

**FORMULAIRE SIMPLIFIÉ, NON EXHAUSTIF,
A L'USAGE DES CANDIDATS AU CONCOURS DE L'INTERNAT**

I. CHIMIE DES SOLUTIONS

• Activité (a_i)

↪ Définition : $a_i = \gamma_i C_i$

↪ Avec : γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

a_i : sans dimension avec $-\log \gamma_i = f(I)$ avec I : force ionique. La relation exacte varie avec la valeur de I (en M/L), a_i est un descripteur thermodynamique de la solution ; C_i est une grandeur de dénombrement.

• Force ionique (I) :

↪ $I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i \nu_i^2$ pour n ions i (cations ou anions inorganiques ou organiques) de charge

ν_i et de concentration molaire C_i . Il s'agit de la mesure globale de la concentration ionique molaire d'une solution. Ex : $I_{\text{NaCl } 0,15\text{M}} = I_{(\text{NaCl } 0,15\text{M} + \text{Glucose } 0,15\text{M})}$.

Les composés non ionisés n'interviennent JAMAIS dans le calcul, quelle que soit leur concentration.

• Lois de conservation :

↪ Toute solution est électriquement neutre

$$- \sum_i^n m |z_{Ci}| C_i^{n+} = \sum_j^n n |z_{Aj}| A_j^{m-}$$

- avec :

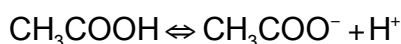
C_i^{n+} et C_j^{m-} : concentrations molaires des i cations et j anions en solution, respectivement

Z_{Ci} et Z_{Aj} : charges des cations et anions

Somme des anions = somme des cations

↪ Lors d'une réaction chimique (équilibre, dissociation) : il y a conservation de la matière

- Exemple pour la réaction de dissociation de l'acide acétique, en supposant la concentration initiale de l'acide égale à C_0 :



A l'équilibre

$$C_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}}$$

- Calcul du pH

↳ **I) Cas des espèces monofonctionnelles**

ACIDES

- **Forts** ($pK_A < 0$)

Si l'acide fort de concentration C_A est entièrement dissocié en H_3O^+ , on pourra écrire :

$$H_3O^+ = C_A$$

$$pH = -\log C_A \quad (\text{pour un monoacide})$$

- **Faibles** ($0 < pK_A < 14$)

Pour un acide faible (donc avec un $pK_A > 0$) de concentration C_A et de

Si la dissociation est faible :

$$pH = 1/2(pK_A - \log C_A) \quad (\text{pour un monoacide peu dissocié})$$

BASES

- **Fortes** ($pK_A > 14$)

Si la base forte de concentration C_B est entièrement dissociée en OH^- , on pourra écrire :

$$pH = 14 + \log C_B \quad (\text{pour une monobase})$$

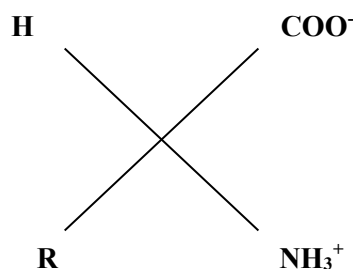
- **Faibles** ($0 < pK_A < 14$)

$$pH = 1/2(14 + pK_A + \log C_B) \quad (\text{pour une monobase peu dissociée})$$

AMPHOLYTES = amphotères (synonyme)
= espèces à la fois acide et basique

ex : - sels d'acide et de base faible : $HCOONH_4$

- acides aminés



- HCO_3^- , HS^- , etc...

SELS

- Neutre : provient du mélange d'un acide et de base forte, *ie* : NaCl, CaCl₂, KNO₃...

$$\text{pH} = 7,00 \text{ (Toujours ! en théorie)}$$

- Acide, *ie* : NH₄Cl (NH₄⁺ acide conjugué de NH₃)

Nb : on le suppose peu dissocié

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_A - \log C_A)$$

- Basique, *ie* : CH₃COONa (CH₃COO⁻ base conjuguée de CH₃COOH)

Nb : on le suppose peu dissocié

$$\text{pH} = 1/2(14 + \text{p}K_A + \log C_B)$$

Tampons

- **Équation d'Henderson-Hasselbach** : simplification de l'équation générale :

$$|H_3O^+| = K_A \left(\frac{C_A - |H_3O^+| + |OH^-|}{C_B + |H_3O^+| - |OH^-|} \right)$$

avec $0,1 \leq \frac{C_B}{C_A} \leq 10$; C_A et $C_B \gg |H_3O^+|$ et $|HO^-|$, on aura :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_B}{C_A} \quad (\text{Équation d'Henderson})$$

