

La chimie analytique au concours : comment s'y préparer ?

Éric Caudron

Laetitia Le

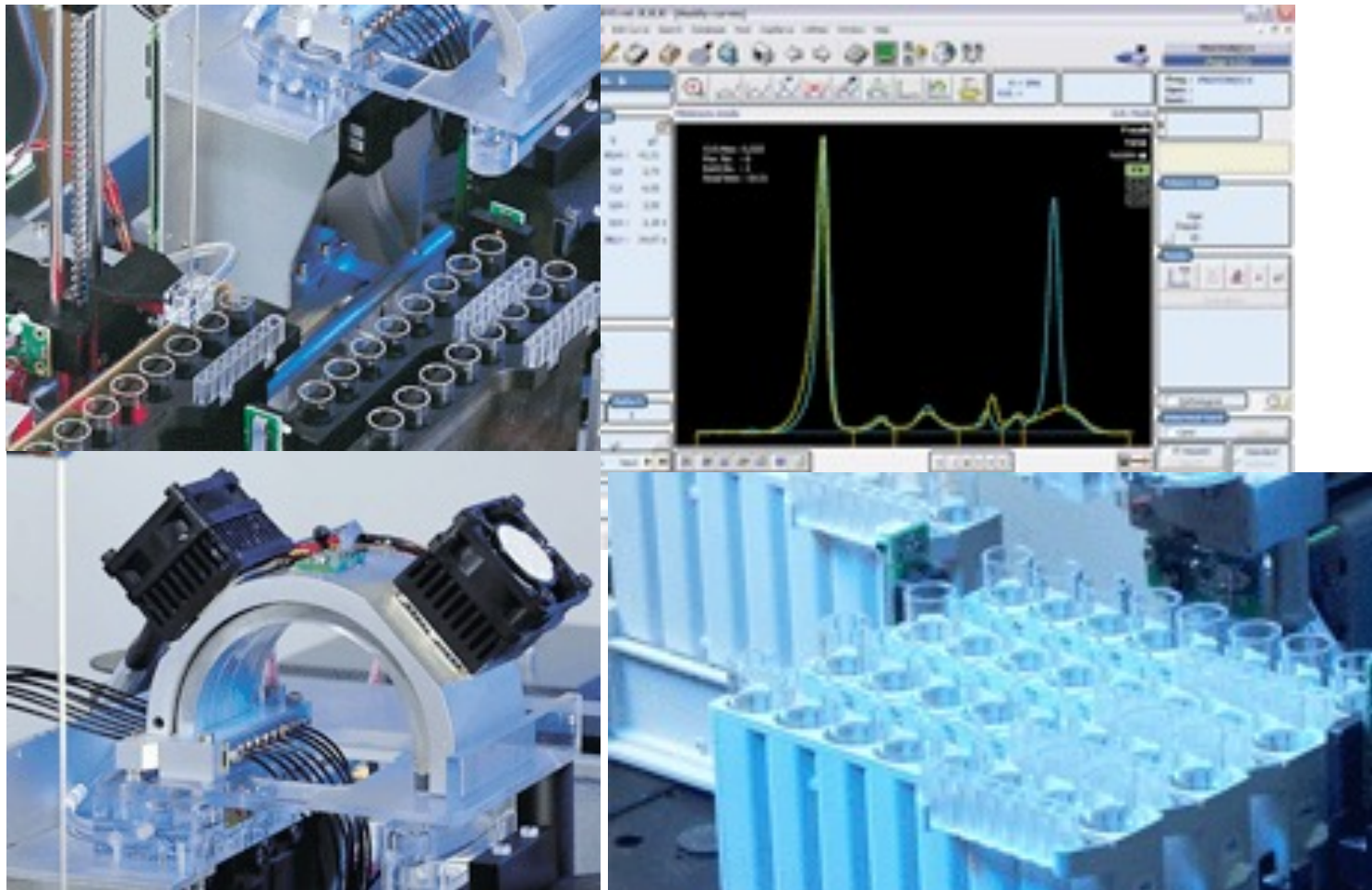
Plan

- Pourquoi la CA au concours de l'internat ?
- Les 4 domaines de la CA à réviser
- Les outils pour réussir la CA

Pourquoi la CA au concours de l'internat ?

- Fait partie de votre socle de connaissances de base (idem autres matières)
- Evaluer votre capacité de réflexion +++
- Vérifier votre esprit d'analyse
- S'assurer de votre bon sens (applications numériques en particulier)
- Parce qu'incontournable en biologie médicale et pharmacie hospitalière....

DES BM: la phase analytique



DES PH: Contrôle qualité



Parcours Recherche

 **Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes**

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : Chimie Biologie

Année ministérielle : 25 mai 2016

Présentée par

Benoît CHOVELON

Thèse dirigée par Dr. Corinne RAVELET

Codirigée par Pr. Eric PEYRIN et

Co-encadrée par Pr. Patrice FAURE

préparée au sein du Département de Pharmacochimie
Moléculaire
dans l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant

**Utilisation des aptamères pour le
dosage de petites molécules
d'intérêt biologique**

Thèse soutenue publiquement le 21 décembre 2016,
devant le jury composé de :

Dr. Carole CHAIX

Directrice de recherche, CNRS, Rapporteur

Pr. Patrice PROGNON

PU-PH, Université Paris-Saclay, Rapporteur

Dr. Arnaud BUHOT

Directeur de recherche, CEA, Examinateur

Pr. Philippe GONZALO

PU-PH, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, Examinateur

Dr. Corinne RAVELET

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Directrice de thèse

Pr. Eric PEYRIN

Professeur, Université Grenoble Alpes, Co-directeur de thèse

Pr. Patrice FAURE

PU-PH, Université Grenoble Alpes, Co-encadrant

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

En Chimie Thérapeutique

École doctorale Sciences Chimiques et Biologiques pour la Santé (CBS2)

Unité de recherche UMR 5247

**Développement préclinique de dérivés
imidazo[1,2-a]quinoxaliniques à visée anticancéreuse :
synthèse chimique, formulation galénique
et validation de méthode de dosage en milieu biologique.**

Présentée par **Adrien CHOÛCHOU**

Le 13 septembre 2018

Sous la direction de Carine MASQUEFA et la co-direction de Pierre-Antoine BONNET

Devant le jury composé de

Pr Pierre-Antoine BONNET, Université de Montpellier

Dr Bernard BOURRIE, Molières Business Angels

Pr Carine MASQUEFA, Université de Montpellier

Pr Catherine PERRIN, Université de Montpellier

Pr Patrice PROGNON, Université de Paris Sud

Pr Nadia WALCHSHOFER, Université de Lyon 1

Co-directeur de thèse

Examinateur

Directeur de thèse

Examinateur

Rapporteur

Rapporteur



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

Le poids de la CA dans le concours

- Un exercice (toujours !) sur les 5
 - Soit 40 points (20% de la note des exercices)
- 6 QCS ou QCM sur 60 (chimie analytique + galénique)
 - Soit 12 points sur les 120 (10%) des QCM/QCS
- 52 points sur 620 points du concours
- Soit 8,4% du total
- Conclusion:
 - Zen: l'internat n'est pas un concours de Chimie Ana !
 - Mais vous le savez, chaque point compte...

