

Dosage argentimétrique 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. V est le volume total versé depuis le début du titrage, peu importe s'il est versé en plusieurs fois : la réaction reprend là où elle s'était arrêtée.

	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

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

Pour rendre les choses plus visuelles, on représente figure 1 les différentes quantités de matière en fonction du volume versé. On constate avec le tableau d'avancement (ou avec les courbes !) que la quantité de matière de AgCl formé n'évolue plus après l'équivalence : la réaction est terminée. Pour cette raison, l'équivalence est parfois appelée **fin de titrage**.

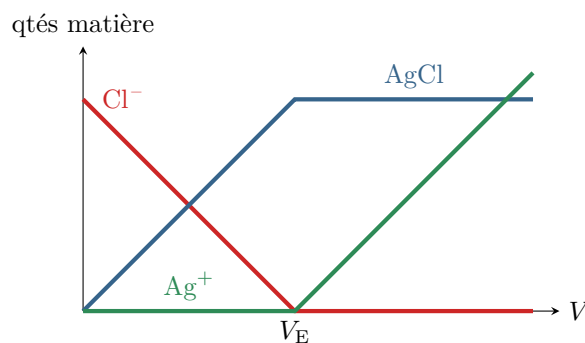


Figure 1 – Quantités de matière en fonction du volume versé.

4 - 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 !

5 - 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, la loi d'action des masses s'applique et donne

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

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

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

en considérant un volume total (sérum physiologique + eau distillée) de 50 mL. Les ordres de grandeur sont tels que la valeur exacte du volume d'eau distillée utilisé est sans importance.

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 - Suivi potentiométrique

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

7 - 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.