

# Expérience # 10

## Titrage gravimétrique des chlorures

### 1. But

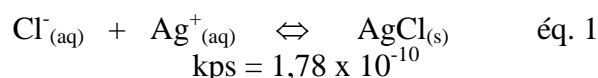
Déterminer la proportion de chlorures dans un échantillon inconnu par la méthode de Mohr et par la méthode de Volhard.

### 2. Théorie

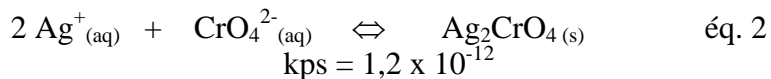
#### *2.1 La méthode de Mohr*

La méthode de Mohr, aussi appelée méthode argentométrique, est une méthode de détermination des ions chlorures en milieu neutre ou légèrement alcalin qui utilise le nitrate d'argent comme titrant. Le point de fin de neutralisation est détecté par l'ajout de chromate de potassium qui joue le rôle d'indicateur. Cette méthode de détermination est en fait une méthode basée sur la précipitation différentielle de deux anions:  $\text{Cl}^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  par l'ajout de  $\text{Ag}^+$ .

Au début de la réaction, les ions chlorures sont précipités par l'ajout d'ions argent. Le précipité est le chlorure d'argent (solubilité dans l'eau à  $25^\circ\text{C} = 1.91 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ ) et l'équation de précipitation est:



Lorsque la totalité des chlorures est précipitée, les ions chromates (de l'indicateur) s'associent à l'argent pour former le  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4_{(\text{s})}$  selon l'équation 2:



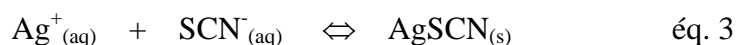
Le précipité rouge formé a une solubilité de  $2,18 \text{ g/L}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

La méthode peut aussi permettre la détermination des ions bromure, iodure ou cyanure de la même façon. Ceci implique donc que leur présence lors de la détermination des chlorures agira comme une interférence au dosage. D'autres ions tels: sulfure, thiosulfate, orthophosphate, ou sulfite interfèrent aussi lors de la détermination. Il est donc primordial de les éliminer avant de procéder à la quantification des chlorures.

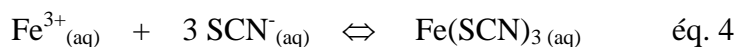
## 2.2 La méthode de Volhard

La méthode de Volhard permet de déterminer les chlorures dans des solutions de pH acide. Cet avantage permet d'effectuer la détermination en présence d'ions ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) qui seraient précipités lors de la neutralisation de la solution sous la forme d'hydroxydes peu solubles:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

La méthode requiert toutefois l'utilisation de deux solutions étalon car la détermination s'effectue par titrage en retour. Dans un premier temps, un excès de  $\text{AgNO}_3$  de concentration connue est ajouté à l'analyte afin de précipiter la totalité des chlorures sous la forme de chlorure d'argent selon l'équation 1. L'excès d'ions argent,  $\text{Ag}^+$ , est déterminé par l'ajout d'une quantité déterminée de thiocyanate de potassium,  $\text{KSCN}$ . L'équation de précipitation suivante est obtenue:



Le point de fin de titrage est facilement détecté à l'aide d'un indicateur composé d'ions fer (III). Ces derniers réagissent avec les ions thiocyanate qui deviennent disponibles dès la disparition des ions  $\text{Ag}^+$  pour former le tris thiocyanate de fer qui colore la **solution** d'une teinte rouge-brun. L'équation de formation du composé est:



La méthode de Volhard pour la détermination des chlorures produit donc le  $\text{AgCl}$  et le  $\text{AgSCN}$ . Le premier sel est plus soluble que le second. La présence du précipité de  $\text{AgCl}$  lors de l'ajout de la solution de  $\text{KSCN}$  représente donc une interférence importante à la détermination. Ainsi, afin d'empêcher ce problème, on peut rencontrer deux solutions: filtrer le précipité indésirable avant de poursuivre le dosage ou ajouter du nitrobenzène afin de minimiser la resolubilisation des ions chlorures déjà précipités.

Suite de la théorie et exemple de calculs:

\* Skoog, West et Holler, *Chimie analytique, 7<sup>ième</sup> édition*, De Boeck Université, Paris (1997). pages 270 à 275.

