la valeur de C_2 et de la solution titrante.



Pour $C_I = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ (et $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$), on n'observe plus qu'une seule équivalence. D'après le calcul , si cette équivalence ne correspond qu'à Cl⁻ , on devrait avoir $2,45 \cdot 10^{-2} V_e = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 25$ soit $V_e = 10,2 \text{ mL}$, ce qui est bien la valeur déterminée à partir de la courbe .



Si $[I^-]/[Cl^-] < 0,001$: on ne dosera que les ions chlorure