

MANIPULATION N° 5-S3

DOSAGE DE L'ACIDE L-ASCORBIQUE PAR COULOMÉTRIE

5.1- INTRODUCTION.

La coulométrie peut être considérée comme une forme particulière d'analyse volumétrique. Le réactif n'est pas ajouté sous forme d'une solution titrée, mais il est préparé par électrolyse directement dans la cellule où se fait le dosage. On ne mesure pas un volume mais un temps, l'intensité du courant d'électrolyse étant maintenue constante pendant la durée du dosage. Sur les appareils d'analyse, appelés coulomètres, l'intensité est réglable de façon à adapter sa valeur à la concentration de l'espèce à doser.

La quantité de réactif produite peut être facilement calculée à l'aide de la loi de Faraday :

$$Q = i \times t \quad (5-1)$$

avec:

Q : quantité d'électricité (C)
 i : intensité du courant (A)
 t : durée de l'électrolyse (s)

D'après la loi de Faraday 96485 coulombs, soit 1 faraday, libèrent par électrolyse une quantité de substance mettant en jeu une mole d'électrons au cours de la réaction d'oxydoréduction. Le nombre de moles d'électron N_e mis en jeu au cours du dosage est donné par la relation :

$$N_e = \frac{i \times t}{F} \quad (5-2)$$

F est la constante de Faraday (96485,3399 C/mol; arrondie à 96485).

Considérons par exemple la préparation du diiode par oxydation anodique des iodures, suivant la réaction :



Un faraday oxydera une mole d'ions iodure I^- et produira une demi mole de diiode I_2 (en fait en solution cette espèce se trouve sous forme d' I_3^-).

Le choix de l'électrolyte est très important car l'électrolyse doit toujours avoir lieu sous une forme garantissant un rendement de 100 % du courant produisant le réactif. De plus toute réaction secondaire doit être évitée.

L'indication de la fin du dosage peut être obtenue par l'une des méthodes utilisées habituellement pour les dosages volumétriques : indicateur coloré, colorimétrie, potentiométrie, ampérométrie, conductimétrie, ...

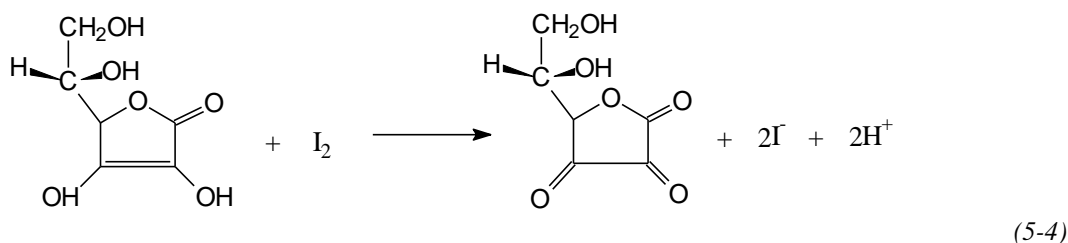
Les électrodes les plus employées comme électrodes génératrices sont les électrodes à plaque de platine brillant de grande surface, ou éventuellement en graphite dans le cas où le réactif produit par électrolyse attaque le platine (dichlore par exemple).

Pour éviter toute influence réciproque entre l'anode et la cathode, on utilise une cellule comportant deux compartiments séparés par un verre fritté ou un pont électrolytique.

Il est possible de produire par coulométrie des réactifs très divers : acides, bases, oxydants, réducteurs, ion Ag^+ , halogènes, ... La coulométrie permet d'utiliser des réactifs dont l'emploi en tant que solution titrée est difficile (Cu^+ , Br_2 , ...). De plus la mesure du temps d'électrolyse pouvant être réalisée avec une bonne précision, cette méthode permet le dosage de substances en faible concentration.

5.2- PRINCIPE DU DOSAGE.

