

DETERMINATION DU POURCENTAGE MASSIQUE DE CHLORURE DE SODIUM DANS LE SERUM PHYSIOLOGIQUE

- Dosage par étalonnage conductimétrique -

- Objectifs :**
- Déterminer un pourcentage massique à l'aide d'un dosage par étalonnage.
 - Utiliser le logiciel LatisPro® et revoir quelques notions de conductimétrie.

Le contrôle de qualité dans les domaines de l'alimentation ou de la santé nécessite souvent la détermination de concentration des espèces chimiques. Il est très important, dans un domaine tel que la santé, que les quantités indiquées soient exactes afin de traiter correctement les patients.

Parmi les techniques qui peuvent être utilisées, il existe la conductimétrie : cette mesure de la capacité qu'a une solution contenant des espèces ioniques à conduire le courant électrique permet de remonter à la concentration des ions qu'elle contient ! (Comme la mesure du pH permet de remonter à la concentration des ions H_3O^+ .)

On va appliquer cela à la vérification des indications fournies par l'étiquette d'un sérum physiologique concernant la concentration « commerciale » en chlorure de sodium ($NaCl$).

Document 1 : Le sérum physiologique

Le sérum physiologique est une solution pharmaceutique utilisée pour nettoyer le nez, les yeux ... Elle contient de l'eau et du chlorure de sodium. Le pourcentage en masse de chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) est indiqué sur chaque flacon : 0,9 % c'est-à-dire que 100 g de sérum physiologique contiennent 0,9 g de chlorure de sodium.



Données : $M(NaCl) = 58,4 \text{ g.mol}^{-1}$ $\rho_{\text{sérum}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$

Document 2 : La conductivité

La **conductivité σ** est la capacité que possède une solution à laisser passer, à conduire le courant électrique. Cette conductivité dépend de la nature des ions X_i présents dans la solution, de leur concentration $[X_i]$, de la température θ ... Elle s'exprime en « **siemens/mètre** » (**S/m**). Pour la mesurer, on utilise un appareil appelé conductimètre dont l'utilisation ressemble très fortement au pH-mètre : *il est nécessaire de l'étalonner, d'attendre que « STAB » s'affiche pour faire une mesure (sans vive agitation, noter tous les chiffres !), de bien rincer l'électrode ...* La **loi de Kohlrausch** (établie en 1874 par Friedrich Kohlrausch, Allemand, 1840 – 1910), énonce que, pour des solutions suffisamment diluées, la conductivité σ d'une solution se calcule selon la formule suivante :

$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i]$ avec $[X_i]$ la concentration, en $mol.m^{-3}$, de chaque ion X_i présent dans la solution,
 λ_i la conductivité molaire de l'ion X_i , en $S.m^2.mol^{-1}$.

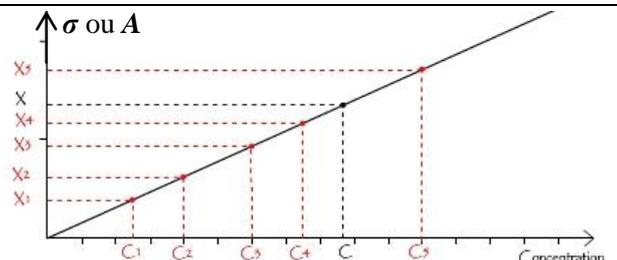
Chaque ion présent dans la solution contribue donc à la conductivité de cette solution d'autant plus que sa concentration molaire est élevée (à son coefficient de proportionnalité λ près).

Ex : Soit la dissolution de chlorure de sodium $NaCl$, de concentration C_{NaCl} , dans de l'eau
 Equation de la dissolution : $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 $\Rightarrow \sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i] = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] = C_{NaCl} \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$ avec $[Na^+] = [Cl^-] = C_{NaCl}$
 Cette expression fait apparaître une **proportionnalité** entre la conductivité σ et la concentration C_{NaCl} .

- Rq :**
- * ATTENTION : la concentration s'exprime en $mol.m^{-3}$ dans l'expression de la conductivité !!!
 - * Quelques valeurs de conductivités molaires ioniques λ à 25 °C en $S.m^2.mol^{-1}$:
- $\lambda(H_3O^+) = 35,0.10^{-3}$ $\lambda(HO^-) = 19,9.10^{-3}$ $\lambda(Na^+) = 5,01.10^{-3}$ $\lambda(Cl^-) = 7,63.10^{-3}$

Document 3 : Le dosage par étalonnage

Le dosage par étalonnage repose sur l'utilisation de solutions (appelées « **solutions étalons** ») qui contiennent l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues. Il suppose également que la concentration de l'espèce chimique influe sur une grandeur physique (absorbance, conductivité...) qu'il est possible de mesurer.



