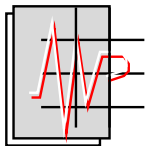


institut
universitaire de
technologie 1
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT
MESURES PHYSIQUES
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CIMIQUES

UNIVERSITÉ
JOSEPH FOURIER
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

Correction du contrôle de chimie

Jeudi 19 Janvier 2006

Documents et calculatrices autorisés. Le sujet comporte 6 pages.

Répondre dans l'espace laissé libre à la suite des questions.

(Les solutions sont supposées idéales, leurs volumes additifs et la température fixée à 25°C.)

Dosage potentiométrique des halogénures : On prépare une solution aqueuse contenant l'ion Ag^+ par dissolution de nitrate d'argent selon :



Cette solution est utilisée pour doser un mélange d'halogénures de sodium NaX dissociés selon :



La réaction de dosage s'écrit :

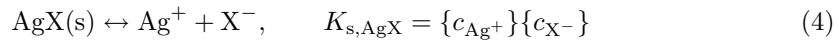


- a)- Quelle masse m_{AgNO_3} de nitrate d'argent solide, de masse molaire $M_{\text{AgNO}_3} = 169,88 \text{ g mol}^{-1}$, faut-il peser pour préparer 50 cm^3 d'une solution A de concentration $c_{\text{AgNO}_3} = 1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Réponse : La masse m_{AgNO_3} de nitrate d'argent solide, de masse molaire $M_{\text{AgNO}_3} = 169,88 \text{ g mol}^{-1}$, nécessaire à la préparation de 50 cm^3 d'une solution A de concentration $c_{\text{AgNO}_3} = 1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ vaut :

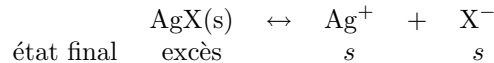
$$\begin{aligned} m_{\text{AgNO}_3} &= c_{\text{AgNO}_3} \times V \times M_{\text{AgNO}_3} \\ &= 0,1 \times 0,05 \times 169,88 = 0,8494 \text{ g} \end{aligned}$$

- b)- Établir l'expression de la solubilité d'un halogénure de type AgX dans de l'eau pure, sachant qu'il se dissout selon :



En déduire la valeur de la solubilité de l'iodure d'argent et du bromure d'argent dans l'eau pure, sachant que leurs produits de solubilité valent respectivement $K_{s,\text{AgI}} = 10^{-16,08}$ et $K_{s,\text{AgBr}} = 10^{-12,3}$.

Réponse : Dans l'eau pure l'halogénure de type AgX se dissout selon ;



La solution d'halogénure d'argent étant supposée idéale, il vient : $K_{s,\text{AgX}} = \{s_{\text{AgX}}\}^2$ et $s_{\text{AgX}} = c^o \sqrt{K_{s,\text{AgX}}}$. L'on obtient : $s_{\text{AgI}} = 9,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ et $s_{\text{AgBr}} = 7,08 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

- c)- On prépare une solution B en ajoutant un volume $V_{\text{H}_2\text{O}} = 90 \text{ cm}^3$ d'eau pure à une prise d'essai $V_{\text{pe}} = 10 \text{ cm}^3$ d'une solution d'iodure et de bromure de sodium qui contient les ions I^- et Br^- à des concentrations initiales respectivement égales à $c_{\text{NaI}} = 1,200 \times 10^{-2}$ et $c_{\text{NaBr}} = 1,500 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. À ces concentrations l'iodure et le bromure de sodium sont totalement dissociés. On dose cette solution B par la solution A précédemment préparée. On suppose négligeables les variations de volume de la solution B au cours du dosage. On appelle V_{AgNO_3} le volume de solution A de nitrate d'argent ajouté à la solution B, et a , b et c les concentrations adimensionnelles des espèces I^- , Br^- et Ag^+ dans la solution B avant réaction. Calculer les valeurs de a et b . Quelle expression permet le calcul de c au cours du dosage ?

