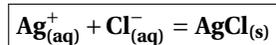


DOSAGE DU SÉRUM PHYSIOLOGIQUE

I. Étude préliminaire et révisions de sup

Question 1 - Écrire l'équation ajustée de la réaction servant de support au titrage. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre et commenter.

L'équation de la réaction du titrage s'écrit :



Cette réaction n'est autre que l'opposée de la dissolution du solide AgCl : sa constante thermodynamique d'équilibre est donc l'inverse du produit de solubilité.

$$K^{\circ} = \frac{1}{K_s(\text{AgCl})} = 10^{+pK_s(\text{AgCl})}$$

Application numérique : $K^{\circ} = 10^{+9,8}$

Question 2 - Calculer la valeur attendue C^* de la concentration en quantité de matière (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en ions chlorures dans le sérum physiologique.

La concentration en quantité de matière se déduit de la concentration massique indiquée sur l'emballage :

$$C^* = \frac{C_m}{M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}}$$

Application numérique : $C^* = \frac{9}{23+35,5} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Question 3 - Procéder au bilan de matière pour un volume V de nitrate d'argent versé, en distinguant les cas suivants :

- $V < V_{\text{éq}}$;
- $V = V_{\text{éq}}$;
- $V > V_{\text{éq}}$;

en notant $V_{\text{éq}}$ le volume atteint à l'équivalence.

Déterminer la valeur attendue pour $V_{\text{éq}}$.

Le tableau d'avancement suivant résume la situation :

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}$	=	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$	+	$\text{AgCl}_{(\text{s})}$
$V < V_{\text{éq}}$	0		$C_0 V_0 - C_{\text{Ag}} V$		$C_{\text{Ag}} V$
$V = V_{\text{éq}}$	0		0		$C_{\text{Ag}} V_{\text{éq}}$
$V > V_{\text{éq}}$	$C_{\text{Ag}} V - C_0 V_0$		0		$C_{\text{Ag}} V$

Sachant la concentration en ions chlorure indiquée sur l'emballage, il est possible de déduire le volume attendu. En effet, à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$\frac{n(\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+})_{\text{versées}}}{1} = \frac{n(\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-})_{\text{dosées}}}{1} \quad \text{donc} \quad C_{\text{Ag}} V_{\text{éq}} = C_0 V_0 \quad \text{d'où} \quad V_{\text{éq}} = \frac{C_0}{C_{\text{Ag}}} \cdot V_0$$

Application numérique : $C_0 = \frac{0,15}{6,0 \cdot 10^{-2}} \times 5,0 = 12,5 \text{ mL}$

Question 4 - Compléter ce code pour tracer les courbes.

Le code Python complété est le suivant. Il faut tenir compte des informations fournies dans le tableau d'avancement de la question 2 pour compléter les boucles.

```

1
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 ###Volume de réactif titrant versé dans l'erienmeyer. Au début ce volume est nul.
5 V = 0
6 Vtitrant = []
7 C_A = 0.06###Concentration de la solution titrante

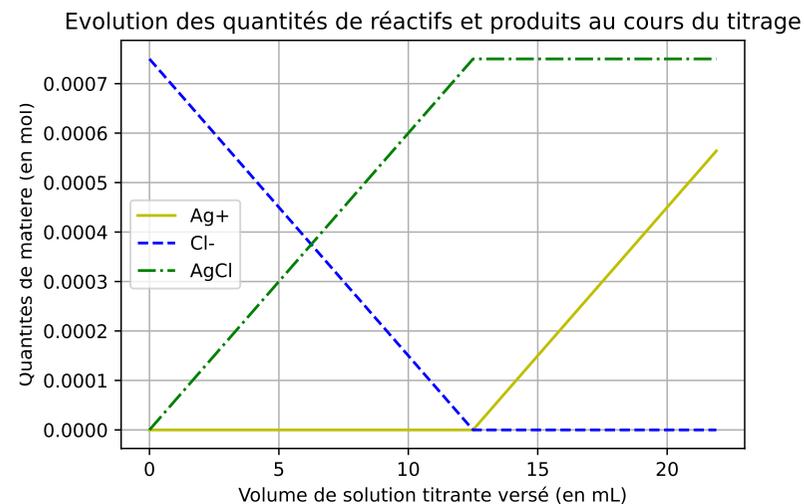
```

```

8 Veq = 12.5###Volume équivalent mesuré en mL
9
10 ###Quantités de réactifs et produits au cours du titrage:
11 n_A = []
12 n_B = []
13 n_C = []
14 # n_D = []
15
16 ###Evolution des quantités de réactifs avant l'équivalence :
17 while V <= Veq :
18     Vtitrant.append(V)
19     n_A.append(0)
20     n_B.append(C_A*Veq*10**(-3) - C_A*V*10**(-3))
21     n_C.append(C_A*V*10**(-3))
22     V = V + 0.1
23
24 ###Evolution des quantités de réactifs après l'équivalence et jusqu'à V=25mL :
25 while V < 22 :
26     Vtitrant.append(V)
27     n_A.append(C_A*(V-Veq)*10**(-3))
28     n_B.append(0)
29     n_C.append(C_A*Veq*10**(-3))
30     V = V + 0.1
31 ###
32
33 plt.title("Evolution des quantités de réactifs et produits au cours du titrage")
34 plt.xlabel("Volume de solution titrante versé (en mL)")
35 plt.ylabel("Quantités de matière (en mol)")
36 plt.plot(Vtitrant, n_A, 'y'+ "-", label="Ag+")
37 plt.plot(Vtitrant, n_B, 'b'+ "--", label="Cl-")
38 plt.plot(Vtitrant, n_C, 'g'+ "-.", label="AgCl")
39 plt.legend()
40 plt.grid()
41 plt.show()

