

Dosage de Mohr du sérum physiologique

I - Étude théorique

I.A - Principe général du titrage

1 - Une réaction de titrage doit être **totale, rapide, unique** (pas de réaction parasite qui consommerait une partie des réactifs) et permettre un **repérage aisé** de l'équivalence. Toutes les réactions de précipitation sont rapides. La réaction de titrage est l'inverse de la réaction de dissolution de AgCl, donc sa constante d'équilibre est $K = 1/K_s = 10^{+pK_s} = 10^{9,8}$: elle est donc bien quasi-totale.

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

3 - Bilan de matière pour un volume V versé : obligatoirement en mol car le volume varie au cours du titrage.

	Ag^+	+	Cl^-	=	AgCl
Initial	C_1V		C_0V_0		0
Final	$C_1V - \xi$		$C_0V_0 - \xi$		ξ
$V < V_E$	0		$C_0V_0 - C_1V$		C_1V
$V = V_E$	0		0		$C_1V_E = C_0V_0$
$V > V_E$	$C_1V - C_0V_0$		0		$C_1V_E = C_0V_0$

À l'équivalence, les deux réactifs sont apportés en proportions stœchiométriques, ainsi

$$\xi_{\text{Ag}^+} = C_1V_E = \xi_{\text{Cl}^-} = C_0V_0 \quad \text{d'où} \quad V_E = \frac{C_0}{C_1}V_0 = 13,3 \text{ mL}.$$

4 - Voir figure 1.

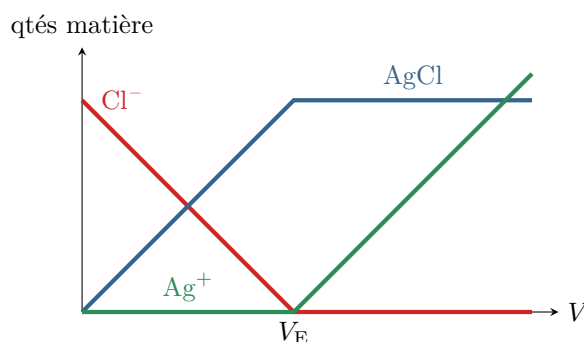


Figure 1 – Quantités de matière en fonction du volume versé.

5 - L'ajout d'eau distillée est **sans aucun impact** sur le résultat du titrage : certes, il modifie les concentrations ... mais dans un titrage ce sont les quantités de matière qui importent, comme le montre bien le tableau d'avancement !

6 - Calculons la concentration minimale C_{min} en ions Ag^+ que doit avoir la solution pour que le précipité y apparaisse. À la limite d'apparition du précipité, très peu d'ions chlorure ont été consommés donc on approxime $[\text{Cl}^-] \simeq C_0$. Comme le solide est présent, on a d'après la loi d'action des masses

$$C_0C_{\text{lim}} = K_s \quad \text{soit} \quad C_{\text{lim}} = \frac{K_s}{C_0} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Calculons maintenant la concentration en ions Ag^+ de la solution une fois la première goutte versée, en négligeant toute réaction.

$$[\text{Ag}^+]_1 = \frac{C_1 V_g}{V_{\text{tot}}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > C_{\text{lim}},$$

en considérant un volume total (sérum physiologique + eau distillée) de 50 mL.

Conclusion : tous les Ag^+ versés servent au titrage. Cette vérification est essentielle pour que le bilan de matière soit valide : s'il fallait attendre d'avoir versé 10 mL pour que le précipité commence à apparaître, le volume équivalent serait lui aussi « retardé » de 10 mL, et le titrage ne pourrait pas être exploité aussi simplement.

I.B - Méthode de Mohr

7 - Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stœchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_{\text{E}} = [\text{Cl}^-]_{\text{E}} = \varepsilon \ll C_0$$

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

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

8 - 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

$$K'_s = \varepsilon [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{E}} \quad \text{d'où} \quad \boxed{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{E}} = \frac{K'_s}{\varepsilon} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Notons N_g le nombre de gouttes ajoutées. Comme la concentration de la solution disponible est $C_2 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut avoir

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{E}} = \frac{n_{\text{aap}}}{V_0 + V_{\text{eau}} + V_{\text{E}}} = \frac{N_g V_g C_2}{V_0 + V_{\text{eau}} + V_{\text{E}}}$$

soit

$$N_g = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{E}} (V_0 + V_{\text{eau}} + V_{\text{E}})}{C_2 V_g} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

... mais il faut quand même mettre quelques gouttes pour que la coloration soit visible.

Le fait que ε soit la concentration minimale apparaît dans le calcul par le fait que la quantité de matière d'ion chromate est prise égale à la quantité apportée n_{aap} : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.

I.C - Suivi potentiométrique

9 - Burette, bécher pour le dosage. Deux électrodes et voltmètre pour le suivi potentiométrique.

10 - La loi de Nernst s'écrit pour le couple Ag^+/Ag

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log[\text{Ag}^+].$$

On constate sur le tableau d'avancement ou la figure 1 que la quantité de matière en ions argent augmente au cours du titrage. Le saut de potentiel sera donc ascendant.