

TP 2 : Dosage par étalonnage conductimétrique

TP INFO

La conductivité des solutions a été vue en classe

MOTS CLES:

Conductivité - Ion - Dosage

Courbe d'étalonnage

PREREQUIS

- Dilution
- Dissolution
- Dosage par étalonnage spectrophotométrique

OBJECTIFS

- Mesurer une conductance ou une conductivité et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

Introduction

Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium de concentration en quantité de matière de soluté apporté noté C_{serum} . Il est couramment utilisé pour le nettoyage des yeux, oreilles, du nez, il est aussi utilisé dans les perfusions.



La solution étudiée est une solution à 0,9%, c'est-à-dire qu'il y a 0,90 g de chlorure de sodium dans 100 mL de solution.

Comment effectuer un contrôle qualité d'un sérum physiologique ?

I. Documents

Document 1 : Dissolution du chlorure de sodium [1]

Le chlorure de sodium plus communément appelé sel de table est un composé ionique solide de formule brute NaCl et de masse molaire $M = (58,44 \pm 0,01) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La dissolution de ce soluté dans l'eau solvant peut se modéliser par la réaction d'équation suivante :



On appelle concentration en quantité de matière de soluté apporté C la concentration obtenue par la dissolution du solide ionique. La formule est la suivante :

$$C = \frac{n_{\text{soluté}(s)}}{V_{\text{solution}}}$$

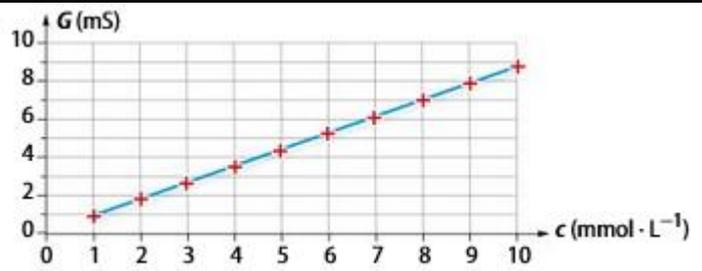
Or lorsque le chlorure de sodium se dissout totalement, il n'est plus présent, seuls les ions obtenus sont présents. Il faut donc faire un tableau d'avancement pour avoir la relation entre la concentration des ions et la concentration en soluté apporté. Ici $[\text{Na}^+]_{(aq)} = [\text{Cl}^-]_{(aq)} = C$.

Document 2 : Loi de Kohlrausch [1] [2]

Pour des solutions suffisamment diluées : ($< \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la conductivité σ de la solution s'exprime en fonction des concentrations en quantité de matière des ions X_i qu'elle contient.

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i [X_{i(\text{aq})}]$$

$$\begin{cases} \sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \lambda_i \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ [X_{i(\text{aq})}] \text{ en } \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \end{cases}$$



Un conductimètre ne mesure pas directement la conductivité σ mais la conductance G (en S) de la solution. Ces deux grandeurs sont proportionnelles.

$$G = k\sigma$$

Avec k appelé constante de cellule (proche de 1 en général)

Document 3 : Dilution et facteur de dilution

Le but d'une dilution est de diminuer la concentration de la solution de départ appelée solution mère pour donner une solution fille.

Le facteur de dilution F correspond au nombre de fois qu'on a dilué la solution mère

$$F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{Pmère}}} = \frac{V_{\text{fiolle}}}{V_{\text{pipette}}}$$

Avec $V_{\text{Pmère}}$ le volume **prélevé** de la solution mère.

Document 4 : Matériel disponible

Fioles jaugées de 100 mL, de 50 mL et de 250 mL balance à 0,01g

Pipettes de

Solution $S_{\text{sérum}}$ de sérum physiologique diluée 20 fois de concentration en quantité de matière de soluté apporté $C_{0\text{theo}}$

II. Questions préliminaires

- *Calculer la concentration en quantité de matière de soluté apporté du sérum physiologique $C_{\text{sérum}}$, puis $C'_{\text{sérum}}$ la concentration de la solution diluée 20 fois.

