

pré-requis:

- conductimétrie
- dosage par étalonnage et par titrage, incertitudes

I. Dosage par étalonnageII. Dosage par titrageIII. Fiabilité par comparaison.

1. Retour sur le dosage par étalonnage
2. Retour sur le dosage par titrage
3. Comparaison des deux techniques utilisées.

## Intro

technique de chimie analytique  $\rightarrow$  contrôle, diagnostique, caractérisation d'une espèce  $\rightarrow$  étude de serum physiologique.

I. Dosage conductimétrique

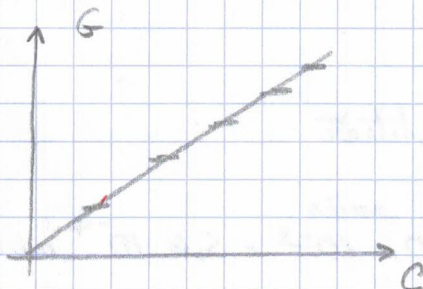
objectif: vérifier la concentration en NaCl dans le serum physiologique. 9 g pour 100 mL ou 9 g par litres

$$C_m = 9 \text{ g/L}$$

dosage conductimétrique approprié car ions en solution permettent d'utiliser la conductimétrie.

étape 1: courbe d'étalonnage avec des concentrations connues.  $C < 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour respecter la loi de Kohlrausch relation linéaire entre  $C$  et  $\sigma$ .

$\Rightarrow$  courbe sur regression  $\rightarrow$  ajustement linéaire affine dû à la conductivité de l'eau non nulle.



étape 2: détermination de la concentration recherchée:

$$C_m = 9 \text{ g/L} \text{ donc } C = \frac{C_m}{M}$$

$C = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$  trop grand ou dilue 20 fois.



$$C' = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

→ expliquer à l'avance le procédé de la dilution la faire face au public pour la pédagogie

- rinçage de la pipette
- trait de jauge
- fiole jaugée
- on complète aux  $\frac{2}{3}$  on homogénéise et on complète jusqu'au trait de jauge.
- papier filtre pour retirer les gouttes qui sont restées sur les bords.

On mesure la conductivité  $\sigma = 0,79 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$  on lit sur la courbe d'étalonnage  $C'_{\text{exp}} = 7,782 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

⇒ remarque pourquoi ne pas directement utiliser la fct pour calculer  $C$ .

$$C' = 20 \times C'_{\text{exp}} = 1,56 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$C_{\text{m, exp}} = 9,09 \text{ g/L}$ . On retrouve la valeur attendue.

## II. Dosage par titrage en retour

Dosage de la vitamine C par du diode.

objectif: Vérifier la masse de vitamine C, on aide ascorbique dans un comprimé de 500 mg.

### Protocol:

Étape 1: Solution S de 500 mL avec 2 comprimés

$$C_{\text{m}} = \frac{1 \text{ g}}{500 \text{ mL}} = 2 \text{ g/L}$$

$$C = \frac{C_{\text{m}}}{M} = \frac{2}{176,1} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$


Étape 2: Préparer la solution à titrer

la diode est en excès.

$$n_1(I_2) = 5,4 \cdot 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_1(\text{AscM}_2) = 1,14 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

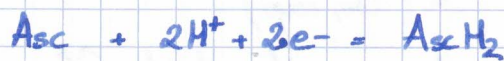
10,0 mL de S  
+ 10 mL de  $I_2$   
à  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$





## Demi-equations Red-Ox.

Asc / AscH<sub>2</sub>

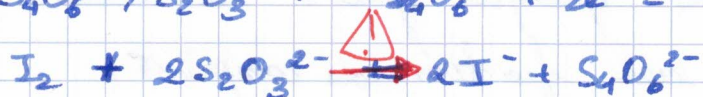


I<sub>2</sub> / I<sup>-</sup>



On dose le excès de I<sub>2</sub> par une solution de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> à 5,0.10<sup>-2</sup> mol/L

### étape 3:



→ explique la décoloration de la solution I<sub>2</sub> coloré I<sup>-</sup> incolore. On ajoute l'empois d'amidon qui se complexe avec I<sup>-</sup> pour donner un complexe de couleur bleue plus facile à repérer.

$$V_{\text{eq}} = 19,8 \text{ mL} \rightarrow m$$

à l'équivalence les réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques.

$$n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}}}{2} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{AscH}_2) = n(\text{I}_2) - n(\text{I}_2)_{\text{restant}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m^s(\text{AscH}_2) = 4,5 \cdot 10^{-5} \times 50 = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Dans une comprimé } m^s(\text{AscH}_2) = \frac{m^s(\text{AscH}_2)}{2} \times M = 198 \text{ mg}$$

### III. 1. incertitudes.

→ incertitude type à 35% d'élargissement.  $u = \frac{\Delta z}{\sqrt{3}}$

→ formule de propagation des incertitudes.

distribution de Student.

Calculer les incertitudes ensuite sur excel.

$$C_{\text{moy}} = 9,1 \pm 0,2 \text{ g/L}$$



$$Z_{\text{score}} = \frac{|C_{m, \text{exp}} - C_m|}{u(C_{m, \text{exp}})}$$

on trouve  $Z = 1$  il doit être inférieur à 2 pour que la mesure soit fiable.