Réponse : Les concentrations adimensionnelles a , b et c des espèces I^- , Br^- et Ag^+ dans la solution B avant réaction s'expriment, lorsque l'on néglige les variations de volume au cours du dosage ($V_{\text{Ag}^+} \ll V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}}$) :

$$\begin{aligned} a &= \frac{c_{\text{NaI}} V_{\text{pe}}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AgNO}_3})} \approx \frac{c_{\text{NaI}} V_{\text{pe}}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{1,200 \times 10^{-2} \times 10}{90 + 10} = 1,200 \cdot 10^{-3} \\ b &= \frac{c_{\text{NaBr}} V_{\text{pe}}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AgNO}_3})} \approx \frac{c_{\text{NaBr}} V_{\text{pe}}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}})} = 1,500 \times 10^{-3} \\ c &= \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AgNO}_3})} \approx \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{Ag}^+}}{c^o (V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}})} \end{aligned}$$

- d)- Exprimer les produits de solubilité de l'iodure d'argent et du bromure d'argent en fonction des concentrations adimensionnelles des ions I^- et Br^- respectivement. L'iodure d'argent précipite en premier. Pourquoi? Quelle est la concentration en ion I^- de la solution B lorsque le bromure d'argent commence à précipiter ?

Réponse : Les expressions des produits de solubilité de l'iodure d'argent et du bromure d'argent en fonction des concentrations adimensionnelles des ions I^- et Br^- s'écrivent en supposant les solutions idéales :

$$K_{s,\text{AgI}} = \{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{I}^-}\}; \quad K_{s,\text{AgBr}} = \{c_{\text{Ag}^+}\}\{c_{\text{Br}^-}\}$$

L'iodure d'argent précipite en premier puisque $K_{s,\text{AgI}} < K_{s,\text{AgBr}}$. Le bromure d'argent commence à précipiter quand la concentration de l'ion Ag^+ en solution atteint une valeur égale à $K_{s,\text{AgBr}}/\{c_{\text{Br}^-}\}$ où $\{c_{\text{Br}^-}\} = b$ est la concentration initiale de l'ion Br^- dans la solution B puisque l'on néglige la variation de volume de la solution au cours du dosage. La concentration adimensionnelle de l'ion I^- vaut alors :

$$\{c_{\text{I}^-}\} = \frac{K_{s,\text{AgI}}}{\{c_{\text{Ag}^+}\}} = \frac{b \times K_{s,\text{AgI}}}{K_{s,\text{AgBr}}} = 2,49 \cdot 10^{-7}$$

-
- e)- On désire suivre par potentiométrie la concentration de l'ion Ag^+ au cours du dosage. On utilise pour cela une électrode d'argent associée à une électrode de référence. Exprimer la tension d'équilibre de l'électrode d'argent en fonction de la concentration adimensionnelle de l'ion Ag^+ , puis de celle des ions halogénures.

Réponse : La tension d'équilibre de l'électrode d'argent s'exprime en fonction de la concentration adimensionnelle de l'ion Ag^+ , puis de celle des ions halogénures, selon :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg\{c_{\text{Ag}^+}\} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg\left(\frac{K_{\text{s,AgX}}}{\{c_{\text{X}^-}\}}\right) = E_{\text{AgX}/\text{Ag}}^{\circ} - p \lg\{c_{\text{X}^-}\} \end{aligned}$$

-
- f)- On dispose d'électrodes de référence au calomel (ECS) et au sulfate mercurieux (ESS) et d'allonges d'électrode. Quelle électrode de référence doit-on choisir pour suivre le dosage potentiométrique des halogénures ? Expliquer les raisons de ce choix.

Réponse : Pour suivre le dosage potentiométrique des halogénures il faut utiliser une électrode de référence dont les espèces n'interfèrent pas avec l'espèce à doser. On utilise donc une électrode au sulfate mercurieux en contact avec une solution saturée de sulfate de sodium ou à défaut une électrode au calomel équipée d'une allonge remplie d'un électrolyte exempt d'ions halogénures, KNO_3 par exemple. Dans ce dernier cas, le liquide de l'allonge, qui est pollué au cours du temps par les ions chlorures en provenance de la solution de remplissage de l'électrode de référence (solution saturée en KCl), sera renouvelé avant chaque dosage.