Par définition : $C_{\text{sérum}} = \frac{n_{\text{solute}}}{V}$ or $n_{\text{solute}} = \frac{m_{\text{solute}}}{M(\text{NaCl})}$ donc :

$$C_{\text{sérum}} = \frac{m_{\text{solute}}}{M(\text{NaCl})V}$$

On obtient : $C_{\text{sérum}} = 0,154 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Comme on a réalisé une dilution par 20 : $C'_{\text{sérum}} = \frac{C_{\text{sérum}}}{20}$, donc :

$$C'_{\text{sérum}} = \frac{m_{\text{solute}}}{20M(\text{NaCl})V}$$

On obtient $C'_{\text{sérum}} = 0,0077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- *Pourquoi a-t-on dilué 20 fois la solution de départ afin de pouvoir effectuer le dosage par étalonnage conductimétrique ?

On a dilué la solution initiale car sa concentration est trop élevée pour pouvoir utiliser la loi de Kohlrausch et réaliser un dosage par étalonnage.

III. Courbe d'étalonnage

1. Dilution par 20 de la solution de sérum physiologique

Cette manipulation est réalisée par le professeur. La solution obtenue sera, si l'indication est exacte, de concentration $C'_{\text{sérum}} = \frac{C_{\text{sérum}}}{20}$. L'incertitude relative due à la dilution par 20 est $\frac{u(C'_{\text{sérum}})}{C'_{\text{sérum}}} = 0,13\%$, celle-ci est très faible par rapport aux autres incertitudes relatives rencontrées dans le TP.

2. Préparation de la solution mère S_0 : Dissolution

3. **Peser** $m_{\text{solute}} = 0,50$ g de chlorure de sodium solide et le dissoudre dans $V_{\text{mère}}(S_0) = 250,0$ mL d'eau distillée pour réaliser la solution mère S_0 .
4. *Calculer C_0 la concentration en quantité de matière de la solution mère.

Par définition : $C_0 = \frac{n_{\text{solute}}}{V}$ or $n_{\text{solute}} = \frac{m_{\text{solute}}}{M(\text{NaCl})}$ donc :

$$C_{\text{sérum}} = \frac{m_{\text{solute}}}{M(\text{NaCl})V} = \frac{0,5\text{g}}{58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0,250 \text{ L}} = 0,034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. *Compléter le tableau 1.

Solution fille S_i	Volume (en mL)		Facteur de dilution F	Concentration C_i en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	σ_i Conductivité molaire ionique
	$V_{\text{pipette}}(S_i)$	$V_{\text{fiole}}(S_i)$			
S_0	-	-	-	$C_0 = 0,034$	
S_1	25,0	50,0	2	$C_1 = 0,017$	
S_2	20,0	50,0	2,5	$C_2 = 0,014$	
S_3	25,0	100,0	4	$C_3 = 0,0086$	
S_4	10,0	50,0	5	$C_4 = 0,0068$	
S_5	10,0	100,0	10	$C_5 = 0,0034$	
S_6	5,0	100,0	20	$C_6 = 0,0017$	

6. *Montrer que la conductivité σ_i de la solution S_i est bien proportionnel à C_i avec un coefficient de proportionnalité α .

Par définition on a $\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i [X_{i(\text{aq})}]$, donc ici en présence d'ions Na^+ et Cl^- :

$$\sigma_i = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+]_i + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]_i$$

Or d'après l'équation de dissolution : $\text{NaCl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, on a $[\text{Na}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i = C_i$, donc

$$\sigma_i = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) C_i = \alpha C_i$$

α ne dépend pas des C_i

3. Préparation des solutions filles

Chaque groupe va préparer deux solutions filles de concentration en quantité de matière différente d'après le tableau ci-dessous. On note $V_{\text{mere}}(S_i)$ le volume **prélevé** de la solution mère.