1) Cette équation n'est valable que dans des conditions strictes, en particulier le pK_A ne soit pas trop extrême, *ie* : > 12 ou < 2 (attention limite très approximative) car, dans ce cas, la dissociation propre de l'espèce faible n'est plus négligeable par rapport au conjugué présent dans le tampon (ajouté ou formé). Concrètement cela se traduit par un pH ≠ pK_A à demi-équivalence. Il faut alors utiliser la constante d'équilibre et les bilans matière et d'électroneutralité pour calculer le pH.

2) En toute rigueur, l'équation doit faire intervenir les activités des espèces donc tenir compte de la force ionique du milieu. Sans mention particulière, ceci sera négligé.

- **Capacité tampon** : notion définie de façon variable, d'où, en fonction des ouvrages, une certaine ambiguïté : ATTENTION !!!

Soit :

- Domaine dans lequel s'exprime le pouvoir tampon β ($= dQ/dpH$):
 $pK_A \pm 1$, simple définition, pas de calcul.

- Quantité d'acide fort ou de base forte nécessaire pour faire varier le pH du tampon de $\pm$ une unité autour du pK_A (IUPAC).

Cette autre définition de la capacité tampon est donc celle de β pour une variation d'une seule unité de pH autour du pK_A

Dans ce dernier cas, il y a donc une capacité acide (addition d' H_3O^+) pour $pK_A - 1$ et une capacité alcaline (addition d' OH^-) pour $pK_A + 1$. Deux calculs sont donc nécessaires

II) Cas des espèces polyfonctionnelles

Si $\Delta pK_A > 3$ au moins : on ne considère que la fonction la plus forte ; c'est-à-dire pour :

- un acide : le pK_A le plus faible
- une base : le pK_A le plus élevé

La répartition des espèces en fonction du pH est donnée par α_H :

$$\alpha_H = \frac{\sum_{i=1}^n |A_i|}{|A^{n-}|}$$

avec, A_i concentration d'une des forme (i) de l'espèce A en fonction du pH et pour un polyacide AH_n :

$$\alpha_H = 1 + \frac{|H_3O^+|}{K_{A_1}} + \frac{|H_3O^+|^2}{K_{A_2}} + \dots + \frac{|H_3O^+|^n}{\prod_{i=1}^n K_{A_i}}$$

soit
$$\alpha_H = 1 + \frac{10^{pH}}{K_{A_1}} + \frac{10^{2pH}}{K_{A_2}} + \dots + \frac{10^{npH}}{\prod_{i=1}^n K_{A_i}}$$

$$\alpha_H = 1 + \frac{10^{pH}}{K_{A_1}} + \frac{10^{2pH}}{K_{A_2}} + \dots + \frac{10^{npH}}{\prod_{i=1}^n K_{A_i}}$$

II. EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE (L/L)

II-1. Coefficient de partage (ou de distribution) :

$$\lambda = \frac{C_B}{C_A}$$

λ est une constante (parfois appelé P)

Avec C_A = concentration à l'équilibre (T et P cst) d'une espèce chimique dans la phase extraite (le plus souvent aqueuse)
 C_B = concentration à l'équilibre dans la phase extractive (le plus souvent organique non miscible avec la phase extractive ; ex : hexane/eau)

$$\lambda = \frac{S_B}{S_A}$$

λ dépend de la solubilité du soluté dans les 2 solvants A et B

II-2. Coefficient de partage relatif aux quantités ou corrigé :

$$\alpha = \frac{Q_B}{Q_A} = \left(\lambda \frac{V_B}{V_A} \right) \quad \alpha \text{ n'est pas une constante}$$

Avec $Q_A = C_A \cdot V_A$ et $Q_B = C_B \cdot V_B$ où
- V_A = volume de la phase extraite et V_B = volume de la phase extractive

Et $Q_{AO} = Q_A + Q_B$

Q_{AO} correspond à la quantité initiale dans la phase A avant le processus d'extraction