-
- g)- Que vaut la tension (en V/ENH) prise par l'électrode d'argent, plongée dans la solution B, lorsque l'iodure d'argent commence à précipiter ? Le potentiel thermodynamique standard du couple Ag^+/Ag vaut $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,800 \text{ V/ENH}$. On utilisera la valeur $p = 0,059 \text{ V}$ à 25°C .

Réponse : Lorsque l'iodure d'argent commence à précipiter, la concentration de l'ion Ag^+ vaut $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{\text{s,AgI}}/\{c_{\text{I}^-}\}$, soit $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{\text{s,AgI}}/a$, et la tension de l'électrode à l'équilibre a pour valeur :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg\left(\frac{K_{\text{s,AgI}}}{a}\right) \\ &= 0,800 + 0,059 \times \lg\left(\frac{10^{-16,08}}{1,2 \times 10^{-3}}\right) = 0,024 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

-
- h)- Quelle est la valeur de cette tension lorsque le bromure d'argent commence à précipiter ?

Réponse : Lorsque le bromure d'argent commence à précipiter, la concentration de l'ion Ag^+ vaut $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{\text{s,AgBr}}/\{c_{\text{Br}^-}\}$, soit $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{\text{s,AgBr}}/b$, et la tension d'équilibre de l'électrode a pour valeur :

$$\begin{aligned} E_{\text{éq}} &= E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg\frac{K_{\text{s,AgBr}}}{b} \\ &= 0,800 + 0,059 \times \lg\frac{10^{-12,3}}{1,5 \times 10^{-3}} = 0,241 \text{ V/ENH} \end{aligned}$$

- i)- On désire étudier l'évolution de la tension de l'électrode d'argent au cours du dosage de l'ion I^- , c'est à dire avant que ne débute la précipitation du bromure d'argent. La solution B contient alors, entre autres, les ions Na^+ , Ag^+ , I^- , Br^- et NO_3^- . Quelles relations de conservation de la matière peut on écrire au cours du dosage?

Réponse : Avant que ne débute la précipitation du bromure d'argent les relations de conservation de la matière s'écrivent pour les ions spectateurs (non impliqués dans la réaction de précipitation) :

$$a + b = \{c_{Na^+}\} \quad ; \quad b = \{c_{Br^-}\} \quad ; \quad c = \{c_{NO_3^-}\}$$

- j)- Établir la relation d'électroneutralité de la solution. En déduire l'équation qui permet de calculer la valeur de la concentration adimensionnelle de l'ion Ag^+ dans la solution B au cours du dosage des ions iodure.

Réponse : La relation d'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$\{c_{Na^+}\} + \{c_{Ag^+}\} = \{c_{I^-}\} + \{c_{Br^-}\} + \{c_{NO_3^-}\}$$

puisque $\{c_{H_3O^+}\} = \{c_{OH^-}\}$ soit :

$$\begin{aligned} a + b + \{c_{Ag^+}\} &= \{c_{I^-}\} + b + c \\ a + \{c_{Ag^+}\} &= \frac{K_{s,AgI}}{\{c_{Ag^+}\}} + c \end{aligned}$$

et la concentration $\{c_{Ag^+}\} = x$ de l'ion Ag^+ au cours du dosage de l'ion I^- est solution de l'équation :

$$x^2 + (a - c)x - K_{s,AgI} = 0$$

- k)- Quelles relations de conservation de la matière peut-on écrire dans le cas où le bromure d'argent précipite ?

Réponse : Lors de la précipitation du bromure d'argent, les relations de conservation de la matière s'écrivent :

$$a + b = \{c_{Na^+}\} \quad ; \quad c = \{c_{NO_3^-}\}$$

- l)- Montrer que dans ce cas la concentration, $\{c_{Ag^+}\} = x$, est solution de l'équation :

$$x^2 + (a + b - c)x - (K_{s,AgI} + K_{s,AgBr}) = 0$$

Réponse : Dans ce cas, on déduit de l'équation d'électroneutralité :

$$\begin{aligned} \{c_{Na^+}\} + \{c_{Ag^+}\} &= \{c_{I^-}\} + \{c_{Br^-}\} + \{c_{NO_3^-}\} \\ a + b + x &= \{c_{I^-}\} + \{c_{Br^-}\} + c \\ a + b + x &= \frac{K_{s,AgI}}{x} + \frac{K_{s,AgBr}}{x} + c \end{aligned}$$

soit :

$$x^2 + (a + b - c)x - (K_{s,AgI} + K_{s,AgBr}) = 0$$

où $x = \{c_{Ag^+}\}$.

