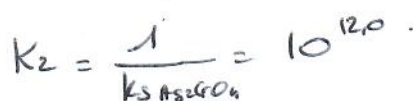
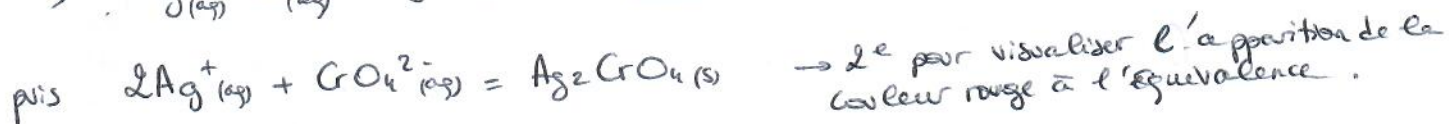
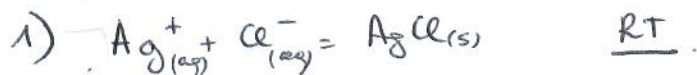


Cornège TP 17 - Titrage
d'halogénures par précipitation



$K_1 < K_2$ donc pas logique avec ordre des réactions car pas même nombre de Ag dans les précipités.

$$\Rightarrow \text{pour AgCl} \quad K_s = [Ag^+]_{eq} [Cl^-]_{eq} = s^2 \quad \Rightarrow s = \sqrt{K_{s, AgCl}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

pour Ag_2CrO_4 : $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$
 $= (2s)^2 \times s = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4}{4} \right)^{1/3} = 6,3 \cdot 10^{-5}$

$\Rightarrow$ solubilité de AgCl $\oplus$ faible

solubilité de $\text{AgCl} \oplus$ faible
 Codene précipite en premier surtout si Cl^- est en $\oplus$ grande quantité vis à vis de CrO_4^{2-}

↳ compare K_1 et $(K_2)^{1/2} \Rightarrow K_1 > (K_2)^{1/2}$.

3) serum physio = $[A^-] = 9,0 \text{ g/L} \Leftrightarrow \frac{9,0}{58,4} = 0,15 \text{ mol/L} = 0$.



$$\begin{aligned} \text{a. } V_{\text{eq}} &= \frac{n_{\text{Ag}^+}^{\text{oxid}}}{C_{\text{Ag}^+}} = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{red}}}{C_{\text{Ce}^{4+}}} \Rightarrow V_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Ce}^{4+}}}{C} = \frac{0,15 \times 20}{0,050} = 60 \text{ ml} \end{aligned}$$

$\Rightarrow V_{eg}$ trop grand $\Rightarrow$ besoin de diluer le sérum physio.

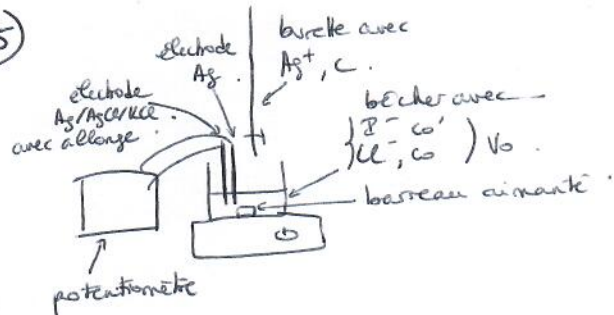
↳ dilution par 5 pour obtenir Veg = 12 ml

- ↳ Prelever 20 ml de sérum physiologique à l'aide d'une pipette jaugée et les verser dans une fiolle jaugée de 100 ml puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

$$4) Q_0 = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0 = \frac{C_{Vg}}{V_0} \times C_0 = \frac{0,050 \times 0,05}{20} \times 0,030 = 3,7 \cdot 10^{-6} > K_{sAgCl}$$

$\Rightarrow$ précipitation dès la première goutte versée.

5)



électrode Ag = électrode de mesure (1^{ère} espèce).

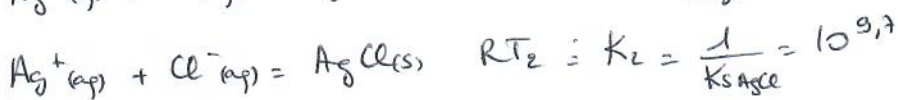
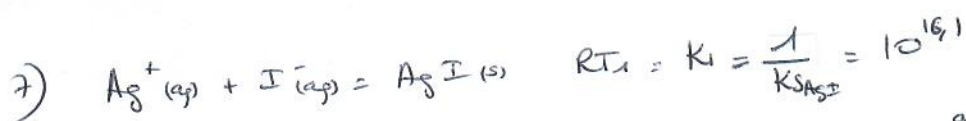
↳ E lié à $[Ag^+]$.