α dépend des volumes mis en jeu : ce n'est donc pas une constante

II-3. Rendement d'extraction (R ou ρ)

$$R = \rho = \frac{Q_B}{Q_{AO}} = \frac{Q_B}{Q_A + Q_B} = \frac{1}{\frac{Q_A}{Q_B} + 1} = \frac{\alpha}{\alpha + 1}$$

ou

$$R = \rho = \frac{\alpha}{\alpha + 1} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} = 1 - \frac{1}{1 + \lambda \frac{V_B}{V_A}} \quad \text{pour une seule extraction (n=1)}$$

Pour n extractions :

- Si les volumes de solvant extractif (V_B) sont égaux :

$$R = \rho = 1 - \frac{1}{(1 + \alpha)^n} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \lambda \frac{V_B}{V_A} \right)^n}$$

- Si les volumes (V_B) sont différents :

$$\rho = 1 - 1/(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \dots (1 + \alpha_n)$$

II-4. Le taux de distribution (D)

Ce n'est pas une constante. Appelé aussi coefficient de partage conditionnel ou apparent. Doit être calculé quand un composé peut exister **dans une phase** (le plus souvent appelée A car le plus souvent aqueuse) sous 2 formes ex : AH et A⁻ dont une seule est impliquée dans le partage (ici AH).

$$D = \frac{C_{AH}^B}{C_{AH}^A + C_{A^-}^A} = \frac{|AH|_{org}}{|AH|_{aq} + |A^-|_{aq}}$$

↪ Pour le monoacide AH de constante K_A avec $|A^-|_{aq} = K_A \frac{|AH|_{aq}}{|H_3O^+|}$ et pour une seule extraction

$$D = \frac{\lambda}{1 + \frac{K_A}{|H_3O^+|}}$$

↪ Pour la monobase B de constante K_A avec $|BH^+|_{aq} = \frac{|B|_{aq}|H_3O^+|}{K_A}$, avec une seule extraction :

$$D = \frac{\lambda}{1 + \frac{|H_3O^+|}{K_A}}$$

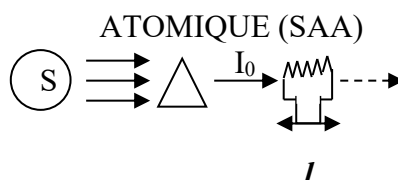
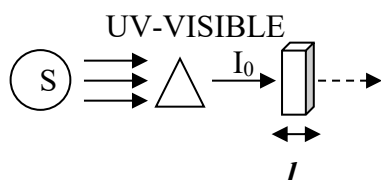
L'extraction est dépendante du pH pour les acides et les bases

- **une base s'extrait avec un rendement maximum (pas forcément 100%) :**
à pH > pK_A + 2 (à partir d'une solution aqueuse par un solvant organique)
- **un acide s'extrait avec un rendement maximum (pas forcément 100%) :**
à pH < pK_A - 2 (à partir d'une solution aqueuse par un solvant organique)

III) SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORBANCE ET D'EMISSION

III-1. Absorbance

III-1.1. Montage expérimental



III-1.2 *L'atomisation des atomes*

La distribution de Boltzmann définit le rapport des populations à l'état excité (N^*) et fondamental (N_0) en fonction de la température (T en K), avec g : nombre d'états au niveau fondamental (g_0) et à l'état excité (g^*)

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}}$$

III-1.3. Lois quantitatives communes

- Montage classique : I_0 et I monochromatiques
- L'absorbance (A) :

$$I = I_0 10^{-\epsilon l c}$$

ou

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c = A$$

Avec :

A sans unité (par convention)

l en cm (généralement 1 cm ; par usage négligé dans les calculs)

C en $M.L^{-1}$ (le plus souvent)

ϵ : Coefficient d'absorption molaire en $M^{-1}.cm^{-1}$ (Constant à une λ et une température données)

Nb : ϵ peut être exprimé pour une concentration en g % (il devient alors : $A_{1cm}^{1\%}$) ou en $g.L^{-1}$ (il devient alors : ϵ_s)

- Transmission (T en %) : $T\% = \frac{I}{I_0} 100$

$$A = 2 - \log T\%$$

- Relations $A / T\%$: ou

$$T\% = 10^{2-A}$$

III-2. Emission (moléculaire uniquement)

Fluorescence :

$$I_F = KI_0 2,3\epsilon l C \varphi_F \text{ et } A = \epsilon l c$$

avec :