Les 4 domaines à maîtriser (Exercices et QCM)

- Chimie des solutions
 - Surtout échange de H_3O^+ et solutions tampon
 - Outil de dosage (dosage acido-basique)
 - Beaucoup plus rarement complexométrie
- Extraction L/L
 - Parfois associée à la spectroscopie
- Spectroscopies
 - Outil de dosage
- Techniques de séparation
 - Outil de dosage (utilisation des EI, ajouts dosés ...)
 - Grandeurs fondamentales chromatographiques

Conseils pour réussir

- Travailler avec méthode = vite et bien
 - 5 exercices en 2h soit 24 min/exercice
- Les outils
 - Les cours, les livres
 - Calculatrices (à voir sur le site du CNCI)
 - Formulaire
 - Les annales du CNCI
- La motivation



Travailler avec méthode

- QCM

- La répartition des 6 QCM est très variable entre QCM et QCS: aléatoire
- Le cours se révise sur la base des UE 5 et UE 27 et des des UE 91 et 93

- Exercices

- Surtout écrire votre raisonnement (donc vos hypothèses de calcul)
- Indiquer les formules de calcul
- Indiquer les résultats intermédiaires

Quels outils donc ?



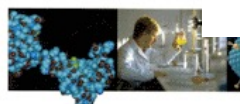
1) Les Livres: beaucoup, beaucoup de titres (cf. Google livres de C.A >images)

PHARMA 1

Chimie analytique

Chimie des solutions

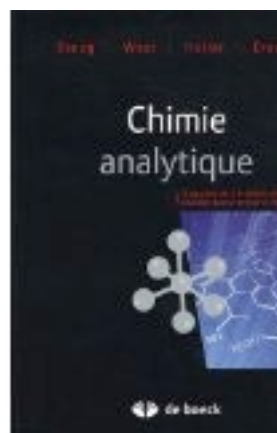
M. Beljean-Leymarie
J.-P. Dubost
M. Galliot-Guilley



Chimie et analytique équilibres ioniques

2^e édition

Jean-Louis Burget



Chimie analytique en solution

PRINCIPES ET APPLICATIONS

2^e ÉDITION

Jean-Louis Brisset

Ahmed Addou • Mustapha Draoui

David Moussa • Fatma Abdelmalek

Analyse chimique

Méthodes et techniques instrumentales

8^e édition



Licence
Pharmacie
IUT

DUNOD



Exercices de chimie analytique

Avec rappels de cours

3^e édition

Licence
IUT
PAES

DUNOD



CHIMIE ANALYTIQUE

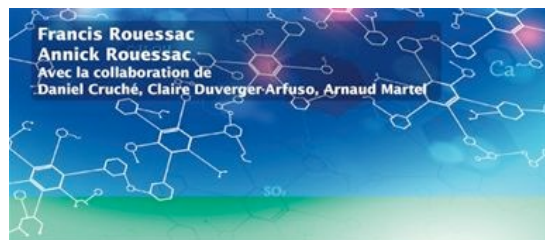
Équilibres en solution

2^e édition

Michel Guernet
Elisabeth Guernet
Christine Herrenknecht-Trottmann

DUNOD

J'ose une sélection...



Analyse chimique

Méthodes et techniques instrumentales

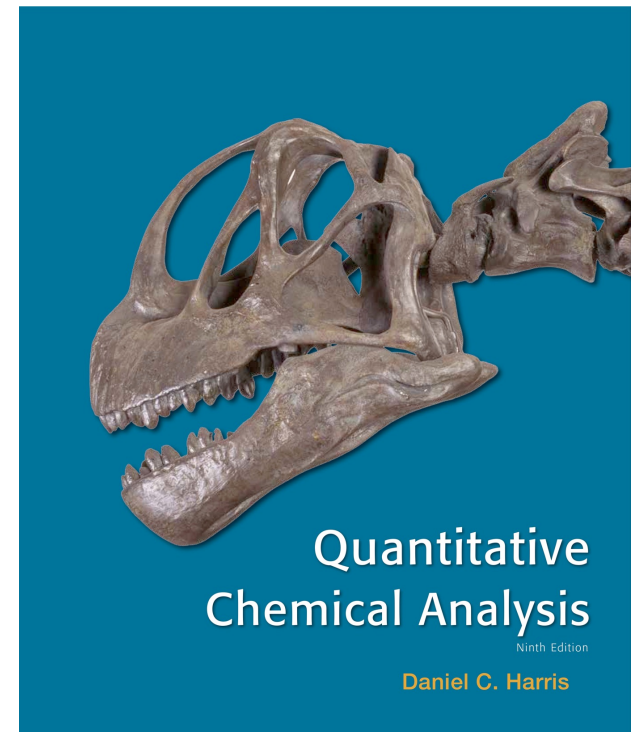
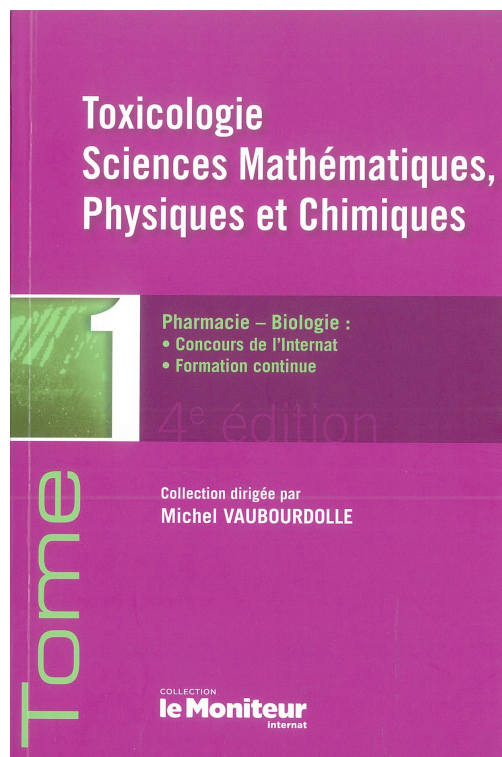
8^e édition



RESSOURCES
NUMÉRIQUES

Licence
Pharmacie
IUT

DUNOD



3) Le formulaire

3-1) Contenu

- Rassemble les relations à connaître en vue de la résolution des exercices (et parfois de certains QCM)
- Va plus loin : explications et commentaires accompagnent souvent les formules
- Mise à jour régulière
- Complète le cours de 2^{ème} année (donc indispensable)

3-2) Balaie les 4 domaines du programme

- Chimie des solutions
 - Les ions en solutions, osmolarité
 - Les relations de calcul du pH +++
 - Compléments sur les solutions tampons
- Extraction L/L
- Spectroscopie (atomique et moléculaire)
- Sciences de la séparation (électrophorèse et chromatographie)

4) Les annales du CNCI

Commentaires valables uniquement pour les exercices

- Attention décalage entre le nouveau programme (2010) et le concours unique (national) 2012
- Les propositions de réponses **ne sont pas** des solutions détaillées
- Les propositions de réponse sont rédigées pour le jury avant tout (pas pour les étudiants !!!!)
- Conséquence : les UE 91 et 93 **abordent des exercices différents des annales**