En reportant sur un graphique des points dont l'abscisse correspond à la concentration des solutions connues et l'ordonnée à la grandeur physique mesurée on obtient alors une **courbe d'étalonnage**. Il suffit alors de mesurer la grandeur physique de la solution à doser afin d'obtenir un point de la courbe dont l'abscisse indique la concentration recherchée.
(Cf AE 8 sur le colorant des Schtroumpfs)

I. S'APPROPRIER & REALISER :

Sachant qu'on dispose d'une solution mère de chlorure de sodium de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, élaborer un protocole expérimental pour réaliser des mesures de conductivité afin de tracer une courbe d'étalonnage $\sigma = f(C)$. *On détaillera et expliquera bien les calculs préliminaires effectués.*

Le sérum physiologique étant trop concentré, il sera utile de trouver une dilution permettant de ramener la conductivité de la solution dans la gamme de mesures réalisées.

II. REALISER :

Réaliser le protocole.
On consignera les mesures dans un tableau et on reportera l'allure de la courbe tracée avec le logiciel LatisPro®.

III. VALIDER :

1. La loi de Kohlrausch est-elle vérifiée ? Justifier.
2. Déduire des résultats obtenus la concentration molaire C' du sérum physiologique dilué vingt fois et sa concentration massique C'_M .
3. Calculer la concentration massique C_{M0} de la solution commerciale, ainsi que le pourcentage massique de chlorure de sodium dans la solution.
4. *Le contrôle de qualité est-il validé ? Pour le savoir, plusieurs étapes sont nécessaires.*

a. Calculer l'écart relatif :
$$\text{Ecart relatif} = \left| \frac{C_{\text{théo}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{théo}}} \right|$$

b. *Estimons maintenant les incertitudes.*

- Recopier les résultats trouvés dans le tableau ci-dessous :

table n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pourcentage									

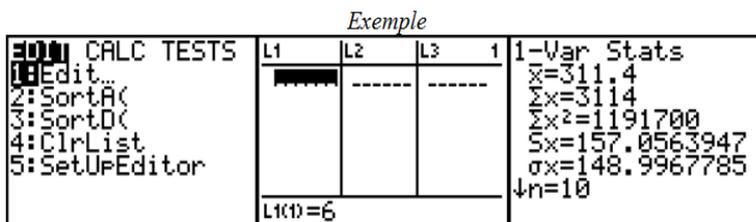
Pour déterminer les incertitudes, on utilise la fonction « statistique » de la calculatrice. Cela est valable lorsque plusieurs mesures ont été effectuées. La meilleure estimation du pourcentage massique est égale à la moyenne (souvent notée \bar{p}) des N valeurs mesurées.

De plus, la meilleure estimation de l'incertitude élargie de mesure du pourcentage massique est : $U(p) = k \times \frac{Sx}{\sqrt{N}}$

Si $k = 1$, le niveau de confiance est de 68 % ; si $k = 2$ ($k = 3$), le niveau de confiance est de 95 % (98 %).

Pour cela, à l'aide de votre calculatrice, choisir « Stat/EDIT/Edite » puis remplir une colonne avec les données.

Dans un second temps, « stat/CALC/Stats 1-var » et indiquer le numéro de la colonne.



Rq : *Sx est ce qu'on appelle « l'écart type expérimental ». Il est donné et calculé par votre calculatrice. Avec cette méthode, on obtient un intervalle dans lequel devrait se situer le résultat de la mesure du pourcentage massique.*

- Calculer l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat de la mesure du pourcentage massique pour un niveau de confiance de 95 %.
- Le contrôle qualité est-il validé ?
- Commenter le pourcentage massique théorique.

CORRECTION : Dosage conductimétrique par comparaison d'un sérum physiologique

Nous souhaitons déterminer la concentration inconnue en chlorure de sodium du sérum physiologique.

⇒ Nous allons utiliser un **dosage par comparaison** ; le principe est le suivant :

- * Il convient de préparer plusieurs solutions de chlorure de sodium avec des concentrations différentes.
- * En relevant la conductivité de chacune de ces solutions (*en effet, il s'agit de solutions ioniques où seule la concentration en chlorure de sodium varie donc la conductivité des solutions va varier aussi*), nous pourrons tracer une droite d'étalonnage.
- * Enfin, nous mesurerons la conductivité du sérum physiologique et nous pourrons remonter à sa concentration à l'aide de la courbe d'étalonnage.

I. S'APPROPRIER & REALISER :

1.

