

UE 5 : Sciences analytiques

Responsable: P. CHAMINADE

- **3 Modules:**
 - UE5 A: Chimie des solutions (E. Caudron)
 - UE5 B: Techniques de séparation (P. Chaminade)
 - UE5 C: Spectroscopie (A. Tfayli)
- **Supports pédagogiques pour les 3 modules:**
 - E-campus : Cours / ED / TP

Présence obligatoire en TP et ED



QR code accès UE 5
Connection anonyme

Examen final UE 5 (en décembre 2024)

1. **Cotation:** sur 50 = 5 ECTS
2. **Durée:** 1h30
3. **Programme:** Cours/ ED et TP (dont 20% Contrôle Continu)
4. **Pour chaque module** (A, B, C) de l'UE 5 :
 - QCS
 - QCM
 - Réponses chiffrées
5. **Pour l'ensemble de l'UE 5, sur 50 points:**

Contrôle Continu (TP)	10 points
Examen final (CM + ED + TP)	40 points

UE 5 : quel accompagnement ?

- **Supports**
 - Le diaporama du cours
- **Un examen blanc sur e-campus en distanciel (4 décembre 2024 9h00 – 10h30)**
 - Séance de révision début décembre (pour UE5 A, B et C)
 - Durée 1h30 (+ 30 min 1/3 temps)
 - Débrief à la fin de l'examen blanc (11h00)

UE5 A : l'équipe pédagogique

CM: 7h de cours + 4 ED + 1 TP

- **Une équipe:**
 - Rime Michael-Jubeli, Athéna Kasselouri, Sara Karolak, Sana Tfaili, Jiangyan Zhou, Cécile Laugel, Antoine Dowek, Joudi Backar, Laetitia Le
 - **Les responsables :**
 - UE5A : Éric Caudron
 - ED5A : Jiangyan Zhou
 - TP5A : Jiangyan Zhou
- [\(prénom.nom@universite-paris-saclay.fr\)](mailto:prénom.nom@universite-paris-saclay.fr)

UE 5A: contenu

OBJECTIF PEDAGOGIQUE

Le dosage volumétrique en analyse pharmaceutique

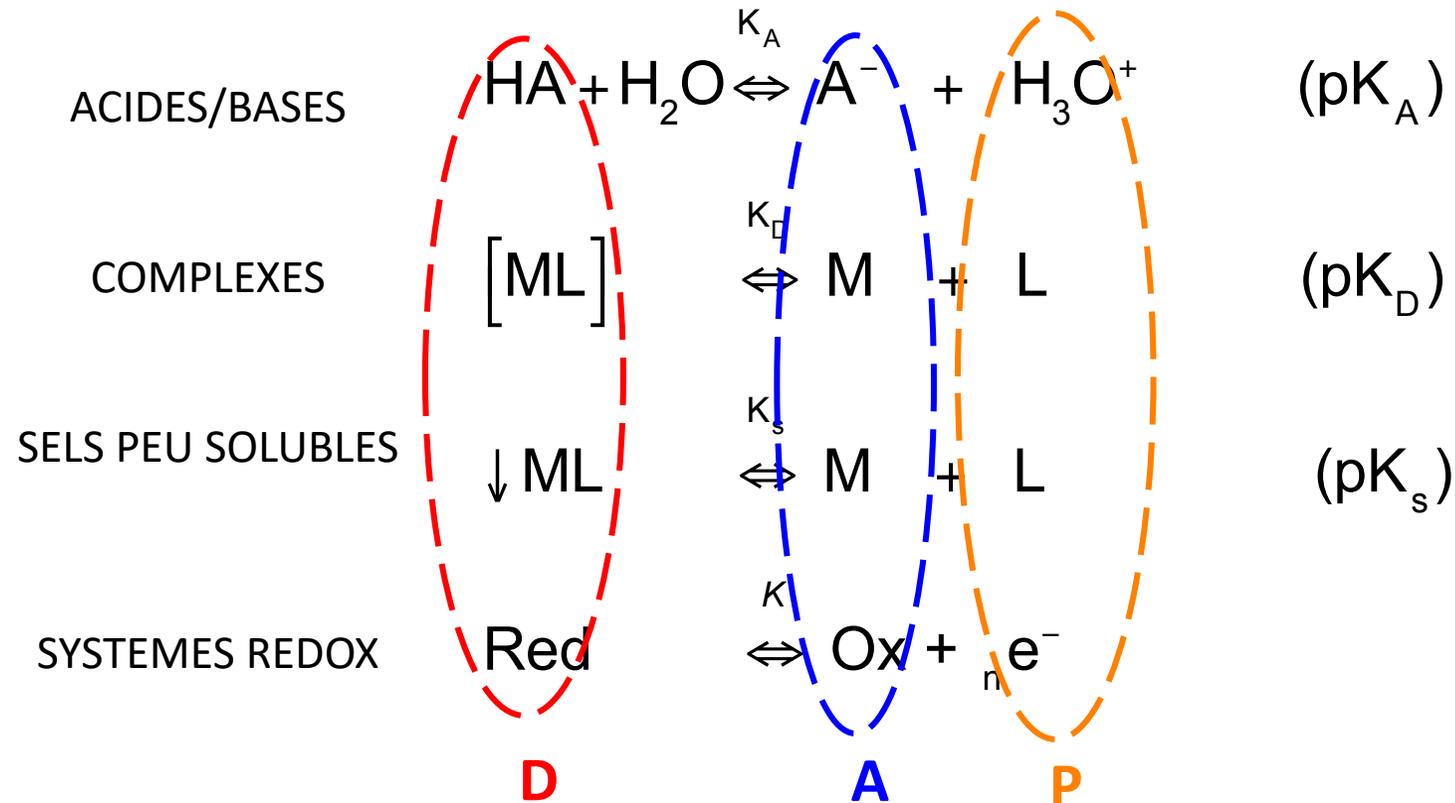
PLAN

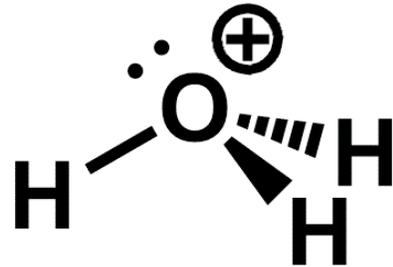
- Le dosage acide-base
 - En milieu aqueux (CM + ED + TP/ED)
 - En milieu non aqueux (CM)
- Le dosage par complexation et précipitation (ligands) (CM)
- Le dosage par échange d'électron(s) (CM + ED)
- Le transfert de phase, les principes de l'extraction L/L: une transition vers la chromatographie (UE 5B) (CM+ED)

UE 5A

Un concept commun en chimie des solutions : l'échange de particules

Donneur \Leftrightarrow Accepteur + Particule(s)



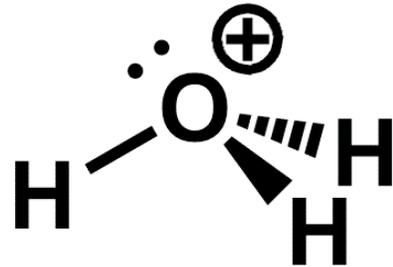


L'échange de proton

Une théorie commune

Le dosage acide-base en milieu aqueux

Le dosage acide-base en milieu non aqueux



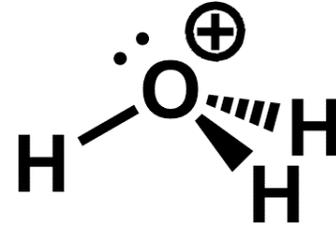
L'échange de proton

Une théorie commune

Le dosage acide-base en milieu aqueux

Le dosage acide-base en milieu non aqueux

Une théorie commune pour le dosage acide-base (Bronsted-1923)



- Les fondamentaux:

- Le proton (H^+) n'existe pas en solution, il est solvaté (H_3O^+)
- Un acide **cède** un ou plusieurs protons (ex: HCl ou H_2CO_3)
- Une base **capte** un ou plusieurs protons (ex: NH_3 ou Na_2CO_3)

- Il n'a pas d'acide sans base et réciproquement.

On parle de **couple acide/base** HA / A^- ou BH^+ / B , ex: HCl / Cl^- et $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

- HA et A^- (BH^+ et B) sont dits **conjugués** car indissociables
- Le conjugué d'un acide (AH ou BH^+) est une base (A^- ou B) et réciproquement.

Acidité et basicité des solutions aqueuses

(Sørensen/Bronsted)

- L'acidité des solutions aqueuses:

Identifiée à l'activité de H_3O^+ ou $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)}$ avec $a = \gamma C$

- le pH formel (potentiel hydrogène) d'une solution aqueuse est défini par:

$$\text{pH} = -\log a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = -\log \gamma_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|$$

- Nb : le colog permet d'avoir une échelle positive et linéaire

- Si la solution est diluée, alors : $\gamma \rightarrow 1$ et : $\text{pH} \approx -\log \left| \text{H}_3\text{O}^+ \right|$
(solution diluée si $|\text{H}_3\text{O}^+| \leq 1\text{M}$)

γ = coefficient d'activité

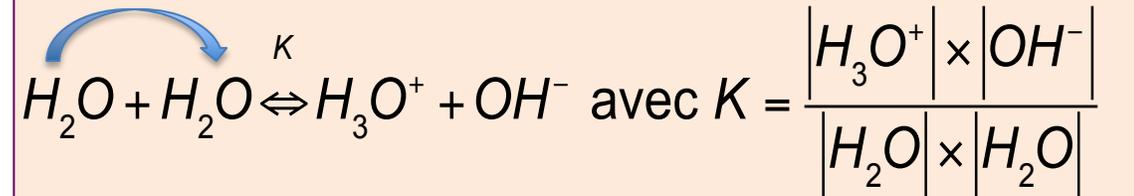
$\gamma = f(I)$, le pH calculé avec a ou C sera différent

Avec la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$

L'eau solvant (1)

- Eau pure : autoprotolyse et produit ionique (K_e):

L'eau est à la fois
un acide et une base =
l'eau est un solvant
amphotère ou ampholyte



or $a_{H_2O} = 1$ (corps pur),

d'où : $K_e = |H_3O^+| \times |OH^-| = 10^{-14}$ à +25 °C et 1 atm

d'après la chimie : $|H_3O^+| = |OH^-| = 10^{-7}M$

ou

$$pK_e = 14 = pH + pOH$$

- **Commentaire:**
 - Le colog ou p linéarise les variations

L'eau solvant (2)

- Conséquence : l'échelle de pH dans l'eau

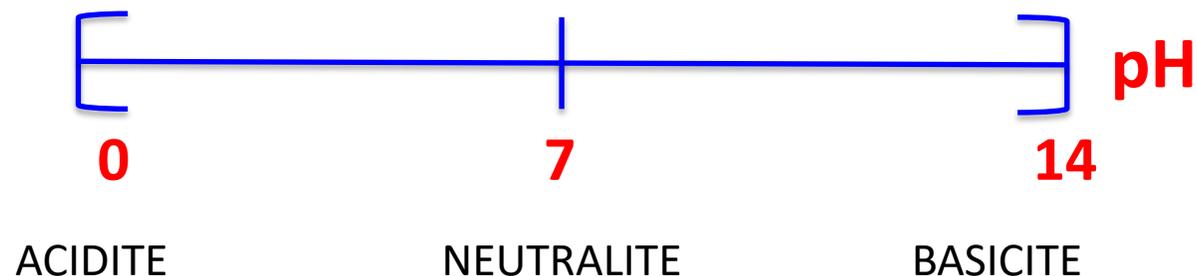
– Comme $pK_e = \text{pH} + \text{pOH}$

Si $|\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{max}} = 1 \text{ M}$

$\Rightarrow \text{pH}_{\text{min}} = 0$ et $|\text{OH}^-|_{\text{min}} = 10^{-14} \text{ M}$

Si $|\text{OH}^-|_{\text{max}} = 1 \text{ M}$

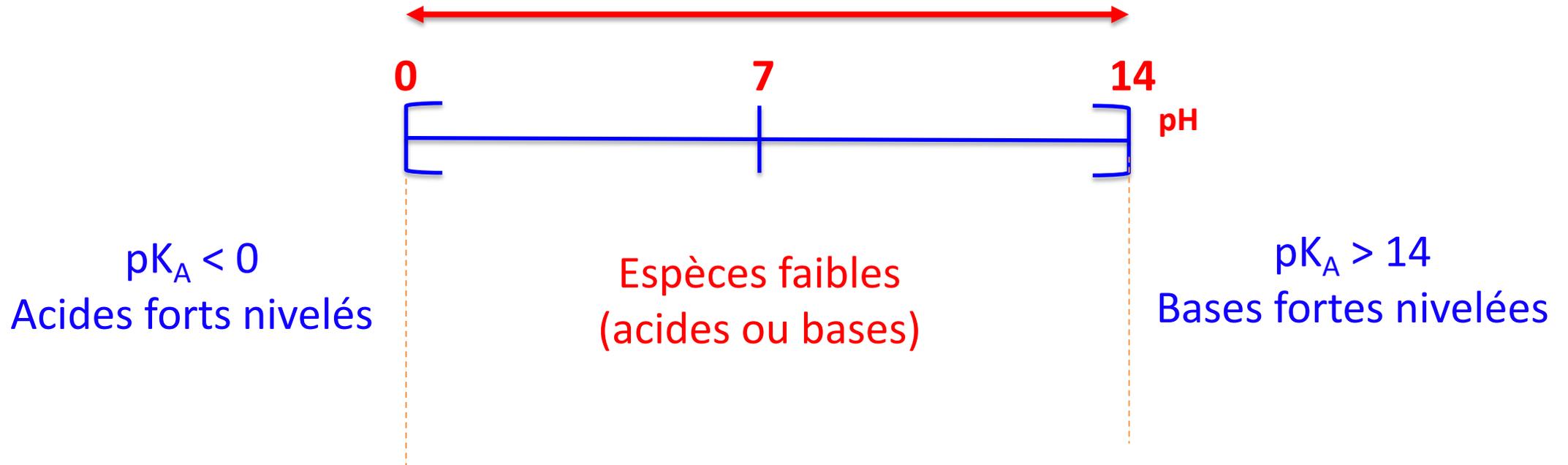
$\Rightarrow |\text{H}_3\text{O}^+|_{\text{min}} = 10^{-14} \text{ M}$ et $\text{pH}_{\text{max}} = 14$