	Solution fille S_i	Volume (en mL)		Facteur de dilution F	Concentration C_i en mol.L ⁻¹
		$V_{\text{pipette}}(S_i)$	$V_{\text{fiolle}}(S_i)$		
	S_0	-	-	-	$C_0 =$
1	S_1	25,0	50,0		$C_1 =$
2	S_2	20,0	50,0		
3	S_3	25,0	100,0		
3	S_4	10,0	50,0		
1	S_5	10,0	100,0		
2	S_6	5,0	100,0		

Tableau 1 : Préparation des solutions filles

7. Préparer les deux solutions dont vous avez la responsabilité.

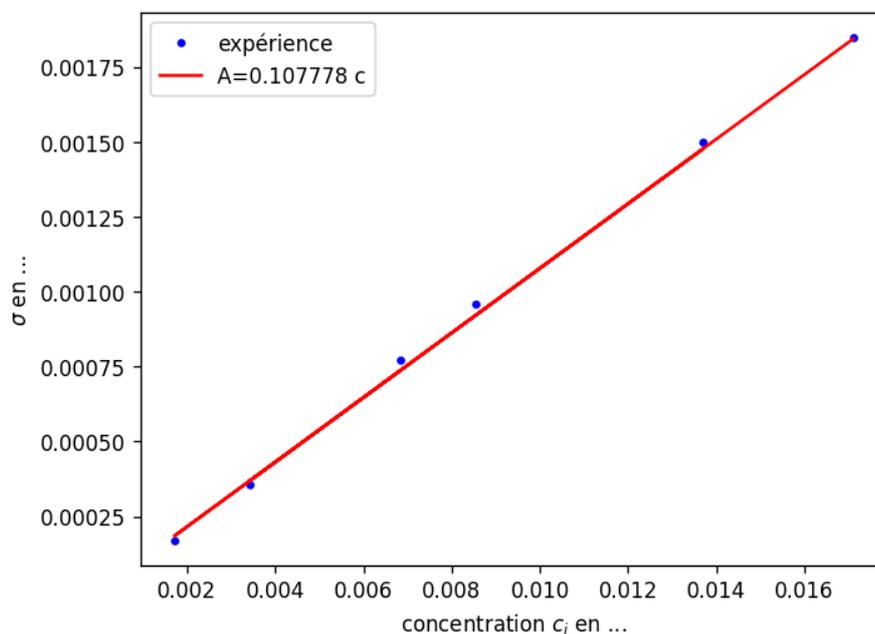
On utilise un protocole par dilution, en utilisant des pipettes rincées avec le soluté et des fioles rincées avec le solvant.

8. Faire les mesures de manière à réaliser la courbe d'étalonnage et compléter le tableau.

Concentration C_i en mol.L ⁻¹	σ_i Conductivité molaire ionique
$C_0 = 0,034$	
$C_1 = 0,017$	
$C_2 = 0,014$	
$C_3 = 0,0086$	
$C_4 = 0,0068$	
$C_5 = 0,0034$	
$C_6 = 0,0017$	

9. Tracer la courbe d'étalonnage à la calculatrice ou à l'aide d'un tableau et modéliser celle-ci par une fonction linéaire dont on fera apparaître l'équation.

La courbe ci-dessous a été obtenue à l'aide de solutions de concentrations différentes de celles proposées.



4. Exploitation de la courbe

10. La loi de Kohlrausch est-elle vérifiée ?

Les points semblent s'aligner de façon aléatoire sur une droite passant par l'origine du repère. La loi de proportionnalité entre la conductivité et la concentration en soluté apporté semble validée. Le coefficient de proportionnalité α est d'environ 0,1078 (unité compliquée ici). L'incertitude type est ici $u(\alpha) = 0,0008$ (unité). Voir plus loin

11. Elaborer un protocole permettant de remonter à la concentration C_{exp} .

Appel 1

On va utiliser cette courbe d'étalonnage. Il faut tout d'abord mesurer la conductivité de la solution diluée 20 fois. Puis calculer la concentration inconnue.

