

Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

► Introduction

Un infirmier souhaite vérifier si la concentration d'une solution de sérum physiologique est bien celle indiquée sur l'étiquette avant de l'utiliser! Le sérum physiologique est couramment utilisé en perfusion intraveineuse, pour nettoyer des plaies ou encore afin de nettoyer les yeux. C'est en fait une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$). Il est indiqué sur l'étiquette que son titre massique est de 0,9%. Cette solution sera notée S.

Le but est de vérifier si le titre massique indiqué sur l'étiquette est correct.

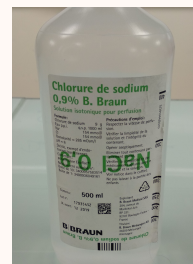


FIGURE 1 – Bouteille de sérum physiologique

✓ Savoirs et savoir-faire

Savoirs	Savoir-faire / capacités
• Titre massique $t_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$. • Principe d'un dosage par étalonnage. • Incertitude-type $u(x)$, incertitude relative et z-score.	• Rédiger un protocole de dilution. • Tracer la droite d'étalonnage et l'exploiter pour déterminer une concentration. • Calculer un titre massique, une incertitude relative et un z-score, puis conclure sur la compatibilité d'une mesure.

Vous disposez :

- d'une ampoule de sérum physiologique
- d'une solution mère de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$), notée S_0 , à la concentration en soluté apporté égale à $C_0 = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Données :

- Masse molaire du sodium $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du chlore $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique d'une solution de sérum physiologique : $\rho = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- Conductivité molaire ionique des ions sodium : $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 1 – Le titre massique d'une solution

Σ ♥ Formule à connaître

Le titre massique correspond au rapport entre la masse de soluté et la masse de la solution, exprimées dans les mêmes unités

$$t_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$$

Si l'on exprime le titre massique en pourcentage, il faudra multiplier le résultat par 100.

Document 2 – Le dosage par étalonnage

Principe d'un dosage par étalonnage :

- Établir une courbe d'étalonnage consiste à tracer l'évolution d'une grandeur physique mesurée pour des solutions étalons en fonction de la concentration en soluté.
- Des solutions étalons sont des solutions dont la concentration en soluté est connue de façon très précise. Elles sont préparées en utilisant de la verrerie de précision (ex : fiole et pipette jaugées)
- Il suffit ensuite de mesurer la grandeur physique, ici la conductivité, de la solution dont on cherche la concentration et on détermine le point de la courbe d'étalonnage qui correspond à cette valeur.

Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

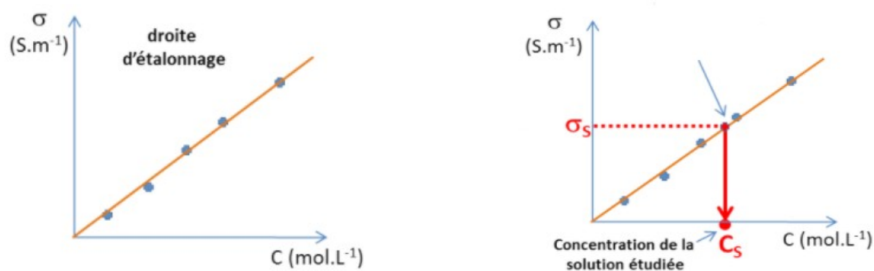


FIGURE 2 – Utilisation d'une droite d'étalonnage

Document 3 – Incertitudes et calcul du z-score

Lorsqu'on effectue une mesure, il y a toujours une incertitude liée soit à l'opérateur (vous!), soit à l'appareil de mesure. Sur chaque pièce de verrerie en chimie se trouve l'incertitude liée au volume de la verrerie. Par exemple sur la photo ci-contre, la lecture du volume avec une burette graduée présente une incertitude de 0,05 mL.

À retenir

- L'incertitude ou « **incertitude-type** », correspond à l'incertitude sur une grandeur que l'on note $u(x)$
- L'**incertitude relative** $\frac{u(x)}{x}$, correspond à l'incertitude absolue divisée par la mesure effectuée. Elle s'exprime généralement en pourcentage.

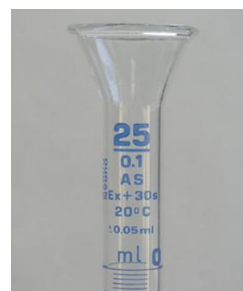


FIGURE 3 – Incertitude d'une burette graduée

Comparaison à une valeur de référence

On compare une valeur mesurée x_{exp} à une valeur de référence $x_{\text{réf}}$ en calculant le quotient suivant :

$$z = \frac{|x_{\text{exp}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$$

C'est l'écart rapporté à l'incertitude de mesure. Ce quotient est souvent appelé **z-score**. Plus z est faible, plus la mesure peut être jugée compatible avec la valeur de référence. On fixe souvent une valeur seuil arbitraire pour le z-score : 2.