L'eau solvant (3)

Force relative des acides et des bases dans l'eau

$$0 < pK_A < 14$$



Force des acides et des bases dans l'eau (1)

- Caractère relatif de la force des acides et des bases

- Un acide est **fort** si le transfert du proton est total



- Un acide est **faible** si le transfert du proton est partiel



- Rôle du solvant

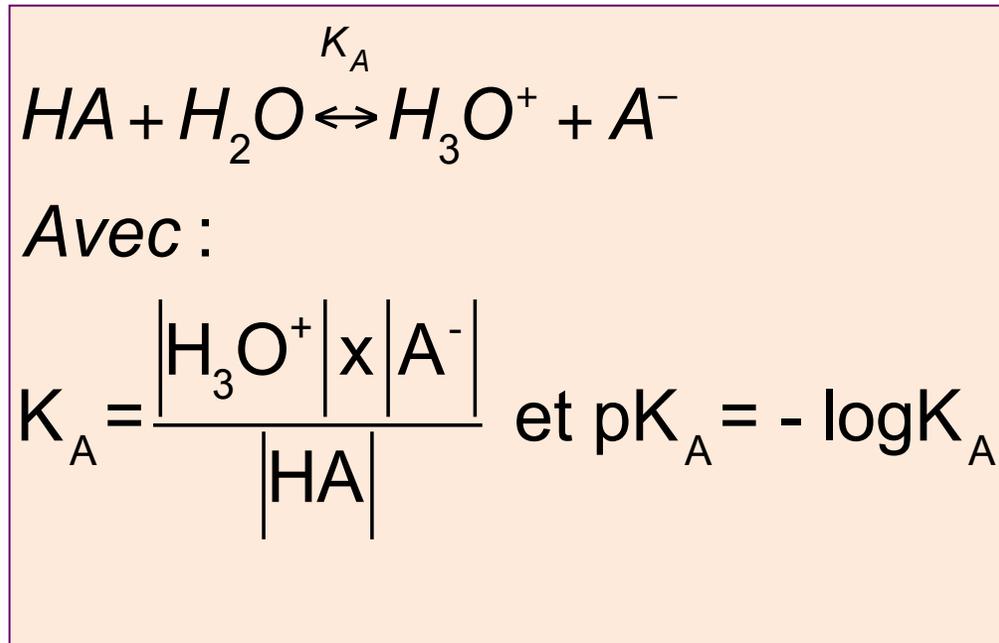


⇒ HCl fort dans H₂O

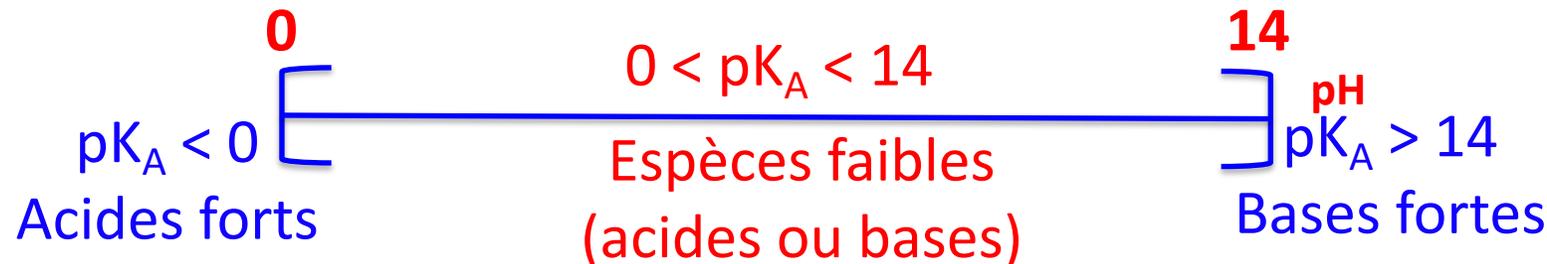
⇒ HCl faible dans CH₃COOH

Force des acides et des bases dans l'eau (2)

- Chiffrage de la force d'un **acide** HA: K_A et pK_A

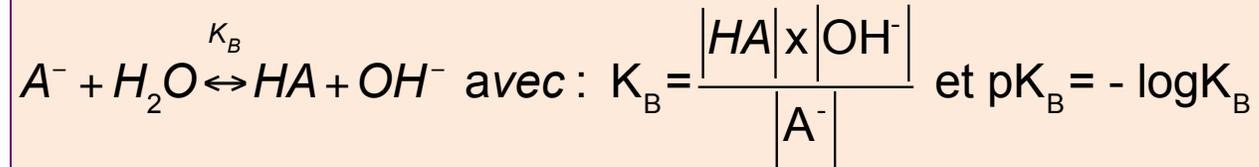


- Plus l'acide est fort
 - plus K_A est grand
 - et plus pK_A est petit

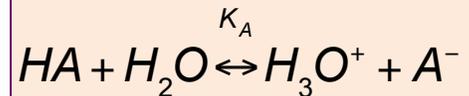
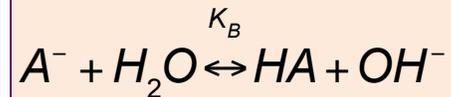


Force des acides et des bases dans l'eau (3)

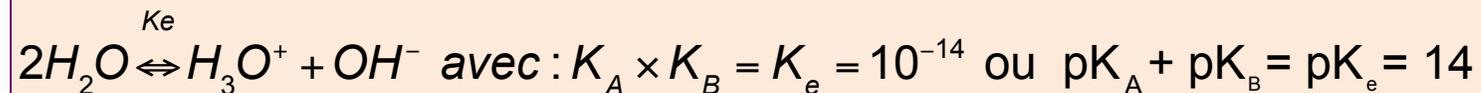
- Chiffrage de la force d'une **base** conjuguée A^- : toujours K_A et pK_A



Pour le couple HA/A^- on aura :



Bilan :



➤ Plus la base est forte

- plus K_B est grand

- plus K_A est petit

- plus pK_A grand

- Plus l'acide conjugué est faible

La connaissance de K_A permet le calcul de K_B de la base conjuguée

Force relative des conjugués dans le couple acide-base (1)

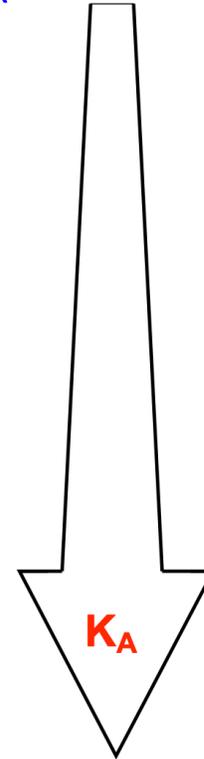
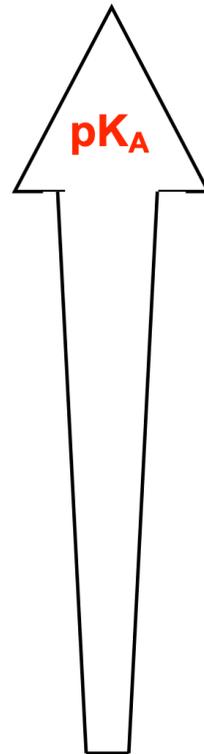
- Plus l'acide est fort plus sa base conjuguée est faible
car $K_A \cdot K_B = 10^{-14}$ ou $pK_A + pK_B = 14$

	Force du conjugué acide	Force du conjugué basique
Acide Fort	Fort (HA)	nulle (A ⁻)
Acide faible	faible (Ha)	faible (a ⁻)
Base Forte	nulle (BH ⁺)	Fort (B)
Base faible	faible (bH ⁺)	faible (b)

Force relative des conjugués dans le couple acide-base (2)

Acides faibles et *Bases fortes*

(car acide conjugué faible)

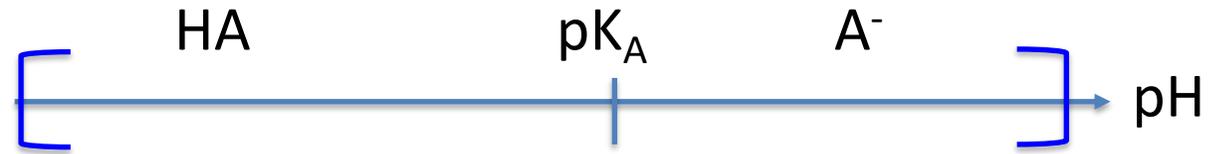


Bases faibles et acides forts

(car acide conjugué fort)

Domaine de prédominance des espèces

Ex : pour un acide HA



$$K_A = \frac{|H_3O^+||A^-|}{|AH|}$$

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

Equation d'Henderson- Hasselbach

$$\begin{aligned} pH < pK_A &\quad \Leftrightarrow \quad |HA| > |A^-| \\ pH > pK_A &\quad \Leftrightarrow \quad |A^-| > |HA| \end{aligned}$$

$$HA \text{ prédominant } (|HA| = 100|A^-|) \quad \Leftrightarrow \quad pKa - 2$$

$$A^- \text{ prédominant } (|A^-| = 100|HA|) \quad \Leftrightarrow \quad pKa + 2$$

Degré d'avancement (α) des réactions des acides et des bases dans l'eau (1)

Ex : pour un acide HA



$$K_A = \frac{\alpha^2 C_0}{(1-\alpha)} \quad \text{soit} \quad \alpha^2 C_0 + \alpha K_A - K_A = 0$$

D'où :

$$\alpha = \frac{-K_A + \sqrt{(K_A^2 + 4K_A C_0)}}{2C_0}$$

α = degré d'avancement ou coefficient de dissociation

Degré d'avancement (α) des réactions des acides et des bases dans l'eau (2)

Propriétés de α

- $|A^-| = \alpha C_0$

Si la réaction est totale $|A^-| = C_0 \quad \Rightarrow \alpha = 1$

Si absence de réaction $|A^-| = 0 \quad \Rightarrow \alpha = 0$

$$\alpha = \frac{-K_A + \sqrt{(K_A^2 + 4K_A C_0)}}{2C_0}$$

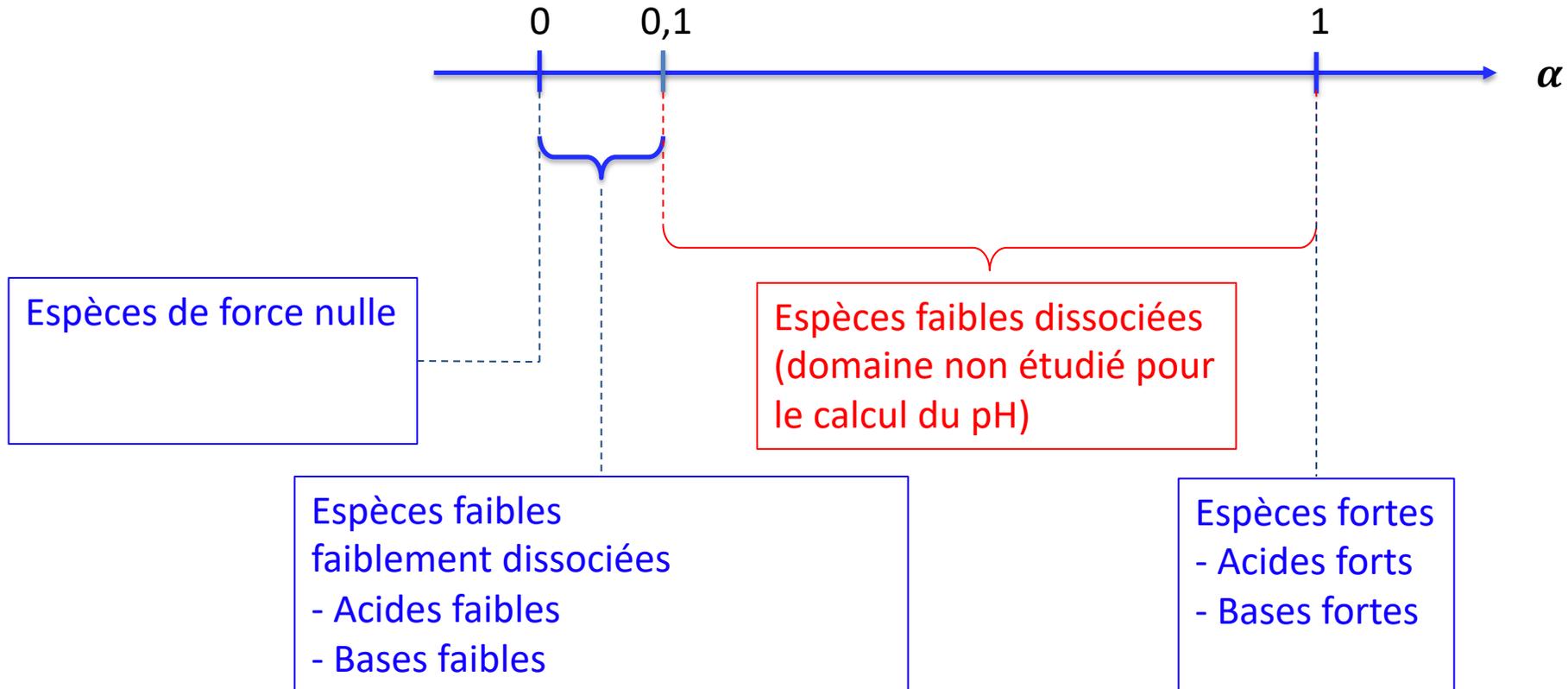
Donc $0 < \alpha < 1$

- $\alpha = f(K_A)$
 - Si $K_A \nearrow$, $\alpha \rightarrow 1$: l'espèce est forte
 - Si $K_A \searrow$, $\alpha \rightarrow 0$: l'espèce est faible
 - Si $C_0 \searrow$, $\alpha \nearrow$

