

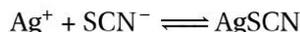
## DOSAGE D'IONS BROMURES ( D'APRES RETOUR DE TP, CONCOURS 2023 )

### Questions préliminaires (avant distribution de la page « réalisation du protocole »

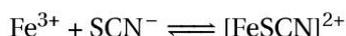
#### Document :

##### Méthode de Volhard :

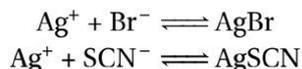
La méthode de Volhard correspond au dosage des ions argent en présence d'acide nitrique par des solutions étalons de thiocyanate de potassium ou d'ammonium. L'indicateur est une solution de nitrate de fer(III). Par addition de thiocyanate, il se forme d'abord un précipité de thiocyanate d'argent selon :



Quand tous les ions  $\text{Ag}^+$  ont réagi, un léger excès d'ion thiocyanate provoque la formation d'une coloration brun rougeâtre, due à la formation de l'ion complexe suivant :



On peut appliquer cette méthode au dosage des ions chlorure, bromure et iodure en solution acide. On ajoute un excès d'une solution étalon de nitrate d'argent, et l'on dose cet excès par une solution étalon de thiocyanate. Dans le cas de l'ion bromure, on a les deux équilibres suivants :



**Données :**  $M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constantes de solubilité :

| Précipités     | AgSCN                | AgCl                 | AgBr                 | AgOH                | Fe(OH) <sub>3</sub>  | Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|
| K <sub>S</sub> | $7,1 \cdot 10^{-13}$ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | $3,5 \cdot 10^{-13}$ | $1,9 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-39}$ | $1,7 \cdot 10^{-12}$             |

Données de sécurité :

| Produits  | Sécurité  |
|---|---|
| AgNO <sub>3(aq)</sub>   | H315 : Provoque une irritation cutanée<br>H319 : Provoque une sévère irritation des yeux<br>H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme |
| HNO <sub>3(aq)</sub>  | H290 : Peut être corrosif pour les métaux<br>H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves  |
| Fe <sup>III</sup> (NH <sub>4</sub> )<br>(SO <sub>4</sub> ) <sub>2(aq)</sub> | H290 : Peut être corrosif pour les métaux   |

- Q1.** Pourquoi est-il nécessaire de se placer en milieu acide lors de ces dosages ? Peut-on remplacer l'acide nitrique par de l'acide chlorhydrique pour acidifier les solutions ?
- Q2.** Quel indicateur coloré utilise-t-on pour repérer l'équivalence du dosage ?
- Q3.** Proposer un protocole expérimental, incluant un schéma détaillé du montage, permettant de doser des ions bromures.
- Q4.** Citer différents types de dosage. Le dosage proposé est-il direct ou indirect ( à préciser le cas échéant ) ?
- Q5.** Etablir la relation permettant de calculer la quantité initiale d'ions bromure dans la solution dosée en fonction des quantités connues d'autres ions introduits.

## Réalisation du protocole

### Protocole

#### **Dosage de la solution de $\text{SCN}^-$ par $\text{Ag}^+$ :**

Dans un bécher, ajouter 5 mL de la solution de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 40 mL d'eau, 1 mL de la solution de l'indicateur au fer(III) et 5 mL d'une solution d'acide nitrique à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Introduire progressivement à la burette la solution de thiocyanate de potassium.

Résultat :  $V_{\text{éq}} = 10,3 \text{ mL}$

#### **Dosage de l'échantillon de bromure :**

A 10 mL de l'échantillon d'ions bromure, ajouter 5 mL de la solution de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 40 mL d'eau, 1 mL de la solution de l'indicateur au fer(III) et 5 mL d'une solution d'acide nitrique à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Introduire progressivement à la burette la solution de thiocyanate de potassium.

Résultat :  $V_{\text{éq}} = 6,7 \text{ mL}$

- Q6.** Calculer la concentration en ions thiocyanate. Quelle est l'utilité de ce premier dosage ?
- Q7.** Calculer la concentration en ions bromure dans l'échantillon.
- Q8.** Calculer la concentration massique de  $\text{Br}^-$  en grammes de bromure par litre.
- Q9.** Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dosage.
- Q10.** Proposer 2 autres techniques expérimentales pour doser les ions bromure, à décrire précisément ( montage, résultats, et mode d'exploitation ).
- Q11.** Dans l'eau du robinet, il y a une certaine quantité d'ions  $\text{Cl}^-$ . Proposer une méthode simple et rapide pour détecter leur présence. On précise que les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont jaunes en solution aqueuse, et que le précipité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est rouge.