électrode Ag/AgCl/KCl = électrode de référence (2^{ème} espèce).

↳ E fixe.

- allonge KNO_3 pour protéger l'électrode de référence.
↳ évite qu'elle se bouche par formation de $AgCl(s)$.

6) On peut ajouter de l'eau pour immerger les électrodes mais il faut connaître son volume précisément car une valeur précise de ΔE dépendante du volume totale sera nécessaire pour calculer les pKs.



$K_1 > K_2$ avec même nombre de Ag^+ et $\Delta pKs > 4$. donc RT_1 puis RT_2 successivement.

↳ un point angulaire pour V_{eq1} lors de l'apparition du 1^{er} grain de solide de $AgCl$ formé.

$$8) V_{eq} = 11,9 \text{ mL} \quad \text{pour } n_{Cl^-}^{ini} = n_{Ag^+}^{V_{eq}}.$$

$$\text{↳ } C_0 V_0 = C V_{eq} \Rightarrow C_0 = \frac{C V_{eq}}{V_0} = \frac{0,050 \times 11,9}{20} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L dans bécher}$$

$$\text{↳ } C_0 \times 5 = 0,15 \text{ mol/L avant dilution} \quad (\Rightarrow 8,7 \text{ g/L})$$

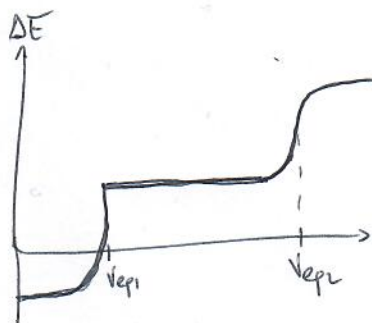
$$9) V_{eq1} = 13,5 \text{ mL} \Rightarrow n_{I^-}^{ini} = n_{Ag^+}^{V_{eq1}} \Rightarrow C_0' V_0 = C V_{eq1} \Rightarrow C_0' = \frac{C V_{eq1}}{V_0} = \frac{0,050 \times 13,5}{20}$$

$$(C_0' = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L})$$

$$V_{eq2} = 30,2 \text{ mL}$$

$$\text{↳ } n_{Cl^-}^{ini} = n_{Ag^+}^{V_{eq1} \rightarrow 2} \Rightarrow C_0 V_0 = C (V_{eq2} - V_{eq1})$$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{C (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0} = \frac{0,050 \times (30,2 - 13,5)}{20} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



V_{eq1} lu au point angulaire

V_{eq2} lu avec extremum de $\frac{d\Delta E}{dV}$

avec points resserrés autour des V_{eq} .

10) à $V=0$ = apparition du 1^{er} grain AgI ($Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 [\text{I}^-]_0 = \frac{C_0 V_0}{V_0} C_0' = 4,2 \cdot 10^{-6} > K_s$)

$$\hookrightarrow K_{s \text{ AgI}} = [\text{Ag}^+]_{V=0} [\text{I}^-]_{V=0} = 10^{-p\text{Ag}_{V=0}} \times C_0'$$

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

$$\hookrightarrow p\text{Ag} = -\log [\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{V=0}}{0,059} = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - (\Delta E_{V=0} + E_{\text{ref}})}{0,059}.$$

$$\hookrightarrow p\text{Ag}_{V=0} = 14,6 \Rightarrow K_{s \text{ AgI}} = 10^{-14,6} \times 3,4 \cdot 10^{-2} = 8,5 \cdot 10^{-17}$$

$$\Rightarrow pK_{s \text{ AgI}} = 16,1$$

à V_{eq_1} = apparition du 1^{er} grain AgCl .

$$\hookrightarrow K_{s \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+]_{V_{\text{eq}_1}} [\text{Cl}^-]_{V_{\text{eq}_1}} = 10^{-p\text{Ag}_{V_{\text{eq}_1}}} \times \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{\text{eq}_1}}$$

$$p\text{Ag}_{V_{\text{eq}_1}} = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - (\Delta E_{V_{\text{eq}_1}} + E_{\text{ref}})}{0,059} = 8,0$$

$$\hookrightarrow K_{s \text{ AgCl}} = 10^{-8,0} \times \frac{4,2 \cdot 10^{-2} \times 20}{20 + 13,5} = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow pK_{s \text{ AgCl}} = 9,6$$