5) La préparation de Chimie Analytique

Deux étapes:

Un complément et deux rappels (aujourd'hui)

Exercices (par la suite)

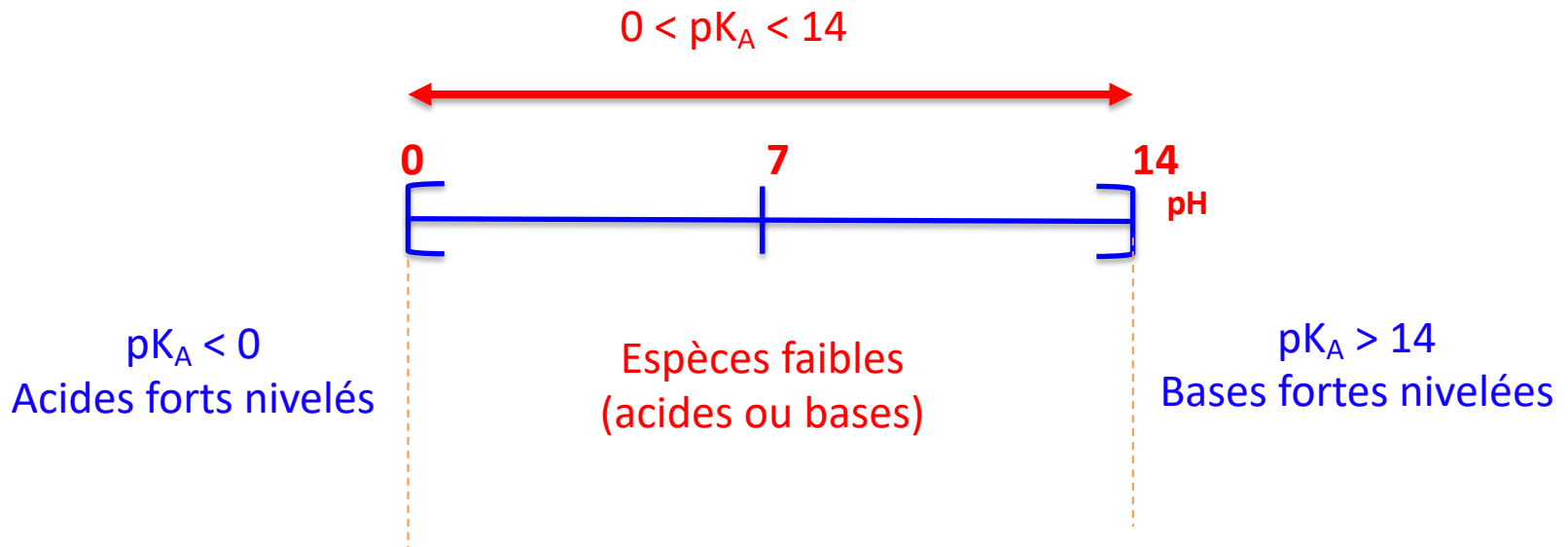
5-1) Un complément de chimie des solutions

L'utilisation raisonnée des formules de pH
pour les espèces dites faibles

Calculs du pH des espèces faibles

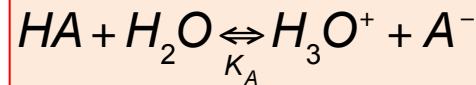
- **Rappel** : une espèce acide ou base est faible quand elle possède un pK_A
- **Attention** :
 - toutes les relations vues en 2^{ème} année sont approchées et sont des simplifications de relations dites générales (non vues en 2^{ème} année)
 - Ces relations générales sont définies à partir de l'équilibre chimique de l'espèce (K_A) et le bilan matière, *i.e.* « ce que j'ai au départ = ce que j'ai à l'équilibre »

L'eau solvant



Un exemple : le calcul du pH d'une solution d'ibuprofène (HA de $pK_A = 4,54$)

- Etablissement de la relation générale:



C_A

$$K_A = \frac{|H_3O^+| \times |A^-|}{|HA|} = \frac{|H_3O^+|^2}{C_A - |H_3O^+|} \Rightarrow K_A C_A - K_A |H_3O^+| = |H_3O^+|^2$$

Concentration initiale

Car $|H_3O^+| = |A^-|$

Conservation de la matière

ou

$$|H_3O^+|^2 + K_A |H_3O^+| - K_A C_A = 0$$

d'où

$$|H_3O^+| = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_A}}{2} \text{ et } pH = -\log |H_3O^+|$$

Racine positive

Commentaires

- Calcul valable sans aucune hypothèse
 - Une seule exception : en cas de très forte dilution (10^{-6} et plus) de l'espèce avec nécessité de prendre en compte le K_e
 - En pratique pas pour le concours
- En effet:
 - Lourd
 - Long (vous avez 24 minutes par exercice au max)
 - Risque d'erreur élevé

Vers la simplification du calcul (1)

- Comment simplifier ce calcul ?
 - En considérant l'espèce comme peu dissociée
- Comment définir la dissociation ?
 - Par le coefficient α d'Ostwald; soit pour un acide AH de conc. C_A :

$$\alpha = \frac{|A^-|}{C_A} = \frac{|H_3O^+|}{C_A}$$

- La dissociation est nulle pour $\alpha = 0$;
- Elle est totale, pour $\alpha = 1$ soit pour $C_A = |H_3O^+| = |A^-|$

Vers la simplification du calcul (2)

- Comment définir la faible dissociation ?

- Qualitativement

- Quand : $|A^-| = |H_3O^+| \ll C_A$

- Quantitativement

- Quand, de façon arbitraire:

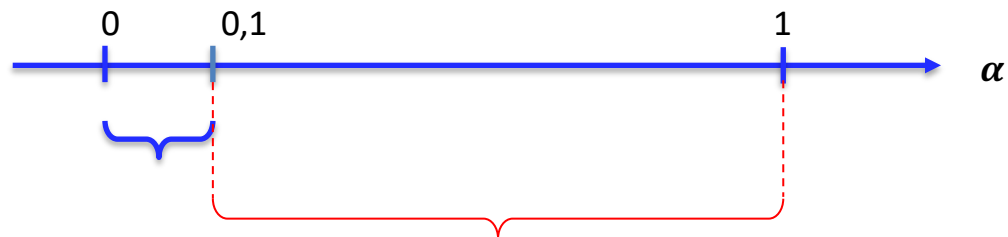
$$\alpha = \frac{|A^-|}{C_A} = \frac{|H_3O^+|}{C_A} \leq 0,1$$

- Soit quand moins de 10 % de l'espèce (ici AH) est dissociée.

Vers la simplification du calcul (3)

Si $K_A \nearrow$, $\alpha \rightarrow 1$: l'espèce est forte

Si $K_A \searrow$, $\alpha \rightarrow 0$: l'espèce est faible



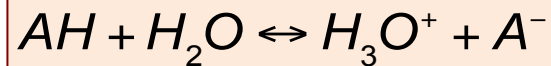
Espèces faibles
faiblement dissociées
- Acides faibles
- Bases faibles

Espèces faibles dissociées
(domaine non étudié
pour le calcul du pH)

Espèces fortes
- Acides forts
- Bases fortes

Vers la simplification du calcul (4)

- Quel calcul alors si α est $\leq 0,1$?