Cette méthode de dosage utilise les propriétés réductrices de l'acide L-ascorbique (voir le dosage par polarographie de cette même substance). En présence de diiode l'acide L-ascorbique est oxydé en acide déhydroascorbique :



Le réactif, le diiode, est produit par électrolyse d'une solution acide d'iodure de potassium suivant la réaction 5-3.

L'intensité du courant d'électrolyse est maintenue constante à 3 mA. La fin du dosage est déterminée par la méthode ampérométrique dont le principe est expliqué dans l'appendice A5.1. Une différence de potentiel de 150 mV est appliquée entre deux électrodes de platine plongeant dans la solution d'électrolyte. Un microampèremètre est intercalé dans le circuit pour mesurer le courant indicateur. La valeur de l'intensité de ce courant est proportionnelle à la concentration en diiode (I_2) de la solution.

☒ **REMARQUE :** Le circuit d'électrolyse et le circuit indicateur sont deux circuits totalement distincts et indépendants.

Pour obtenir une meilleure précision sur la détermination du point équivalent on s'arrange pour avoir en fin de dosage un léger excès de diiode, donc un courant indicateur non nul. La valeur choisie pour ce courant est totalement arbitraire. Pour ce dosage elle sera fixée à 5 μA ce qui correspond à une concentration en diiode de l'ordre de 1×10^{-5} mol/l.

Avant de commencer les dosages il faudra amener le courant indicateur à la valeur fixée en produisant du diiode à l'aide du coulomètre (on réalise le "zéro" de la cellule). Dans ces conditions le même excès de diiode sera présent au début et à la fin des dosages.

La précision de la méthode dépend essentiellement de la façon dont cet excès de diiode, donc la valeur du courant indicateur, est reproduit au cours des dosages.

Le calcul de la concentration en acide L-ascorbique dans les échantillons sera effectué de deux manières différentes :

- Par la **méthode directe** utilisant les équations 5-2, 5-3 et 5-4. Cette méthode donne de bons résultats si les conditions suivantes sont satisfaites :
 - le courant d'électrolyse est bien égal à la valeur affichée sur le coulomètre et reste constant pendant tout le dosage;
 - le courant d'électrolyse n'a servi qu'à préparer du diiode;
 - tout le diiode formé n'a réagi que sur l'acide L-ascorbique.Ces deux dernières conditions sont satisfaites si l'électrolyte a été bien choisi.
- En utilisant une **courbe d'étalonnage** donnant la concentration en acide L-ascorbique en fonction du temps d'électrolyse pour un volume de prise d'essai constant. Cette courbe est obtenue à partir de solutions étalons contenant des quantités connues d'acide L-ascorbique. Cette méthode donne de bons résultats si les solutions étalons sont préparées avec soin et si l'acide L-ascorbique utilisé est pur.

En pratique ces deux méthodes donnent des résultats très voisins. Il est donc intéressant de les utiliser conjointement à titre de vérification.

5.3- MODE OPÉRATOIRE.

RÉACTIFS.

Acide L-ascorbique pur (> 99,7 %; M = 176,12 g/mol).

Electrolyte EL1 (solution aqueuse contenant par litre : 16,6 g de KI; 35 g de NaCl et 0,6 ml d'HCl à 37 %).

MATÉRIEL.

1 coulomètre METROHM E 211A	1 cellule de mesure
1 paire d'électrodes génératrices	1 paire d'électrodes indicatrices
1 indicateur ampérométrique	1 agitateur magnétique
4 fioles jaugées de 20 ml	1 fiole jaugée de 50 ml
1 fiole jaugée de 100 ml	1 fiole jaugée de 250 ml
pipettes jaugées de 2, 5 et 10 ml	2 béchers de 50 ml
1 éprouvette graduée de 100 ml	1 coupelle pour pesée
1 poire à pipeter	1 pissette d'eau déminéralisée

Les indications concernant l'appareillage seront données au cours de la séance de TP.



5.3.1- Préparation des échantillons (médicaments).