À retenir

- Si $z > 2$, alors la valeur mesurée n'est pas compatible avec la valeur de référence.
- Si $z \leq 2$, alors la valeur mesurée est compatible avec la valeur de référence.

QUESTIONS

1. Rappeler en quoi consiste le dosage d'une solution.

✓ Correction

Doser une solution consiste à déterminer la concentration en quantité de matière (ou la concentration massique) d'une espèce chimique qu'elle contient. Ici, la concentration est obtenue par **dosage par étalonnage** : on compare une grandeur physique mesurée (la conductivité) à celle de solutions étalons de concentrations connues, sans réaction chimique.

Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

2. Rédiger un protocole de dilution permettant de réaliser une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de la solution S_0 .

✓ Correction

Facteur de dilution :

$$F = \frac{C_0}{C} = \frac{25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}} = 5$$

Il faut donc diluer la solution S_0 5 fois. Protocole (verrerie jaugée, de précision) :

- prélever 10,0 mL de la solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'une propipette;
- verser le prélèvement dans une fiole jaugée de 50,0 mL;
- compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (dernières gouttes au compte-gouttes);
- boucher et homogénéiser par retournements.

$$\text{Vérification : } F = \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}} = \frac{50,0 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}} = 5. \checkmark$$

3. Avant de démarrer les mesures, il faut, comme pour un pH-mètre, étalonner les conductimètres. Réaliser ensuite les manipulations afin de compléter le tableau ci-dessous.

Concentration ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,5	5,0	10	25
Conductivité de la solution	330	670	1330	3300

✓ Correction

Après étalonnage du conductimètre (avec sa cellule), on mesure la conductivité de chaque solution étalon, en rinçant et séchant la cellule entre deux mesures. Les valeurs ci-dessus (en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) sont les mesures réalisées en séance; elles peuvent varier légèrement d'une séance à l'autre.

4. Comment évolue la conductivité lorsque la concentration en soluté apporté augmente? Interpréter cette évolution.

✓ Correction

La conductivité augmente lorsque la concentration augmente, et ce de façon proportionnelle : quand la concentration double, la conductivité double. Interprétation : plus la solution est concentrée, plus elle contient d'ions Na^+ et Cl^- par unité de volume; il y a donc davantage de porteurs de charge dans la solution, qui conduit d'autant mieux le courant électrique.

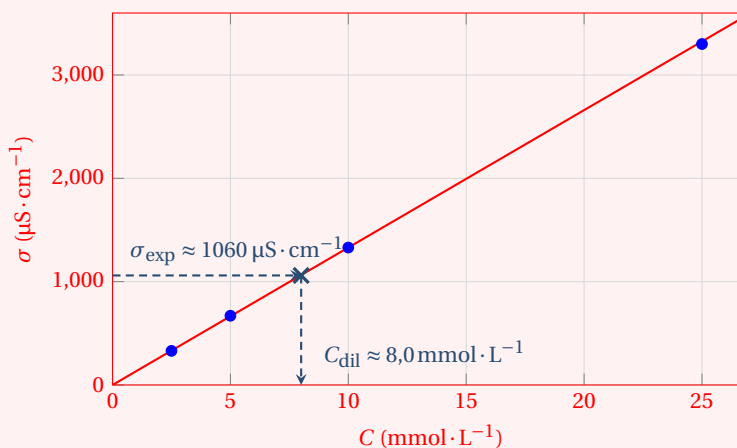
Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

5. a) À l'aide de Regressi, tracer la droite d'étalonnage, modéliser puis l'imprimer en laissant les tracés visibles sur le graphique.
b) Diluer le sérum physiologique d'un facteur 20 puis mesurer sa conductivité.
c) Déterminer la concentration en quantité de matière du sérum physiologique dilué, puis en déduire la concentration en quantité de matière de chlorure de sodium dans le sérum.