- m)- Utiliser cette expression pour calculer la concentration adimensionnelle de l'ion $\{c_{\text{Ag}^+}\}$, puis la tension prise par l'électrode d'argent, dans la solution B lorsque $c = a$, c'est-à-dire lorsque l'on a dosé les ions iodure, avant précipitation d'AgBr.

Réponse : Lorsque $c = a$, la concentration de l'ion $\{c_{\text{Ag}^+}\} = x$ est solution de l'équation :

$$x^2 + bx - (K_{s,\text{AgI}} + K_{s,\text{AgBr}}) = 0$$

$$x^2 + 1,5 \times 10^{-3} x - (10^{-16,08} + 10^{-12,3}) = 0$$

Elle vaut $\{c_{\text{Ag}^+}\} = 3,341 \times 10^{-10}$ et la tension de l'électrode se calcule selon :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag},\text{th}} = E_{\text{th},\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg\{c_{\text{Ag}^+}\}$$

$$= 0,800 + 0,059 \times \log(3,341 \times 10^{-10}) = 0,241 \text{ V/ENH}$$

Remarque : Le dosage d'AgBr, qui débute lorsque la concentration de l'ion Ag^+ en solution devient supérieure à $\{c_{\text{Ag}^+}\} = K_{s,\text{AgBr}}/b$, commence avant que soit achevé celui d'AgI. Autrement dit, lorsque $c = a$, la précipitation d'AgBr a déjà débutée.

- n)- Calculer la concentration adimensionnelle de l'ion $\{c_{\text{Ag}^+}\}$, puis la tension prise par l'électrode d'argent, dans la solution B lorsque $c = a + b$, c'est-à-dire lorsque l'on a dosé les ions iodure et bromure.

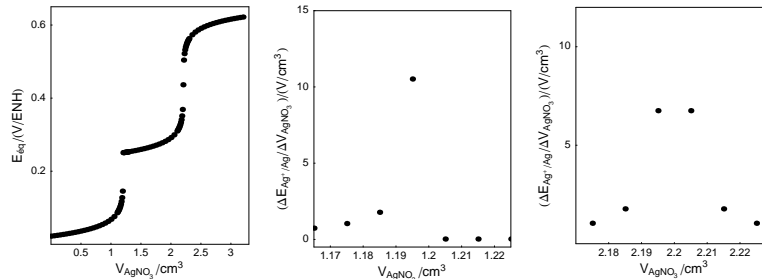
Réponse : Lorsque $c = a + b$, la concentration de l'ion $\{c_{\text{Ag}^+}\} = x$ est solution de l'équation :

$$x^2 - (K_{s,\text{AgI}} + K_{s,\text{AgBr}}) = 0$$

$$x = \sqrt{K_{s,\text{AgI}} + K_{s,\text{AgBr}}} = \sqrt{10^{-16,08} + 10^{-12,3}}$$

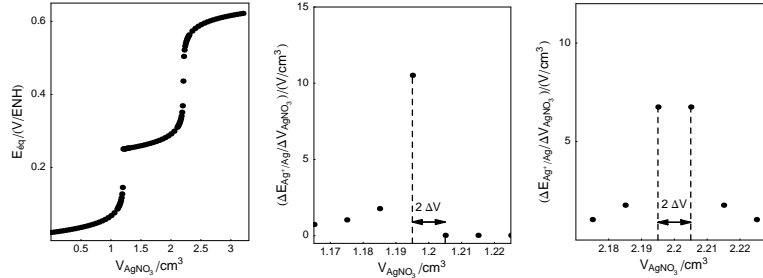
Elle vaut $\{c_{\text{Ag}^+}\} = 7,080 \times 10^{-7}$ et la tension de l'électrode se calcule comme précédemment et vaut 0,437 V/ENH.