Equilibres acide-base et méthodes de calcul du pH

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

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



Méthode de calcul du pH

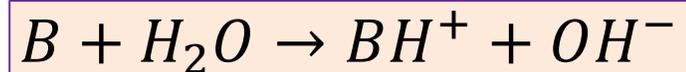
Les espèces fortes

Les acides forts ($pK_A < 0$) de concentration C_A



$$C_A = |H_3O^+| \text{ et donc } pH = -\log C_A$$

Les bases fortes ($pK_A > 14$)



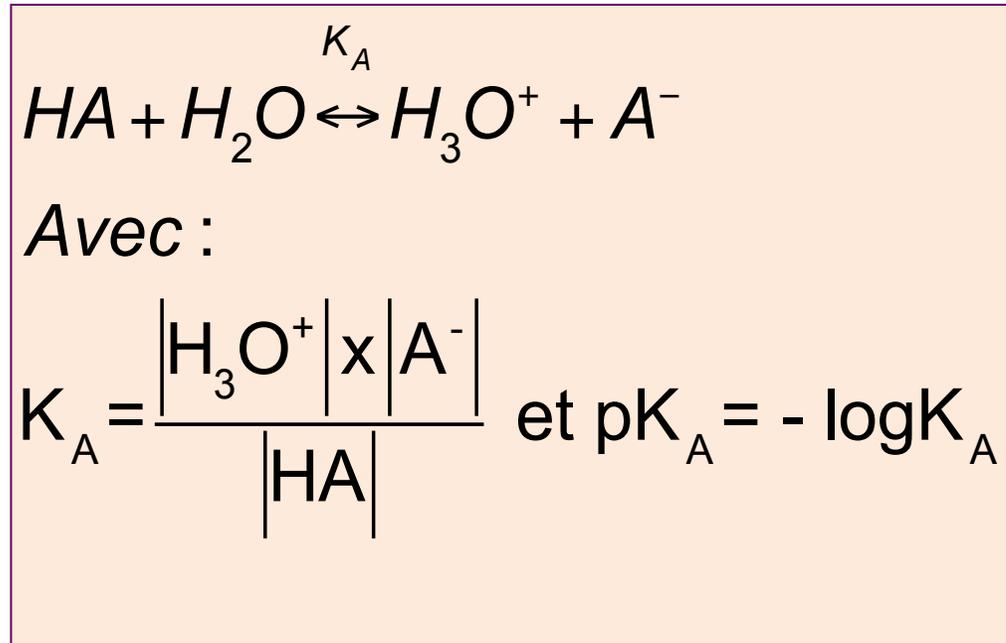
$$C_B = |OH^-| \text{ et donc } pH = 14 + \log C \quad \text{car } K_A \cdot K_B = K_e = 10^{-14}$$

Remarque : nivellement des acides forts et des bases fortes

Méthode de calcul du pH

Les espèces faibles (1)

Les acides faibles faiblement dissociés ($\alpha < 0,1$) de concentration C_A



Méthode de calcul du pH

Les espèces faibles (2)

Les acides faibles faiblement dissociés ($\alpha < 0,1$) de concentration C_A



$$|HA| \gg |A^-| = |H_3O^+|$$

et $|HA| = C_A$

$$\text{Donc } K_A = \frac{|H_3O^+|^2}{C_A}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C_A)$$

Vérification de la faible dissociation

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

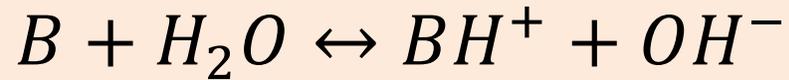
Si $\alpha < 0,1$

$$\text{Alors } \alpha = \sqrt{\frac{K_A}{C_A}}$$

Méthode de calcul du pH

Les espèces faibles (3)

Les bases faibles faiblement dissociées ($\alpha < 0,1$) de concentration C_B



$|B| \gg |BH^+| = |OH^-|$
 et $|B| = C_B$

$$\text{Donc } K_B = \frac{|OH^-|^2}{C_B} = \frac{K_e^2}{C_B \cdot |H_3O^+|^2}$$

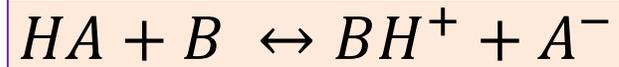
$$K_A = \frac{K_e}{K_B} = \frac{C_B \cdot |H_3O^+|^2}{K_e}$$

$$|H_3O^+|^2 = \frac{K_A K_e}{C_B}$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_A + \log C_B)$$

Mélanges d'acides et de bases : les sels

Sel : neutralisation d'un acide par une base



SEL

=

Mélange d'espèces conjuguées (Brönsted)

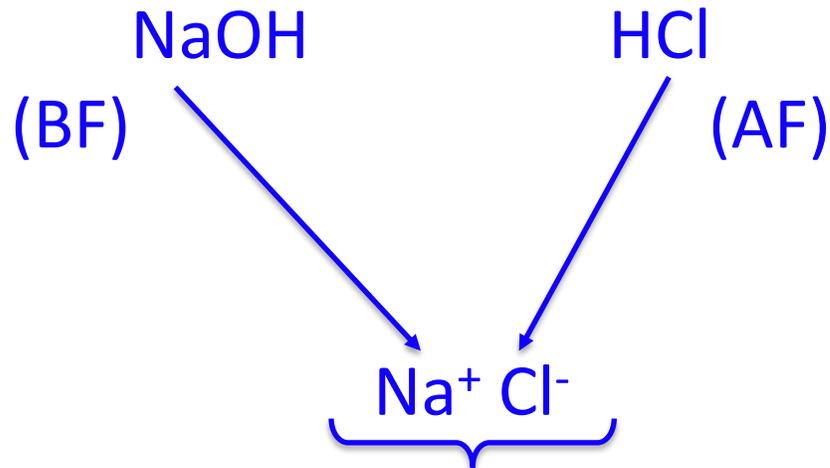
Le pH d'une solution saline va dépendre des forces relatives de BH^+ et A^- en solution

3 cas :

- AF/BF
- AF/Bf ou Af/BF
- Af/Bf

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide fort et de base forte

Ex : NaCl, KCl, BaCl₂, CaCl₂...



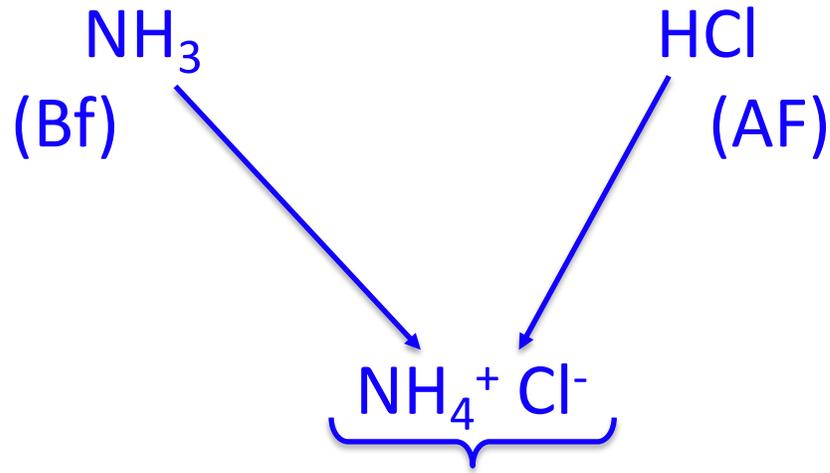
Na⁺ acide conjugué de force nulle
Cl⁻ base conjuguée de force nulle

LA SOLUTION EST NEUTRE

pH = 7

Mélanges d'acides et de bases: sel d'acide fort et de base faible

Ex : NH₄Cl



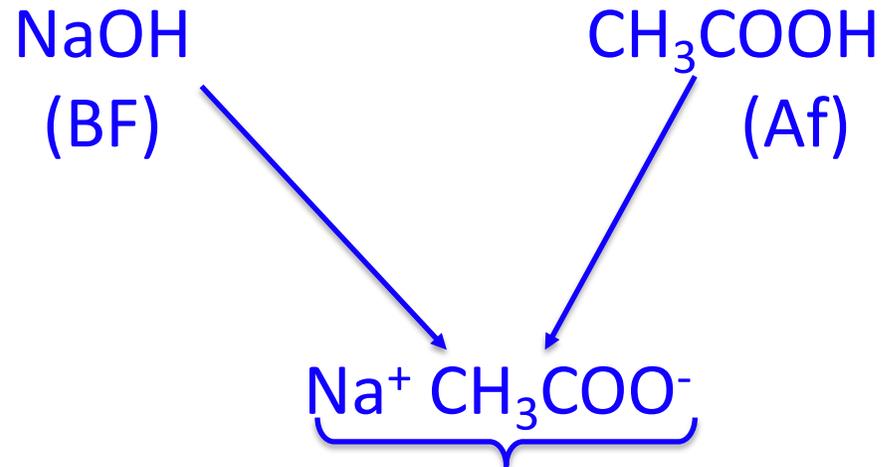
NH₄⁺ acide conjugué FAIBLE
Cl⁻ base conjuguée de force nulle

LA SOLUTION EST ACIDE
pH d'une solution d'acide faible

$$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C_A)$$

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide faible et de base forte

Ex : CH_3COONa



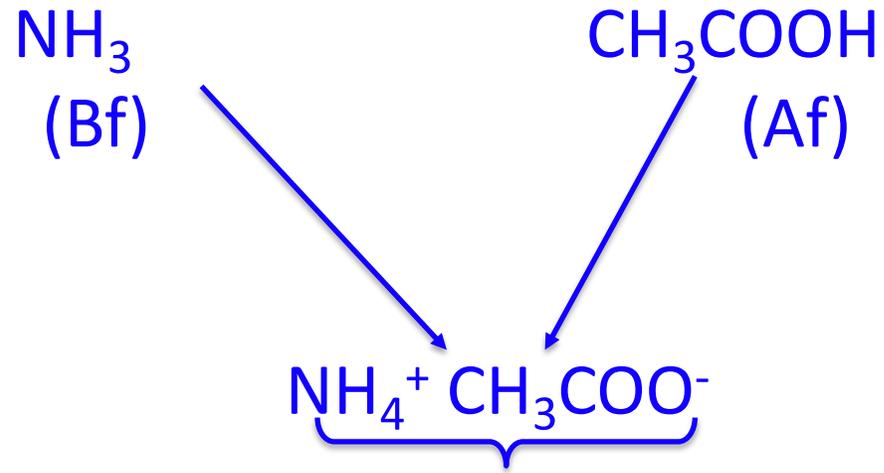
Na⁺ acide conjugué de force nulle
CH₃COO⁻ base conjuguée FAIBLE

LA SOLUTION EST BASIQUE
pH d'une solution de base faible

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_A + \log C_B)$$

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide faible et de base faible (1)

Ex : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



NH_4^+ acide conjugué FAIBLE
 CH_3COO^- base conjuguée FAIBLE

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide faible et de base faible (2)



$$K_{A_1} \cdot K_{A_2} = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{CH}_3\text{COOH}|} \cdot \frac{|\text{NH}_3| |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{NH}_4^+|}$$

$$|\text{CH}_3\text{COO}^-| = |\text{NH}_4^+|$$

et $C_A \approx |\text{CH}_3\text{COOH}| = C_B \approx |\text{NH}_3|$ car sels d'espèces faibles peu dissociées

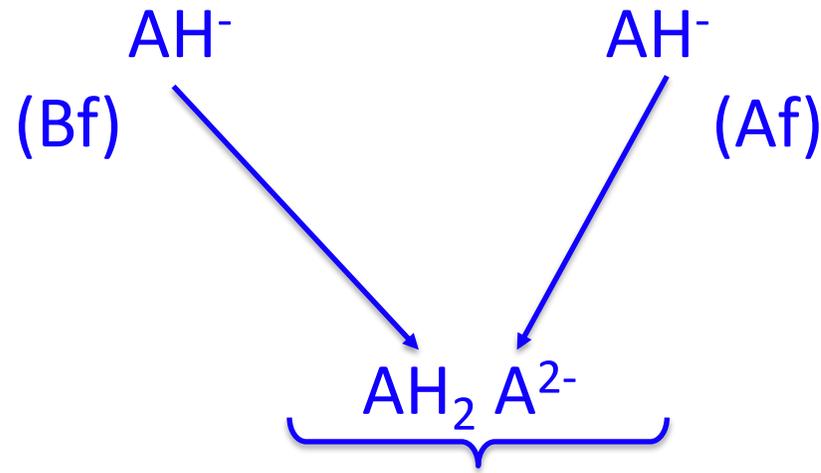
$$K_{A_1} \cdot K_{A_2} = |\text{H}_3\text{O}^+|^2$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A_1} + pK_{A_2})$$