C_A

à t_0

$C_A - C_A\alpha$

$C_A\alpha$

$C_A\alpha$

à l'équilibre

Donc :

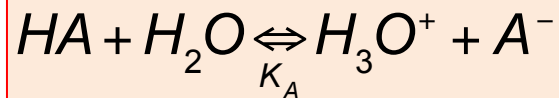
$$K_A = \frac{(C_A\alpha)^2}{C_A - C_A\alpha} = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) C_A$$

Et si α petit (i.e $\leq 0,1$)

$$K_A \approx \alpha^2 C_A \text{ d'où : } \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C_A}}$$

Vers la simplification du calcul (5)

- Et si α est bien $\leq 0,1$, alors:



C_A

$$K_A = \frac{|H_3O^+| \times |A^-|}{|HA|} = \frac{|H_3O^+|^2}{C_A - |H_3O^+|}$$

Si HA peu dissocié $\Rightarrow |H_3O^+| \ll C_A$,

$$K_A \approx \frac{|H_3O^+|^2}{C_A}$$

$$\text{Donc : } pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_A$$

En résumé pour un acide AH de C_A et de pK_A défini

Si $\sqrt{\frac{K_A}{C_A}} \leq 0,1 \Rightarrow$ l'acide est peu dissocié $\Rightarrow pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log C_A$

C'est le cas le plus fréquent

Si $\sqrt{\frac{K_A}{C_A}} \geq 0,1 \Rightarrow$ l'acide est dissocié $\Rightarrow$ relation générale

Avec $|H_3O^+| = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_A}}{2}$ et $pH = -\log |H_3O^+|$

Calcul plus complexe

Effet de la dilution

(cas d'un acide faible de $pK_A = 4,54$)

C_A (mol.L ⁻¹)	pH calculé (Formule simplifiée)	pH calculé (Formule générale)	Δ pH	Observation
10^{-1}	2,77	2,77	0	≈ Sirop pédiatrique (20mg/mL)
10^{-2}	3,27	3,28	0,01	 pH 7 (logique, non ?)
10^{-3}	3,77	3,81	0,04	
10^{-4}	4,27	4,38	0,11	
10^{-5}	4,77	5,43	0,66	

Juste un mot pour les bases

- On transpose directement, en substituant:

– K_A par K_B

Car:

$$pH + pOH = pK_e = 14 = pK_A + pK_B$$

– H_3O^+ par OH^-

Car:

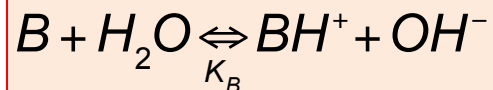
$$K_e = |H_3O^+| \times |OH^-| \quad (\text{Produit ionique})$$

- Donc:

Acide (AH / K_A / C_A)	Base (B / K_B / C_B)
$ H_3O^+ = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_A}}{2}$	$ OH^- = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B C_B}}{2}$

Et comme pour les acides

- Et si $\alpha \approx \sqrt{K_B/C_B} = \sqrt{K_A/K_e C_B} \leq 0,1$, alors :



C_B

$$K_B = \frac{|BH^+| \times |OH^-|}{|B|} = \frac{|OH^-|^2}{C_B - |OH^-|}$$

Si BH^+ peu dissocié $\Rightarrow |OH^-| \ll C_B$,

$$K_B \approx \frac{|OH^-|^2}{C_B} \text{ donc } K_B C_B = |OH^-|^2 \text{ donc } |H_3O^+|^2 = \frac{K_e K_A}{C_B}$$

$$\text{Donc : } pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_B$$

En résumé pour une base B de C_B et de pK_A défini

Si $\sqrt{\frac{K_e}{K_A C_B}} \leq 0,1 \Rightarrow$ la base est peu dissociée $\Rightarrow pH = 7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log C_B$

C'est le cas le plus fréquent

Si $\sqrt{\frac{K_e}{K_A C_B}} \geq 0,1 \Rightarrow$ la base est dissociée $\Rightarrow$ relation générale

$$|OH^-| = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B C_B}}{2} \text{ avec } |OH^-| = K_e / |H_3O^+|; K_B = K_e / K_A \text{ et } pH = 14 - pOH$$

Calcul plus complexe

5.2) Deuxième rappel

La solution tampon

Solution tampon (1)

Définition : solution contenant un acide faible et sa base conjuguée, telle que l'addition de H_3O^+ ou d' OH^- n'entraîne qu'une faible variation de pH

Caractéristiques :

- Molarité d'un tampon
 $C_T = C_A + C_B = |\text{AH}| + |\text{A}^-|$
- C_A et C_B assez important
- $0,1 < C_B/C_A < 10$

Solution tampon (2)



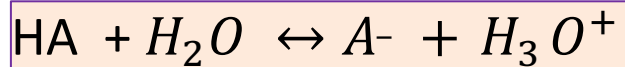
Si l'espèce est peu dissociée, alors on applique la relation d'HENDERSON-HASSELBACH

$$pH = pK_A + \log \frac{|A^-|}{|AH|}$$

Préparations des solutions tampons

$$pH = pK_A + \log \frac{|A^-|}{|AH|}$$

1- Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée HA/A⁻



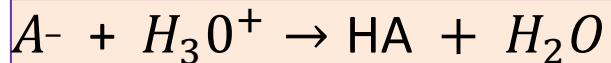
T_{éq}

C_{Af}

C_{Bf}

- Pas de réaction chimique

2- Mélange d'une base faible A⁻ avec un acide fort



T₀

C_{Bf}

C_{AF}

T_{éq}

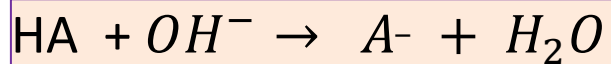
C_{Bf} - C_{AF}

0

C_{AF}

- Réaction chimique
- Bf en excès

3- Mélange d'un acide faible HA avec une base forte



T₀

C_{Af}

C_{BF}

T_{éq}

C_{af} - C_{BF}

0

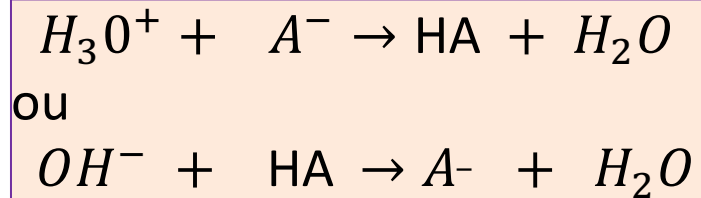
C_{BF}

- Réaction chimique
- Af en excès

Capacité tampon (1)

Capacité du système à céder ou à capter un proton avec une faible variation de pH

Chimiquement :