- o)- Le dosage de la solution B est effectué en utilisant une électrode d'argent associée à une électrode de référence au sulfate mercurique (ESS) et une solution étalon de nitrate d'argent qui contient l'ion Ag^+ à la concentration $c_{\text{AgNO}_3} = (1,000 \pm 0,001) \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Les évolutions de la tension de l'électrode d'argent et de sa dérivée, avec le volume de solution de nitrate d'argent versé, sont représentées sur les figures suivantes. Déterminer les valeurs des volumes équivalents $V_{\text{équiv},1}$ et $V_{\text{équiv},2}$ qui permettent le calcul des concentrations en ions I^- et Br^- de la solution dosée. Avec quelles incertitudes sont déterminés ces volumes ?



Réponse : Les volumes équivalents $V_{\text{équiv},1}$ et $V_{\text{équiv},2}$ qui correspondent respectivement au dosage de l'ion I^- et à celui des ions I^- et Br^- sont déterminés à partir des graphes

de l'évolution de la dérivée de la tension de l'électrode d'argent en fonction du volume de solution de nitrate d'argent versé. Ces volumes sont égaux à $V_{\text{equiv},1} = 1,200 \pm 0,005 \text{ cm}^3$ et $V_{\text{equiv},2} = 2,200 \pm 0,005 \text{ cm}^3$.



p)- Calculer les concentrations en ions I^- et Br^- de la solution dosée.

Réponse : Les concentrations des ions I^- et Br^- de la solution dosée sont calculées en utilisant les relations d'équivalence :

$$c_{\text{NaI}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} V_{\text{equiv},1}}{V_{\text{pe}}} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaBr}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} (V_{\text{equiv},2} - V_{\text{equiv},1})}{V_{\text{pe}}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

q)- Le volume de la prise d'essai étant mesuré à $0,1 \text{ cm}^3$ près, avec quelles incertitudes sont connues les concentrations des ions I^- et Br^- ?

Réponse : La relation de propagation des incertitudes appliquée aux relations d'équivalence précédentes conduit à :

$$\frac{\Delta c_{\text{NaI}}}{c_{\text{NaI}}} = \sqrt{\frac{\Delta c_{\text{AgNO}_3}^2}{c_{\text{AgNO}_3}^2} + \frac{\Delta V_{\text{pe}}^2}{V_{\text{pe}}^2} + \frac{\Delta V_{\text{equiv},1}^2}{V_{\text{equiv},1}^2}}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{0,001}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{1,200}\right)^2} = 1,1 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta c_{\text{NaBr}}}{c_{\text{NaBr}}} = \sqrt{\frac{\Delta c_{\text{AgNO}_3}^2}{c_{\text{AgNO}_3}^2} + \frac{\Delta V_{\text{pe}}^2}{V_{\text{pe}}^2} + \frac{\Delta V_{\text{equiv},1}^2}{V_{\text{equiv},1}^2} + \frac{\Delta V_{\text{equiv},2}^2}{V_{\text{equiv},2}^2}}$$

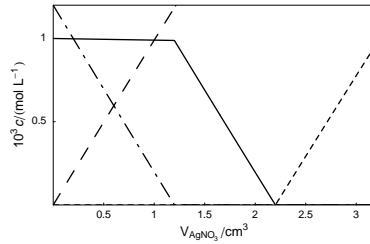
$$= \sqrt{\left(\frac{0,001}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{1,200}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{2,200}\right)^2}$$

$$= 1,1 \times 10^{-2}$$

et :

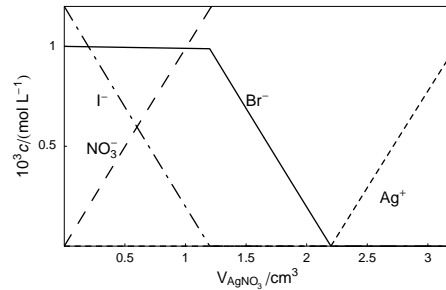
$$c_{\text{NaI}} = (1,200 \pm 0,013) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaBr}} = (1,000 \pm 0,010) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$



- r)- Les graphes d'évolution des concentrations des ions Ag^+ , I^- , Br^- et NO_3^- de la solution B avec le volume V_{Ag^+} sont représentés sur la figure suivante. Indiquer sur cette figure à quelle espèce correspond chaque graphe.