Le pH est indépendant de la concentration

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide faible et de base faible identiques = ampholytes (3)

Ex : HCO_3^- , H_2PO_4^- , HS^- , H_2O



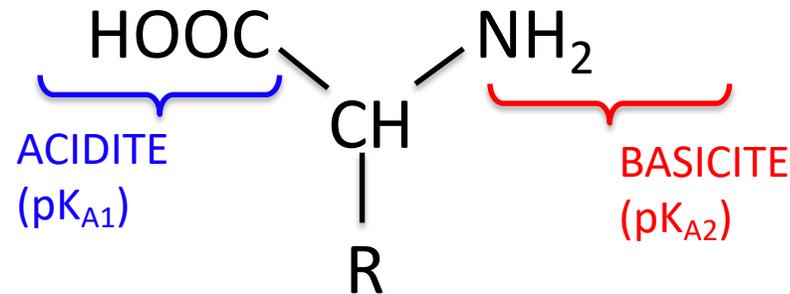
AH_2 acide conjugué FAIBLE

A^{2-} base conjuguée FAIBLE

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$$

Mélanges d'acides et de bases : sel d'acide faible et de base faible (4)

L'acide aminé = un ampholyte particulier



- pH de la solution aqueuse

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2})$$

pH = pI (point isoélectrique)



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)



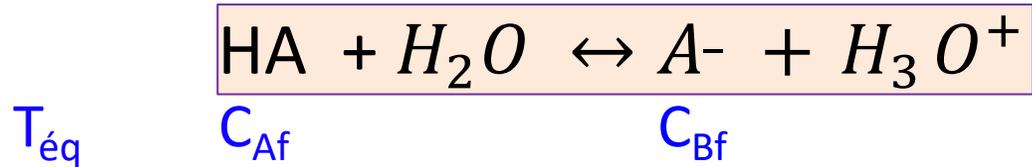
Si l'espèce est peu dissociée, alors on applique la relation d'HENDERSON-HASSELBACH

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

Préparations des solutions tampons

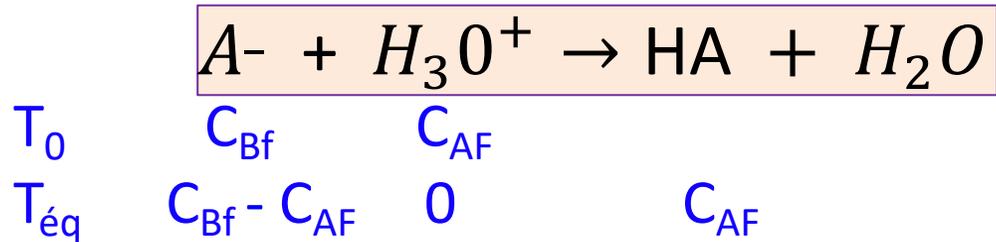
$$pH = pK_A + \log \frac{|A^-|}{|AH|}$$

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



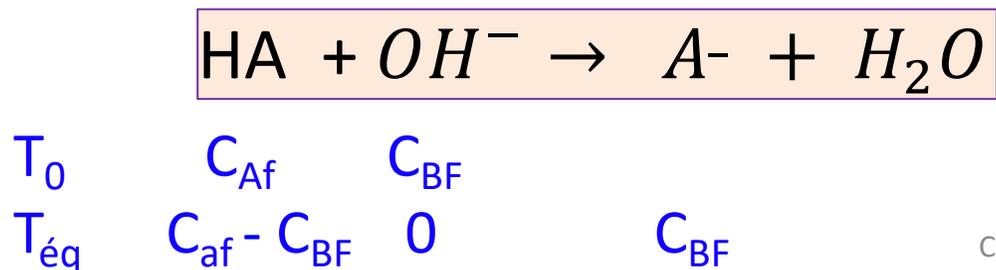
- Ex : CH₃COOH + CH₃COO⁻
- Pas de réaction chimique

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



- Ex : CH₃COO⁻ + HCl
- Réaction chimique
- Bf en excès

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

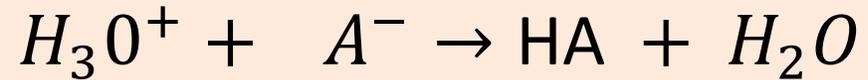


- Ex : CH₃COOH + NaOH
- Réaction chimique
- Af en excès

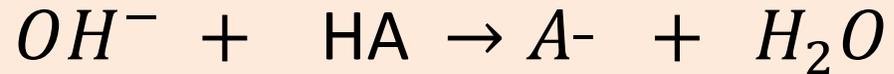
Capacité tampon (1)

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

Chimiquement :



ou



Ajout d' H_3O^+ = apparition de HA

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

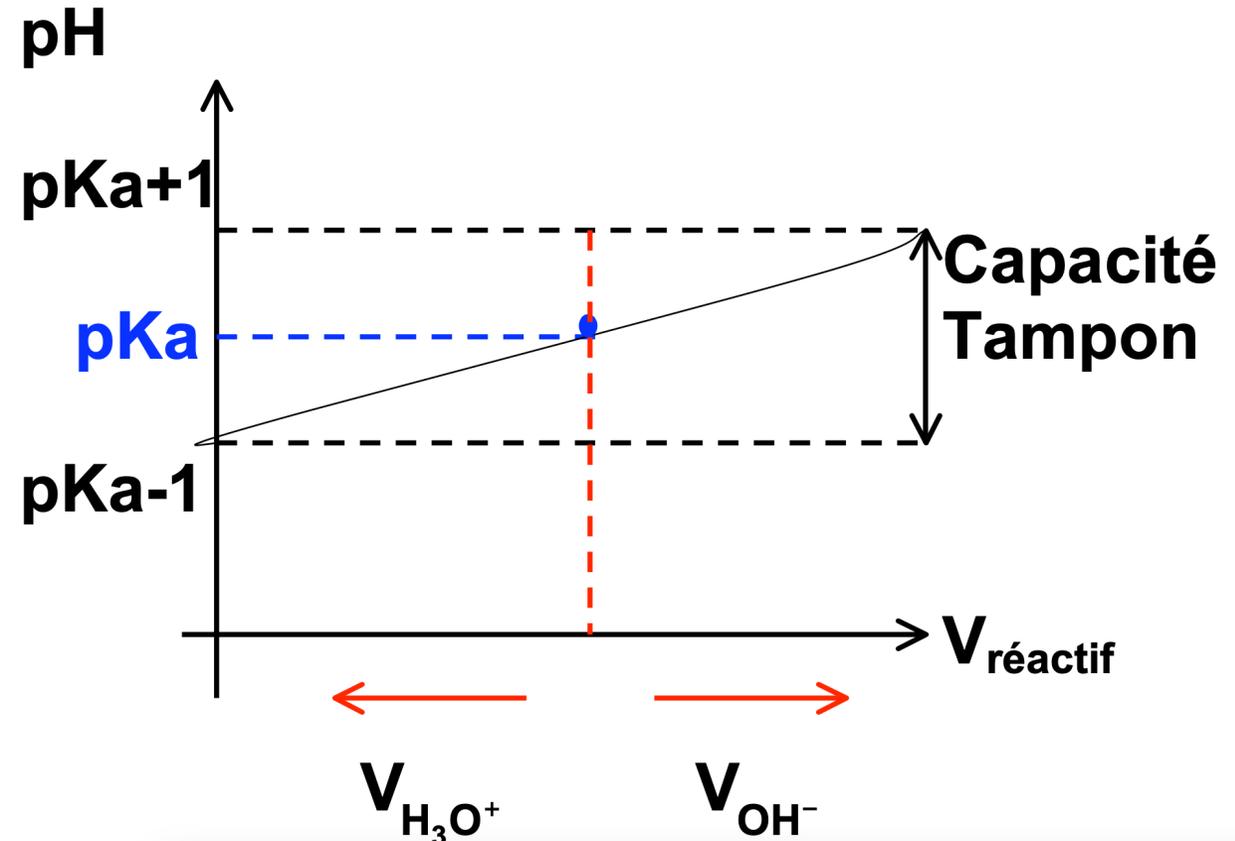
Capacité tampon (1)

Condition :

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

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

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



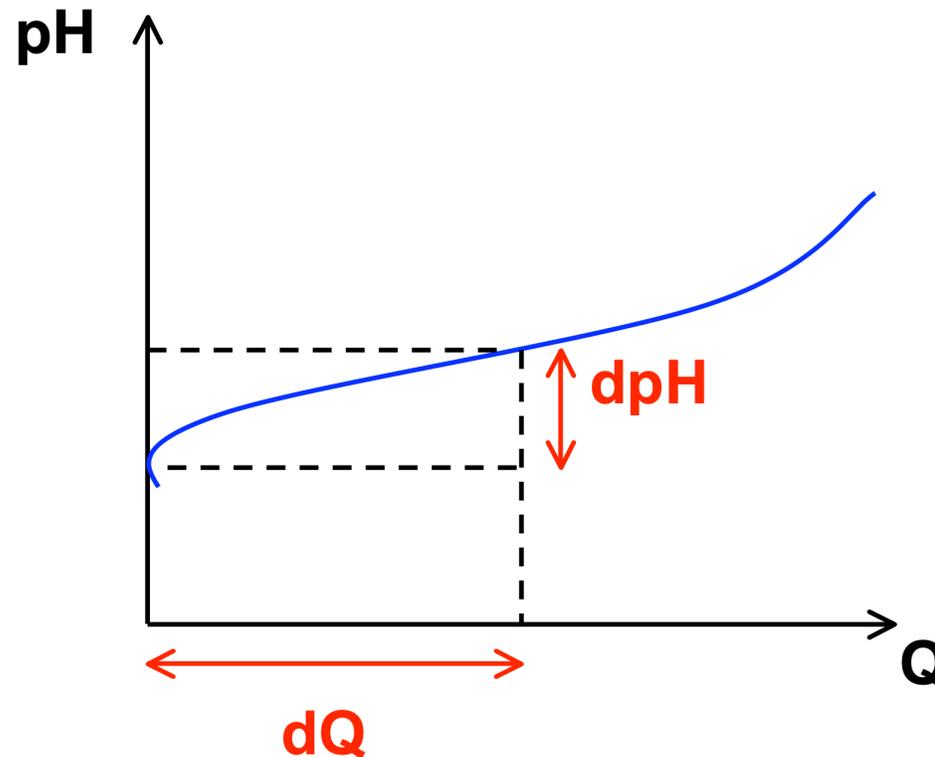
La capacité tampon s'exerce pour $pH = pK_A \pm 1$

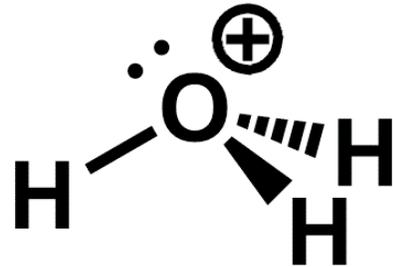
Pouvoir tampon

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





L'échange de proton

Une théorie commune

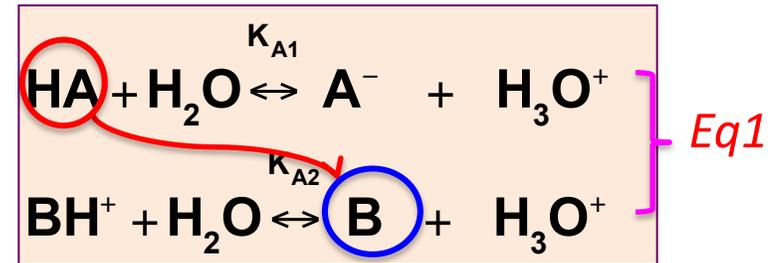
Le dosage acide-base en milieu aqueux

Le dosage acide-base en milieu non aqueux

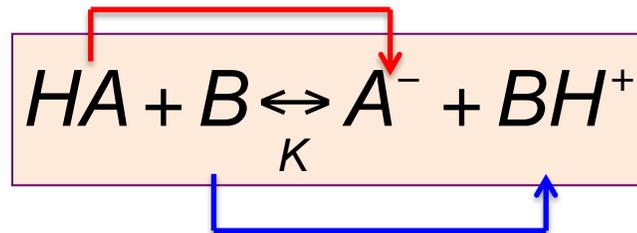
La réaction acide-base: le prérequis pour le dosage

- Nécessite 2 couples acide-base :

- Couple 1 : HA / A⁻ (ACIDE) avec
- Couple 2 : BH⁺ / B (BASE)



- Bilan de la réaction acide-base :



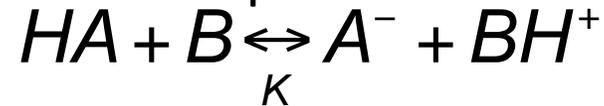
- Remarques :

- Le solvant (H₂O) intervient dans la réaction (Eq1)
- Produits de la réaction A⁻ + BH⁺ = conjugués de AH et B = sel
- Ne préjuge pas du sens de la réaction : ↔ ou → voire ←

Le dosage acide-base en milieu aqueux

Définition et objectif

- Mise en présence d'un acide (HA) et d'une base (B), afin de **déterminer** la **concentration** de l'une des deux espèces



avec :

$$K = \frac{|A^-| |BH^+|}{|HA| |B|} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

- Le calcul de **K** définit la « quantitativité » qui dépend des forces respectives de HA et de B:
 - **Plus K est élevé , plus la réaction est déplacée vers la droite**
 - **K doit être $\geq 10^4$ par convention**
 - **L'équilibre totalement déplacé vers la droite (\rightarrow)**
 - **Donc, on écrit :**



Point d'équivalence ou la fin du dosage

Définition :

Il correspond à la neutralisation de tout acide par une base (ou l'inverse), obtenue pour des quantités (en mol) telles que :

$$Q_{\text{acide}} = Q_{\text{base}} \quad \text{ou} \quad C_{\text{acide}} V_{\text{acide}} = C_{\text{base}} V_{\text{base}}$$

Conséquence:

La réaction acide-base est **déplacée vers la droite** pour consommer **totale**ment la substance à doser.