Peser les échantillons et les placer dans des fioles jaugées pour les faire dissoudre dans de l'eau déminéralisée. Les informations concernant la quantité à prélever et le volume de dilution sont indiquées sur les étiquettes des flacons. La dissolution n'étant pas immédiate il faut attendre environ 30 min en agitant fréquemment la fiole. Pour certains échantillons la présence de substances insolubles dans l'eau est normale. Laisser décanter les solutions avant de les utiliser.

5.3.2- Préparation des solutions étalons d'acide L-ascorbique.

Introduire dans une fiole jaugée de 100 ml environ exactement 0,1000 g d'acide L-ascorbique pur. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée puis laisser dissoudre en agitant de temps en temps (solution ET1).

Dans trois fioles jaugées de 20 ml introduire respectivement 15, 10 et 5 ml de la solution ET1. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (solutions ET2, ET3 et ET4).

5.3.3- Dosage.

La cellule étant fermée et remplie avec un volume suffisant d'électrolyte pour recouvrir les électrodes (≈ 100 ml), brancher l'agitation et appliquer la tension de mesure (≈ 150 mV) aux bornes des électrodes indicatrices. Le courant indicateur doit être voisin de zéro. Dans le cas où du diiode est présent dans la cellule, le courant indicateur peut avoir une valeur trop importante. Il est alors nécessaire de la faire baisser en ajoutant dans la cellule quelques gouttes de la solution d'acide ascorbique ET1.

Faire fonctionner le coulomètre avec une intensité du courant d'électrolyse de 3 mA, de manière à produire du diiode jusqu'à ce que l'aiguille du microampèremètre passe juste devant la valeur 5 μ A. Arrêter alors le coulomètre.

Introduire dans la cellule 2 ml de solution à doser à l'aide d'une pipette jaugée ou d'une pipette automatique. Le liquide ne doit pas être versé sur la paroi de la cellule mais directement dans l'électrolyte. Le courant indicateur décroît immédiatement par suite de la disparition du diiode qui réagit sur l'acide L-ascorbique. Remettre le chronomètre au zéro puis démarrer le coulomètre et le laisser fonctionner jusqu'à ce que l'aiguille du microampèremètre passe devant la valeur 5 μ A. Noter la durée de l'électrolyse (s), qui peut être de plusieurs dizaines de minutes pour des solutions concentrées, puis ramener le chronomètre au zéro. L'appareil est prêt pour un nouveau dosage.

REMARQUE : La prise d'essai étant faible il est nécessaire de travailler méticuleusement lors du prélèvement et de l'introduction dans la cellule.

5.4- CALCULS.

Tracer la courbe $t(s) = f[C(\text{mg/ml})]$ à partir des mesures faites sur les solutions étalons ET1, ET2, ET3 et ET4.

Déterminer la teneur en acide ascorbique dans les échantillons :

- par la méthode directe;
- à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Les résultats seront exprimés :

- en % massique;
- en mg par gramme d'échantillon;
- en mg par comprimé type (la masse d'un comprimé type est indiquée sur les flacons d'échantillons).

REMARQUE : Le courant indicateur étant proportionnel à la concentration en diiode dans l'électrolyte et le volume de ce dernier variant au cours des dosages successifs, on commet une légère erreur systématique dans ce dosage. Si on appelle C_0 la concentration en diiode (mol/l) donnant un courant indicateur de 5 μ A, l'erreur systématique δt exprimée en secondes sera donnée par :

$$\delta t = \frac{C_0 \times 2 \times 2 \times 96485}{1000 \times 0,003} \quad (5-5)$$

$$\delta t = 1,286 \times 10^5 \times C_0 \quad (5-6)$$

Avec $C_0 \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l l'erreur systématique est de l'ordre de 1,3 secondes par excès.

5.5- RÉSULTATS A DONNER (VOIR FICHE EN FIN DE CHAPITRE).

- ❶- Masse d'acide L-ascorbique pesée.
- ❷- Temps d'électrolyse pour chacune des solutions analysées.
- ❸- Courbe d'étalonnage $t(s) = f[C(\text{mg/ml})]$.
- ❹- Teneur des échantillons en acide L-ascorbique en mg/ml de solution, mg/g de comprimé, mg/comprimé et % massique :
 - par la méthode directe;
 - à l'aide de la courbe d'étalonnage.

