

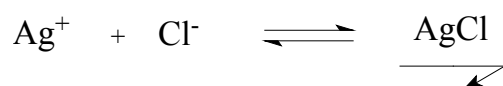
Argentimétrie

Dosage des chlorures dans le sérum physiologique

Introduction

Les titrages par précipitation, basé sur la formation de composés de solubilité limitée, constituent une des plus anciennes techniques analytiques (milieu XIX^e siècle). Les halogénures Cl^- , Br^- , I^- , excepté les fluorures, les cyanures CN^- , les thiocyanates SCN^- et quelques acides organiques forment des composés insolubles avec les ions Ag^+ . Ces composés pourront donc être dosé dans une solution par formation d'un précipité avec l'ion argent. Les méthodes de titrages basées sur le nitrate d'argent sont parfois appelées méthodes argentimétriques.

Nous allons utiliser la méthode de Mohr. Il s'agit de dosages par précipitation différentielle en milieu neutre. La solution de nitrate d'argent utilisée, AgNO_3 , est préalablement titrée à partir d'une solution étalon de chlorure de potassium, KCl .



Le chromate de sodium sert d'indicateur de fin de réaction pour le dosage des chlorures, bromures et cyanures car il réagit avec Ag^+ pour former un précipité rouge brique de chromate d'argent (Ag_2CrO_4) au point d'équivalence.



La concentration $[\text{Ag}^+]$ à l'équivalence est donnée par l'équation suivante :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.82 \cdot 10^{-10}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

La concentration $[\text{CrO}_4^{2-}]$ requise pour que le chromate d'argent précipite est définie par la relation suivante :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.2 \cdot 10^{-12}}{(1.35 \cdot 10^{-5})^2} = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

IMPORTANT

Tant que les ions chlorures restent en solution, la concentration des ions argent est trop faible pour que le chromate d'argent précipite. Lorsque tous les ions chlorures sont consommés, la concentration en ions argent augmente rapidement, ce qui permet la précipitation du chromate

d'argent. Le précipité de couleur rouge-brique apparaît indiquant la fin du titrage. Comme la fin du titrage se produit après le point d'équivalence, il est nécessaire de réaliser un test « blanc » pour déterminer le volume en excès de nitrate d'argent qui a servi à observer ce point d'équivalence. **Le volume utilisé lors du titrage à blanc est alors soustrait du volume de chaque titrage réalisé pour donner le volume de titrant nécessaire au titrage de l'échantillon de chlorure.**

Le test « blanc » sera effectués avec une suspension de carbonate de calcium auquel on ajoutera du chromate de potassium. Le titrage sera répété 3 fois de façon très précise et le volume de titrant utilisé sera noté pour être soustrait des volumes des titrages à effectuer. **Les échantillons finaux de ces mesures à blanc seront conservés pour servir de référence visuelle lors des titrages des solutions de chlorures.**

Remarque : Le titrage de Mohr doit s'effectuer à un pH compris entre 7 et 10 car l'ion chromate est la base conjuguée de l'acide chromique, qui est faible. En solution plus acide, la concentration en ion chromate devient trop petite pour que le précipité puisse se former au point d'équivalence.

Partie expérimentale

1 - Dosage des chlorures

A - « Titrage à Blanc »

- Pour minimiser l'erreur due aux problèmes de la détermination exacte de la fin du titrage (changement de couleur) en présence de l'indicateur jaune et précipité blanc, titrer 25 ml d'une solution contenant 0.5 g de CaCO_3 dans l'eau (c'est à dire une solution exempte de chlorures !)

Ajouter 4 gouttes de chromate de potassium et vérifier le pH qui doit être compris entre 7 et 10.

- Ajouter goutte à goutte de la solution de AgNO_3 à la suspension de carbonate de calcium, en agitant de façon constante jusqu'à observer le changement de couleur. Noter le volume de AgNO_3 qui a été nécessaire.

- Renouveler cette opération au moins 3 fois.

- Ajouter 2 gouttes de titrant en plus à un des bechers pour voir la couleur produite lors du dépassement du titrage.

- Ces deux bechers serviront de références de couleur pour le titrage du chlorure.

B - Etalonnage de la solution de nitrate d'argent

- Peser avec précision 50 mg de KCl. Verser ce sel avec 100 ml d'eau déminéralisée dans une fiole jaugée de 250 ml. Dissoudre totalement le sel puis compléter jusqu'au trait de jauge.

- Remplir et faire le zéro de la burette avec la solution de nitrate d'argent.

- Verser une prise de 20 ml de la solution de KCl à la pipette dans un becher.

- Ajouter 4 gouttes de chromate de potassium et vérifier le pH (Le pH doit être proche de 7 mais peut être compris entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 10$).

- Titrer la solution. Le chlorure d'argent sous forme de flocons blancs précipite au cours de ce titrage. Au point d'équilibre la couleur de la solution passe du jaune au rouge-brun.

- Renouveler cette opération au moins 5 fois.