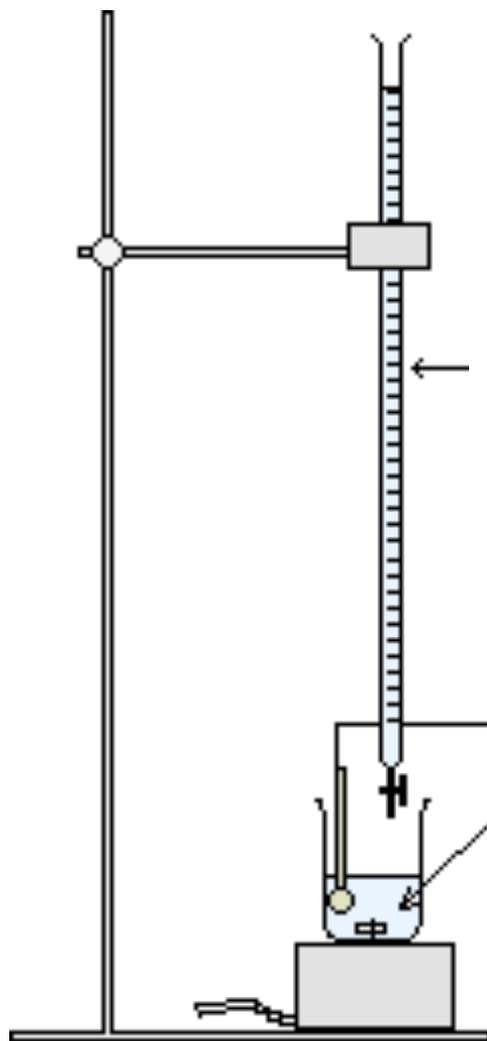
Mise en évidence

1. **Visuelle** : indicateur coloré (HI) : « Virage »
2. **Potentiométrique** : courbe $\text{pH} = f(V)$

Intérêt:

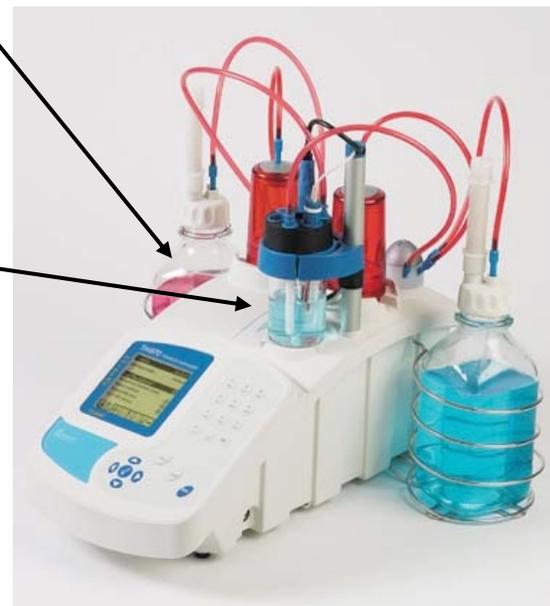
Calcul des concentrations, pH , pK_A

Mise en évidence du point d'équivalence



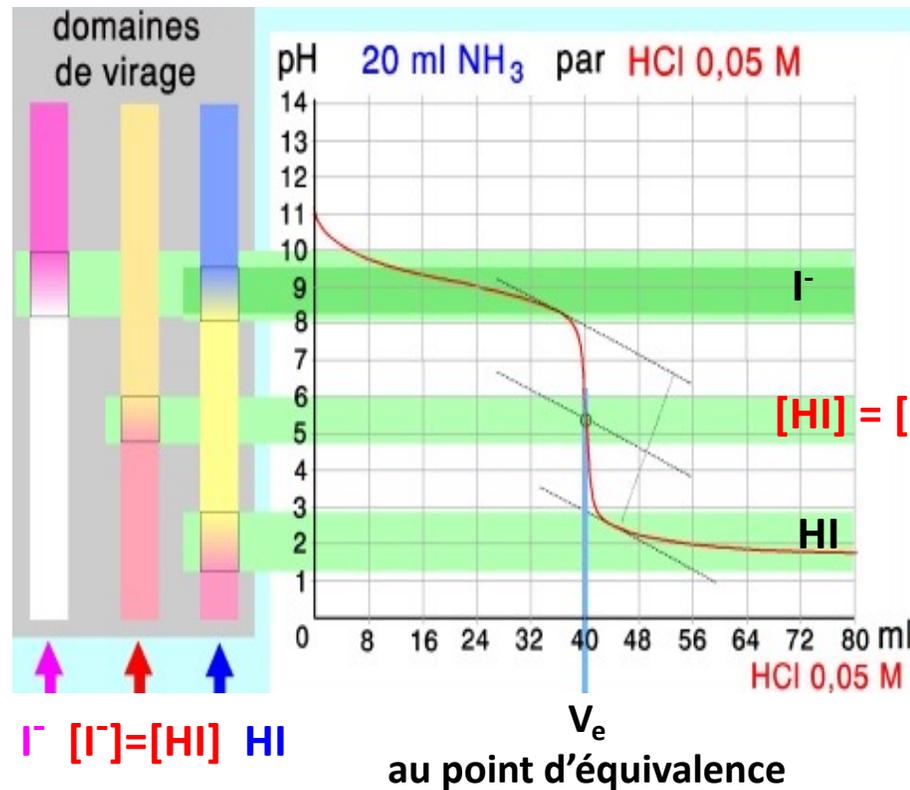
Réactif titrant (B si HA à doser ; HA si B à doser):

- Il doit être de **titre (concentration)** connu.
- Il doit être **le plus concentré possible** pour que le saut de pH soit important ($\Delta V_B \searrow : \Delta \text{pH} \nearrow$)
- Le volume de chute de burette ne doit pas être trop faible



Indication visuelle: indicateur coloré de pH (HI)

Exemple:



Le saut de pH, centré sur le point d'équivalence, doit provoquer un virage net de l'indicateur.

Propriétés d'un indicateur coloré de pH (HI):

- Acide faible ou base faible (de $pK_{A(HI)}$)
- Colorant donnant une couleur intense à de faibles concentrations
- Une couleur différente pour la forme acide et pour la forme basique

- Choix de HI

Bleu de Thymol - 1^{ère} zone

Orange de Méthyle

Vert de Bromocrésol

Rouge de Méthyle

Bleu de Bromothymol

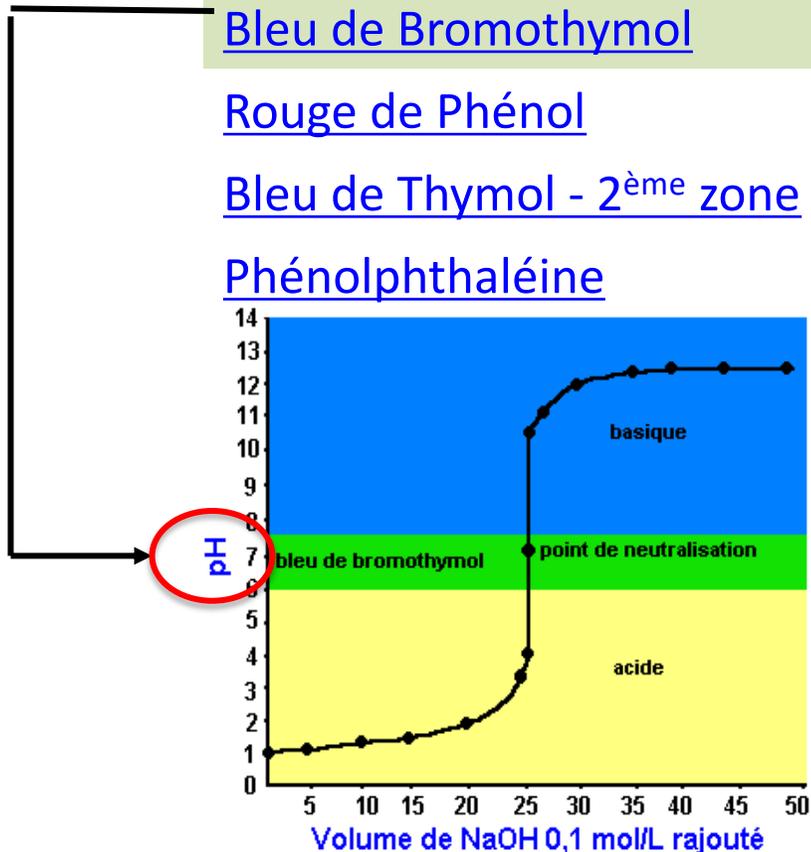
Rouge de Phénol

Bleu de Thymol - 2^{ème} zone

Phénolphthaléine

Couleur

Acide (HI)	Base (I ⁻)	pK _{A(HI)}	Domaine expérimental de virage
rouge	jaune	1.5	1.2 - 2.8
rouge	jaune	3.7	3.2 - 4.4
jaune	bleu	4.7	3.8 - 5.4
jaune	rouge	5.1	4.8 - 6.0
jaune	bleu	7.0	6.0 - 7.6
jaune	rouge	7.9	6.8 - 8.4
jaune	bleu	8.9	8.0 - 9.6
incolore	fuschia	9.4	8.2 - 10.0



Exemple:

Courbe de titrage de 25 mL de HCl 0,1 mol/L par NaOH 0,1 mol/L

Indication potentiométrique (\Rightarrow électrode de pH)

(Cf. TP)

- Les outils de mesure : électrodes
- Deux types d'électrodes nécessaires:
 - De référence: $E_{\text{réf}} = \text{constante}$
 - De mesure: $E_m = f(\text{activité de l'espèce}^*)$
- Principe de la mesure:
 - On mesure la d.d.p (E) entre l'électrode de référence et l'électrode de mesure :



$$E = E_m - (E_{\text{réf}} + E_j^{**})$$

*a = $\gamma(C/C_0)$ avec $C_0 = 1\text{M.L}^{-1}$
** = Potentiel de jonction } Voir fascicule TP

Les électrodes de référence

- 3 types

- Hydrogène

Electrode Standard à Hydrogène = ESH

- Historique : origine des échelles de potentiel

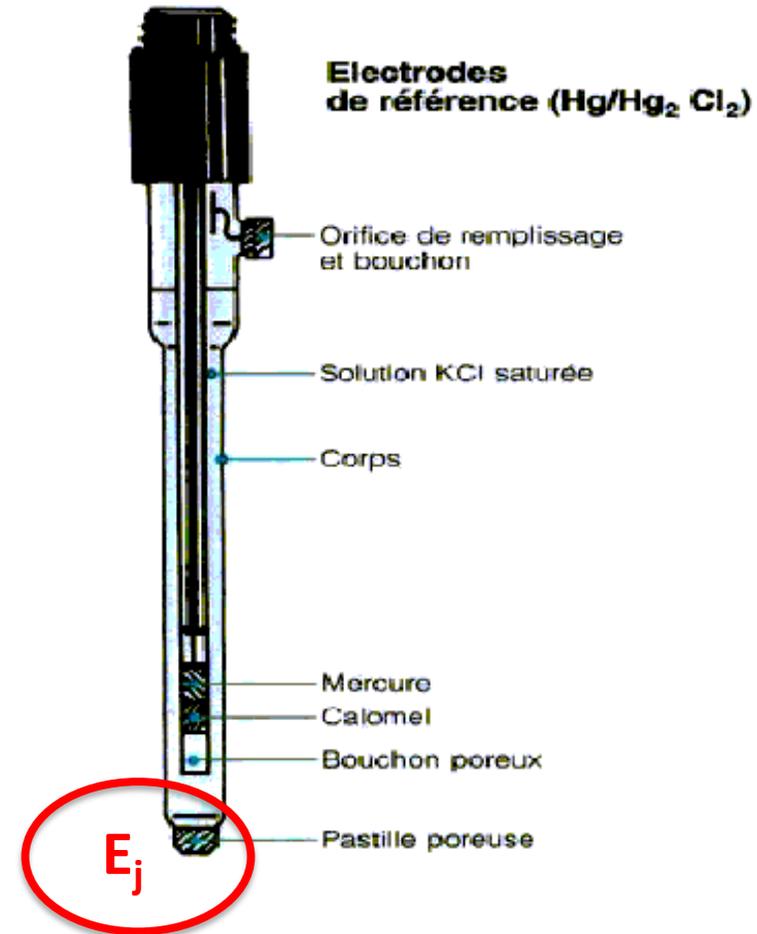
- $E = 0 \text{ V}$ à $+ 25^\circ \text{ C}$

