

DOSAGE DES CHLORURES

Différentes méthodes permettent le dosage des chlorures :

- Dosage direct gravimétrique : les ions chlorures sont précipités par un excès de nitrate d'argent, le précipité est lavé, séché puis pesé (cf TP de chimie quantitative).
- Dosages volumétriques
 - Méthode volumétrique directe (Mohr) : les chlorures sont précipités par une solution de nitrate d'argent en présence de chromate (indicateur d'ions Ag^+).
 - Méthode volumétrique indirect (Charpentier-Vohlard) : les chlorures sont précipités par un excès d' Ag^+ , le reste d' Ag^+ est dosé par le thiocyanate en présence de fer III (indicateur d'ions SCN^-).
 - Méthode volumétrique directe (Votocek) : les chlorures sont dosés par une solution de nitrate mercurique en présence d'un indicateur d'ion mercurique (Hg^{2+}) la diphénylcarbazone.
- Méthode colorimétrique de Zall : utilisée dans les automates

$$2 \text{Cl}^- + \text{Hg}(\text{SCN})_2 \longrightarrow \text{HgCl}_2 + 2 \text{SCN}^-$$
 Puis SCN^- forme du sulfocyanure de fer avec Fe^{3+} qui absorbe à 480 nm.
- Dosage potentiométrique par électroargentimétrie : utilisation d'électrode indicatrice à l'argent.

1. MÉTHODES DIRECTES

1.1. Méthode de MOHR (Argentimétrie)

réaction chimique

On précipite les ions chlorure par une solution de nitrate d'argent. Les ions chlorure précipitent sous forme de chlorure d'argent blanc :



Remarques :

- AgCl se décompose sous l'action de la lumière en argent métallique (application à la photographie)
- La réaction n'est pas spécifique des ions Cl^- (en particulier tous les autres halogénures interfèrent).

Indicateur de fin de réaction

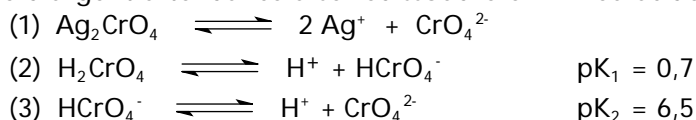
La fin de réaction est détectée par un indicateur d'ions Ag^+ : le chromate de potassium (jaune) qui forme avec Ag^+ un précipité rouge de chromate d'argent :



Conditions du dosage

Conditions de pH

Le chromate d'argent a tendance à se redissoudre en milieu acide :



Si le pH diminue, C_{H^+} augmente et les équilibres (2) et (3) régressent donc la concentration des ions CrO_4^{2-} diminue. Par conséquent l'équilibre (1) est déplacé de façon à redonner des ions CrO_4^{2-} , le chromate d'argent repasse alors en solution, totalement si la quantité d'acide est suffisante.

En milieu alcalin, il peut se former un précipité noir de Ag_2O (oxyde d'argent).

Il faut donc fixer le pH du milieu réactionnel dans des limites convenant à la réaction de dosage et à elle seule : $7 \leq \text{pH} \leq 10,5$

On y parvient en tamponnant le milieu avec un excès de carbonate de calcium CaCO_3 (peu soluble) qui fixe le pH aux alentours de 7,4.

Si le milieu à doser est acide on ajoute CaCO_3 , si le pH est alcalin on neutralise par HNO_3 dilué et on ajoute un peu de CaCO_3 .

Ordre de formation des complexes

Ag_2CrO_4 peut se former avant que tout Cl^- ait réagi (on voit en effet une couleur rouge à l'endroit où tombe la goutte d' AgNO_3) mais les chlorures déplacent l'argent du chromate d'argent formé trop tôt.



Il faut donc agiter constamment au cours du dosage et verser Ag^+ lentement.

Le phénomène n'est pas gênant puisque la même quantité d'ions Ag^+ se combine, soit directement, soit par l'intermédiaire du chromate.

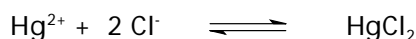
$K_s(\text{AgCl}) > K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4^{2-})$ donc AgCl est plus soluble que $\text{Ag}_2\text{CrO}_4^{2-}$ donc $\text{Ag}_2\text{CrO}_4^{2-}$ tend à se dissocier pour former AgCl .

L'ion réactif est un ion de métal lourd : son addition peut entraîner la précipitation des protéines présentes dans les solutions dosées.

Cette méthode est utilisée pour étalonner une solution d'argent par pesée de NaCl ou KCl . Elle n'est pas utilisée pour les liquides biologiques en raison de la non spécificité de la méthode et des problèmes posés par la nécessité d'opérer en milieu neutre ou alcalin.

1.2. Méthode de VOTOCEK (Mercurimétrie) - plus au programme de STL-**1.2.1. réaction chimique**

Les ions Hg^{2+} donnent avec les ions Cl^- un produit soluble, mais très peu ionisé :

**1.2.2. Conditions du dosage**

Il faut rendre la réaction totale : à $\text{pH} < 3$ la réaction est pratiquement totale et peut être utilisée pour un dosage.

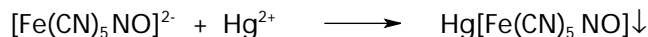
la réaction n'est pas spécifique des ions Cl^- : à pH acide, les autres composés de mercure II sont ionisés et donc n'interfèrent pas.

On utilise l'acide nitrique ou sulfurique pour acidifier.