Ajout d' H_3O^+ = apparition de HA

Ajout d' OH^- = apparition de A^-

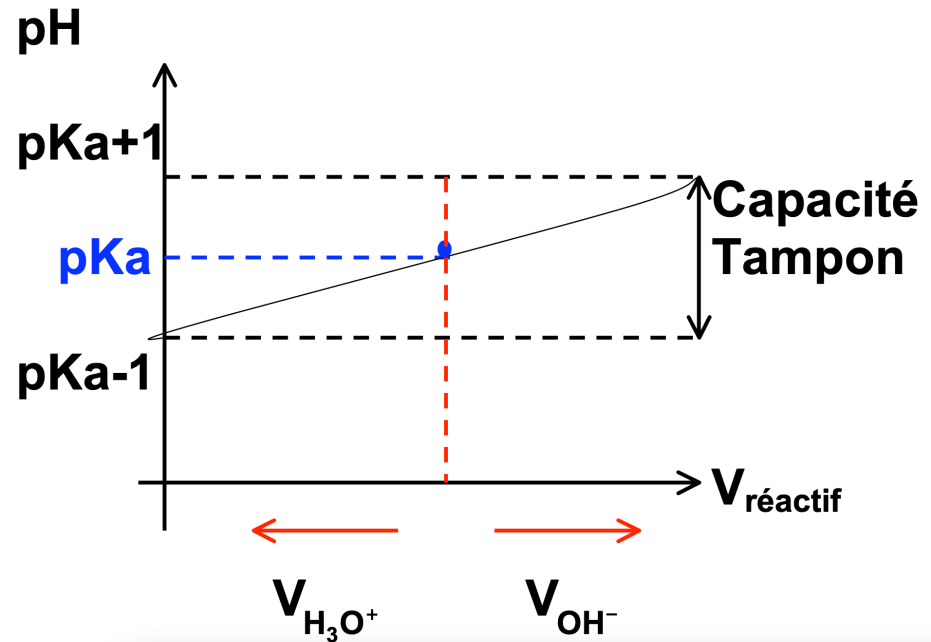
Capacité tampon (2)

Condition :

$$0,1 < C_B/C_A < 10$$

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$$



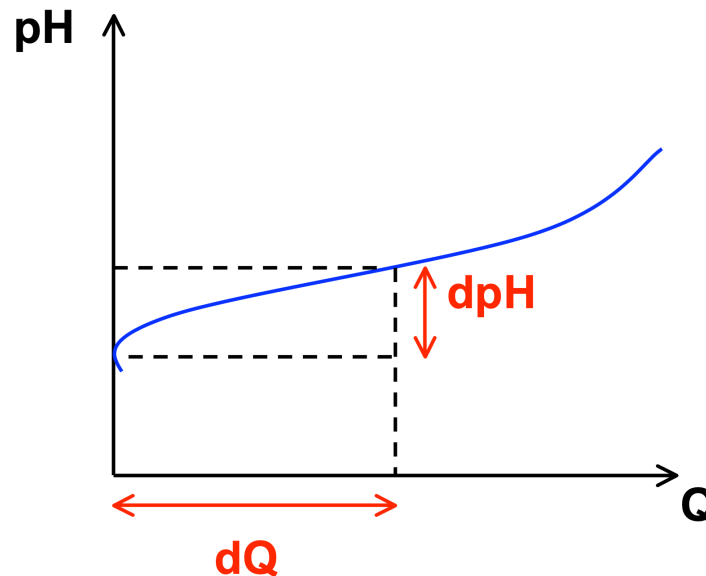
La capacité tampon s'exerce pour $pH = pK_A \pm 1$

Pouvoir tampon

Mesure de la variation de pH résultant de la cession ou la capture d'une quantité dQ de protons

$$\beta^+ = \frac{dQ}{dpH}$$

dQ en mol



Attention, attention

(commentaire repris du formulaire)

- **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 $\left(= \frac{dQ}{dpH} \right)$

$pK_A \pm 1$, simple définition, pas de calcul.

- Quantité (en M) d'acide fort ou de base forte nécessaire pour faire varier le pH du tampon de $\pm$ une unité autour du pK_A (IUPAC). De ce fait devrait être privilégiée.

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.

Commentaires

- Une **solution** tampon limite la variation de pH:
 - Il n'est jamais constant si ajout de base et d'acide
 - C'est un amortisseur chimique
- Il n'existe que dans des conditions strictes du rapport du mélange B/A : compris entre 0,1 et 10

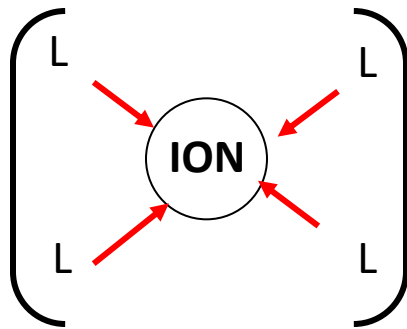
5.3) Troisième rappel

Le dosage complexométrique

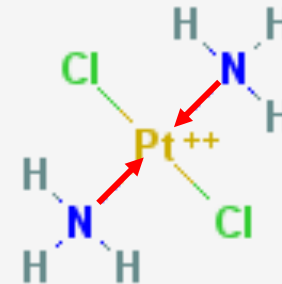
Le dosage par formation de complexes: complexométrie

I) Description du complexe

- Formation d'un édifice polyatomique particulier



Exemple d'un complexe
« médicament »: le Cisplatine



- **ION**: cation métallique (le plus souvent), ex: Pt²⁺
- L : ligand (ions, molécules), toujours donneurs d'électrons
ex : NH₃
-  : liaisons de coordinance

- Cas de la réaction de complexation

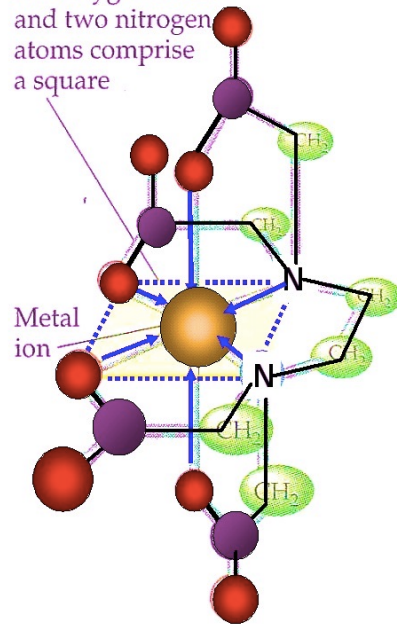


Donneur



Accepteur Particule

In EDTA, a metal ion, two oxygen atoms and two nitrogen atoms comprise a square

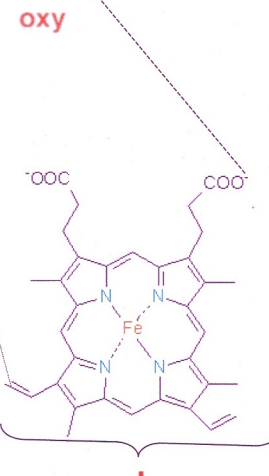
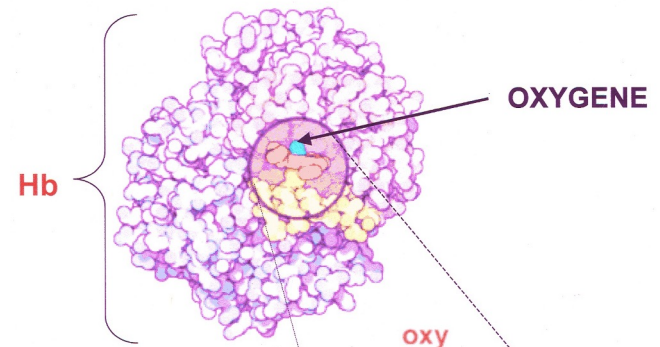


