

TP 1 : Dosage d'un sérum physiologique

Un sérum physiologique est une solution saline analogue aux liquides corporels . Il est utilisé , par exemple , pour nettoyer les yeux ou pour faire des injections intraveineuses (perfusions à l'hôpital)



L'objectif de ce TP est de doser les ions chlorure contenus dans le sérum selon différentes méthodes et de confronter les résultats obtenus à l'indication portée sur l'étiquette des dosettes .

Données numériques :

Produits de solubilité à 298 K : $K_S(\text{AgCl}_{(s)}) = 10^{-9,8}$ $K_S(\text{AgI}_{(s)}) = 10^{-16,0}$

Masses molaires Na : 23 g mol^{-1} Cl^- : $35,5 \text{ g mol}^{-1}$

Potentiels rédox à 298 K : $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ $E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$

Q1. Pour doser les ions chlorure en solution aqueuse il existe de nombreuses méthodes toutes basées sur la précipitation rapide du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ à partir d'une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) .

Indiquer qualitativement sur un graphe l'évolution des concentrations $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Ag}^+]$ et de la quantité de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de l'avancement du dosage ; on pourra utiliser le volume V de la solution titrante comme grandeur en abscisse .En déduire la composition du système obtenu à l'équivalence , assimilée ici à la fin de réaction de dosage .

Q2. Décrire succinctement le principe des méthodes classiques **générales** permettant de détecter l'équivalence ou la fin de réaction pour un dosage quelconque .

Q3. La solution de nitrate d'argent fournie a une concentration $C_{\text{Ag}} = (2,5 \pm 0,1) 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Evaluer le volume équivalent nécessaire au dosage des ions chlorures d'une dosette . Conclure .

Q4 . Procéder à une dilution au dixième du sérum physiologique fourni ; on désigne dans la suite la solution obtenue par solution S .

Capacité exigible : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.

Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.

Q5 . La méthode de Mohr et la méthode de Volhard décrites dans l'annexe 1 sont deux méthodes classiques permettant de doser les ions chlorure .

5a.Elles utilisent des indicateurs de fin de réaction : justifier cette appellation et préciser quelles doivent être leurs caractéristiques pour optimiser le dosage .

Présenter succinctement le principe de chaque méthode en précisant les équations bilan des réactions modélisant les transformations chimiques mises en jeu .

5b. Réaliser le dosage de la solution S selon la méthode de Mohr sur un échantillon de 10 mL , on prélèvera 1 mL de la solution de chromate de potassium fournie ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$)

5c . Procéder à l'évaluation de la concentration C en ions chlorure de la solution S et de son incertitude-type (*incertitude de type B*)

5d. En mettant en commun les résultats de tous les groupes , procéder à l'évaluation de la concentration C en ions chlorure de la solution S et de son incertitude-type (*incertitude de type A*) .

Cf annexe 2 programme Incertitudes

Q6. On envisage maintenant un dosage potentiométrique.

6a. proposer le protocole expérimental associé .

6b. Après validation réaliser le dosage sur un échantillon de 10 mL de la solution S .

La courbe sera tracée à l'aide du logiciel Regressi , ne pas oublier de sauvegarder le fichier correspondant.

6c. Exploiter la courbe pour évaluer la concentration C .

Q7. Faire un bilan des valeurs obtenues pour C selon les différentes méthodes de dosage , les confronter à la valeur portée sur l'étiquette de la dosette . Conclure .

Pour aller plus loin

Q8 . Dosage potentiométrique : proposer une expression de la grandeur mesurée en fonction du volume V de la solution titrante pour les différentes parties de la courbe . En déduire la valeur du produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$, comparer à la valeur fournie .

Q9. Le dosage potentiométrique (avec le même protocole que précédemment) d'une solution aqueuse S_h d'ions iodure et de chlorure de concentrations respectives C1 et C2 a été réalisé sur un échantillon de volume $V_h = 20,0 \text{ mL}$. La courbe obtenue est donnée en annexe 3.

Analyser et exploiter cette courbe pour déterminer les valeurs de C1 et C2 .

Superposer la courbe expérimentale fournie à la courbe donnée par le logiciel de simulation

DOZZZAQUEUX , commenter .

Proposer également une expression de la grandeur mesurée en fonction du volume V de la solution titrante pour les différentes parties de la courbe , en déduire s'il est possible de déterminer les valeurs des deux produits de solubilité .

Annexe 1 : méthode de dosage des ions chlorure**Méthode de Mohr**

Il s'agit d'un dosage **direct** par précipitation utilisant les ions chromate comme indicateur de fin de réaction : ces ions donnent avec l'ion argent un précipité rouge $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$

Cette méthode est relativement facile à mettre en œuvre : à l'échantillon de solution d'ions chlorure que l'on cherche à doser on ajoute quelques mL d'une solution de chromate de potassium (colorée en jaune)

On verse progressivement la solution titrante de nitrate d'argent jusqu'à ce que la coloration rouge du précipité de chromate d'argent persiste .

Données : $\text{pKs}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$ $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 9,8$

Méthode de Charpentier Volhard

Il s'agit d'un **dosage en retour** par précipitation : les ions Ag^+ introduits en excès sont dosés par les ions thiocyanate SCN^- en utilisant les ions ferriques Fe^{3+} comme indicateur de fin de réaction : ces derniers ions donnent un complexe FeSCN^{2+} fortement coloré en rouge . Le dosage doit être réalisé en milieu acide pour éviter la formation d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Données :

$\text{pKs}(\text{AgSCN}) = 12$ $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$ $\log\beta(\text{FeSCN}^{2+}) = 2,90$

La coloration rouge de FeSCN^{2+} est perceptible pour $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

Première étape — Réaction des ions chlorure avec un excès d'ions Ag^+ pour former un précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.

