



BLAISE PASCAL  
PT 2020-2021

## TP 7 – Électrochimie

# Dosage de Mohr du sérum physiologique

### Objectifs

- ▷ Mettre en œuvre un titrage direct suivi par colorimétrie et par potentiométrie.
- ▷ Prévoir l'état de saturation ou de non-saturation d'une solution.
- ▷ Identifier et exploiter la réaction support du titrage :
  - recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage ;
  - repérer l'équivalence ;
  - justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé.

### Matériel sur le bureau :

- ▷ Sérum physiologique commercial ;
- ▷ Solution de nitrate d'argent à  $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ▷ Solution de chromate de potassium à environ  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Matériel sur votre paillasse :

- ▷ Pipette jaugée 5 mL ;
- ▷ Cinq béchers ;
- ▷ Burette ;
- ▷ Agitateur magnétique ;
- ▷ Pipette Pasteur ;
- ▷ Eau distillée.

### Sécurité :



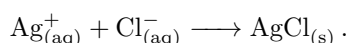
- ▷ Port obligatoire de la blouse et des lunettes de protection : **le nitrate d'argent est très dangereux pour les yeux** ;
- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération.

### Données numériques :

- ▷ Potentiel standard :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  ;
- ▷ Produits de solubilité :  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$  ;  $\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,4$  ;
- ▷ Masses molaires :  $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'objectif de ce TP est de mesurer la concentration en ions chlorure d'un sérum physiologique commercial. Le sérum physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration identique à la concentration moyenne des cellules humaines. Tout liquide injecté dans le sang, par exemple dans une perfusion, doit être à la même concentration : des inhomogénéités de concentration pourraient générer un phénomène d'osmose aux conséquences désastreuses pour les cellules. Le sérum dosé est indiqué « 0,9 % », c'est-à-dire que 100 g de solution contiennent 0,9 g de chlorure de sodium, soit une concentration massique annoncée  $\tau_0 = 9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La mesure repose sur un titrage par précipitation des ions chlorure du sérum physiologique avec des ions argent selon la réaction



Nous doserons un volume  $V_0 = 5 \text{ mL}$  de sérum physiologique par deux méthodes de titrage menées en parallèle : la méthode de Mohr, qui est une méthode colorimétrique, et un suivi potentiométrique.

## I - Étude théorique

On note  $C_0$  la concentration molaire en ion chlorure du sérum physiologique, et  $C_1 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration molaire en ion argent de la solution titrante de nitrate d'argent. On rappelle que l'on dose un volume  $V_0 = 5 \text{ mL}$  de sérum physiologique.

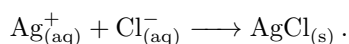
### I.A - Principe général du titrage

- 1 - Rappeler les critères que doit vérifier une réaction de titrage. Justifier qu'ils sont remplis ici.
- 2 - Calculer la valeur attendue  $C_0$  de la concentration en ions chlorure dans le sérum physiologique.
- 3 - Procéder au bilan de matière pour un volume  $V$  de nitrate d'argent versé, en distinguant les cas  $V < V_E$ ,  $V = V_E$  et  $V > V_E$ . Déterminer la valeur attendue du volume équivalent  $V_E$ .
- 4 - Représenter sur une même figure les quantités de matière en  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{AgCl}$  en fonction du volume  $V$  de nitrate d'argent versé.
- 5 - Les électrodes devant être totalement immergées, on ajoute de l'eau distillée au sérum physiologique : cela modifie-t-il le résultat du titrage ?
- 6 - Montrer que le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versé. On pourra considérer qu'une goutte de burette a un volume de 0,05 mL. Pourquoi cette vérification est-elle essentielle ?

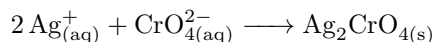
### I.B - Méthode de Mohr

#### Document 1 : Méthode de Mohr

Le dosage de Mohr est une méthode de dosage des ions chlorures reposant sur des réactions de précipitation. La réaction de titrage est la réaction de précipitation



La fin de titrage s'identifie à la fin de précipitation, mais repérer une « fin » est toujours difficile. Pour ce faire, on s'appuie sur une deuxième réaction de précipitation, celle du chromate d'argent,



On peut montrer par des calculs sur les produits de solubilité que ces deux réactions sont successives : tant qu'il reste des ions chlorure en solution seul  $\text{AgCl}$  est formé, mais lorsque la totalité des ions  $\text{Cl}^-$  ont été consommés, la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  augmente brusquement et atteint le seuil de précipitation de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Comme ce précipité est de couleur rouge brique, son apparition se repère aisément. Il agit donc exactement comme un indicateur coloré.

- 7 - Déterminer la concentration résiduelle en ions  $\text{Ag}^+$  à l'équivalence en ne tenant compte que de la réaction de formation de  $\text{AgCl}$ .
- 8 - En déduire la concentration en ions chromate dans la solution pour que l'apparition du précipité de chromate d'argent se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision. À combien de gouttes cela correspond-il ? Pourquoi faut-il en pratique en apporter davantage ?