COMPLEXE DE L'EDTA (Y^{4-})

AVEC UN ION $M^{2+} \Rightarrow ML$

(N=6 et v=2)

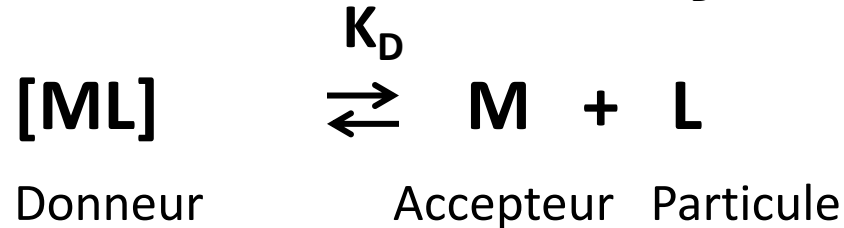
UN EXEMPLE DE COMPLEXE
EN BIOLOGIE :
L'HEME DE L'HEMOGLOBINE (Hb)



L'HEME
($[ML]$)
avec :
 $Fe^{2+} = M$

II) Aspects quantitatifs de la complexation

- Cas d'un complexe monoligandé **ML** (pour simplifier)
- On définit une constante de dissociation (K_D) :



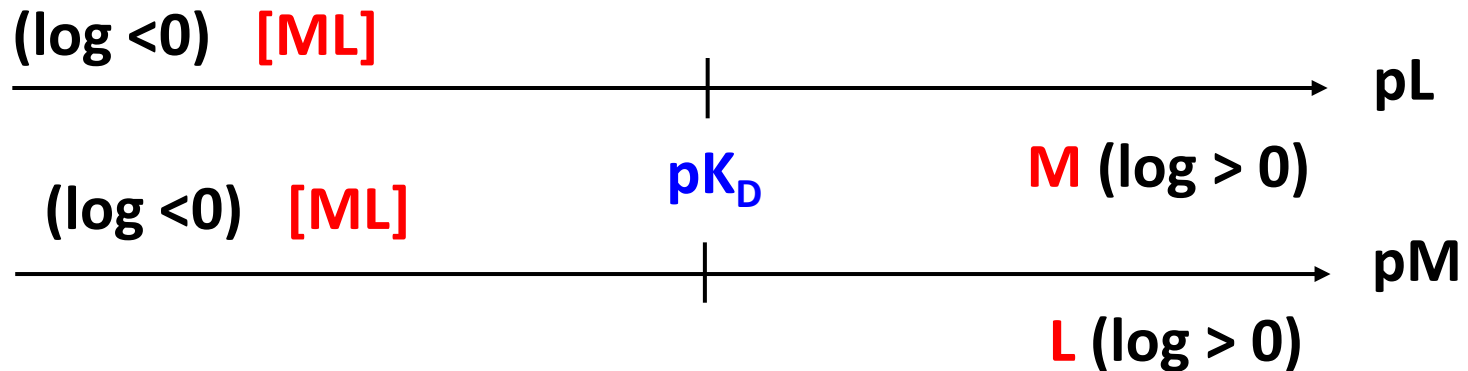
$$K_D = \frac{|M| \times |L|}{[ML]} \quad \text{ou} \quad pL = pK_D + \log \frac{|M|}{[ML]} \quad \text{ou} \quad pM = pK_D + \log \frac{|L|}{[ML]}$$

Remarques :

1. Ecriture homogène avec la réaction acide/base : dissociation
2. K_f ou β constante de stabilité (ou de formation) : inverse de K_D
3. Plus K_D est petit (pK_D grand) plus le complexe est stable

- Prédominance des espèces : les échelles de pL et de pM

Ces échelles sont équivalentes:



Bilan matière :

$$|L|_T = |[ML]| + |L| \quad \text{Et à } \text{pK}_D : |[ML]| = |L|$$

$$|M|_T = |[ML]| + |M|$$

Les échelles servent à positionner les complexes:

Plus pK_D est grand (K_D petit) plus le complexe est stable

On considérera que $\text{pK}_D \geq 5$: complexe stable

III) Calcul des concentrations en solution

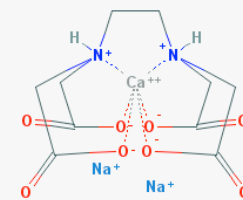
1. Cas d'une solution contenant un seul complexe : ex $[\text{CaY}]^{2-}$
(le cas du point d'équivalence lors d'un dosage)

➤ Chimie et bilans:



$$K_D = \frac{|\text{M}| \times |\text{L}|}{|[\text{ML}]|} \quad \text{et} \quad |\text{M}| = |\text{L}|$$

$$\text{Conservation de la matière : } C_D = |[\text{ML}]| + |\text{L}| = |[\text{ML}]| + |\text{M}|$$



➤ Si le complexe est stable ($pK_D > 5$)

Alors :

$$|M| = |L| \ll [ML]$$

et :

$$[ML] \approx C_D$$

Donc :

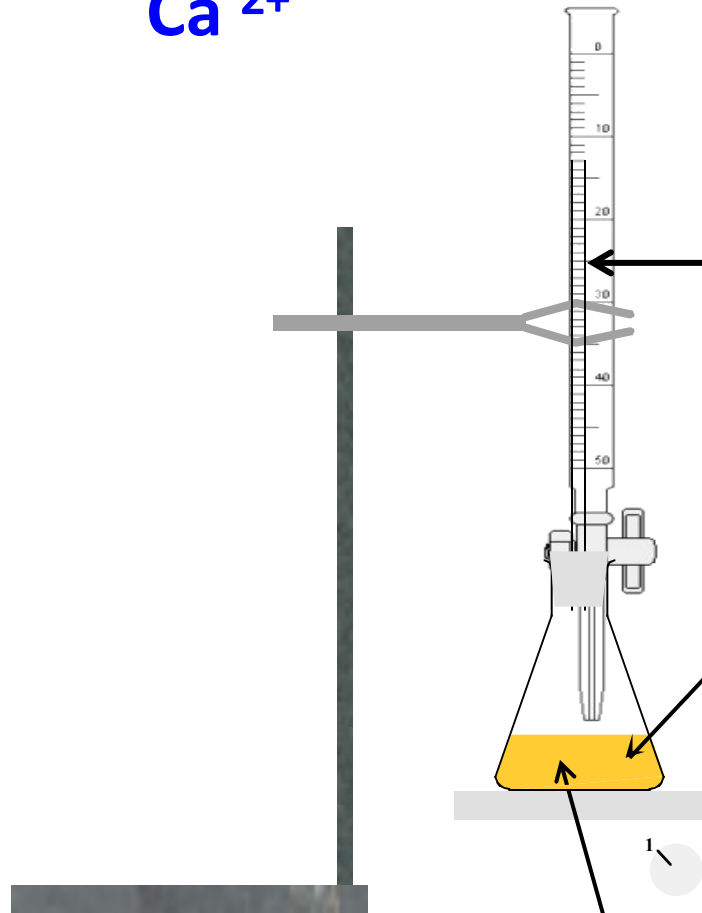
$$K_D = \frac{|L|^2}{C_D} = \frac{|M|^2}{C_D}$$