- Calomel (Hg_2Cl_2)

- $E_{\text{ESH}} = + 0,245 \text{ V}$

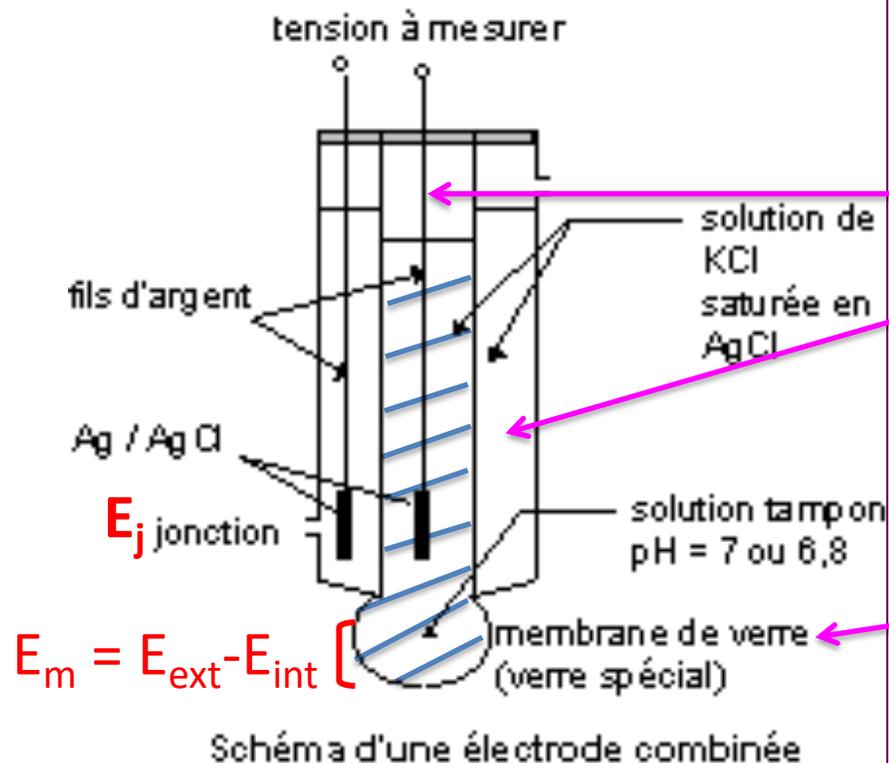
- Ag/AgCl

- $E_{\text{ESH}} = + 0,197 \text{ V}$



L'électrode de mesure du dosage acide-base: l'électrode de pH

Une électrode de verre sensible aux ions H_3O^+



- L'électrode combinée
 - ↳ double électrode:
[Mesure (hachuré)+Réf. Interne]
+
[Référence externe]
- L'électrode de mesure sensible à H_3O^+ :
 - ↳ Électrode de pH
 - ↳ Verre sensible au H_3O^+
 - ↳ Mécanisme par conduction ionique (Na^+)

L'électrode de mesure du pH

Principe de la mesure

- On mesure la ddp: $E_m = E_{\text{ext}} - E_{\text{int}}$
- $E_m = f(a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ext}}}$ et $a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{int}}}$ qui est cste)
- Donc:

$$E_m = E_{\text{ext}} - E_{\text{int}} = 0,059 \log \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ext}}}}{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{int}}}}$$

$$\text{donc: } E_m = C + 0,059 \log a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ext}}}$$

$$\text{soit } : E_m = C - 0,059 \text{pH}$$

$$\text{au final, si } C_{\text{ste}} = C + E_{\text{ref int}}$$

on aura :

$$E_{\text{ind}} = C_{\text{ste}} - 0,059 \text{pH}$$

Avec:

$$C = - 0,059 \log a_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{int}}}$$

$$E_{\text{ind}} = E_m - (E_{\text{ref}} + E_j)$$

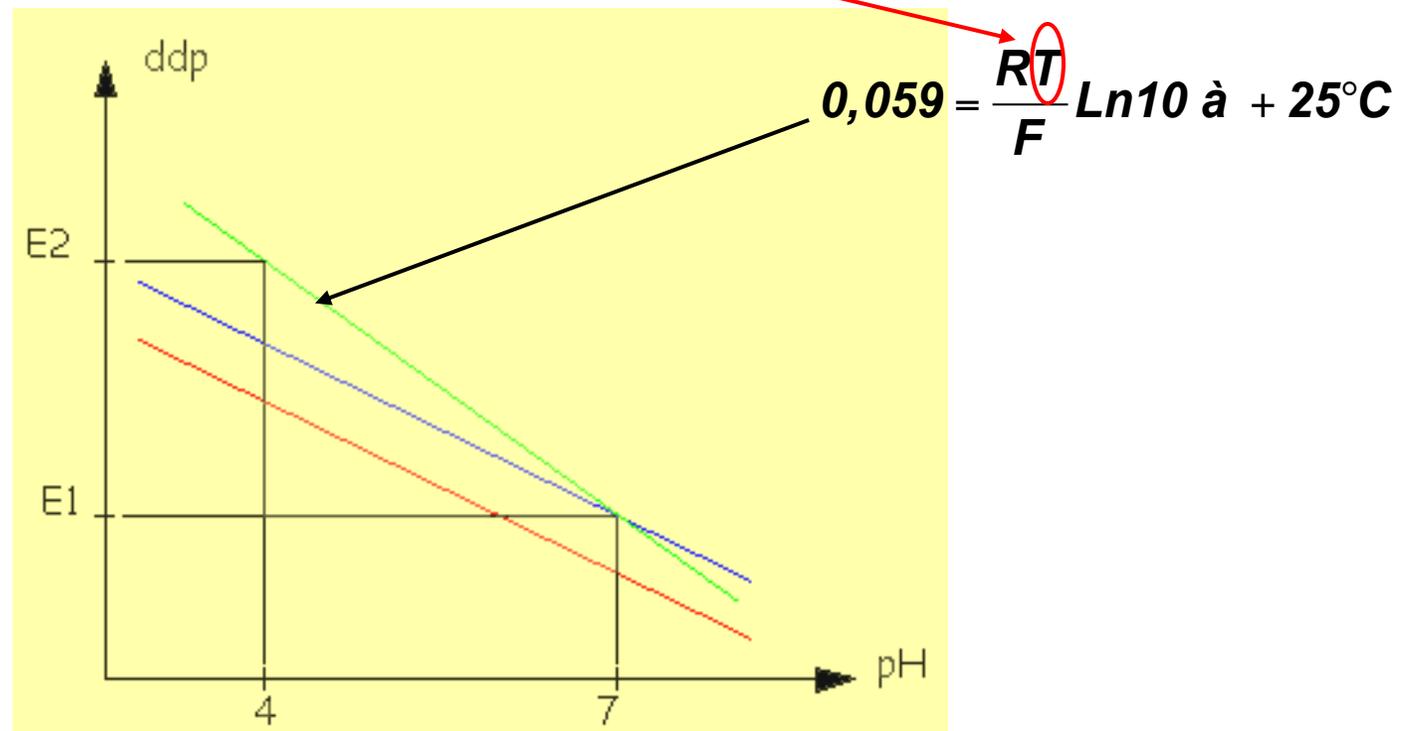
à + 25°C

L'électrode de mesure du pH un système fragile

- Limite d'utilisation:
 - Conservation
 - La sélectivité aux ions
 - Les pH extrêmes (erreurs alcalines et acides)
 - La force ionique (I) des solutions
- L'étalonnage
 - Régulier
 - Nécessite l'utilisation de solutions tampon
Au minimum 2 (pH 4,00 - 7,00 - 9,00)

L'électrode de mesure du pH: l'étalonnage

- En pratique : une mesure de pente, sensible à la température (Cf. TP)



L'électrode de mesure du pH: un modèle généralisable

- Réponse Nernstienne:

$$E = Cste \pm \frac{0,059}{z_x} \log a_x$$

- Avec:
 - X : anion ou cation; Z, charge de X ; Cste : fonction de la membrane
- **Conséquence: la sensibilité = $\Delta E/\Delta C$, ici $\Delta E/\Delta \log a_x$, diminue avec la charge**
- En théorie, on mesure une activité; en pratique, si solution pas trop concentrée, on assimile l'activité à la concentration ($a \approx C$)

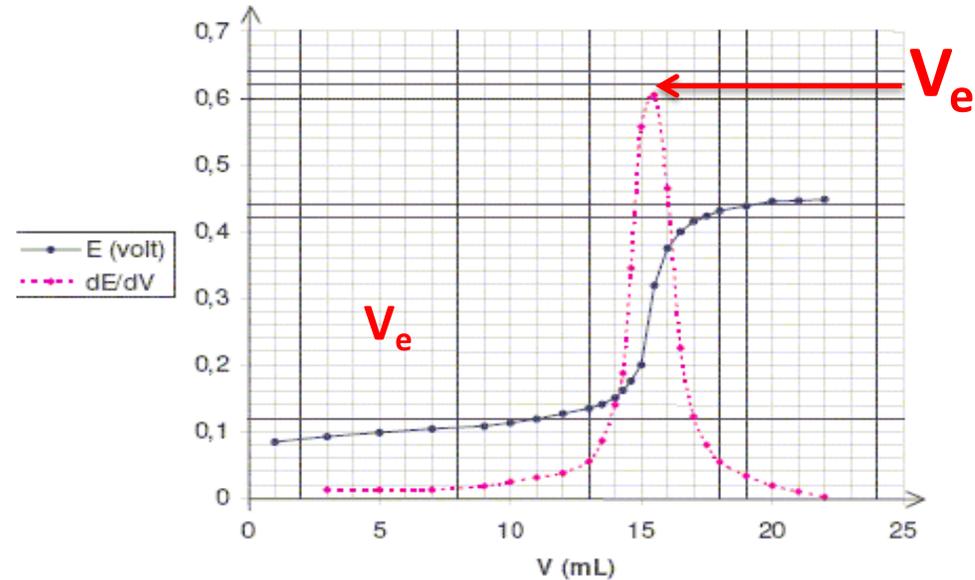
- Sélective et pas spécifique:

- Avec: n ions i interférents et $k_{(x,i)}$: coeff. de sélectivité de X par rapport à i :

$$E = Cste \pm \frac{0,059}{z_x} \log \left[a_x + \left(\sum_1^n k_{(x,i)} \times a_i \right) \right]$$

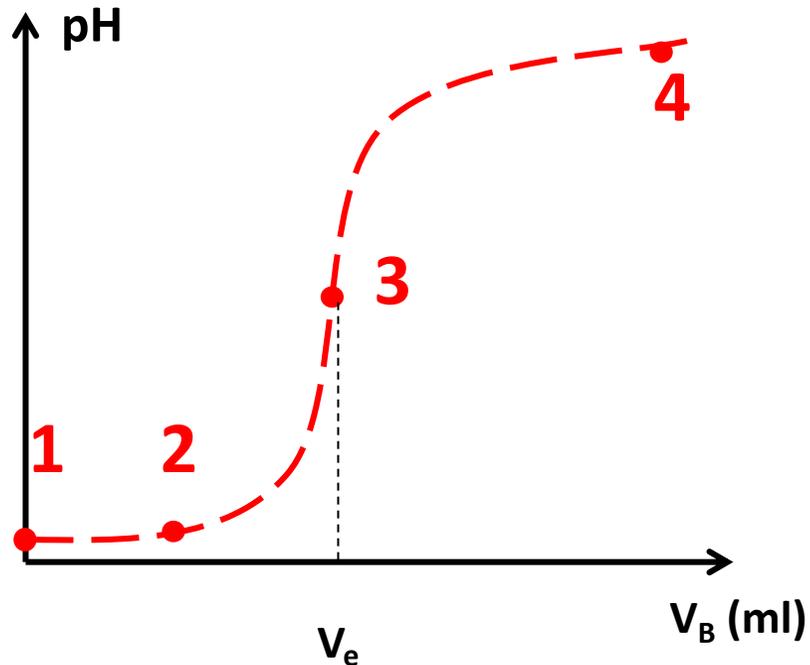
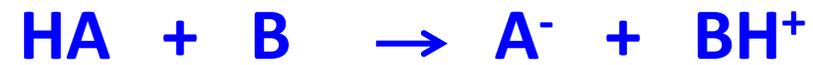
Variation du pH au cours des dosages acide-base

La courbe potentiométrique $\text{pH} = f(V)$



- Relie l'évolution du pH et des volumes de réactif titrant lors du dosage (allure sigmoïde)
- Permet une mesure très précise du volume équivalent : V_e (dérivation) même dans les solutions colorées.
- Permet de relier l'évolution du pH avec les concentrations des espèces en solution.
- Permet une détermination précise du pK_A pour les espèces faibles

Quelques points caractéristiques de la courbe $\text{pH} = f(V)$ ex : dosage AH par B



au point
d'équivalence:
 $C_A = (C_B \cdot V_e) / V_A$

1. $V = 0$
2. $V = V_e/2$ ou entre $V=0$ et $V= V_e$
3. $V = V_e$
4. $V = 2V_e$

La variation du pH : cas du dosage des acides

Pour simplifier, on raisonne en considérant :