### **3. Mode opératoire**

#### **Partie I: Préparation et étalonnage des réactifs pour la méthode de Mohr**

1. Préparez 1L d'une solution de nitrate d'argent environ 0,1000 N dans une bouteille en verre brun.
2. Dissolvez environ 2,5g de chromate de potassium dans 50 mL d'eau distillée et ajoutez goutte à goutte la solution de nitrate d'argent de façon à former un précipité rouge. Filtrez la solution.
3. Préparez 250,00 mL d'une solution standard de NaCl environ exactement 0,1000 M.
4. Déterminez la concentration de la solution de nitrate d'argent en titrant un aliquot de la solution de chlorure de sodium avec cette dernière (si vous ajoutez de l'eau à votre aliquot, soyez constant pour tous vos titrages subséquents). Ajoutez lentement de l'hydrogénocarbonate de sodium à l'analyte jusqu'à la disparition complète de toute effervescence. Ajoutez enfin environ 1 mL de l'indicateur et titrez jusqu'à l'apparition permanente d'un faible précipité rouge.
5. Répétez la quatrième étape jusqu'à l'obtention de trois résultats qui s'accordent entre eux.
6. Effectuez le titrage d'un blanc en procédant de la même façon qu'à la quatrième étape, mais en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une même quantité d'eau distillée.

#### **Partie II: Préparation et étalonnage des réactifs pour la méthode de Volhard**

1. Préparez 500 mL d'une solution de thiocyanate de potassium (KSCN) 0,1M.
2. Préparez 30 mL d'une solution saturée de fer (III) dans HNO<sub>3</sub> 1M à partir du sulfate ferrique d'ammonium, (NH<sub>4</sub>)Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
3. Préparez 50 mL d'une solution d'acide nitrique 50% v/v que vous portez à ébullition jusqu'à la disparition de toute coloration (HNO<sub>2</sub>).
4. Étalonnez la solution de KSCN en titrant au moins trois aliquots de 25,00 mL de la solution étalon de AgNO<sub>3</sub> préparée à la partie I auxquels vous ajouterez 5 mL d'acide nitrique 50% v/v ainsi que 1 mL de la solution d'indicateur (Fe<sup>3+</sup>). Le titrage prend fin lorsque la couleur de la solution devient brune.

#### **Partie III: Détermination de la teneur en chlorures de la solution standard de NaCl préparée à la partie I-3.**

1. Pipettez un aliquot de 20 mL de la solution standard de sel préparée à la partie I dans une fiole conique de 250 mL. Ajoutez 5 mL de HNO<sub>3</sub> 50% v/v et titrez avec votre solution de AgNO<sub>3</sub> jusqu'à dépasser le point d'équivalence que l'on observe par la coagulation du précipité. Laissez le mélange reposer et ajoutez encore un peu de nitrate d'argent pour vous assurer que la précipitation est complète. L'apparition d'un nuage blanc indique que la précipitation n'est pas terminée et qu'il faut poursuivre le titrage.

2. Ajoutez 3 mL de nitrobenzène et 1 mL de la solution d'indicateur et titrez l'excès d'ions argent à l'aide de la solution de KSCN jusqu'à l'apparition d'une coloration brune qui persiste.

N'oubliez pas de noter les volumes de  $\text{AgNO}_3$  et de KSCN.

#### **Partie IV: Détermination de la teneur en chlorures d'un mélange inconnu**

1. Déterminez vous même le protocole à suivre pour déterminer la teneur en chlorures d'un mélange inconnu. Vous pouvez choisir la méthode analytique qui vous convient le mieux (Mohr ou Volhard).

#### **4. Cahier de laboratoire**

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
4. Données et observations

## 5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Complétez les tableaux qui suivent. (Conservez suffisamment de décimales).

\*\*\* La qualité des résultats est évaluée \*\*\*

**Tableau # 1: Étalonnage de  $\text{AgNO}_3$  par la méthode de Mohr**

Essai #	1	2	3	moyenne
Masse de NaCl (g)				
Volume solution NaCl (mL)				
Volume aliquot titré (mL)				
Volume $\text{AgNO}_3$ requis (mL)				
Volume $\text{AgNO}_3$ blanc (mL)				

**Observations:**

**Tableau # 2 Étalonnage de KSCN par la méthode de Volhard**

Essai #	1	2	3	moyenne
Volume aliquot de $\text{AgNO}_3$ titré (mL)				
Volume KSCN requis (mL)				
Volume aliquot de NaCl titré (mL)				
Volume $\text{AgNO}_3$ ajouté (mL)				
Volume KSCN requis (mL)				

**Observations:**

**Tableau # 3 Détermination de la teneur en Cl<sup>-</sup> dans la solution inconnue # \_\_\_\_\_**

**Tableau # 4 Résultats expérimentaux**

Essai #	1	2	3	moyenne
[NaCl] selon la masse (M)				
[NaCl] selon méthode Volhard (M)				
Écart [NaCl]				
[AgNO <sub>3</sub> ] (M)				
[KSCN] (M)				
[Cl <sup>-</sup> ] sol's inconnue # _____ (M)				