### I.C - Suivi potentiométrique

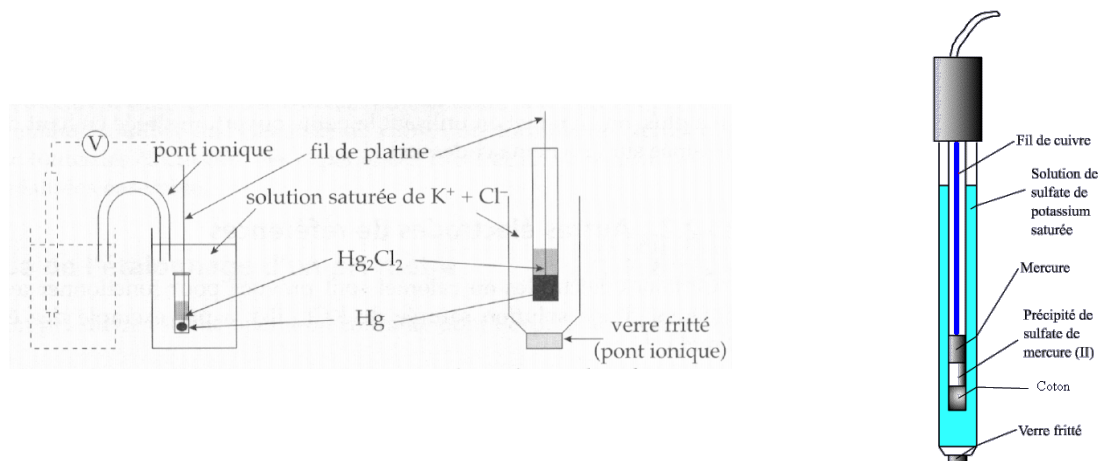
#### Document 2 : Mesure d'un potentiel d'oxydoréduction

Mesurer un potentiel redox est impossible dans l'absolu : la seule mesure qui y donne accès est celle de la force électromotrice d'une pile, c'est-à-dire de la tension entre deux électrodes (deux métaux) plongeant dans deux solutions reliées par un pont salin. Si on connaît le potentiel d'une demi-pile considérée comme une référence, on peut en déduire celui de la deuxième.

Dans la pratique, seul un petit nombre de « demi-piles de référence » sont utilisées, et plutôt que d'être reconstruites à chaque expérience elles se présentent sous une forme compacte à plonger directement dans la solution étudiée, appelée (de façon trompeuse !) **électrode de référence**. Parmi les électrodes de référence les plus communément utilisées, citons l'électrode au calomel saturé (ECS) ou l'électrode au sulfate mercureux (ESM), schématisées figure 1. Leur construction est normalisée, et leur potentiel par rapport à la référence absolue (électrode standard à hydrogène ESH) est donc tabulé :  $V_{\text{ECS/ESH}} = 0,241 \text{ V}$  et  $V_{\text{ESM/ESH}} = 0,651 \text{ V}$ .

Ainsi, le potentiel redox de la solution étudiée s'obtient en mesurant la tension entre une **électrode de mesure** (qui est une électrode au sens strict, c'est-à-dire un fil métallique plongeant dans la solution) et une électrode de référence

plongeant toutes les deux dans la solution étudiée. L'électrode de mesure peut être faite d'un métal inattaquable, souvent du platine, ou bien d'un métal dont l'un des ions est présent dans la solution, par exemple un fil d'argent dans une solution contenant des ions  $\text{Ag}^+$ .



**Figure 1 – Électrodes de référence.** Gauche : électrode au calomel saturé, analogie avec une demi-pile. Droite : électrode au sulfate mercureux.

On utilisera dans ce TP un fil d'argent comme électrode de mesure et une électrode de référence au sulfate mercureux.

**9** - Faire un schéma complet du montage, incluant le dispositif de suivi potentiométrique.

**10** - Écrire la loi de Nernst relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . En déduire qualitativement si le saut de potentiel observé au cours du titrage sera montant ou descendant.

## II - Réalisation et exploitation

☠☠☠ **Attention !** Pensez à tout du premier coup :

- ▷ on dose  $V_0 = 5 \text{ mL}$  de sérum physiologique ;
- ▷ il faut ajouter de l'eau distillée pour que les électrodes trempent entièrement dans la solution ;
- ▷ quelques gouttes de chromate de potassium suffisent : inutile d'en remplir un plein bécher.

**11** - Commencer par un premier dosage rapide, uniquement colorimétrique, pour estimer l'ordre de grandeur du volume équivalent.

**12** - Refaire un dosage en combinant les deux méthodes colorimétrique et potentiométrique. Resserrer les points de mesure au voisinage de l'équivalence, et chercher à estimer le volume équivalent à la goutte près. Reproduire sur votre compte-rendu l'allure de la courbe de suivi potentiométrique.

**13** - En déduire votre valeur mesurée de la concentration massique  $\tau$  du sérum physiologique commercial.

**14** - Mettre en commun les résultats de la classe. Conclure quant à la valeur de la concentration massique de la solution commerciale et estimer l'incertitude sur cette valeur.

**Fin de TP :**



- ▷ Verser les solutions contenant des métaux lourds dans le bidon de récupération ;
- ▷ Se laver les mains à l'eau et au savon.