Questions

- 1 - Déterminer le titre de votre solution étalon de chlorure de potassium à partir de votre pesée.
- 2 - Calculer le titre de la solution de nitrate d'argent (soustraire les résultats du titrage à blanc) et l'erreur sur le titrage.

C - Dosage des chlorures dans le sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration de $9,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ou $0,15 \text{ M}$ (valeur donnée à $\pm 5\%$ par le fabricant). C'est une solution saline compatible avec le milieu extracellulaire et qui peut être injectée dans l'organisme.

Dosage des chlorures dans un sel physiologique par AgNO_3

- Mettre 10 ml (soit deux dosettes) de sel physiologique dans un ballon jaugé de 100 ml et diluer avec de l'eau déminéralisée.
- Bien rincer les dosettes avec de l'eau distillée.
- Prélever 10 ml de cette solution, avec 10 ml d'eau et les mettre dans un Erlenmeyer.
- Ajouter 4 gouttes de l'indicateur (K_2CrO_4 et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et vérifier le pH (Le pH doit être proche de 7 mais peut être compris entre $\text{pH}=7$ et $\text{pH}=10$).
- Titrer cette solution avec la solution AgNO_3 en agitant constamment. Le chlorure d'argent sous forme de flocons blancs précipite. Au point d'équilibre la couleur de la solution passe du jaune au rouge-brun.
- Répéter ce titrage au minimum trois fois.

Questions

- 3 - Déterminer la concentration de chlorure dans le sérum physiologique et l'erreur sur le titrage

2 - Dosage des bromures

Dosage des bromures par AgNO_3

- Mettre 10 ml d'une solution de KBr $0,1 \text{ M}$ dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.
- Prendre 10 ml de cette solution avec 10 ml d'eau et la titrer en suivant la même procédure que pour les chlorures.
- Soustraire les résultats du titrage à blanc. Calculer la valeur moyenne de la concentration des bromures et l'erreur sur le titre.

Titrage d'un mélange de KCl et KBr par AgNO_3

- Dissoudre $0,194 \text{ g}$ d'un mélange de KCl et KBr dans un petit volume d'eau déminéralisée dans un ballon jaugé. Compléter ce ballon à 100ml avec de l'eau déminéralisée.
- Prendre 10 ml de cette solution avec 10 ml d'eau et la titrer avec AgNO_3 en suivant la même procédure que pour les chlorures.
- Répéter ce titrage au minimum trois fois.
- Soustraire les résultats d'un titrage à blanc. Calculer la valeur moyenne de la concentration des bromures et des chlorures et leur rapport molaire dans le composé

solide du départ.

Calculs:

Les masses de KCl et de KBr dans le mélange peuvent être calculées sur la base des deux équations suivantes:

$$m_{\text{KCl}} + m_{\text{KBr}} = m_{\text{KCl/KBr}}$$

$$\frac{m_{\text{KCl}}}{74.55} \cdot 169.87 + \frac{m_{\text{KBr}}}{119} \cdot 169.87 = m_{\text{AgNO}_3} \quad \text{car } n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{KCl}} + n_{\text{KBr}} \quad \text{ou} \quad \frac{m_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \frac{m_{\text{KCl}}}{M_{\text{KCl}}} + \frac{m_{\text{KBr}}}{M_{\text{KBr}}}$$

Erreurs:

Erreur sur la Balance erreur = ± 0.001 g

Erreur sur la Fiole Jaugée = ± 0.10 ml (pour 100 ml); ± 0.15 ml (pour 250 ml)

Erreur sur la Burette = ± 0.05 ml

Erreur sur la Pipette = ± 0.04 ml (pipette de 10 ml); ± 0.05 ml (pipette de 20 ml)

Exemple: Détermination de l'erreur pour l'**Etalonnage de la solution de nitrate d'argent**

1 Balance: $(0.001/\text{mass KCl}) \times (100/1) \times 2 = A \%$

2 Fiole Jaugée: $(0.15/250 \text{ ml}) \times (100/1) = B \%$

3 Pipette: $(0.05/20) \times (100/1) = C \%$

4 Burette: $\frac{0.05}{\text{Vol. titrage} - \text{Vol. blanc}} \times \frac{100}{1} \times 2(\text{titrage}) \times 2(\text{blanc}) = D \%$

Erreur Totale = $(A + B + C + D) \%$

Questions:

- 4 - Un titrage des bromures par la méthode de Mohr dans un échantillon de 0.888 g consomme 13.6 ml d'une solution de AgNO_3 0.098 M. Calculer le pourcentage des bromures dans l'échantillon.
- 5 - Un échantillon de chlorures a été titré avec du AgNO_3 . Pour le titrage de 10 ml d'échantillon 15.6 ml de AgNO_3 0.01 M ont été utilisés. Calculer la concentration des ions Ag^+ dans la solution après le titrage. Le produit de solubilité de AgCl est de $1.82 \cdot 10^{-10}$.
- 6 Pourquoi le titrage de Mohr doit se faire dans une gamme de pH de 7 à 10. Expliquer à partir des réactions chimiques.