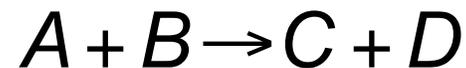
1) Le volume total V_T cst

$(V_T = V_{\text{ajouté}} + V_{\text{prise d'essai}}) \rightarrow V_{\text{ajouté}} \approx$ très faible car $C_B \gg \gg$

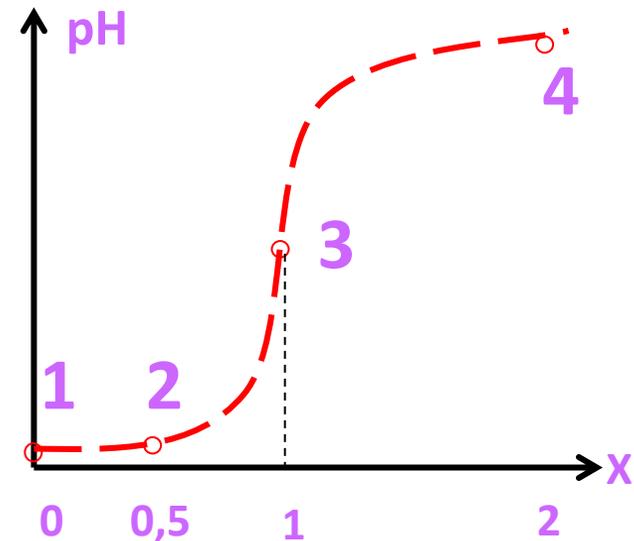
2) En définissant le degré d'avancement (x) :

$$x = \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{\text{quantité de B ajoutée}}{\text{quantité de A initiale}}$$

Pour une réaction mole à mole du type:

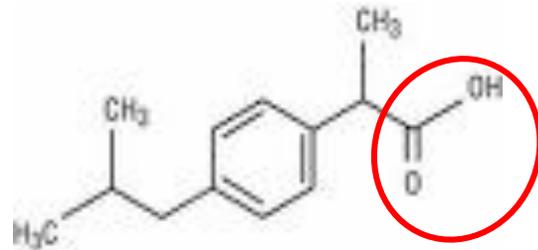


Si $V_T \approx$ cst, alors : $C_B = xC_A$

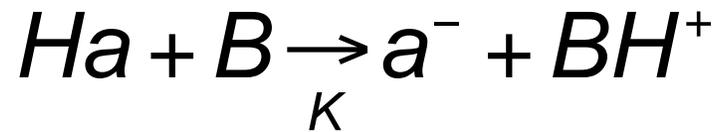


Le cas d'un monoacide faible (Ha) dosé par une base forte (OH⁻)

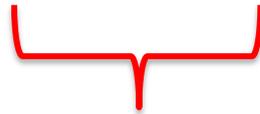
Ex: Dosage de l'ibuprofène (Ha)/ NaOH



$pK_A = 4,91$



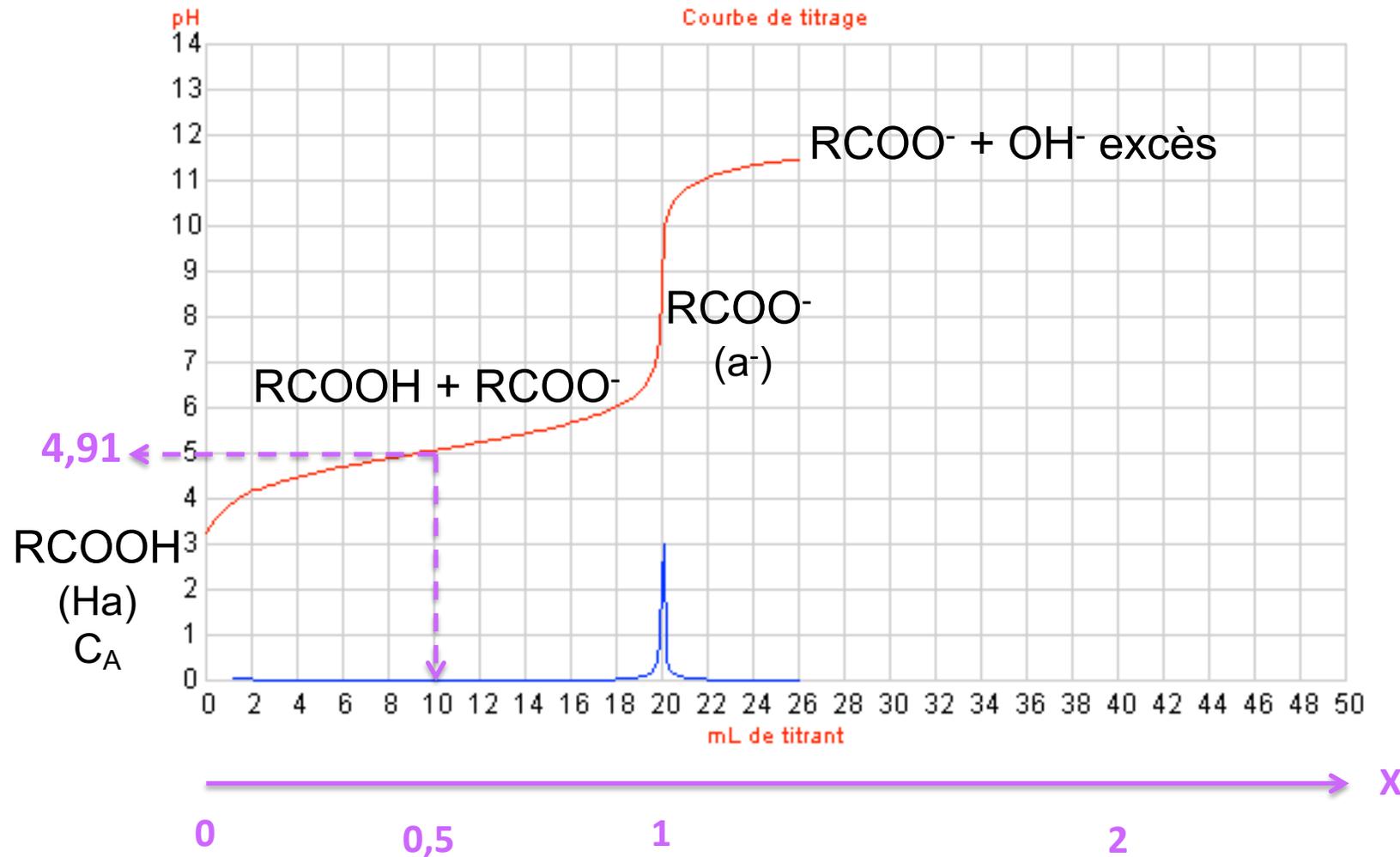
C_A



« Sel » basique au point d'équivalence

Car a^- base conjuguée faible d'un acide faible Ha, et BH^+ force nulle (conjugué acide d'une base forte)

Chimie du dosage de l'ibuprofène



Evolution théorique du pH lors du dosage (en négligeant les variations de volume)

Mélange a^- et Ha :
Eq. d'Henderson

X	Ha	a^-	pH	CHIMIE
0	C_A	0	$\frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log C_A$	RCOOH
$0 < x < 1$	$C_A(1-x)$	$C_A \cdot x$	$pK_A + \log \frac{x}{1-x}$	RCOOH/ RCOO $^-$
1	0	C_A	$7 + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log C_A$	RCOO $^-$
> 1	0	C_A	$14 + \log C_A (X-1)$	RCOO $^-$ et OH $^-$ excès

en fait $C_A \approx I_a$
car $V_T \approx Cst$

L'équation d'Henderson lors d'un dosage

- Equation d'Henderson-Hasselbach:

- Pour un acide HA, à la concentration initiale C_A , dès que A^- formé à la concentration $C_B (= X.C_A)$, alors:

$$pH = pK_A + \log \frac{|A^-|}{|AH|} \quad \left. \vphantom{pH = pK_A + \log \frac{|A^-|}{|AH|}} \right\} pH = pK_A + \log \frac{C_B}{C_A - C_B} = pK_A + \log \frac{X}{1 - X}$$

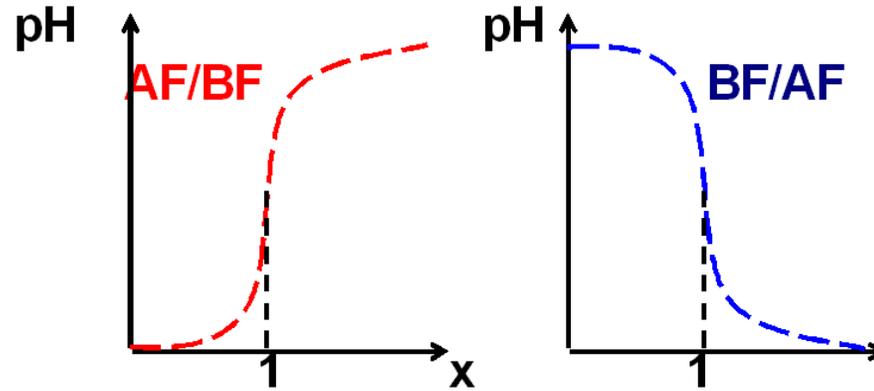
- A utiliser, dès que l'on a l'acide et sa base conjuguée en mélange:

- AH/ A^- en mélange (ex : RCOOH/RCOO $^-$) exemple du cours
- BH $^+$ /B en mélange (ex : NH $_4^+$ /NH $_3$) exemple des TP

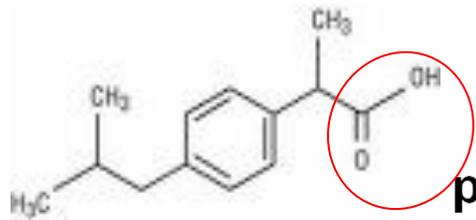
- Limites de la relation:

- On néglige la dissociation du solvant H $_2$ O
- C_B et C_A suffisamment concentrées
- On néglige la dissociation propre de HA ou la fixation d'H $_3$ O $^+$ par B