5.6- TRAITEMENT INFORMATIQUE DES DONNÉES.

Le traitement informatique sera réalisé sous WINDOWS avec l'application Excel.

- La détermination par régression linéaire des paramètres **a** et **b** de la droite d'étalonnage $t = f([\text{acide ascorbique}])$;
- Le calcul des concentrations en acide L-ascorbique dans les échantillons par la méthode directe et à partir de la droite d'étalonnage (mg/ml de solution analysée et mg/comprimé);
- Le tracé de la courbe d'étalonnage avec les points expérimentaux.

Un exemple de résultats est présenté dans l'appendice A5.2.

5.7- BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H.H. WILLARD, L.L.K. MERRITT et J.A. DEAN, "Méthodes Physiques de l'Analyse Chimique", Dunod, 1965.
- (2) G.W. EWING, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 4^e éd., McGraw-Hill, 1975.
- (3) H.H. WILLARD, L.L. MERRITT, J.A. DEAN et F.A. SETTLE, "Instrumental Methods of Analysis", 7^e éd., Wadsworth, 1988.
- (4) D.C. HARRIS, "Quantitative Chemical Analysis", 4^e éd., Freeman, 1995.
- (5) D.A. SKOOG, D.M. WEST et F.J. HOLLER, "Chimie Analytique", De Boeck, 1995.
- (6) I.M. KOLTHOFF et coll., "Quantitative Chemical Analysis", 4^e éd., Macmillan, 1969.
- (7) K. ABRESCH et I. CLAASEN, "Coulometric Analysis", Chapman and Hall, 1965.
- (8) D.G. MARSH, D.L. JACOBS et H. VEENING, J. Chem. Educ., 1973, 50(9) : 626-627.
- (9) P.D. GREESPAN, D.E. BURCHFIELD et H. VEENING, J. Chem. Educ., 1985, 62(8) : 688-690.

APPENDICE A5.1

PRINCIPE DE LA DÉTECTION AMPÉROMÉTRIQUE

Dans cette méthode une différence de potentiel de valeur convenable est appliquée aux bornes de deux électrodes de platine. Un microampèremètre placé dans le circuit permet la mesure du courant.

Tant que le dosage n'est pas terminé il reste de l'acide L-ascorbique dans la solution et la concentration en diiode I_2 reste nulle. La courbe voltampérométrique de la solution présente uniquement la vague d'oxydation anodique des ions I^- . Dans ces conditions la différence de potentiel appliquée aux électrodes indicatrices est trop faible pour qu'un courant traverse le circuit (figure A5.1-1; courbe a).

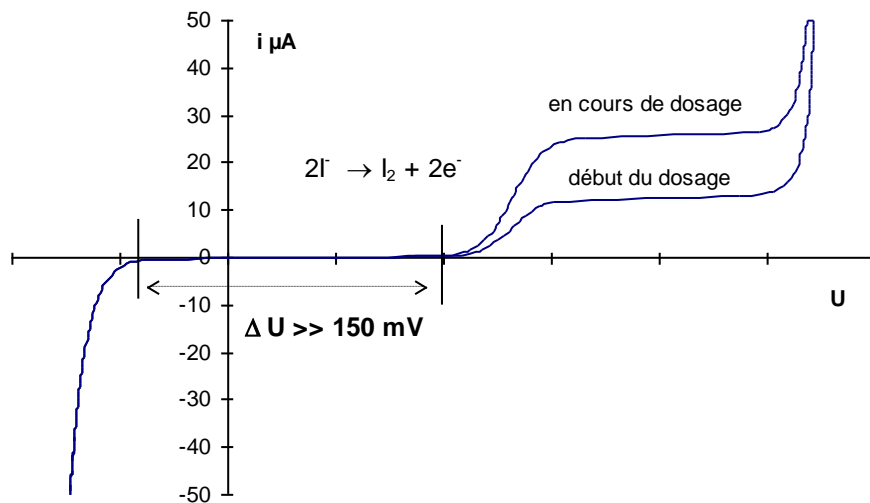
Lorsque tout l'acide ascorbique a réagi, du diiode apparaît en solution et sa concentration augmente dans le temps. La courbe voltampérométrique de la solution présente alors en plus de la vague d'oxydation des ions I^- celle due à la réduction du diiode. Dans ces conditions un courant peut passer dans le circuit indicateur, même si la différence de potentiel entre les électrodes est faible, son intensité étant proportionnelle à la concentration en diiode (figure A5.1-1; courbe b).