① Préparation des solutions étalons (= solutions de chlorure de sodium à différentes concentrations) :

Nous disposons d'une solution mère de concentration en chlorure de sodium $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il faut réaliser plusieurs dilutions à partir de cette solution pour préparer les différentes solutions étalons :

La quantité de matière se conserve au cours d'une dilution donc : $n = C_0 \cdot V_0 = C_f \cdot V_f$

avec C_0 la concentration de la solution initiale, la solution mère ;

V_0 le volume de solution mère prélevée à l'aide de la pipette ($V_0 = V_{\text{pipette}}$) ;

C_f la concentration souhaitée de la solution finale (appelée solution fille) ;

V_f le volume de la solution finale c'est-à-dire le volume de la fiole jaugée ($V_f = V_{\text{fiole}}$).

AN : Pour préparer un volume final $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de concentration finale $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,

il faut prélever un volume V_0 de :
$$V_0 = \frac{C_1}{C_0} \cdot V_1 = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} \times 100 = \underline{10 \text{ mL}}$$

② Protocole de dilution :

- 👉 Prélever le volume de solution mère V_0 souhaité à l'aide d'une pipette (jaugée si possible et à partir d'un bécher).
- 👉 Verser le volume V_0 prélevé dans une fiole jaugée de volume V_1 (*ici, 100 mL*).
- 👉 Ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le bas du ménisque soit confondu avec le trait de jauge.
- 👉 Homogénéiser la solution.

③ Mesure de la conductivité :

On mesure la conductivité de chaque solution étalon, en plongeant la sonde préalablement rincée à l'eau distillée dans la solution et en attendant la stabilisation de la valeur affichée. (*Afin de ne pas trop perturber les mesures, il est toujours préférable de commencer les mesures par la solution la moins concentrée pour ne pas trop « polluée » la sonde.*)

2.

Pour diluer la solution commerciale, on suit les mêmes manipulations qu'énoncées précédemment.

Pour déterminer le volume à prélever $V_{\text{mère}}$, on reprend la conservation de la quantité de matière au cours d'une dilution pour arriver à l'expression :

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}} \cdot V_{\text{fille}} = \frac{1}{20} \times 100 = \underline{5 \text{ mL}}$$

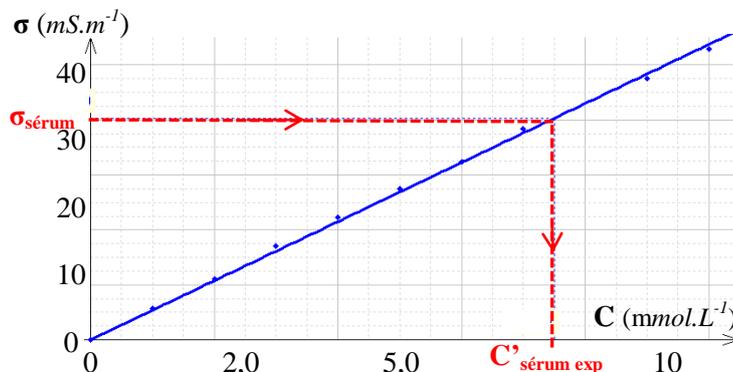
II. REALISER :

C (mmol.L ⁻¹)	0,5	1,0			2,0		4,0	10	Sérum
σ (mS.m ⁻¹)								37,92	18,08

① A partir des valeurs, on trace l'évolution de la conductivité σ en fonction de la concentration en chlorure de sodium C :

$$\sigma = f(C)$$

On obtient la droite d'étalonnage ci-contre :

**III. Interprétation : exploitation des résultats.**

- La modélisation par une fonction linéaire de la courbe obtenue donne un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Il y a donc proportionnalité entre la conductivité de la solution et la concentration en chlorure de sodium.

=> La loi de Kohlrausch est bien vérifiée.

- A l'aide du graphe tracé précédemment, on peut déterminer la concentration pour laquelle la conductivité est égale à 18,08 mS.m⁻¹. On trouve une concentration pour le sérum dilué 20 fois :

$$C' = \underline{7,5 \text{ mmol.L}^{-1}}$$

On en déduit la concentration massique : $C'_M = C' \times M_{\text{NaCl}} = 75 \cdot 10^{-3} \times (23,0 + 35,5) = \underline{0,44 \text{ g.L}^{-1}}$

- La solution commerciale a été diluée 20 fois, on en déduit donc sa concentration massique C_{M0} :

$$C_{M0} = C'_M \times 20 = 0,44 \times 20 = \underline{8,8 \text{ g.L}^{-1}}$$

Il y a 8,8 g dans 1 L de solution (soit 1 kg) ; le pourcentage massique vaut donc :

$$p = m_{\text{NaCl}} / m_{\text{solution}} = 8,8 / 1000 = \underline{0,88}$$

- Le contrôle de qualité est-il validé ? Pour le savoir, plusieurs étapes sont nécessaires.

a. Calcul de l'écart relatif :
$$\text{Ecart relatif} = \left| \frac{C_{\text{théo}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{théo}}} \right|$$

D'après les données, le sérum physiologique présente une concentration de 0,9 g pour 100 mL (soit 100 mL) soit une concentration massique théorique $C_{\text{théo}}$ de : $C_{\text{théo}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{0,9}{0,100} = \underline{9 \text{ g.L}^{-1}}$

$$\Rightarrow \text{Ecart relatif} = \left| \frac{C_{\text{théo}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{théo}}} \right| = \left| \frac{9 - 8,8}{9} \right| = \underline{2,2 \%}$$

On trouve un écart relatif inférieur à 5 % : notre résultat est donc en accord avec les données annoncées par le commerçant sur l'étiquette (*il ne nous ment pas cette fois-ci ...*).