12. Mettre en œuvre ce protocole et déterminer C'_{exp} puis en déduire C_{exp} .

On mesure ici : $\sigma' = 0,000858$ (unité). On a donc :

$$C'_{\text{serum}} = \frac{\sigma'}{\alpha}$$

On obtient donc : $C'_{\text{exp}} = 0,00796 \text{ mol. L}^{-1}$ l'incertitude type est évaluée à $u(C'_{\text{exp}}) = 0,00009 \text{ mol. L}^{-1}$

On obtient donc : $C_{\text{exp}} = 0,159 \text{ mol. L}^{-1}$ l'incertitude type est évaluée à $u(C_{\text{exp}}) = 0,002 \text{ mol. L}^{-1}$

IV. Traitement des incertitudes

On cherche à déterminer l'incertitude type sur la valeur C_{exp} et ainsi obtenir une information sur la compatibilité des mesures avec la valeur indiquée par le fabricant.

La partie qui suit peut-être réalisée à l'aide du notebook présent sur Moodle.

Document 5 : Contrôle qualité

L'objectif du contrôle qualité est de comparer la valeur de la concentration C_{exp} à C_{serum} , pour cela on utilise :

$$z = \frac{|C_{\text{exp}} - C_{\text{serum}}|}{u(C_{\text{serum}})}$$

Si $z \leq 2$ alors les deux valeurs sont compatibles et donc la valeur indiquée par le fabricant est correcte. Pour calculer z il faut accéder à $u(C_{\text{exp}})$, c'est ici que les problèmes commencent...

1. Incertitude type sur les valeurs de la conductivité σ

Le fabricant donne sur la notice de l'appareil $u(\sigma) = 0,5\% \sigma + 2 \text{ digits}$

13. Calculer l'incertitude type $u(\sigma)$

$$u(\sigma) = 0,5\% \times 0,000858 + 2 \times 0,000001 = 0,000006$$

2. Incertitude type sur coefficient de proportionnalité

14. Mettre en œuvre une méthode statistique pour déterminer l'incertitude type sur le coefficient de proportionnalité α .

On calcule le coefficient de proportionnalité α_i pour tous les couples de points puis on fait une moyenne et on calcule l'incertitude type sur la moyenne en utilisant : $u(\alpha_{\text{moy}}) = \frac{s}{\sqrt{N}}$

3. Incertitude composée

On montre par la méthode des incertitudes composées que :

$$\frac{u(C_{\text{exp}})}{C_{\text{exp}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{u(\alpha)}{\alpha}\right)^2}$$

15. Donner la valeur de C_{exp} associé à l'incertitude type $u(C_{\text{exp}})$.

$$u(C_{\text{exp}}) = C_{\text{exp}} \sqrt{\left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2 + \left(\frac{u(\alpha)}{\alpha}\right)^2} = 0,159 \sqrt{\left(\frac{0,000006}{0,000858}\right)^2 + \left(\frac{0,0008}{0,1078}\right)^2} = 0,002$$

16. Conclure

$$z = \frac{|C_{\text{exp}} - C_{\text{serum}}|}{u(C_{\text{exp}})} = \frac{|0,159 - 0,154|}{0,002} = 2,5$$

Nous ne pouvons pas conclure que les valeurs sont compatibles à 100%, mais nous n'avons ici pas tenu compte du fait que le fabricant annonce 0,9% sans incertitude type.

Le résultat est globalement satisfaisant. Avec les mesures des élèves l'incertitude type sera plus importante, de même que l'écart avec la valeur de référence sans doute. A voir suivant les groupes.

Références

[1] C. Espace, Physique Chimie Tspé, Bordas, 2020.

[2] Physique Chimie Tspé, Le Livre Scolaire, 2020.

Annexes :

	Solution fille S_i	Volume (en mL)		Facteur de dilution F	Concentration C_i en mol.L ⁻¹	
		$V_{\text{pipette}}(S_i)$	$V_{\text{fiole}}(S_i)$			
	S_0	-	-	-	$C_0 =$	
1	S_1	25,0	50,0		$C_1 =$	
2	S_2	20,0	50,0			
3	S_3	25,0	100,0			
3	S_4	10,0	50,0			
1	S_5	10,0	100,0			
2	S_6	5,0	100,0			