### III. 2.

Plusieurs mesures du volume équivalent.

$$m_{\text{exp}} = (1,9 \pm 0,7) \cdot 10^2 \text{ mg}$$

$Z = 9 \rightarrow$  erreur quelque part. La vitamine C oxydée donc on a dosé une fraction de comprimé.

### III. 3. Comparaison entre les deux dosages.

par étalonnage

par dosage

- l'espèce n'est pas détruite espère de lui  
+ dissoutes des comprimés pour les regrouper.  
ouverture sur méthode de Monte Carlo.

### Questions

- Si on veut identifier est-il nécessaire de doser?
  - spectrométrie
  - CCM.
  - Titrimétrie

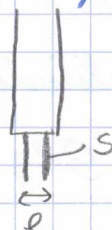
- Autres catégories de dosages?

$\rightarrow$  dosage par comparaison.

- Conductimétrie

$\rightarrow$  chaque ion a une conductivité propre la conductance est la somme pondue par la concentration des espèce

sonde conductimétrique

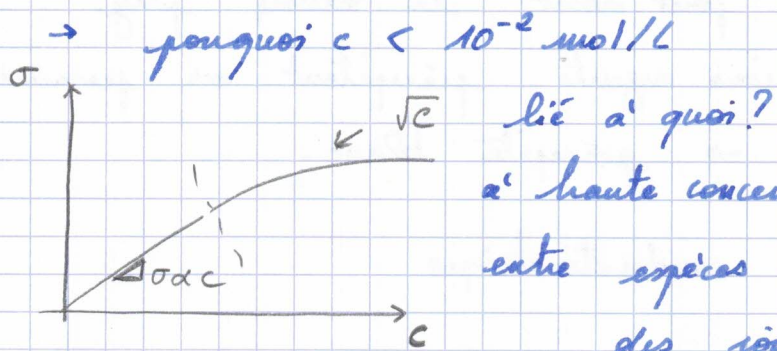


$$G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{s}{l}$$

$$R = \frac{U}{I}$$



- loi de Kohlrausch.



à haute concentration interactions entre espèces modifient la mobilité des ions donc de la conductivité

- Etalonnage du conductimètre

→ on mesure une variation de la conductance pas nécessaire de l'étalonner

→

- On mesure la conductance pas la conductivité.

- Comprimés dans les pharmacies

→ pas que de l'acide ascorbique

→ mais ici on a utilisé directement de l'acide ascorbique en solution.

- Comment est préparée la solution de  $I_2$ .

→ le diode est peu soluble dans l'eau.

Complexes  $I_2$  et  $I^-$  et on rajoute  $I_2$  jusqu'à obtenir la concentration connue.

- Utilisation?

→ bétadurine.

- Empois d'amidon : complexe  $I_2$ .

→ pourquoi en mettre à la fin de la réaction?

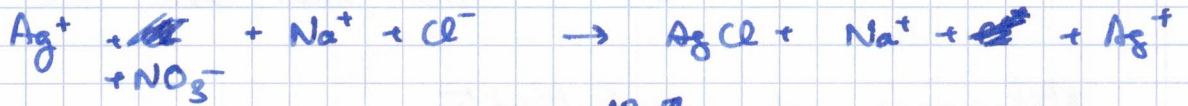
↳ peut bloquer une partie de  $I_2$  que aurait dû réagir.

- Oxydation de la vitamine C

→ oxydation avec l'eau,  $CO_2$  dissout dans l'eau,  $O_2$  dans l'air

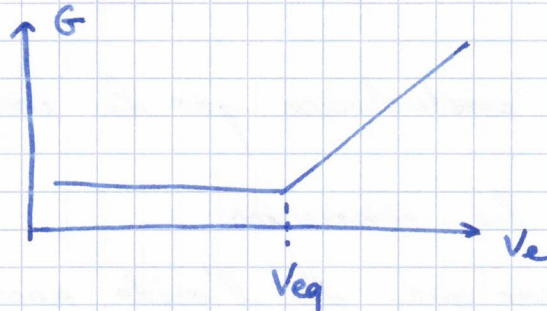


- Autre méthode pour doser le xrumy phy.  
 → les ions argents précipitent en présence d'ions chlorures. → précipité blanc.  
 → suivi conductimétrique



avant eq  $\text{Cl}^- \searrow \text{Ag}^+ \rightarrow 0 \text{ NO}_3^- \nearrow \text{Na}^+ \text{ cont } G \searrow$

après eq  $\text{Ag}^+ \nearrow \text{NO}_3^- \nearrow \text{Na}^+ \text{ cont } G \nearrow$



- Dosage direct : lent et délicatement pour le diode avec Asc.
- savoir définir l'équivalence
- excipients insolubles.
- Dosage par comparaison → échelles de teinte  
 → gamme d'étalonnage par plusieurs titrage

⚠ hors programme le dosage en retour.

- Comparaison des deux titrage → faire le dosage de la même espèce.
- Dosage du Diquin permanganate Fer.