Ou :

$$pM = pL = \frac{1}{2} pK_D - \frac{1}{2} \log C_D$$

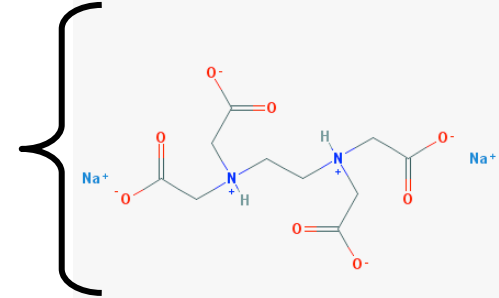
- Rqs :
1. Conc. des traces de M et de L libérées à partir du complexe formé
 2. Analogie d'écriture avec acide/base (complexe très stable = peu dissocié)

III) Le dosage complexométrique : exemple du dosage du Ca^{2+}



L (ex : EDTA = Y^{4-})

Indicateur (I) + Ca^{2+} à doser (M)

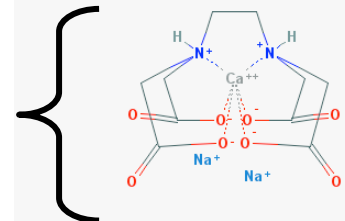


Principe :

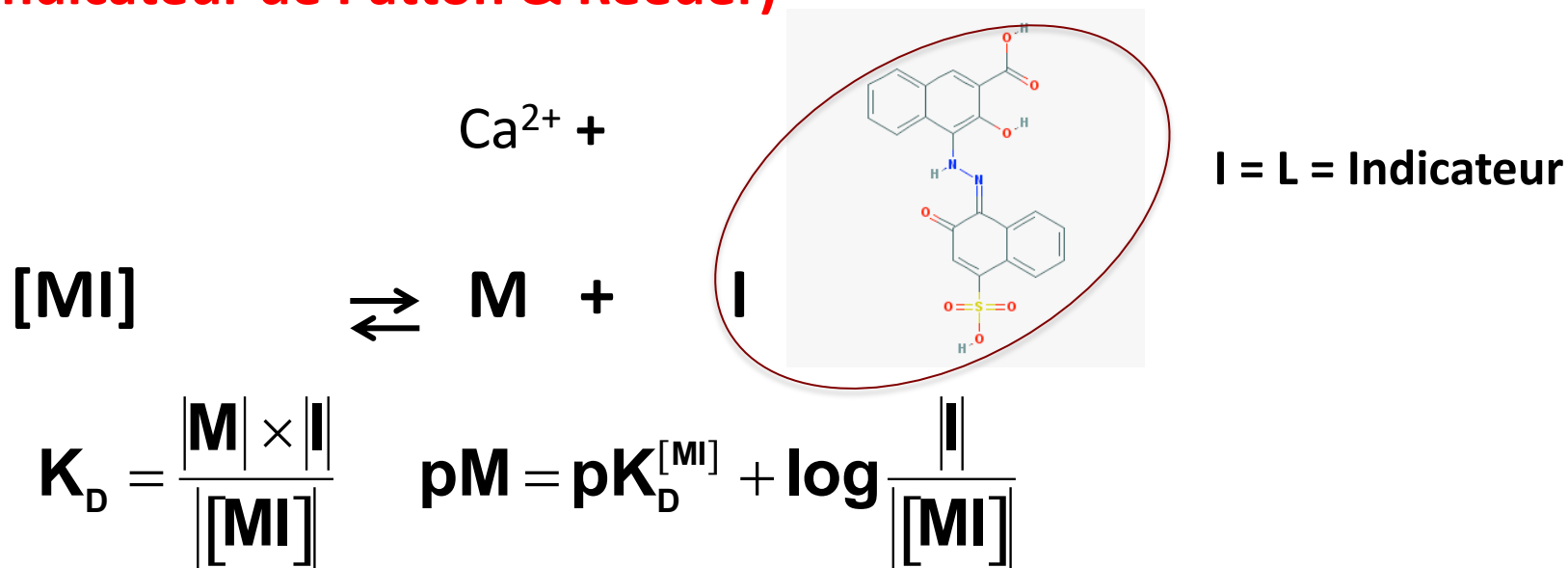
1. Formation de $[\text{MI}]$

2. formation de $[\text{ML}]$

3. virage car : $\text{p}K_{\text{D}[\text{MI}]} < \text{p}K_{\text{D}[\text{ML}]}$



Virage des indicateurs pour métaux (Exemple pour le calcium: Indicateur de Patton & Reeder)



✓ Virage théorique : $|\text{I}| = |\text{[MI]}|$ ou $\text{pM} = \text{p}K_D^{[\text{MI}]}$

✓ Zone de virage (rouge $[\text{MI}] >$ bleu $[\text{ML}]$):

$$\text{pM} = \text{p}K_D^{[\text{MI}]} \pm 1$$

Un exemple: concours 2016

31

TE 2

EPREUVE D'EXERCICE D'APPLICATION

Exercice N° 2 (40 points)

Enoncé

Soit 50 mL d'une solution X comportant deux composés A et B que l'on veut doser par un réactif de concentration 0,1 M en suivant la réaction de titrage par spectrophotométrie d'absorbance à 380 nm. Les composés A et B forment avec R les complexes suivants :



Le complexe AR est plus stable que le complexe BR_2 .

A 380 nm, seuls les composés A et R absorbent ; B et les complexes formés AR et BR_2 n'absorbent pas.