Les sources d'erreurs potentielles sont (hormis les erreurs de manipulations) les multiples pipetages qui amènent des imprécisions qui se cumulent, une concentration de la solution mère mal évaluée ...

b. Estimons maintenant les incertitudes.

- Recopier les résultats trouvés dans le tableau ci-dessous :

table n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pourcentage	0.93	0.95	0.98	1.0	0.93	0.91	0.97	0.89	0.83

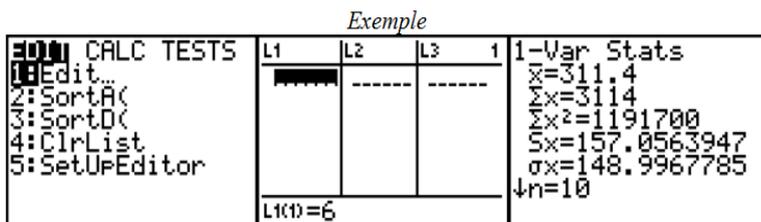
Pour déterminer les incertitudes, on utilise la fonction « statistique » de la calculatrice. Cela est valable lorsque plusieurs mesures ont été effectuées. La meilleure estimation du pourcentage massique est égale à la moyenne (souvent notée \bar{p}) des N valeurs mesurées.

De plus, la meilleure estimation de l'incertitude élargie de mesure du pourcentage massique est : $U(p) = k \times \frac{Sx}{\sqrt{N}}$

Si $k = 1$, le niveau de confiance est de 68 % ; si $k = 2$ ($k = 3$), le niveau de confiance est de 95 % (98 %).

Pour cela, à l'aide de votre calculatrice, choisir « Stat/EDIT/Edite » puis remplir une colonne avec les données.

Dans un second temps, « stat/CALC/Stats 1-var » et indiquer le numéro de la colonne.



Rq : Sx est ce qu'on appelle « l'écart type expérimental ». Il est donné et calculé par votre calculatrice. Avec cette méthode, on obtient un intervalle dans lequel devrait se situer le résultat de la mesure du pourcentage massique.

- Calculer l'intervalle dans lequel devrait se situer le résultat de la mesure du pourcentage massique pour un niveau de confiance de 95 %.

⇒ En suivant les manipulations à effectuer sur la calculatrice, on trouve :

$$\bar{p} = 0,93 \quad \& \quad Sp = 0,05$$

⇒ Pour obtenir un intervalle de confiance à 95 %, on choisit « $k = 2$ » : $U(p) = k \times \frac{Sx}{\sqrt{N}} = 2 \times \frac{0,0686}{\sqrt{9}} = 0,03$

- Le contrôle qualité est-il validé ?

⇒ En tenant compte des incertitudes, le pourcentage massique vaut : $p = \bar{p} \pm U(p) = 0,93 \pm 0,03 \%$

On trouve donc un pourcentage massique compris dans l'intervalle [0,90 ; 0,96].

La valeur affichée sur l'étiquette est dans cet intervalle : le contrôle qualité est donc validé.

- Commenter le pourcentage massique théorique.

⇒ La valeur théorique n'est annoncée qu'avec un seul chiffre significatif, ce qui est peu précis.

Titre du TP : Dosage par étalonnage conductimétrique	Classe : TS
---	------------------------------

Matériel au bureau :

<ul style="list-style-type: none">• 1L de solution de chlorure de sodium à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L + bécher 250 mL• Réserve propipette	<ul style="list-style-type: none">• Essuie-tout• Sérum physiologique + bécher 100 mL
---	---

Matériel élève :**Nombre de groupes : 9**

<ul style="list-style-type: none">• Propipette• Fiole jaugée 50,0 mL + bouchon.• Fiole jaugée 100,0 mL + bouchon• Pipette plastique• 3 pots de yaourt• Pipette jaugée de 5,0 mL – 10,0 mL – 20,0 mL	<ul style="list-style-type: none">• ORDINATEUR• Conductimètre étalonné• Pissette eau distillée• 1 feutre pour bécher• 1 bécher 100 mL• Pipette graduée 10,0 mL – 20,0 mL
--	--

Matériel au fond de la salle :

<ul style="list-style-type: none">• Réserve eau distillée	
---	--