I_0 : intensité incidente (monochromatique)

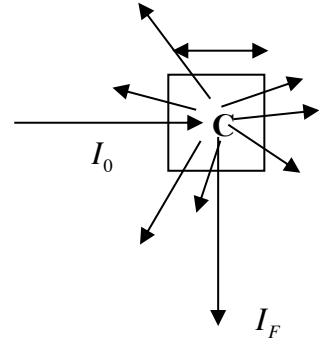
K : constante d'appareillage

C : concentration en $M.L^{-1}$

φ_F : rendement quantique de fluorescence (propre à la molécule)

Relation valable pour une solution diluée : $I_F = k.C$ avec $k = KI_0 2,3\epsilon l C$

↪ Donc proportionnalité directe entre l'intensité et la concentration



IV. SEPARATION

IV-1) ELECTROPHORESE

Vitesse de migration (v) :

$$v = \frac{QE}{6\pi\eta r}$$

Mobilité (μ) :

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta r}$$

Avec : Q = charge de la particule / E = champs électrique (V)

η = viscosité ; r = diamètre de la particule

↪ La mobilité est indépendante du champ électrique, c'est la vitesse pour un champ d'1V/cm, elle permet la comparaison des espèces entre elles.

↪ La charge Q sera fonction du pH du tampon pH_T car $Q = f(|pH_T - pHi|)$

IV-2) CHROMATOGRAPHIE

IV-2-1. Les équilibres

- Coefficient de distribution (K) : (ou K_D)

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad \text{avec} \quad \log K = -\frac{\Delta G_0}{RT}$$

- Facteur de rétention (k) : (ou k' : facteur de capacité ; k et k' = synonyme)

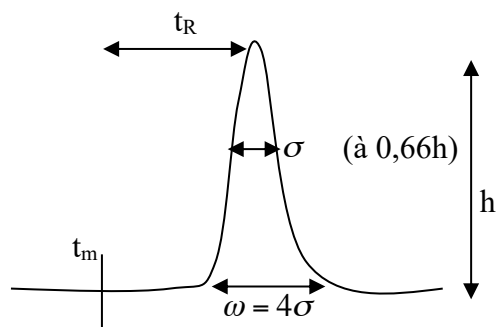
$$k = \frac{Q_s}{Q_m} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

- Relation K/k : $k = K \frac{V_s}{V_m}$ d'où : $\ln K = \ln k + \ln \frac{V_m}{V_s}$

$$\text{ou } \ln k = -\Delta G_0 / RT + \ln \frac{V_m}{V_s} ; \text{ donc } \ln k \propto \frac{1}{T}$$

IV-2-1. Les descripteurs chromatographiques

- Le pic Gaussien (= pic symétrique)



- La rétention

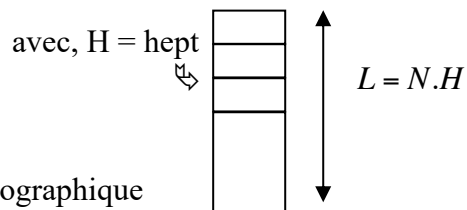
$$k = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_R - t_0}{t_m} = \frac{t_R}{t_m} - 1 \quad \text{avec } t_m = \frac{L}{u} \quad (t_m \text{ souvent appelé } t_0)$$

Avec L = largeur de la colonne
 u = vitesse linéaire de la phase mobile
 t_m est donc fonction du débit

$$\text{Donc : } t_R = t_m(k+1) = \frac{L}{u}(k+1)$$

$$\text{Avec } t_R \propto L, k \text{ et } \propto \frac{1}{u}$$

- L'efficacité (N et H)



N est calculé sur le pic chromatographique

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\omega_t} \right)^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{si le pic est gaussien} \\ \text{N entier positif, sans dimension} \end{array} \right.$$

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{\omega_{0,5}} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \text{Dans tous les cas (pics gaussiens ou non)}$$

Avec $\omega_{0,5}$ = largeur à $h/2$

Rq : avec un pic gaussien, $\omega = 4\sigma$, donc : $N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2$

$\Rightarrow$ Le pic s'élargit toujours avec la rétention ($\equiv \omega \propto t_R$)
 (Pour que N soit constant : il faut que σ et t_R augmentent proportionnellement)

