

Le plasma sanguin présente comporte une certaine quantités de solutés, mesurée par l'*osmolarité*ⁱ. Toute solution utilisée dans les soins médicaux doit présenter la même osmolarité car un déséquilibre de cette grandeur entre l'intérieur et l'extérieur des cellules peut conduire à la rupture de leur membrane par **pression osmotique** : une telle solution est dite *isotonique* au sang.

Le sérum physiologique est une solution de Na^+Cl^- . On se propose de doser sa concentration en ions chlorure Cl^- . Il ne possède pas de propriétés acidobasiques (c'est la base conjuguée de l'acide fort HCl) mais en tant qu'ion halogénure il forme des précipités stables avec les cations métalliques. On réalisera son dosage par la *méthode de Mohr*ⁱⁱ utilisant la précipitation de Cl^- par les ions argent Ag^+ , suivie par conductimétrie. On titrera au préalable la solution de nitrate d'argent AgNO_3 utilisée par la *méthode de Volhard*ⁱⁱⁱ utilisant la précipitation de Ag^+ par les ions thiocyanate SCN^- .

Objectifs :

- Titrer la solution de AgNO_3 puis les ions chlorure dans le sérum physiologique.
- Étudier la sensibilité des dosages colorimétrique et conductimétrique pour déterminer leur précision.

Capacités mises en œuvre :

- ☐ Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : conductimétrie
- ☐ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage
- ☐ Titrages indirects

Matériel :

- deux burettes de 25 mL, béchers, pipettes jaugées de 10 mL et 20 mL, agitateur magnétique,
- logiciel Dozzzaqueux,
- solution de AgNO_3 de concentration inconnue, eau minérale,
- solution de KSCN à $5,00(2) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution d'alun ferrique (sulfate double de fer et d'ammonium $(\text{NH}_4)(\text{FeSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$), acide nitrique HNO_3 concentré.
- conductimètre, logiciels Graphe2D.

Données :

- $\text{pK}_s(\text{AgSCN}) = 11,9$;
- $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^{2-}$ de constante K_d telle que $-\log K_d \equiv \text{p}K_d = 2,1$ $\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$.
- $\text{pK}_s(\text{AgCl}) = 9,7$.
- $M(\text{Cl}) = 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,631 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,142 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,008 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

On veillera à noter la précision de la verrerie utilisée, pour déterminer la précision des dosages. Chaque groupe notera dans un tableur les valeurs mesurées. On comparera l'écart-type de l'ensemble des valeurs à l'incertitude estimée.

On indiquera l'équation bilan de chaque réaction de dosage et on calculera la valeur de sa constante.

On superposera les courbes relatives à un même dosage avant de les imprimer pour en faciliter la comparaison.

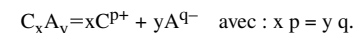
On manipulera les solutions d'acide nitrique concentré et de chromate de potassium avec gants et lunettes. On jettera à la poubelle « métaux » toutes les solutions contenant des sels d'argent.

I Principe de la conductimétrie

I.1 Conduction des électrolytes

Les ions libérés par la mise en solution d'un électrolyte permettent une conduction ionique dans la solution : en présence d'une différence de potentiel les cations vont migrer vers la cathode et les anions vers l'anode réalisant ainsi un courant électrique.

On rappelle que les solutions chimiques sont toujours globalement neutres. La dissolution des électrolytes, neutres, produit en effet autant de charges positives que de charges négatives selon la réaction :



Par ailleurs cations et anions contribuent « dans le même sens » à la conduction électrique bien qu'ils se déplacent en sens inverse puisque leurs charges sont de signes opposés.

En revanche la part de la conduction assurée par chaque ion dépend de la nature de l'ion.

charge plus l'ion est chargé, plus son déplacement représente un courant d'intensité importante.

mobilité la vitesse de déplacement de l'ion dans une solution soumise à une différence de potentiel donnée sera différente selon la taille de l'ion, son interaction avec le solvant et les autres ions et variera également avec la température.

On caractérise donc la contribution d'un ion $\text{X}_i^{z_i}$ par sa *conductivité ionique molaire*, notée $\lambda(\text{X}_i^{z_i})$ représentant la conductivité d'une solution dans laquelle l'ion $\text{X}_i^{z_i}$ est présent à la concentration $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- on définit la *conductivité ionique molaire limite* λ° comme l'extrapolation de λ en solution infiniment diluée, ie quand on peut négliger les interactions entre ions, avec le solvant...

- pour les ions de charge multiple z_i , on utilise plutôt la *conductivité ionique molaire équivalente*, notée $\lambda(\frac{1}{|z_i|}\text{X}_i^{z_i})$, définie par $\lambda(\frac{1}{|z_i|}\text{X}_i^{z_i}) = \frac{1}{|z_i|}\lambda(\text{X}_i^{z_i})$.

En solution diluée, on peut considérer que le comportement de chaque ion est indépendant de celui des autres et assimiler la conductivité ionique λ à sa limite λ° . La conductivité totale^{iv} σ est donc la somme des conductivités dues à chacun des ions $\text{X}_i^{z_i}$. En notant $[\text{X}_i^{z_i}]$ leurs concentrations, on a :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ \left(\frac{1}{|z_i|} \text{X}_i^{z_i} \right) [\text{X}_i^{z_i}].$$

Ceci constitue la loi de Kohlrausch.

^{iv}Pour obtenir une conductivité dans les unités du système international ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), on doit exprimer les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

ⁱquantité de matière totale d'espèces chimiques dissoutes, quelle que soit leur nature, dans un litre de solution.

