



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

TP 12 – Séquence R9 : Révisions sur les dosages

Dosage argentimétrique du sérum physiologique

Techniques et méthodes

- ▷ Dosage direct ;
- ▷ Suivi potentiométrique ;
- ▷ Comparaison entre valeur expérimentale et valeur attendue, z -score.

Matériel sur le bureau :

- ▷ Sérum physiologique commercial ;
- ▷ Solution de nitrate d'argent à $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Pipette jaugée 5 mL ;
- ▷ Trois béchers ;
- ▷ Burette ;
- ▷ Électrode d'argent et électrode au sulfate mercurieux ;
- ▷ Millivoltmètre pour suivi potentiométrique ;
- ▷ Agitateur magnétique ;
- ▷ Eau distillée ;
- ▷ PC portable avec Python.

Sécurité :



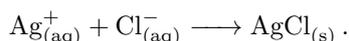
- ▷ Port obligatoire de la blouse et des lunettes de protection : **le nitrate d'argent est très dangereux pour les yeux** ;
- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération.

Données numériques :

- ▷ Potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$;
- ▷ Produits de solubilité $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$;
- ▷ Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'objectif de ce TP est de mesurer la concentration en ions chlorure d'un sérum physiologique commercial. Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration identique à la concentration moyenne des cellules humaines. Tout liquide injecté dans le sang, par exemple dans une perfusion, doit être à la même concentration : des inhomogénéités de concentration pourraient générer un phénomène d'osmose aux conséquences désastreuses pour les cellules. Le sérum dosé est indiqué « 0,9 % », c'est-à-dire que 100 g de solution contiennent 0,9 g de chlorure de sodium, soit une concentration massique annoncée $\tau^* = 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nous travaillerons sur 5 mL de sérum physiologique et procéderons à un titrage direct par précipitation des ions chlorure du sérum physiologique par des ions argent issus d'une solution de nitrate d'argent. La réaction de titrage s'écrit donc



Ce dosage appartient à la famille des dosages argentimétriques, qui peuvent facilement être suivis par potentiométrie entre une électrode d'argent et une électrode de référence : c'est cette méthode que nous utiliserons pour repérer l'équivalence.

I - Étude théorique

Notons C_0 la concentration molaire en ion chlorure du sérum physiologique, et $C_1 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration molaire en ions argent de la solution titrante de nitrate d'argent. Rappelons que l'on dose un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de sérum physiologique.

I.A - Principe général du titrage

- 1 - Rappeler les critères que doit vérifier une réaction de titrage. Justifier qu'ils sont remplis ici.
- 2 - Calculer la valeur attendue C_0^* de la concentration en ions chlorure dans le sérum physiologique.
- 3 - Procéder au bilan de matière pour un volume V de nitrate d'argent versé, en distinguant les cas $V < V_E$, $V = V_E$ et $V > V_E$. Déterminer la valeur attendue du volume équivalent V_E^* .
- 4 - Représenter sur une même figure les quantités de matière en Ag^+ , Cl^- et AgCl en fonction du volume V de nitrate d'argent versé.
- 5 - Question pour aller plus loin : corrigé sur mon site avec la séquence 8 d'électrochimie.
- 5.a - Calculer la concentration minimale d'ions argent $[\text{Ag}^+]_{\text{min}}$ à partir de laquelle le chlorure d'argent précipite.
- 5.b - Une goutte de burette a un volume de $0,05 \text{ mL}$. Quelle est la concentration en ions argent $[\text{Ag}^+]_{1g}$ dans le bécher une fois la première goutte de nitrate d'argent versée et avant toute réaction ?
- 5.c - En déduire que le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versé. Pourquoi cette vérification est-elle essentielle ?

I.B - Suivi potentiométrique

Document 1 : Mesure d'un potentiel d'oxydoréduction

Mesurer un potentiel redox est impossible dans l'absolu : la seule mesure qui y donne accès est celle de la force électromotrice d'une pile, c'est-à-dire de la tension entre deux électrodes (deux métaux) plongeant dans deux solutions reliées par un pont salin. Si on connaît le potentiel d'une demi-pile considérée comme une référence, on peut en déduire celui de la deuxième.

