

Dosage de Mohr du sérum physiologique

Objectifs

- ▷ Mettre en œuvre un titrage direct colorimétrique.
- ▷ Justifier le protocole d'un titrage en s'appuyant sur des données fournies.
- ▷ Identifier deux titrages successifs.
- ▷ Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Pipette jaugée 5 mL ;
- ▷ Cinq béchers ;
- ▷ Burette ;
- ▷ Agitateur magnétique ;
- ▷ Pipette Pasteur ;
- ▷ Eau distillée.

Matériel sur le bureau :

- ▷ Sérum physiologique commercial ;
- ▷ Solution de nitrate d'argent à $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ▷ Solution de chromate de potassium à environ $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

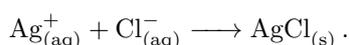
Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire tant que vous êtes dans la salle, en particulier lorsqu'un bécher de nitrate d'argent est sur votre paillasse.

L'objectif de ce TP est de mesurer la concentration en ions chlorure d'une solution commerciale de sérum physiologique. Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium annoncée à $\tau_0 = 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui correspond à la concentration moyenne des cellules humaines. Tout liquide injecté dans le sang, par exemple dans une perfusion, doit être à la même concentration : des inhomogénéités de concentration pourraient générer un phénomène d'osmose aux conséquences désastreuses pour les cellules.

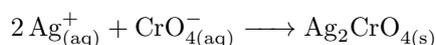
Données : masses molaires $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Document 1 : Méthode de Mohr

Le dosage de Mohr est une méthode de dosage des ions chlorure reposant sur des réactions de précipitation. La réaction de titrage est la réaction de précipitation



Comme $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$, cette réaction est quantitative, et comme toutes les réactions de précipitation, elle est rapide. La fin de titrage s'identifie à la fin de précipitation, mais repérer une « fin » est toujours difficile à repérer. Pour ce faire, on s'appuie sur une deuxième réaction de précipitation, celle du chromate d'argent,



avec $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$. Ces deux réactions sont successives : tant qu'il reste des ions chlorure en solution seul AgCl est formé, mais lorsque la quasi-totalité des ions Cl^{-} ont été consommés, la concentration en ions Ag^{+} augmente et atteint le seuil de précipitation de Ag_2CrO_4 . Comme ce précipité est de couleur rouge brique, son apparition se repère aisément. Il agit donc exactement comme un indicateur coloré.

Document 2 : Protocole expérimental

Prélever 5 mL de la solution commerciale de sérum physiologique. L'introduire dans un petit bécher avec quelques gouttes de chromate de potassium. Ajouter une vingtaine de millilitres d'eau distillée pour avoir un volume de solution suffisant.

Doser le contenu du bécher par la solution de nitrate d'argent. Procéder à un premier dosage rapide pour repérer approximativement le volume équivalent, puis recommencer en ralentissant au voisinage de l'équivalence pour le mesurer avec précision, idéalement à la goutte près.

I - Étude préalable

- 1 - Estimer la valeur attendue C_0 de la concentration en ions chlorure dans le sérum physiologique.
- 2 - Montrer que le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versé. On pourra considérer qu'une goutte de burette a un volume de 0,05 mL. Pourquoi cette vérification est-elle essentielle ?
- 3 - Déterminer la valeur attendue du volume équivalent V_E .
- 4 - Déterminer la concentration résiduelle en ions Ag^+ à l'équivalence.
- 5 - En déduire la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité de chromate d'argent se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision.
- 6 - En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisant au début du titrage une concentration $10 C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?

II - Réalisation et exploitation

Réaliser le dosage et déterminer la concentration massique τ en chlorure de sodium du sérum physiologique commercial.

Mettre en commun les résultats de la classe. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale avec une incertitude.

III - Correction de la partie théorique

$$1 - C_0 = \frac{\tau_0}{M_{\text{NaCl}}} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 - Concentration en Ag^+ à la limite d'apparition du précipité :

$$C_0 C_{\text{lim}} = K_s \quad \text{soit} \quad C_{\text{lim}} = \frac{K_s}{C_0} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Concentration apportée en Ag^+ à la première goutte :

$$[\text{Ag}^+]_1 = \frac{C_1 V_g}{V_{\text{tot}}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > C_{\text{lim}}.$$

Conclusion : tous les Ag^+ versés servent au titrage, important pour le bilan de matière.

3 - TA, réactifs limitants, donne

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{d'où} \quad V_E = \frac{C_0 V_0}{C_1} = 12,8 \text{ mL}.$$

4 - Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stoéchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour que le précipité de chromate d'argent apparaisse exactement à ce moment, il faut que ε corresponde à la concentration minimale d'existence du précipité de chromate d'argent, soit

$$K'_s = \varepsilon C_2 \quad \text{d'où} \quad C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le fait que ε soit la concentration minimale apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée C_2 : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.

On considère $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$ si on néglige la dilution, sinon il apparaît un facteur environ égal à 2/3 qui ne change qualitativement rien.

5 - Si on introduit en début de titrage une concentration $10 C_2$ en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{10 C_2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... mais alors la concentration restante en ions chlorure dans la solution n'est que de

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 0,1 % des ions à doser. On en conclut donc que **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible**.

Réciproquement, si seule une concentration $C_2/10$ en ions chromate est apportée, alors le précipité de chromate d'argent apparaîtra après l'équivalence, lorsque la concentration en ions argent aura atteint

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10 K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On aura donc apporté un excès de concentration de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après l'équivalence. Néanmoins, cela n'implique qu'un volume supplémentaire V_{exc} tel que

$$\frac{C_1 V_{\text{exc}}}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mL},$$

ce qui correspond à moins d'une goutte de burette. On en déduit que là encore **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible**.

Il est rassurant que la concentration apportée en indicateur coloré n'ait pas beaucoup d'influence sur le résultat du titrage : le contraire voudrait dire qu'il faudrait très bien connaître la concentration cherchée pour la déterminer. On remarque cependant qu'il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration cherchée pour pouvoir faire un titrage de qualité.