

## Contrôle

### TP N° 1 (07 points) : Conductimétrie : Dosage du sérum physiologique par étalonnage

**1-1 :** Calculer la concentration en mmol/l de la solution de sérum physiologique (constitué de NaCl) diluée 20 fois dans les deux cas suivants (a et b):

a) à partir du tableau suivant :

|   |        |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Concentration des solutions filles étalons (mmol/L)</b>              | 1,8458 | 2,5767 | 4,1388 | 5,6641 | 7,7121 |
| <b>Conductivité <math>\sigma_i</math> (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b> | 0,2154 | 0,3007 | 0,483  | 0,661  | 0,900  |

La conductivité de la solution de sérum physiologique déterminée dans les mêmes conditions que les solutions filles étalons est  $\sigma_S = 0,871 \mu\text{S/cm}$ .

b) La conductivité de la solution de sérum physiologique est  $\sigma_S = 0,871 \mu\text{S/cm}$ . Sachant que les conductivités molaires ioniques limites ( $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  $\lambda^\circ_{\text{Na}^+} = 5,008$  et  $\lambda^\circ_{\text{Cl}^-} = 7,631$ .

**1-2 :** Pourquoi nous pouvons doser le sérum physiologique par étalonnage conductimétrique.

### TP N° 2 (07 points): Dosage du sérum physiologique par titrage conductimétrique

**2-1 :** Donner la réaction de dosage durant ce TP.

**2-2 :** Expliquer l'allure de la courbe de titrage **Conductivité  $\sigma = f(V_{\text{AgNO}_3})$** , en particulier l'asymétrie de la courbe avant et après le point d'équivalence.

**2-3 :** Donner la formule de la conductivité corrigée  $\sigma'$ , en la calculant pour les valeurs ci-dessous :

|  |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| <b><math>V_{\text{AgNO}_3}</math> (mL)</b> | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| <b><math>\sigma</math> (mS/m)</b>          | 1681 | 1661 | 1643 | 1624 | 1603 | 1586 |

Sachant que le volume initiale du sérum physiologique est de  $V_0 = 10 \text{ mL}$  et  $V_{\text{AgNO}_3}$  est le volume d' $\text{AgNO}_3$  ajouté.

### TP N° 3 (06 points): Dosage de l'acide acétique par titrage potentiométrique

**3-1 :** Indiquer les deux électrodes composant le montage utilisé pour les mesures potentiométriques.

**3-2 :** Les potentiels de ces deux électrodes dépendent de quoi ?

**3-3 :** indiquer la réaction de dosage.

**3-4 :** Comment repère-ton le point d'équivalence sur la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ .

**Correction du contrôle TP Méthodes électrochimiques d'analyses  
du 16/01/2024**

**TP N° 1 (07 Points) : Conductimétrie : Dosage du sérum physiologique par étalonnage**

**1-1 :** La concentration en mmol/l de la solution de sérum physiologique :

a) A partir du tableau des valeurs expérimentales :

L'équation de ce tableau

$$\sigma = a C \quad ; \quad a : \text{pente}$$

$$0,50 \quad a = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \Rightarrow a = \frac{0,900 - 0,2154}{7,7121 - 1,8458} = 0,1167 \left( \frac{\mu\text{S/cm}}{\text{mmol/L}} \right) \quad 0,50$$

$$\sigma = 0,1167 C$$

la concentration diluée 20 fois :  $0,50 \quad C_S^{dil} = \frac{\sigma_s}{a} \Rightarrow C_S^{dil} = \frac{0,871}{0,1167} = 7,4636 \text{ mmol/L} \quad 0,50$

La concentration du sérum en tenant compte de la dilution :

$$0,50 \quad C_S^a = 20 C_S^{dil} \Rightarrow C = 20 \times 7,4636 = 149,272 \text{ mmol/L} \quad 0,75$$

b) A partir les conductivités molaires ioniques limites :

$$\sigma_S = \sum_i \lambda_i^0 [X_i] = \lambda_{Na^+}^0 [Na^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-] ; [Na^+] = [Cl^-] = C_S^{dil}$$

$$0,50 \quad \sigma_S = (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) C_S^{dil}$$

$$0,50 \quad C_S^{dil} = \frac{\sigma_S}{(\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)} \Rightarrow C_S^{dil} = \frac{0,871 \times 10^{-1} \times 10^3}{(5,008 + 7,631)} = 6,8914 \text{ mmol/L} \quad 0,50$$

La concentration du sérum en tenant compte de la dilution :

$$0,50 \quad C_S^b = 20 C_S^{dil} \Rightarrow C = 20 \times 6,8914 = 137,828 \text{ mmol/L} \quad 0,75$$

En conclusion, les valeurs des deux résultats a et b de la même solution présentent un écart, en effet :  $C_S^a > C_S^b$ . Le résultat  $C_S^a$  est déterminé expérimentalement par une méthode conductimétrique connue en utilisant une courbe d'étalonnage, donc c'est une valeur plus précise. La concentration mesurée  $C_S^a = 0,1493 \text{ mol/L}$  n'est pas une solution extrêmement diluée parce qu'elle est  $> 10^{-3} \text{ mol/l}$  et les valeurs  $\lambda_i$  ne sont pas connues. Le résultat  $C_S^b$  a été calculé en utilisant les conductivités molaires ioniques limites  $\lambda_i^0$  qui ne sont connues que dans l'eau et à dilution infinie. Ils ne donnent donc qu'une valeur approximative et plus faible parce que  $\lambda_i^0 > \lambda_i$ .