Dans la pratique, seul un petit nombre de « demi-piles de référence » sont utilisées, et plutôt que d'être reconstruites à chaque expérience elles se présentent sous une forme compacte à plonger directement dans la solution étudiée, appelée (de façon trompeuse!) **électrode de référence**. Parmi les électrodes de référence les plus communément utilisées, citons l'électrode au calomel saturé (ECS) ou l'électrode au sulfate mercureux (ESM), schématisées figure 1. Leur construction est normalisée, et leur potentiel par rapport à la référence absolue (électrode standard à hydrogène ESH) est donc tabulé : $V_{\text{ECS/ESH}} = 0,241 \text{ V}$ et $V_{\text{ESM/ESH}} = 0,651 \text{ V}$.

Ainsi, le potentiel redox de la solution étudiée s'obtient en mesurant la tension entre une **électrode de mesure** (qui est une électrode au sens strict, c'est-à-dire un fil métallique plongeant dans la solution) et une électrode de référence plongeant toutes les deux dans la solution étudiée. L'électrode de mesure peut être faite d'un métal inattaquable, souvent du platine, ou bien d'un métal dont l'un des ions est présent dans la solution, par exemple un fil d'argent dans une solution contenant des ions Ag^+ .

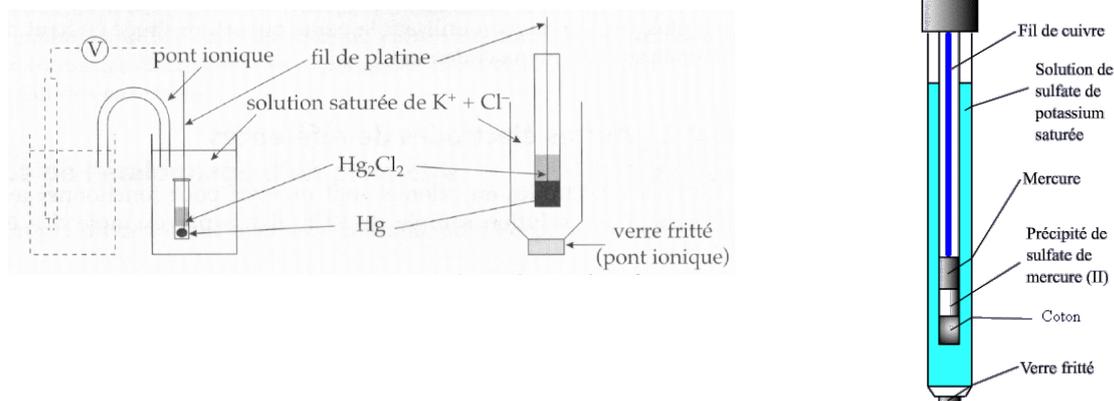


Figure 1 – Électrodes de référence. Gauche : électrode au calomel saturé, analogie avec une demi-pile. Droite : électrode au sulfate mercureux.

On utilisera dans ce TP un fil d'argent comme électrode de mesure et une électrode de référence au sulfate mercureux.

6 - Faire un schéma complet du montage, incluant le dispositif de suivi potentiométrique.

7 - Écrire la loi de Nernst relative au couple Ag^+/Ag . Prévoir qualitativement si le saut de potentiel observé au cours du titrage sera montant ou descendant.

II - Réalisation et exploitation

8 - Réaliser le dosage, en resserrant (fortement) les points de mesure au voisinage de l'équivalence. Reproduire sur votre compte-rendu l'allure de la courbe de suivi potentiométrique.

9 - En déduire votre valeur mesurée de la concentration massique τ du sérum physiologique commercial.

10 - Mettre en commun les résultats de la classe. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale et estimer l'incertitude-type sur cette valeur.

La législation impose que la teneur en substance active d'un produit à usage médical ne s'écarte pas de plus de 5 % de la valeur annoncée par la notice. En pratique, cela signifie que la concentration massique de la bouteille doit se trouver avec certitude dans l'intervalle $[\tau^* - \varepsilon, \tau^* + \varepsilon]$ avec $\varepsilon = 0,05 \tau^*$. Dans ce cadre, on admet que l'incertitude-type associée à la préparation d'un lot de sérum physiologique vaut au maximum

$$u(\tau) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{3}} = 0,25 \text{ g.}$$

11 - Déterminer si la valeur obtenue par la classe est compatible avec la législation sur la préparation du sérum physiologique. On raisonnera sur le z -score : se reporter à la fiche outil sur les incertitudes.

Fin de TP :



- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération ;
- ▷ Se laver les mains à l'eau et au savon.