

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 :

Concentration des solutions filles étalons (mmol/L)	1,8458	2,5767	4,1388	5,6641	7,7121
Conductivité σ_i ($\mu\text{S/cm}$)	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 σ' , en la calculant pour les valeurs ci-dessous :

V_{AgNO_3} (mL)	1	2	3	4	5	6
σ (mS/m)	1681	1661	1643	1624	1603	1586

Sachant que le volume initiale du sérum physiologique est de $V_0 = 10 \text{ mL}$ et V_{AgNO_3} est le volume d' 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 λ_i ne sont pas connues. Le résultat C_S^b a été calculé en utilisant les conductivités molaires ioniques limites λ_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 $\lambda_i^0 > \lambda_i$.

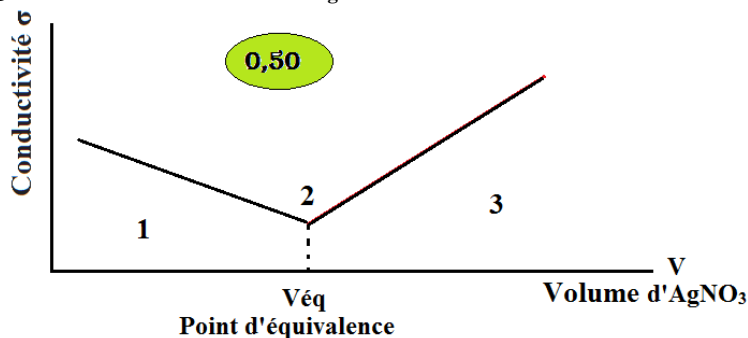
1-2 :

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^- ($\lambda^{\circ}_{Cl^-} = 7,631 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) par des ions NO_3^- ($\lambda^{\circ}_{NO_3^-} = 7,142 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) où : $\lambda^{\circ}_{Cl^-} > \lambda^{\circ}_{NO_3^-} \Rightarrow$ 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^+ ($\lambda^{\circ}_{Ag^+} = 6,19 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$) et NO_3^- ($\lambda^{\circ}_{NO_3^-} = 7,142 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$). 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 σ' :

V_{AgNO_3} (mL)	1	2	3	4	5	6
σ (mS/m)	1681	1661	1643	1624	1603	1586
σ' (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 ($Hg, Hg_2Cl_2/solution \text{ KCl saturée}$). **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**