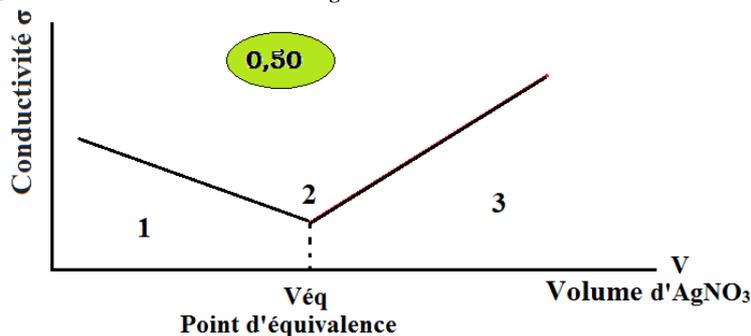
**1-2 :**

**1,00** La conductivité varie en fonction de la concentration suivant la loi de Kohlraush:  $\sigma = k \cdot C$ . Il s'agit également d'une relation linéaire qui aboutit à une courbe d'étalonnage correspondant à une droite.

**TP N° 2 (07 points): Dosage du sérum physiologique par titrage conductimétrique**

**2-1 :** La réaction de dosage :  $Na^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow AgCl \downarrow + Na^+NO_3^-$  **1,00**

**2-2 :** La courbe de titrage Conductivité  $\sigma = f(V_{AgNO_3})$  :



**Zone 1** ( $V_{AgNO_3} < V_{\text{éq}}$ ) : Les ions  $Ag^+$  ajoutés à fur et à mesure réagissent avec les ions  $Cl^-$  en formant un solide  $AgCl$  peu soluble et non conducteur de courant. Toute l' $Ag^+$  ajoutée a disparu. Si l'on compare la solution finale et la solution initiale, on voit que l'on a remplacé des ions  $Cl^-$  ( $\lambda_{Cl^-}^{\circ} = 7,631 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) par des ions  $NO_3^-$  ( $\lambda_{NO_3^-}^{\circ} = 7,142 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) où :  $\lambda_{Cl^-}^{\circ} > \lambda_{NO_3^-}^{\circ} \Rightarrow$  la conductivité de la solution dans cette zone diminue. **0,50**

**Point 2** : c'est le point d'équivalence, le nombre de mole (ou d'équivalent gramme) d' $Ag^+$  consommé est égale à celui des ions  $Cl^-$  initialement présent en solution. **0,50**

**Zone 3** ( $V_{AgNO_3} > V_{\text{éq}}$ ) : après le point d'équivalence il n'y a plus de réaction chimique mais l' $AgNO_3$  ajoutée introduit des ions  $Ag^+$  ( $\lambda_{Ag^+}^{\circ} = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) et  $NO_3^-$  ( $\lambda_{NO_3^-}^{\circ} = 7,142 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ). La conductivité augmente dans cette zone. **0,50**

L'asymétrie de la courbe de titrage est due aux différentes conductivités ioniques limites des ions présents dans la solution durant le titrage. **0,50**

**2-3** : \* La formule de la conductivité corrigée  $\sigma' = \sigma \frac{V_0 + V}{V_0}$  **1,00**

Calcul de  $\sigma'$ :

|                   |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V_{AgNO_3}$ (mL) | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| $\sigma$ (mS/m)   | 1681   | 1661   | 1643   | 1624   | 1603   | 1586   |
| $\sigma'$ (mS/m)  | 1849,1 | 1993,2 | 2135,9 | 2273,6 | 2404,5 | 2537,6 |

**2,50**

Le volume initiale du sérum physiologique est de  $V_0 = 10 \text{ mL}$ .

**TP N° 3 (06 points): Dosage de l'acide acétique par titrage potentiométrique**

**3-1** : Les deux électrodes composant le montage :

- Électrode indicatrice spécifique : électrode de verre simple pour mesurer le pH **1,00**;
- une électrode de référence au calomel saturé ECS ( $Hg, Hg_2Cl_2$ /solution  $KCl$  saturée). **1,00**

**3-2** : Les potentiels :

- Électrode de verre est une électrode indicatrice dont le potentiel dépend de l'activité des ions  $H^+$  **1,00**;
- Le potentiel de l'électrode de référence (calomel saturé ECS) est constant dans les conditions de l'expérience **1,00**.

**3-3** : La réaction de dosage :  $CH_3COO^- H^+ + Na^+ OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3COO^- Na^+$  **1,00**

**3-4** : Le point d'équivalence est repéré sur la courbe de titrage  $pH = f(V_{NaOH})$  :

- utiliser la méthode des tangentes parallèles ; **0,50**
- Point équivalent déterminé par la dérivée ou la dérivée seconde. **0,50**