

L'objectif est de doser une solution d'ions chlorure en réalisant un titrage conductimétrique et un dosage colorimétrique.

Matériel à disposition

Liquide physiologique	Fiolle jaugée (100 mL)
Solution de nitrate d'argent $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Erlenmeyer (100 mL)
Solution de chromate de potassium	Bécher (400 mL)
Conductimètre avec solution étalon	Eprouvette graduée (250 mL)
Burette, agitateur magnétique	Petits béchers
Pipettes jaugées (10 mL, 20 mL)	

Partie A. Préparation du titrage

Le liquide physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium à 9 g/L, c'est-à-dire la même concentration que le sang afin d'être parfaitement assimilable par le corps.

Le but du TP est de contrôler la concentration en ions chlorure d'un liquide physiologique. On effectue pour ce faire un titrage par précipitation avec les ions argent, issus d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$) de concentration $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

- produit de solubilité du chlorure d'argent : $\text{p}K_s = 9,75$
- masses molaires : $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Calculer la concentration molaire C_{phy} du liquide physiologique.
2. Écrire l'équation de la réaction support du titrage. Justifier qu'elle peut être considérée comme quasi-totale.
3. On note V_0 le volume de solution titrée, et V_E le volume de solution titrante versé à l'équivalence. Écrire la relation à l'équivalence.
4. En déduire le volume de liquide physiologique à prélever pour que le volume équivalent du titrage se situe entre 10 et 20 mL. Justifier la nécessité d'une dilution. Quel facteur de dilution faut-il prévoir pour titrer un volume d'essai de 20 mL ? Quelle sera alors la concentration théorique C_0 de la solution diluée ?

Partie B. Méthode de Mohr

La méthode de Mohr consiste à titrer directement les ions chlorures Cl^- d'un échantillon par les ions argent Ag^+ , en présence d'ions chromate CrO_4^{2-} servant d'indicateur de fin de réaction.

B.1) Expériences préliminaires (réalisées par le professeur)

- ☐ À une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$), on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$). Observer et écrire l'équation de la réaction.
- ☐ À une solution de chromate de potassium ($2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$), on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$). Observer et écrire l'équation de la réaction.
- ☐ À un mélange d'une solution de chlorure de sodium et d'une solution de chromate de potassium, on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. Observer. Que peut-on en conclure sur la priorité des deux réactions précédentes ?
- ☐ Justifier le principe du titrage par la méthode de Mohr. Quelle couleur apparaît à l'équivalence ?

B.2) Réalisation du titrage

- ☐ Effectuer la dilution du liquide physiologique prévue dans la préparation.
- ☐ Introduire un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée dans un petit erlenmeyer et ajouter quelques gouttes de chromate de potassium.
- ☐ Titrer avec une solution de nitrate d'argent, et déterminer le volume équivalent V_E à la goutte près.

Partie C. Titration conductimétrique

C.1) Protocole expérimental

- ☐ Etalonner le conductimètre.
- ☐ Prélever un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée et l'introduire dans un grand bécher. Ajouter un grand volume d'eau distillée $V_e \approx 200 \text{ mL}$.
- ☐ Placer le bécher sur l'agitateur magnétique et sous la burette remplie de solution titrante. Disposer la sonde du conductimètre dans la solution.
- ☐ Réaliser le titrage en mesurant la conductivité tous les mL.
- ☐ Dans un tableur, représenter le graphe de la conductivité en fonction du volume versé.
- ☐ Déterminer graphiquement le volume équivalent V_E .

C.2) Exploitation

- ☐ Les deux valeurs de volume équivalent concordent-elles ? Proposer une valeur de V_E à partir des deux valeurs obtenues, et évaluer son incertitude-type.
- ☐ En déduire les concentrations en ions chlorure C_0 de la solution diluée puis C_{phy} du liquide physiologique, avec leur incertitude-type. Comparer avec la valeur théorique.

C.3) Aspects théoriques du titrage conductimétrique

On souhaite donner l'expression théorique des deux branches de la courbe de la conductivité en fonction du volume de solution titrante versée.

On donne les conductivités ioniques molaires à 298 K :

ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
$\lambda / (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	5,01	7,63	6,19	7,14

1. On se place avant l'équivalence, pour un volume versé $V < V_E$ de solution titrante.
 - (a) Exprimer les quantités de matière de tous les ions introduits depuis le début (avant réaction), en fonction de C , C_0 , V et V_0 , puis en fonction de C , V et V_E uniquement.
 - (b) La réaction étant supposée totale, quel est l'avancement final ? En déduire les quantités de matière dans l'état final.
 - (c) Quel est le volume total V_{tot} de solution ? Justifier que l'on peut le considérer comme constant malgré la variation de V .
 - (d) En utilisant la formule de Kohlrausch, exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de C , V , V_E , V_{tot} et des conductivités ioniques molaires.
 - (e) La forme obtenue est-elle conforme au graphe expérimental ? Donner l'expression théorique du coefficient directeur.
2. On se place maintenant après l'équivalence, pour un volume versé $V > V_E$ de solution titrante. Répondre aux mêmes questions.
3. Exprimer le rapport des deux coefficients directeurs et montrer qu'il ne s'exprime qu'en fonction des conductivités ioniques molaires.
4. Comparer la valeur théorique de ce rapport avec sa valeur expérimentale.