1.2.3. Indicateur de fin de réaction

Il faut utiliser un indicateur d'ions Hg^{2+}

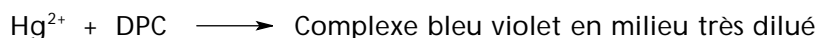
Dans la technique de Votocek on utilise le nitroprussiate de sodium (sodium pentacyanonitrosyl ferrate) qui forme un précipité de nitroprussiate mercurique :



L'apparition d'un trouble signale donc le point d'équivalence. Mais le mercure II contient souvent comme impureté du mercure I qui forme avec les chlorures un précipité de chlorure mercurieux (calomel) qui apparaît avant la fin du dosage : $2 \text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$

On remédie à ce problème en oxydant le mercure I en mercure II par un excès de KMnO_4 avant d'utiliser le réactif titrant.

Dans la technique modifiée par Schaes (1941) on utilise la diphénylcarbazone¹ (DPC) qui réagit selon la réaction :



Le nitrate ou le sulfate de mercure II ne sont pas des étalons : il est donc nécessaire d'étalonner au préalable la solution de Hg^{2+} par pesées de chlorures (NaCl) ou par HCl étalonné.

il s'agit d'une méthode très sensible, donc adaptable à un microdosage.

2. MÉTHODE INDIRECTE, MÉTHODE ARGENTIMÉTRIQUE (CHARPENTIER-VOHLARD)**2.1. Réactions chimiques**

Il s'agit d'un dosage en retour ou dosage par reste :

- 1ère étape : les chlorures à doser sont précipités par un excès connu d'argent.



- 2ème étape : le reste d'argent est dosé par une solution de thiocyanate.



¹ La diphénylcarbazone : $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH—CO—N=N—C}_6\text{H}_5$, est aussi un indicateur de pH : jaune pour $\text{pH} < 5$ et rouge pour $\text{pH} > 8$

La réaction de précipitation des ions chlorures par Ag^+ n'est pas spécifique des chlorures.

2.2. Indicateur de fin de réaction

- la réaction de précipitation des ions chlorures par Ag^+ n'est pas spécifique : à pH acide tous les autres composés d' Ag^+ sont ionisés donc solubles.
- fin de réaction : l'indicateur des ions SCN^- est l'ion Fer III qui réagit selon la réaction

$$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \longrightarrow (\text{Fe}(\text{SCN}))^{2+}$$
, ion complexe rouge

- l'addition du thiocyanate peut déplacer le précipité de AgCl selon la réaction



- Il faut réduire le contact entre AgCl et SCN^- en agglomérant le précipité par ébullition.
- Ag^+ , ion de métal lourd peut entraîner la précipitation des protéines de même que le milieu acide : les protéines sont éliminées par minéralisation.
- La solution d' Ag^+ doit être étalonnée.
- La méthode indirecte impose un témoin sans Cl^- (ou de connaître la concentration de la solution de thiocyanate).

2.3. Application

La méthode est applicable aux milieux biologiques. Toutefois pour éviter la précipitation des protéines en milieu acide, il y a lieu de procéder à une minéralisation. La technique de Laudat (1928) propose une minéralisation nitropermanganique en présence de l'excès d' Ag^+ .

DONNEES :

Les produits de solubilité des précipités utilisés :

Produit	Ks à 20°C
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
AgSCN	10^{-12}
Ag_2CrO_4	$1,7 \cdot 10^{-12}$
HgCl_2	$1 \cdot 10^{-18}$

K_s , produit de solubilité, fonction de la température, représente le produit ionique d'une solution saline dans le cas où celle ci est saturée.

Exemple : précipitation de AgCl $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$. Quand K_s est atteint, le sel précipite.

DOCUMENTATION

L'EAU DE MER

Éléments minéraux en mg.kg^{-1}

Cl	18980	St	8
N	10561	B	4,6
Mg	1350	Si	3,0
S	885	F	1,3
Ca	400	Ar	0,6
K	380	N	0,5
Br	65	I	0,06
C	28		

La densité de l'eau de mer est : 1,001

Quelques grandeurs :

- La **salinité** S en % : masse en gramme des composés solides à poids constant à 480°C obtenu à partir de 1 kg de mer. (la Matière Organique a été oxydée)
- La **chlorinité** : masse d'halogénures (sans le fluor) en grammes de chlore par kg .
- La **chlorosité** : masse d'halogénures par litre d'eau de mer.

La majeure partie des sels dissous dans l'eau de mer existe sous forme d'halogénures qui à l'exception du fluor sont déterminés par argentimétrie

LE LAIT (table de composition des aliments)

Composition moyenne du lait de vache :

Eau	87 g pour 100 g
Glucides	4,7 g pour 100 g
Lipides	3,8 g pour 100 g
Protides	3,3 g pour 100 g
Minéraux	0,7 g pour 100 g
Extrait sec	12,7 g pour 100 g

Minéraux en mg pour 100 g

Calcium	1,2	Phosphore	0,9	Chlore	1
Sodium	0,5	Potassium	1,5	Soufre	0,35
Magnésium	0,14				

oligo-éléments en mg pour 100 g

Fer	0,06 à 0,12	Cuivre	0,02 à 0,04		
Manganèse	0,001 à 0,003	Zinc	0,45	Iode	0,0024

La masse volumique mesurée à 20°C est de $1,031 \text{ g.mL}^{-1}$.

Le lait écrémé a une masse volumique supérieure $\rho > 1,035 \text{ g.mL}^{-1}$.