En se fixant une valeur du courant indicateur on se fixe en fait la valeur de la concentration en diiode.

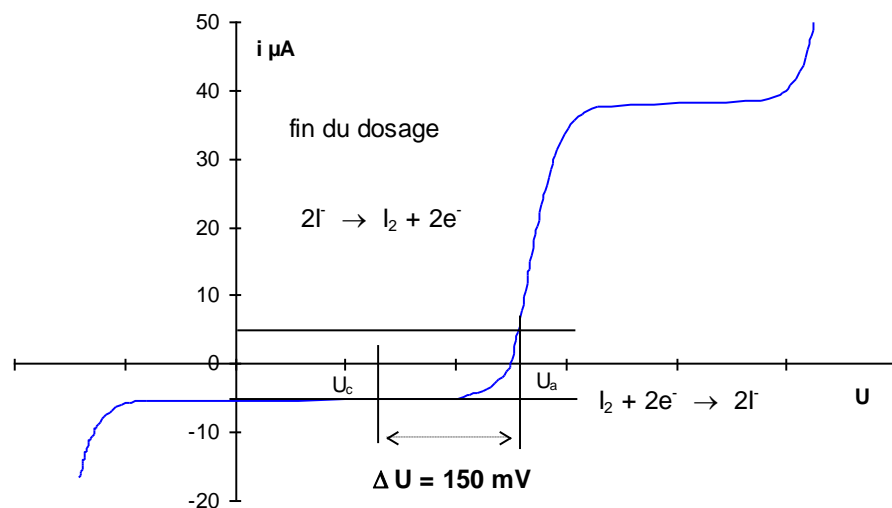
TP-5-93

Figure A5.1-1 - Courbes voltampérométriques de l'électrolyte.

a)- Courbes $i = f(U)$ en absence de I_2



b)- Courbe $i = f(U)$ en présence de I_2



FICHE DE RÉSULTATS		
T.P. 5-S3 - COULOMÉTRIE		
NOM(S): _____	GROUPE: _____ DATE: __/__/__	

ÉTALONNAGE:

Masse d'acide L-ascorbique pesée (g) : _____

Solution	[acide L-ascorbique] (mg/ml)	t (s)
ET1		
ET2		
ET3		
ET4		

DOSAGES DES ÉCHANTILLONS:

Échantillon 1:

Référence (nom) : _____

Masse pesée (g)..... : _____

Volume de dissolution (ml)..... : _____

Masse d'un comprimé type (g) : _____

Durée de l'électrolyse (s)..... : _____

Teneur en acide L-ascorbique : méthode directe courbe d'étalonnage

- mg/ml de solution : _____ : _____

- mg/g d'échantillon : _____ : _____

- mg/comprimé type : _____ : _____

- % massique : _____ : _____

Échantillon 2:

Référence (nom) : _____

Masse pesée (g)..... : _____

Volume de dissolution (ml)..... : _____

Masse d'un comprimé type (g) : _____

Durée de l'électrolyse (s)..... : _____

Teneur en acide L-ascorbique : méthode directe courbe d'étalonnage

- mg/ml de solution : _____ : _____

- mg/g d'échantillon : _____ : _____

- mg/comprimé type : _____ : _____

- % massique : _____ : _____

T.P. 5-S3