ⁱⁱK. F. Mohr, chimiste allemand (1806–1879).

ⁱⁱⁱJ. V. Volhard, chimiste allemand (1843–1910).

I.2 Conductimètre

On mesure la conductivité d'une solution à l'aide d'un conductimètre relié à une *cellule conductimétrique* plongeant dans la solution. Il mesure l'intensité du courant traversant la cellule pour une différence de potentiel imposée entre les deux électrodes pour calculer la résistance. Pour éviter la polarisation des électrodes, le conductimètre utilise une tension sinusoïdale (de fréquence réglable comprise entre quelques Hz et quelques kHz) et de l'ordre de quelques dixièmes de V.

La cellule formée de deux électrodes planes en platine recouvert de platine pulvérulent, de surface S et distantes d'une distance l . Leur petite taille permet de modéliser le volume de solution qu'elles délimitent comme un conducteur cylindrique dont la conductance est $G = \sigma S/l$.

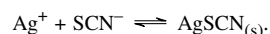
On a donc accès expérimentalement à la conductance G , grandeur extensive, alors que la grandeur chimiquement pertinente puisque liée aux concentrations, est la conductivité σ . Elles sont reliées par la *constante de cellule* K définie par $\sigma = KG$, soit $K = l/S$. L'utilisation du conductimètre pour réaliser des mesures absolues de conductivité^v nécessitera donc la détermination de la constante K par étalonnage avec une solution de conductivité connue. Néanmoins, comme nous allons le voir, il suffit d'étudier les variations de la conductivité pour réaliser un dosage ou étudier une loi de vitesse : l'étalonnage est alors superflu.

L'efficacité du conductimètre dépend de manière très sensible de l'état de surface des électrodes. On ne doit jamais toucher celles-ci avec un objet solide, pas même les essuyer avec un papier filtre. On se contentera de les rincer à l'eau distillée. On doit également les conserver dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement.

II Dosage des ions Argent I par la méthode de Volhard

II.1 Principe

Les ions Ag^+ sont dosés par les ions SCN^- selon la réaction :



Elle est réalisée en présence d'ions Fe^{3+} . L'équivalence est repérée par la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, de couleur rose-orangé quand tous les ions Ag^+ sont précipités.

Manipulations :

- Réaliser la simulation du dosage d'une solution de 10 mL de nitrate d'argent à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de 1 mL d'une solution de Fe^{3+} à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 1 mL d'ions H_3O^+ à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dilués dans 40 mL d'eau distillée par une solution de KSCN , elle aussi à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fera apparaître $-\log([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})$ ainsi que la présence du précipité $\text{AgSCN}_{(s)}$.

- Reprendre la simulation pour une concentration en ions Fe^{3+} égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Questions :

- Justifier que l'apparition de la coloration $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ marque l'équivalence. Quelle doit être la concentration minimale distinguable en ions $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ pour que le dosage soit précis à 0,1 mL près ?
- Quel est le rôle de l'acide ajouté ? Est-il nécessaire de contrôler précisément la concentration en ions Fe^{3+} ?

^vElles permettent par exemple de mesurer le taux de dissociation d'un électrolyte

II.2 Réalisation

Manipulations :

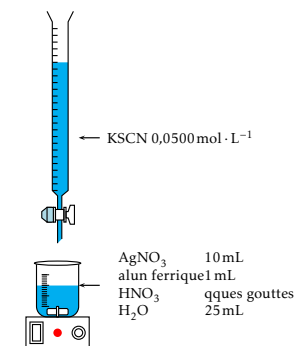
Réaliser le dosage selon le montage ci-contre. Verser le thiocyanate jusqu'à apparition de la coloration rouge persistante.

Exploitation :

Déterminer la concentration c_0 de la solution de nitrate d'argent et estimer sa précision.

Questions :

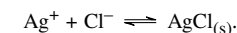
- Calculer la constante de la réaction $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{AgSCN}_{(s)}$ et justifier le principe du dosage,
- Quel doit être le pH maximal pour éviter la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Fausserait-elle le dosage ?



III Dosage des ions chlorure par conductimétrie

III.1 Principe

Les ions Cl^- sont dosés par les ions Ag^+ selon la réaction :



Elle est suivie par *conductimétrie*, ce qui est possible car son bilan fait intervenir des espèces chargées.

On n'oubliera pas de faire figurer dans l'expression de σ toutes les espèces ioniques présentes en solution, même si certaines n'interviennent pas dans la réaction de dosage.

Questions :

On étudie le « bilan ionique » du dosage.

- Exprimer $V_{\text{tot}} \frac{d\sigma}{dt}$ avant l'équivalence et après l'équivalence, avec V_{tot} le volume total de la solution. Vérifier qu'on obtient deux constantes.
- En déduire le rapport des pentes de $\frac{d\sigma}{dt}$ après et avant l'équivalence en fonction uniquement des conductivités ioniques molaires.

III.2 Dosage conductimétrique

Manipulations :

- Placer dans un bécher le contenu d'une dosette de sérum physiologique 5 mL. Bien la rincer à l'eau distillée et compléter à environ 100 mL.
- Mesurer la conductivité en fonction du volume de AgNO_3 versé.

Exploitation :

- Tracer la courbe de σ_{tot} en fonction du volume V de AgNO_3 versé. En déduire l'équivalence du dosage.
- En déduire la concentration en ions Cl^- dans la dosette, comparer puis l'indication du distributeur (solution à $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) à l'osmolarité du plasma sanguin, d'environ $3\cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Comparer le rapport des pentes avant et après équivalence à la valeur attendue.