```

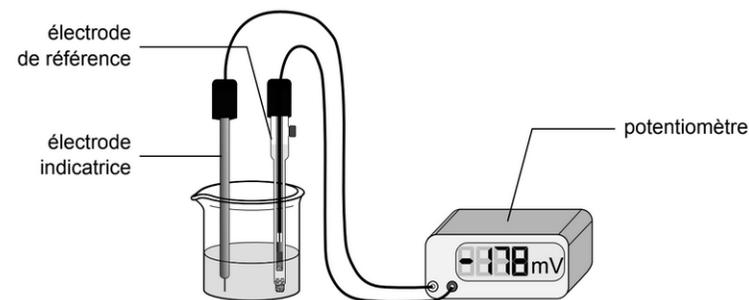
Ce code permet d'obtenir le tracé suivant :



Question 5 - En utilisant la fiche TP n° 4, proposer une électrode de référence pour ce titrage.

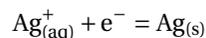
L'électrode au calomel saturée est à éviter ici : en effet, la présence d'ions argent $\text{Ag}^+_{(aq)}$ pourrait engendrer une précipitation avec les ions $\text{Cl}^-_{(aq)}$ de l'électrode ce qui la détériore. L'électrode **au sulfate mercureux** est donc la meilleure option.

Question 6 - Réaliser un schéma du montage, incluant le dispositif potentiométrique.



Question 7 - Écrire la relation de NERNST relative au couple $\text{Ag}^+_{(aq)}/\text{Ag}_{(s)}$. Prévoir qualitativement si le saut de potentiel observé au cours du titrage sera montant ou descendant.

La demi-équation rédox relative au couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$ s'écrit :



La relation de NERNST s'écrit :

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c^\circ}\right)$$

Au cours du titrage, la concentration en ions argent :

- est très faible (voir quasi-nulle) pour $V < V_{\text{éq}}$;
- est faible (voir quasi-nulle) pour $V = V_{\text{éq}}$;
- augmente pour $V = V_{\text{éq}}$.

Puisque la fonction logarithme décimale est une fonction croissante, le potentiel mesuré à l'électrode croît au cours du titrage.

II. Protocole

Question 8 - Déduire du titrage la valeur mesurée de la concentration massique C_m du sérum physiologique commercial.

À l'aide de Regressi ou de Python, le volume équivalent est déterminé ($V_{\text{éq}} \approx 12,0$ mL. À l'équivalence, les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques, il vient :

$$\frac{n(\text{Ag}^+_{(\text{aq})})_{\text{versées}}}{1} = \frac{n(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})_{\text{dosées}}}{1} \Rightarrow C_{\text{Ag}} V_{\text{éq}} = C_0 V_0$$

$$C_0 = C_{\text{Ag}} \frac{V_{\text{éq}}}{V_0}$$

Application numérique : $C_0 = 6,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{12}{5} = 0,144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La concentration massique s'en déduit :

$$C_m = (M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}) C_0 = 8,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Question 9 - Mettre en commun les résultats du groupe. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale et estimer l'incertitude-type sur cette valeur.

Il s'agit d'incertitudes de type A. Pour cela, il faut commencer par compléter un tableau de valeurs de volumes à l'équivalence :

paillasse	1	2	3	4	5	6	7
$V_{\text{éq}} / \text{mL}$							

Il s'agit ensuite de déterminer la moyenne $\bar{V}_{\text{éq}}$ ainsi que l'écart-type $u(V_{\text{éq}})$ de cette série de données.

$$u(V_{\text{éq}}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_{\text{éq},i} - \bar{V}_{\text{éq}})^2}$$

n étant le nombre de mesures effectuées.

Question 10 - Déterminer si la valeur obtenue par le groupe est compatible avec la législation sur la préparation du sérum physiologique. Raisonner en particulier sur l'écart normalisé (« z-score »).