- Les paramètres de séparation (α et R_s) pour deux pics A et B (avec $t_B > t_A$)

● SELECTIVITE (α ou α_s)

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{t_B - t_0}{t_A - t_0}$$

● RESOLUTION (R_s)

$$R_s = 2 \frac{t_B - t_A}{\omega_A + \omega_B} = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_B}{k_B + 1} \right) \sqrt{N_B} = \frac{\sqrt{N}}{2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \right) \left(\frac{\bar{k}}{\bar{k} + 1} \right) \boxed{\text{avec}} \bar{k} = \frac{k_A + k_B}{2}$$

Si $\omega_A = \omega_B = \omega$ (théoriquement impossible car $t_{RB} > t_{RA}$)

Alors : $R_s = \frac{t_B - t_A}{\omega}$

Commentaires :

- $R_s = f$ (sélectivité, rétention, efficacité)
- Si le calcul de N est fait dans l'exercice sur un autre pic que le pic B, le préciser si vous utilisez la 2^{ème} relation (car sinon pas tout à fait rigoureux).

IV-2-3. Les paramètres hydrodynamiques

• LA POROSITE : ε

$$\varepsilon = \frac{V_m}{V_{col}} \text{ avec } V_{col} = \pi \frac{d^2}{4} \times L \quad \text{donc : } \varepsilon \text{ sans dimension et toujours } < 1$$

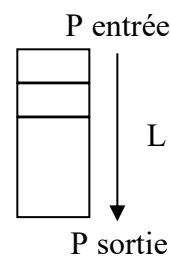
Avec L : longueur de la colonne en cm et d : diamètre interne de la colonne

• Le DEBIT (D)

$$D = \frac{V_m}{t_m} = \frac{\varepsilon V_{col}}{t_m} = \frac{\varepsilon \pi d^2 L}{4 t_m}$$

• LA PERTE DE CHARGE : ΔP (LOI DE DARCY)

$$\Delta P = P_{entrée} - P_{sortie} = \frac{\eta L \varphi U}{d_p^2}$$



Avec :

ΔP en Pa

u = vitesse linéaire de la phase mobile (souvent en cm.min^{-1} :
à transformer en cm.s^{-1})

η = viscosité de la phase mobile (Pa.s)

L = longueur de la colonne (cm)

φ = facteur de résistance à l'écoulement (sans dimension)

d_p = diamètre des particules (en μm à transformer en cm)

Commentaires :

- Faire très attention aux unités : avant de lancer le calcul, vérifiez l'homogénéité des unités par l'équation aux dimensions, en particulier transformer les unités de d_p et $d'u$.

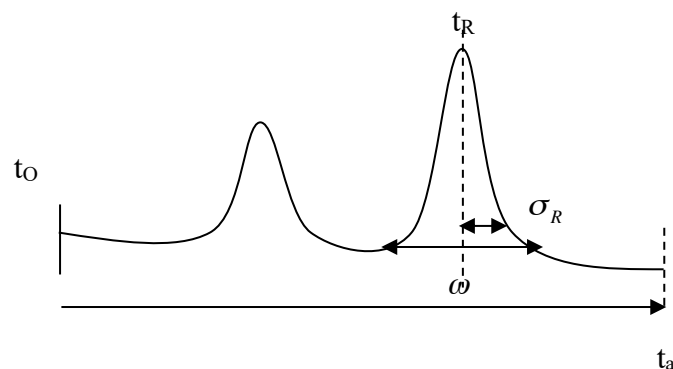
IV-2-4. Durée d'analyse (t_a)

- Notion délicate d'où une définition variable, par exemple (ATTENTION bien expliquer votre choix de définition) :

$$t_A = t_R + x\sigma_R$$

Avec $x = \pm 2\sigma_R$ en considérant que 95 % du pic est compris entre $\pm 2\sigma_R$

Avec $x = \pm 3\sigma_R$ en considérant que 99,7 % du pic est compris entre $\pm 3\sigma_R$



À noter que vous pouvez, aussi utiliser une définition du type : $t_A = t_R + x\omega$ avec $\omega = 4\sigma_R$; à vous de définir la variable x pour considérer que l'analyse soit finie (ex. 2 ou 3). Dans ce cas-là, cela signifie que vous considérez que l'analyse est terminée largement après le retour du pic à la ligne de base (Cf. dessin ci-dessus).