Deuxième étape — Dosage de l'excès d'ions Ag^+ par une solution de thiocyanate d'ammonium ($\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SCN}^-_{(aq)}$) pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent $\text{AgSCN}_{(s)}$.

Troisième étape — Repérage de la fin de précipitation de $\text{AgSCN}_{(s)}$ grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, l'alun de Fe(III), qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate SCN^- , un complexe de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

Annexe2 : Mesures et incertitudes / Programme

Les notions et capacités identifiées ci-dessous couvrent les deux années de formation en classe préparatoire aux grandes écoles ; leur pleine maîtrise est donc un objectif de fin de seconde année.

L'accent est mis sur la variabilité de la mesure d'une grandeur physique et sa caractérisation à l'aide de l'incertitude-type. La comparaison entre deux valeurs mesurées d'une même grandeur physique. est conduite au moyen de l'écart normalisé, l'objectif principal étant de développer l'esprit critique des étudiant·es en s'appuyant sur un critère quantitatif. Le même esprit prévaut dans l'analyse des résultats d'une régression linéaire qui ne saurait s'appuyer sur l'exploitation non raisonnée du coefficient de corrélation (R^2).

Le recours à la simulation vise à illustrer, sur la base de mesures expérimentales, différents effets de la variabilité de la mesure d'une grandeur physique dans les cas des incertitudes-types composées et de la régression linéaire.

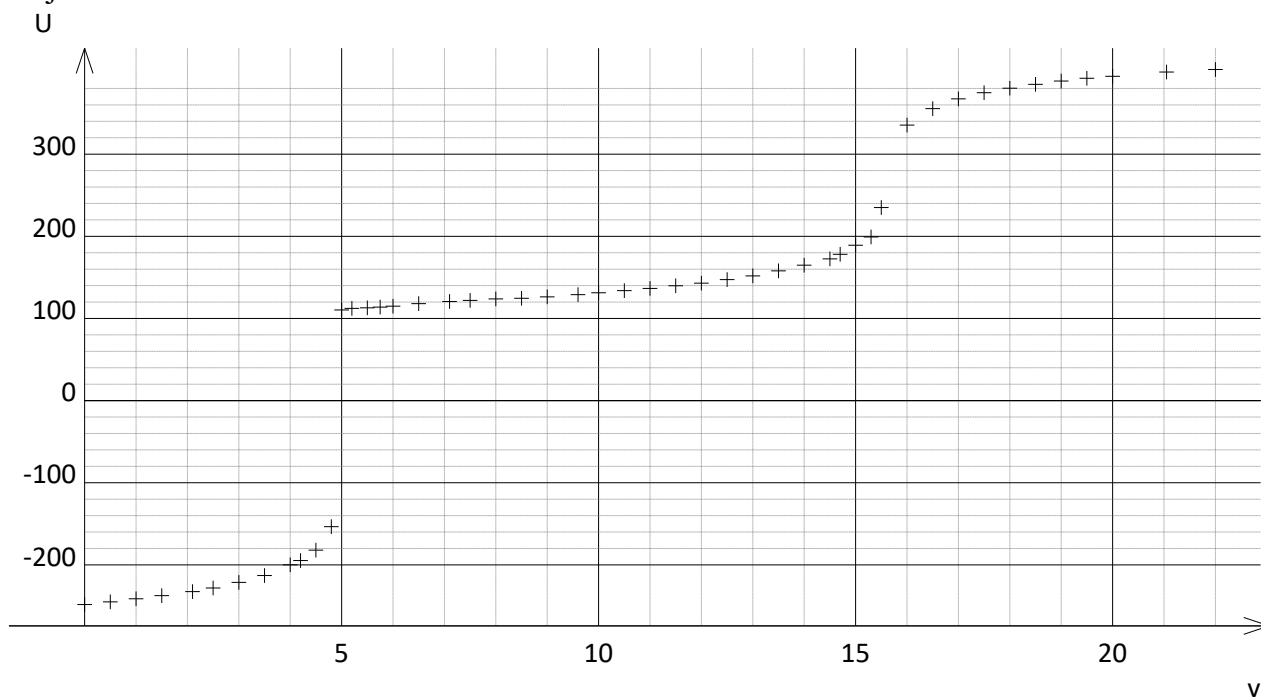
Notions et contenus	Capacités exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertitude. Incertitude-type.	Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Associer un intervalle de confiance à l'écart-type dans l'hypothèse d'une distribution suivant la loi normale.
Incertitudes-types composées.	Évaluer l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs, dont les incertitudes-types sont connues, à l'aide d'une somme, d'une différence, d'un produit ou d'un quotient. Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée. Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type Monte-Carlo permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.
Écriture du résultat d'une mesure	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé. Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation
Régression linéaire	Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude-type sur les paramètres du modèle.

Annexe 3

Titrage d'un échantillon de volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de la solution S_h par la solution de nitrate d'argent

$C = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Aucun ajout d'eau :



On précise qu'un précipité jaune est apparu avant un précipité blanc .