

## Chapitre III : Dosage par précipitation

### III.1. Principe :

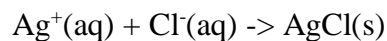
Cette méthode d'analyse a pour but d'obtenir une séparation quantitative (totale) d'un cation ou d'un anion (en solution aqueuse) par précipitation sélective d'un sel insoluble dans un milieu déterminé. La réaction de dosage par précipitation doit être totale, rapide et unique.

### III.2. L'argentimétrie (ou argentométrie)

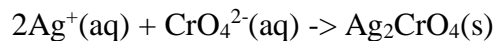
Désigne un ensemble de méthodes de dosage par précipitation ayant pour point commun d'utiliser une solution contenant des ions  $\text{Ag}^+$ . La solution titrante est généralement une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). L'espèce dosée est un anion comme les halogénures, thiocyanates ( $\text{SCN}^-$ ), cyanures ( $\text{CN}^-$ ),...etc.

#### III.2.1. Dosage des ions halogénures par la méthode de Mohr :

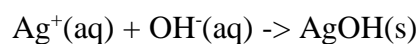
On précipite les ions  $\text{X}^-$  à l'état d'halogénures d'argent  $\text{AgX}$ , par addition d'une solution de nitrate d'argent.



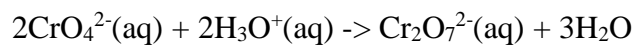
L'indicateur de fin de réaction est le chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ . Les ions chromates  $\text{CrO}_4^{2-}$  donnent avec le nitrate d'argent un précipité rouge brique: le chromate d'argent.



En milieu basique ( $\text{pH} > 7,5$ ) une partie des ions  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  est consommée par une réaction parasite de précipitation qui forme  $\text{AgOH}(\text{s})$ .



En milieu acide ( $\text{pH} < 6,5$ ), les ions chromates sont transformés en dichromates



De plus, le chromate d'argent est soluble à chaud, on ne peut donc plus repérer l'équivalence du dosage donc :

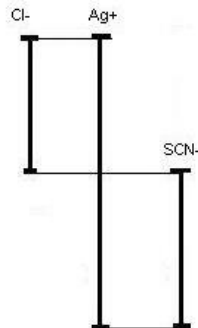
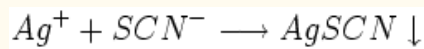
**« Pour utiliser la méthode de Mohr, il faudra travailler en milieu neutre ( $6,5 < \text{pH} < 7,5$ ) et à froid »**

#### III.2.2. Méthode de Charpentier-Volhard

Dans ce cas, les chlorures sont précipités en présence d'un excès de nitrate d'argent. En première étape, il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) selon :



L'excès d'ions argent est dosé par une solution titrée de thiocyanate de potassium ( $K^+ + SCN^-$ ) en formant un précipité de thiocyanate d'argent ( $AgSCN$ ) de couleur blanche selon :

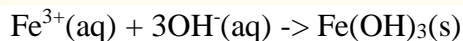


La fin du dosage est visualisée par l'utilisation d'un indicateur coloré : l'alun de fer ammoniacal 3 ( $NH_4Fe(SO_4)_2, 12H_2O$ ). À l'équivalence, la formation du complexe avec le fer (III) et le thiocyanate est donnée par l'équation suivante :



La solution prend alors une couleur rouge-sang due au complexe formé. Cette couleur est visible que quand il n'y a plus d'ions argent à complexer par le thiocyanate.

La méthode de Volhard s'effectue en milieu acide ( $pH < 2$ ) en présence d'acide nitrique, afin d'éviter la formation d'hydroxydes métalliques et les réactions parasites de précipitation qui empêche la visualisation de l'équivalence :



### Remarques:

- Le nitrate d'argent solide ainsi que ses solutions sont instables à la lumière. Les solutions doivent être gardées à l'abri de la lumière dans des flacons teintés. En général, il sera nécessaire de déterminer ses concentrations en effectuant un titrage préalable avec une solution de chlorure de sodium de concentration connue.
- Selon la méthode de Mohr, le dosage est direct, tandis qu'il s'agit d'un dosage indirect selon Volhard.
- ✓ **Titration directe** : dosage ne nécessitant qu'une transformation pour déterminer la concentration de l'espèce à doser.
- ✓ **Titration indirecte** : dosage nécessitant deux transformations : la première transformant l'espèce chimique à doser et la seconde permet de repérer l'équivalence