✓ Correction

- a) On saisit les couples $(C ; \sigma)$ dans Regressi et on modélise par une droite : les points sont alignés et la droite passe par l'origine, la conductivité est proportionnelle à la concentration :

$$\sigma = a \cdot C \quad \text{avec } a \approx 133 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad \text{soit } 13,3 \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



- b) Le sérum étant environ 100 fois plus concentré que les solutions étalons, une dilution d'un facteur 20 ramène sa conductivité dans la gamme de la droite d'étalonnage. Après dilution (par exemple 5,0 mL de sérum complétés à 100,0 mL), on mesure :

$$\sigma_{\text{exp}} \approx 1060 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

- c) Lecture graphique : on part de la conductivité mesurée $\sigma_{\text{exp}} \approx 1060 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ sur l'axe des ordonnées, on rejoint la droite d'étalonnage en suivant l'horizontale (en pointillés), puis on redescend verticalement jusqu'à l'axe des abscisses pour lire directement la concentration :

$$C_{\text{dil}} = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{a} = \frac{1060}{133} \approx 8,0 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le sérum a été dilué 20 fois, donc :

$$C = 20 \times C_{\text{dil}} = 20 \times 8,0 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 160 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

6. Calculer la valeur du titre massique.

✓ Correction

Pour un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de sérum :

$$m_{\text{soluté}} = C \times V \times M(\text{NaCl}) = 0,160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1,00 \text{ L} \times 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,36 \text{ g}$$

$$m_{\text{solution}} = \rho \times V = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL} = 1010 \text{ g}$$

$$t_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{9,36 \text{ g}}{1010 \text{ g}} = 9,3 \times 10^{-3} \approx 0,93\%$$

L'incertitude relative sur la mesure de conductivité par le conductimètre est de 0,5%

L'incertitude sur le titre massique de la solution S est donnée par la relation

$$u(t_m) = t_m \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2}$$

avec « a » le coefficient directeur de la droite d'étalonnage obtenue sur Regressi et « u(a) » son incertitude-type. Par souci de simplification, on néglige ici les contributions à l'incertitude de la dilution (verrerie), de la masse molaire et de la masse volumique, supposées connues avec précision.

7. Calculer la valeur du z-score. Conclure quant à l'utilisation de cette ampoule de sérum physiologique par l'infirmier.

✓ Correction

Regressi fournit l'incertitude-type sur le coefficient directeur : $u(a) = 4$, soit $\frac{u(a)}{a} = \frac{4}{133} \approx 3,0\%$. Avec $\frac{u(\sigma)}{\sigma} = 0,5\%$:

$$u(t_m) = t_m \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(\sigma)}{\sigma}\right)^2} = 0,93\% \times \sqrt{0,030^2 + 0,005^2} \approx 0,93\% \times 0,030 \approx 0,028\%$$

Valeur de référence : $t_{m,\text{réf}} = 0,90\%$. Le z-score vaut :

$$z = \frac{|t_{m,\text{exp}} - t_{m,\text{réf}}|}{u(t_m)} = \frac{|0,93 - 0,90|}{0,028} \approx 1,1$$

On a $z \leq 2$: le titre massique mesuré est **compatible** avec la valeur de référence. L'infirmier peut utiliser cette ampoule de sérum physiologique.

♥ À retenir

À retenir :

- Un dosage par étalonnage consiste à comparer une grandeur physique mesurée (ici la conductivité σ) sur une solution inconnue à une **droite d'étalonnage** établie avec des solutions étalons de concentrations connues (verrerie jaugée).
- La conductivité d'une solution diluée est proportionnelle à la concentration en soluté apporté : $\sigma = a \cdot C$, avec $a = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$ pour une solution de chlorure de sodium.
- Une dilution d'un facteur F divise la concentration par F : la concentration de la solution mère vaut $C_{\text{mère}} = F \times C_{\text{fil}}.$
- Le titre massique est $t_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$, souvent exprimé en pourcentage.
- Le z-score $z = \frac{|x_{\text{exp}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$ évalue la compatibilité d'une mesure avec une valeur de référence : la mesure est jugée compatible si $z \leq 2$.

Activité expérimentale n° 2 – Dosage par étalonnage – Mesure de conductivités

8. Question supplémentaire : déterminer le coefficient directeur de la droite obtenue. Par identification, en déduire la conductivité molaire ionique des ions chlorure en sachant que $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = C$.

Mise en garde : veiller à l'homogénéité des unités entre la conductivité σ et la concentration C lors de la modélisation, sans quoi la valeur du coefficient directeur a ne permet pas d'identifier λ_{Cl^-} .

✓ Correction

Pour comparer a aux conductivités molaires ioniques, il faut travailler en unités homogènes. Avec σ en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et C en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Regressi donne $a \approx 133 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, soit, en convertissant ($1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 0,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$) :

$$a \approx 13,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La solution contient autant d'ions Na^+ que d'ions Cl^- ($[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = C$), chacun contribuant à la conductivité :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times C$$

Par identification, $a = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$, donc :

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = a - \lambda_{\text{Na}^+} = 13,3 - 5,0 = 8,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur de référence $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; l'écart d'environ 9% peut provenir des conditions de mesure (étalonnage du conductimètre, température des solutions).