A 380 nm, le composé A présente un coefficient d'absorption molaire de $250 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

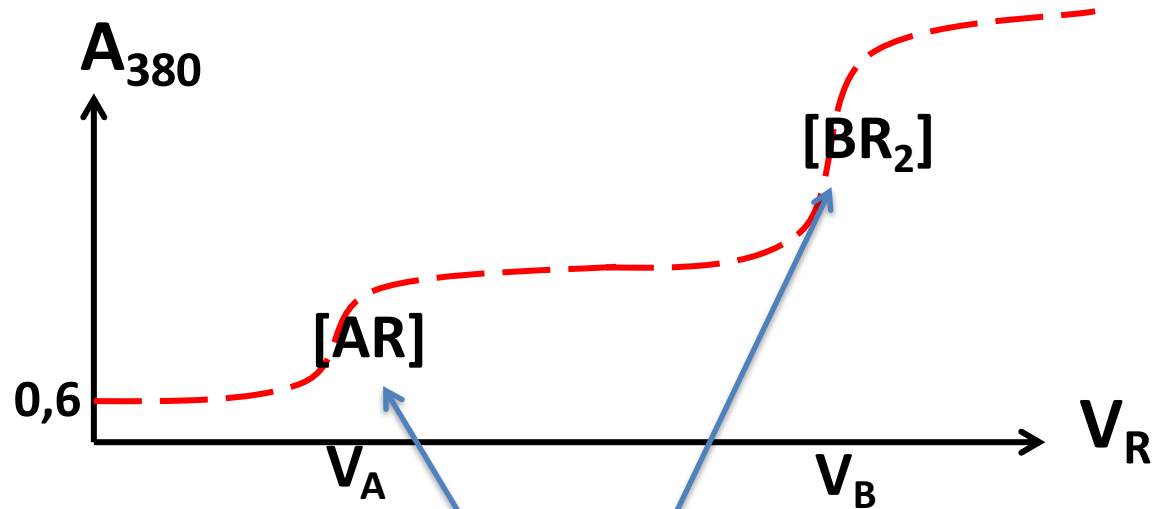
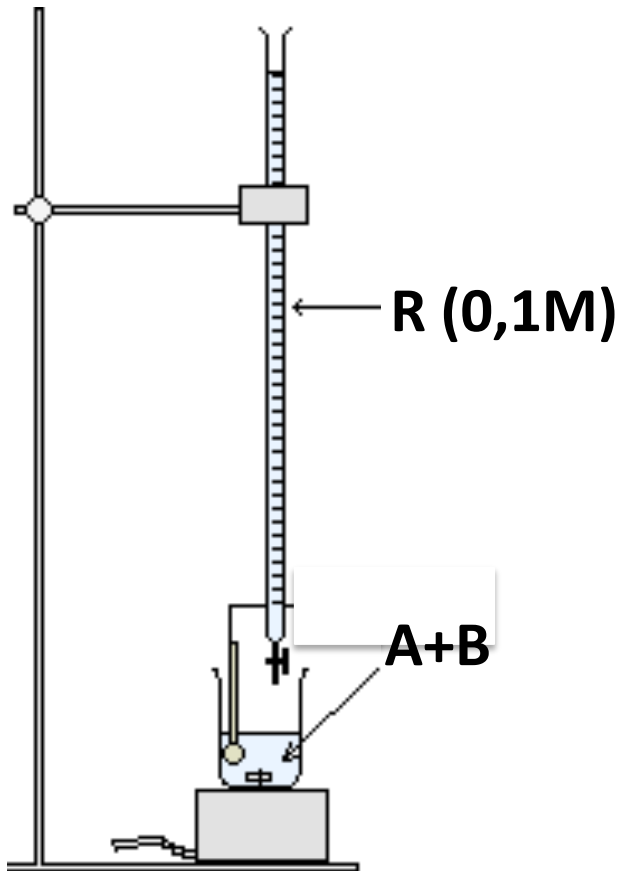
En début de dosage, avant addition du réactif R, l'absorbance obtenue en cuve de 1 cm est 0,60.

Après ajout de réactif R, on obtient 2 points d'équivalence mis en évidence par mesure de l'absorbance à 380 nm ; le 2^{ème} est obtenu après addition de 3 mL de R.

QUESTION N° 1 :

Calculer la concentration de A en mol. L⁻¹ dans la solution X.

- Le dosage:



Car $[AR]$ plus stable que $[BR_2]$

Q 1 raisonnement

- A 380 nm, seuls A et R absorbent
- Donc, pour répondre à la Q1, se placer avant le début du dosage car seul A absorbe (pas de R).
- Donc :
 - $A_{380\text{ nm}} = A_A \approx \epsilon_A \times C_A$, (Beer-Lambert car $l = 1\text{cm}$). D'où:

$$C_A = A_A / \epsilon_A = 0,6/250 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Un exemple: concours 2016

31

TE 2

EPREUVE D'EXERCICE D'APPLICATION

Exercice N° 2 (40 points)

Enoncé

Soit 50 mL d'une solution X comportant deux composés A et B que l'on veut doser par un réactif de concentration 0,1 M en suivant la réaction de titrage par spectrophotométrie d'absorbance à 380 nm. Les composés A et B forment avec R les complexes suivants :



Le complexe AR est plus stable que le complexe BR₂.

A 380 nm, seuls les composés A et R absorbent ; B et les complexes formés AR et BR₂ n'absorbent pas.

A 380 nm, le composé A présente un coefficient d'absorption molaire de 250 L.mol⁻¹.cm⁻¹

En début de dosage, avant addition du réactif R, l'absorbance obtenue en cuve de 1 cm est 0,60.

Après ajout de réactif R, on obtient 2 points d'équivalence mis en évidence par mesure de l'absorbance à 380 nm ; le 2^{ème} est obtenu après addition de 3 mL de R.

QUESTION N° 2 :

Calculer le volume de réactif R pour obtenir le premier point équivalent et calculer la concentration de B en mol. L^{-1} dans la solution X.

- Volume total pour doser les 2 complexes : 3ml de R, donc Q totale (Q_T) de R :
- $Q_T = 3 \times 0,1 = 0,3$ mmol pour doser: [AR] (le plus stable + [BR₂] (le moins stable).
- Par définition: $Q_T = C_A V_A + C_B V_B$
- On va donc calculer :
 - Q_A nécessaire pour doser [AR] en déduire V_A
 - Puis Q_B par différence $Q_T - Q_A$ puis V_B et donc C_B

Q2 : Suite et fin

- Q_A à doser (dans les 50 mL):
 - $Q_A = C_A \times 50 = 2,4 \times 10^{-3} \times 50 = 0,12 \text{ mmol}$
- Ce qui va correspondre à un volume V_A de R :
 - $0,12 = 0,1 \times V_A$ donc $V_A = 1,2 \text{ mL}$
- Au total comme on a versé 3 mL de R
- On a donc pour doser $[BR_2]$ mis spécifiquement en jeu: $3 - 1,2 = 1,8 \text{ mL}$ de R donc 0,18 mmol
 - Et comme la stœchiométrie du complexe est 2:1
- Cela correspond à 0,09 mmol de B

Donc $C_B = 0,09/50 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$

Commentaires sur l'exercice

- Domaines : Spectroscopie et titrimétrie
- Particularités:
 - Utilise les notions sur les complexes
 - Mesure du point d'équivalence par mesure d'absorbance (pas par Indicateur coloré, pas par électrométrie)
 - Seulement 2 questions
- Et comme souvent à l'internat
 - Un problème qui aborde 2 domaines de la CA
- Et comme toujours:
 - Barème ?
 - Calculs très simples

Commentaires sur le barème

- Attention cotation: fonction du jury
- Répartition des points entre questions
- Répartition des points au sein d'une question
- Poids relatif raisonnement/résultats numériques
- Prise en compte ou non des formules littérales

Une conclusion toute personnelle

- Vous voulez être interne ?
 - Pas d'impasse
 - Apprenez tout et... même votre chimie analytique !
- Vous voulez un bon classement ?
 - Si 0 /40 en CA: ça va être dur
 - Et surtout apprenez vos médicaments...