Réponse : Les graphes d'évolution des concentrations des ions Ag^+ , I^- , Br^- et NO_3^- de la solution B avec le volume V_{Ag^+} sont représentés sur la figure suivante.



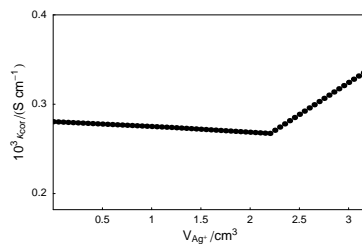
- s)- Le dosage de la solution B peut être suivi également par conductimétrie. Établir l'expression de la conductivité de la solution B au cours du dosage. Indiquer comment corriger cette conductivité des variations de volume. On prendra $\lambda_i = \lambda_i^0$ pour chaque espèce ionique.

Réponse : La conductivité mesurée κ et celle κ_{cor} corrigée des variations de volume ont pour expressions, en négligeant l'apport des ions H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau :

$$\kappa = (c_{\text{Na}^+})\lambda_{\text{Na}^+}^0 + (c_{\text{Ag}^+})\lambda_{\text{Ag}^+}^0 + (c_{\text{I}^-})\lambda_{\text{I}^-}^0 + (c_{\text{Br}^-})\lambda_{\text{Br}^-}^0 + (c_{\text{NO}_3^-})\lambda_{\text{NO}_3^-}^0$$

$$\kappa_{\text{cor}} = \kappa \left(\frac{V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \approx \kappa \left(\frac{V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{pe}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

- t)- On a tracé sur la figure suivante le graphe d'évolution de la conductivité, corrigée des variations de volume, de la solution B au cours de son dosage par la solution d'ion Ag^+ .

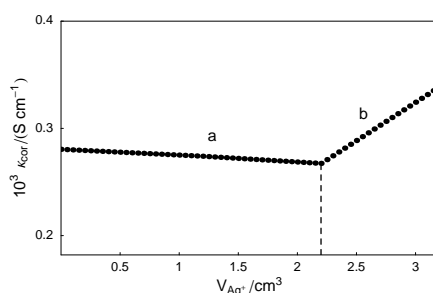


Utiliser les valeurs $\lambda_i^0 / (\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1})$ suivantes des conductivités équivalentes limites des différents ions en solution pour expliquer l'évolution de cette conductivité.

$\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ}$	50	$\lambda_{\text{I}^-}^{\circ}$	76,8	$\lambda_{\text{Br}^-}^{\circ}$	78,1
$\lambda_{\text{Ag}^+}^{\circ}$	61,9	$\lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ}$	71,4		

Que peut-on en conclure quant au dosage des ions I^- et Br^- par conductimétrie ?

Réponse : L'iodure d'argent précipite en premier, la constante de l'équilibre de précipitation $1/K_{s,\text{AgI}} = 10^{16,08}$ montre que la réaction de précipitation de l'iodure d'argent peut être considérée comme totale.



L'ion NO_3^- remplace l'ion I^- qui a précipité sous forme d'AgI et comme $\lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} < \lambda_{\text{I}^-}^{\circ}$ la conductivité diminue légèrement. Il en est de même lors de la précipitation du bromure d'argent puisque la constante de l'équilibre de précipitation vaut $1/K_{s,\text{AgBr}} = 10^{12,3}$ et que $\lambda_{\text{NO}_3^-}^{\circ} < \lambda_{\text{Br}^-}^{\circ}$. Les valeurs $\lambda_{\text{I}^-}^{\circ}$ et $\lambda_{\text{Br}^-}^{\circ}$ étant voisines, les variations de conductivité produites par le remplacement des ions I^- et Br^- par l'ion NO_3^- le sont aussi et le dosage successif de ces ions ne peut être effectué (partie a du graphe).

Une fois la précipitation des ions iodure et bromure terminée la conductivité de la solution augmente puisque l'on ajoute des ions Ag^+ et NO_3^- à la solution (partie b du graphe). Ce dosage montre qu'il n'est pas possible de doser séparément les ions iodure et bromure d'une solution par conductimétrie. Seul le dosage de la somme de leurs concentrations reste possible par cette méthode.