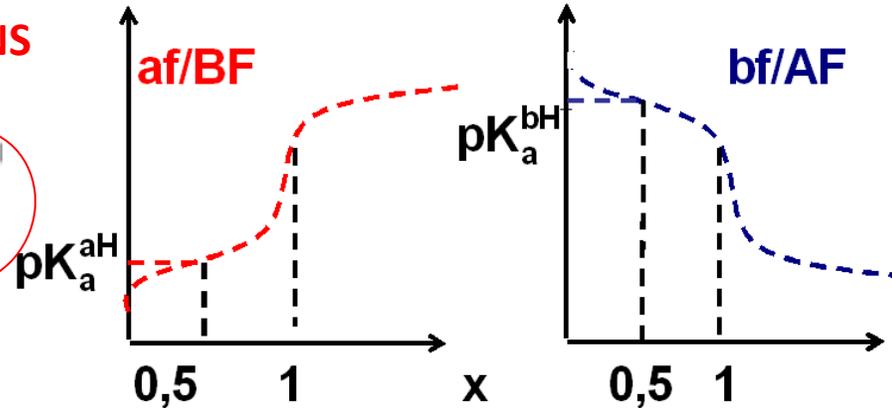
II Y A TRANSPOSITION TOTALE ENTRE ACIDES ET BASES



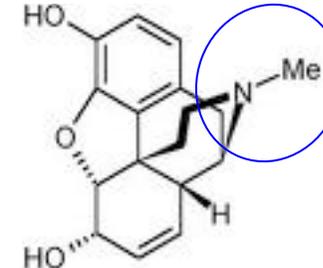
Ex: Ibuprofène: AINS



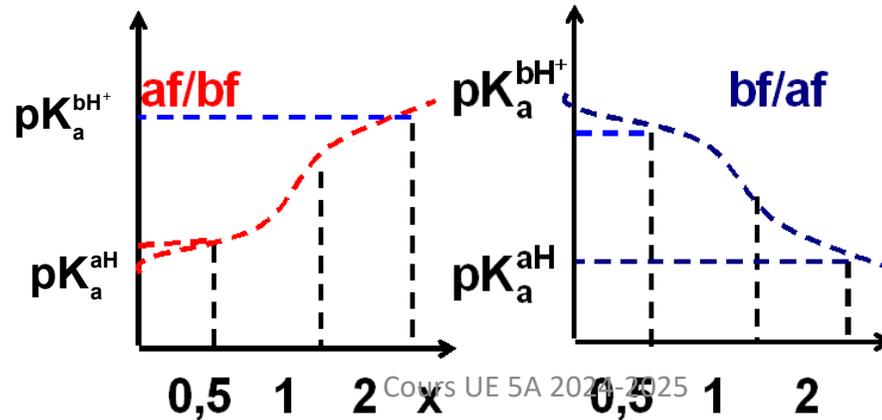
$pK_A = 4,91$



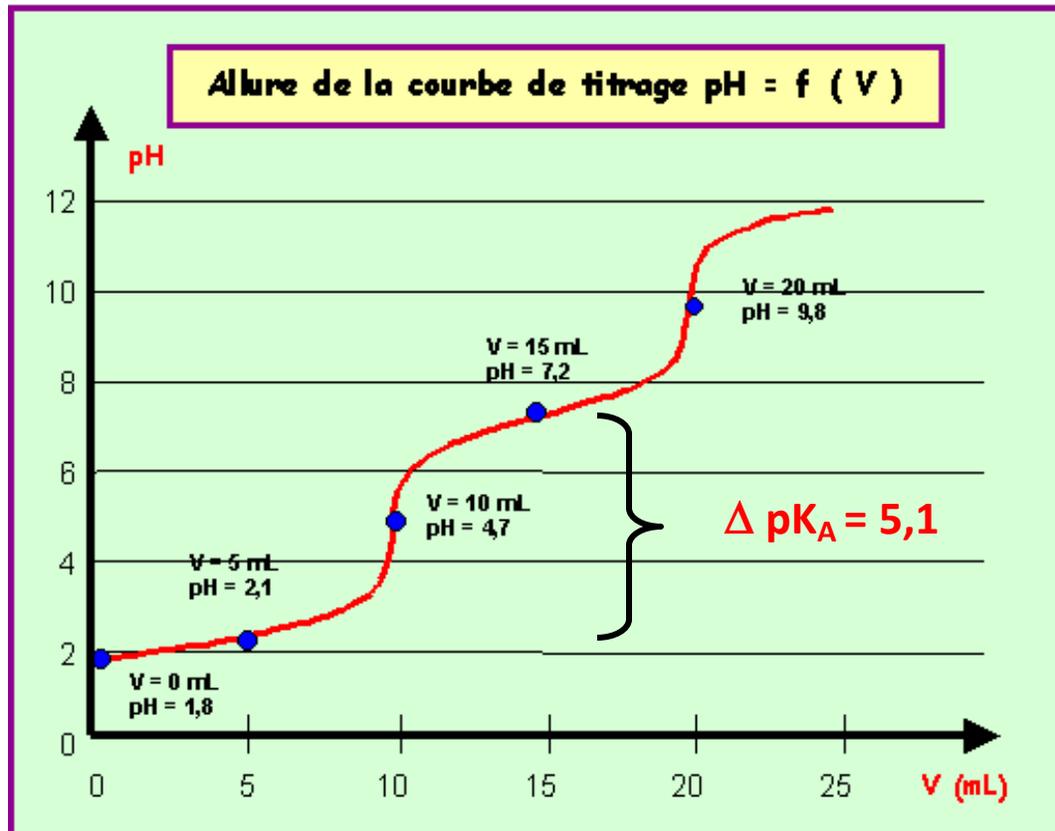
Ex: Morphine: alcaloïde



$pK_A = 8,21$

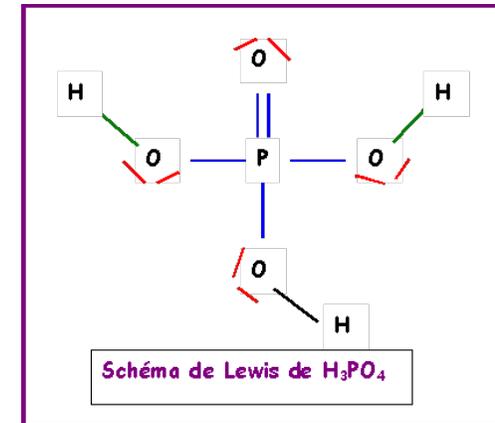


Le cas d'un polyacide : AH_n (ex: H_3PO_4)



$pK_{A3} = 2,1$

$pK_{A2} = 7,2$



$pK_{A1} = 12,4$

DOSAGE POSSIBLE si:

- ΔpK_A suffisamment grand (> 3)
- Acidité suffisamment forte (pK_A 2,1 et pK_A 7,2)

DOSAGE IMPOSSIBLE si:

Acidité trop faible ($pK_{A1} = 12,4$) \rightarrow dosage en milieu non aqueux à envisager

Pour les deux premières acidités de l'acide phosphorique

2 couples acide/base: H_3a/H_2a et H_2a/H_1a

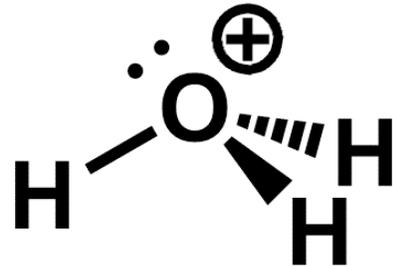
x	H_{3a} H_3PO_4	H_{2a} $H_2PO_4^-$	H_{1a} HPO_4^{2-}	Formule de pH	CHIMIE
0	C_A	0	0	Acide faible $\frac{1}{2}(pK_{A3} - \log C_A)$	H_3PO_4
0 < x < 1	C_A(1-x)	C_A(x)	0	tampon	$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$
1	0	C_A	0	Ampholyte $\frac{1}{2}(pK_{A3} + pK_{A2})$	$H_2PO_4^-$
1 < x < 2	0	C_A(1-x)	C_A(x)	tampon	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$
2	0	0	C_A	Ampholyte $\frac{1}{2}(pK_{A2} + pK_{A1})$	HPO_4^{2-}

Parmi les affirmations suivantes concernant l'électrode de verre, lesquelles sont exactes ?

- A. Mesure le pH des solutions aqueuses
- B. Fonctionne avec une référence interne
- C. Fonctionne avec une référence externe
- D. Possède une partie sensible aux H_3O^+
- E. Est insensible à la température

Parmi les affirmations suivantes concernant l'électrode de verre, lesquelles sont exactes ?

- A. Mesure le pH des solutions aqueuses**
- B. Fonctionne avec une référence interne**
- C. Fonctionne avec une référence externe**
- D. Possède une partie sensible aux H_3O^+**
- E. Est insensible à la température**



L'échange de proton

Une théorie commune

Le dosage acide-base en milieu aqueux

Le dosage acide-base en milieu non aqueux

Le dosage acide/base en milieu non aqueux : un aperçu

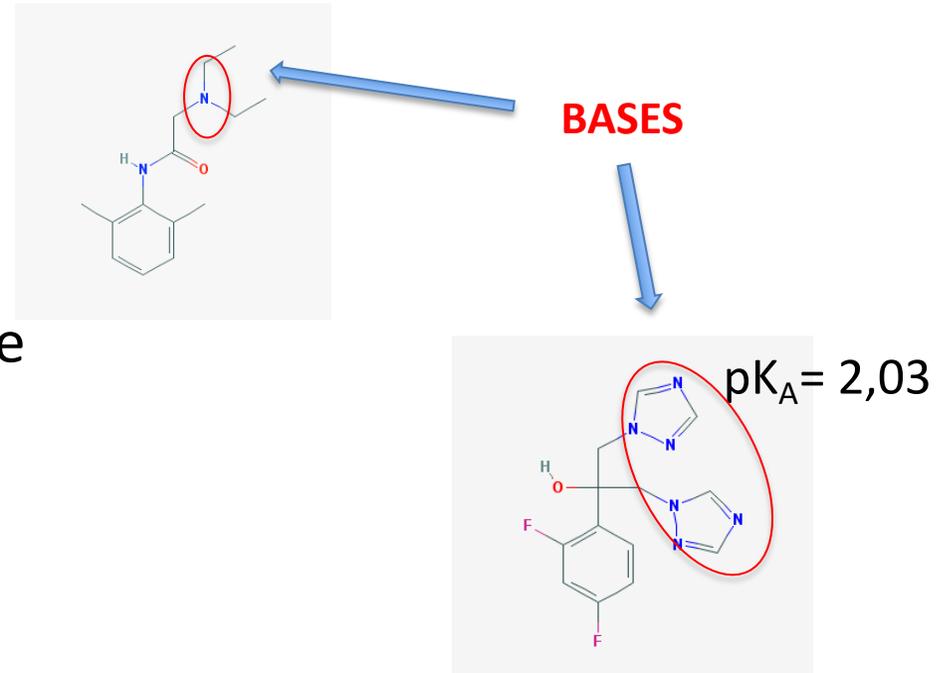
- Rationnel:

- 1) Très faible solubilité dans l'eau de certains principes actifs acides ou basiques
- 2) Espèces trop faibles dans l'eau : pK_A trop petit pour les bases, ou trop élevé pour les acides

ex₁: lidocaïne, $pK_A \approx 7,93$

ex₂: les antifongiques azolés : fluconazole

ex₃: la 3^{ème} acidité d' H_3PO_4 ($pK_{A1} = 12,4$)



Comment procéder ?

1. Augmenter la solubilité :

- Choisir un solvant de constante diélectrique (= permittivité) $\neq \epsilon_0(\text{H}_2\text{O})$
- Mais, si ϵ_0 très $\leq \epsilon_0(\text{H}_2\text{O})$: formation de paires d'ions

2. Augmenter = «exalter» la force de acides et des bases à doser :

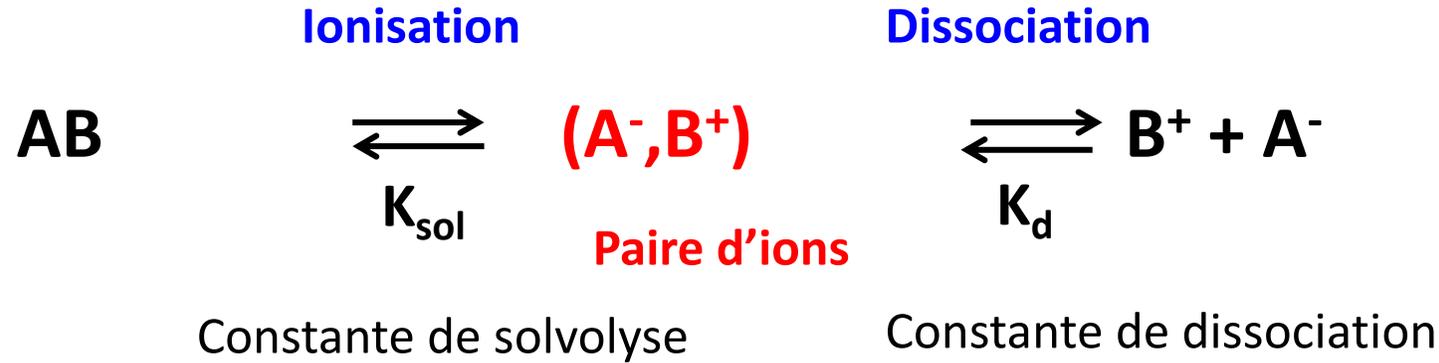
- Choisir un solvant dit «amphiprotique» approprié

3. Difficulté :

- Superposer, dans la pratique, les notions 1) et 2)

La paire d'ions

- Formation en deux étapes :



$$\text{Avec: } K = K_{\text{sol}} \times K_{\text{d}} = \frac{[(\text{A}^-, \text{B}^+)]}{[\text{AB}]} \times \frac{[\text{A}^-][\text{B}^+]}{[(\text{A}^-, \text{B}^+)]} = \frac{[\text{A}^-][\text{B}^+]}{[\text{AB}]}$$

- Influence de la permittivité ϵ_0 du solvant - Loi de Coulomb

Force d'attraction de particules de charge opposée

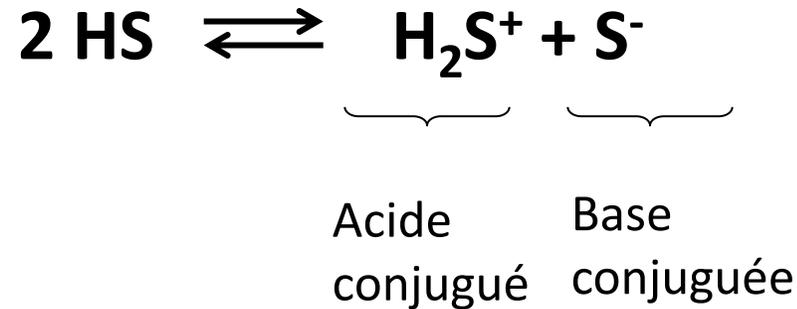
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_A Z_B}{r^2}$$

Solubiliser : l'importance de l' ϵ_0 des solvants

	ϵ_0	
DMF	109,5	Il n'existe quasiment pas de paires d'ions Pouvoir dissociant élevé
Eau	78,5	
DMSO	48,9	Formation de paires d'ions possible Pouvoir dissociant intermédiaire
Acétonitrile	36,2	
Ethanol	24,3	Il n'existe pas d'ions isolés : paires d'ions Pouvoir dissociant faible
Acétone	20,7	
Pyridine	12,3	
Acide acétique	6,2	
Chloroforme	4,8	

Exalter la force des acides et des bases : les solvants amphiprotiques

Par analogie avec H₂O, les solvants ampholytes (HS) (= acides et basiques) comme H₂O sont dits amphiprotiques :



En conséquence, on peut définir :

- Une autoprolyse de HS : $K_s = [\text{H}_2\text{S}^+][\text{S}^-]$ ou $\text{p}K_s = \text{pH}_2\text{S}^+ + \text{pS}^-$
(produit ionique du solvant HS, cf. $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ dans H₂O)
- Un pH $\text{pH} = -\log [\text{H}_2\text{S}^+]$ (pour H₂O, $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$)
- Une force relative ($\text{p}K_A$) des acides et des bases dans HS

Exemples de solvants amphiprotiques

HS	H_2S^+	S^-	pK _s
DMSO	$C_2H_6SOH^+$	$C_2H_6SO^-$	33
Ammoniac liquide	NH_4^+	NH_2^-	28
Acétonitrile	CH_3CNH^+	CH_3CN^-	20
Ethanol	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	19
Méthanol	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	17
Acide acétique	$CH_3-CO_2H_2^+$	$CH_3-CO_2^-$	15
Eau	H_3O^+	OH^-	14
Acide sulfurique	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	3

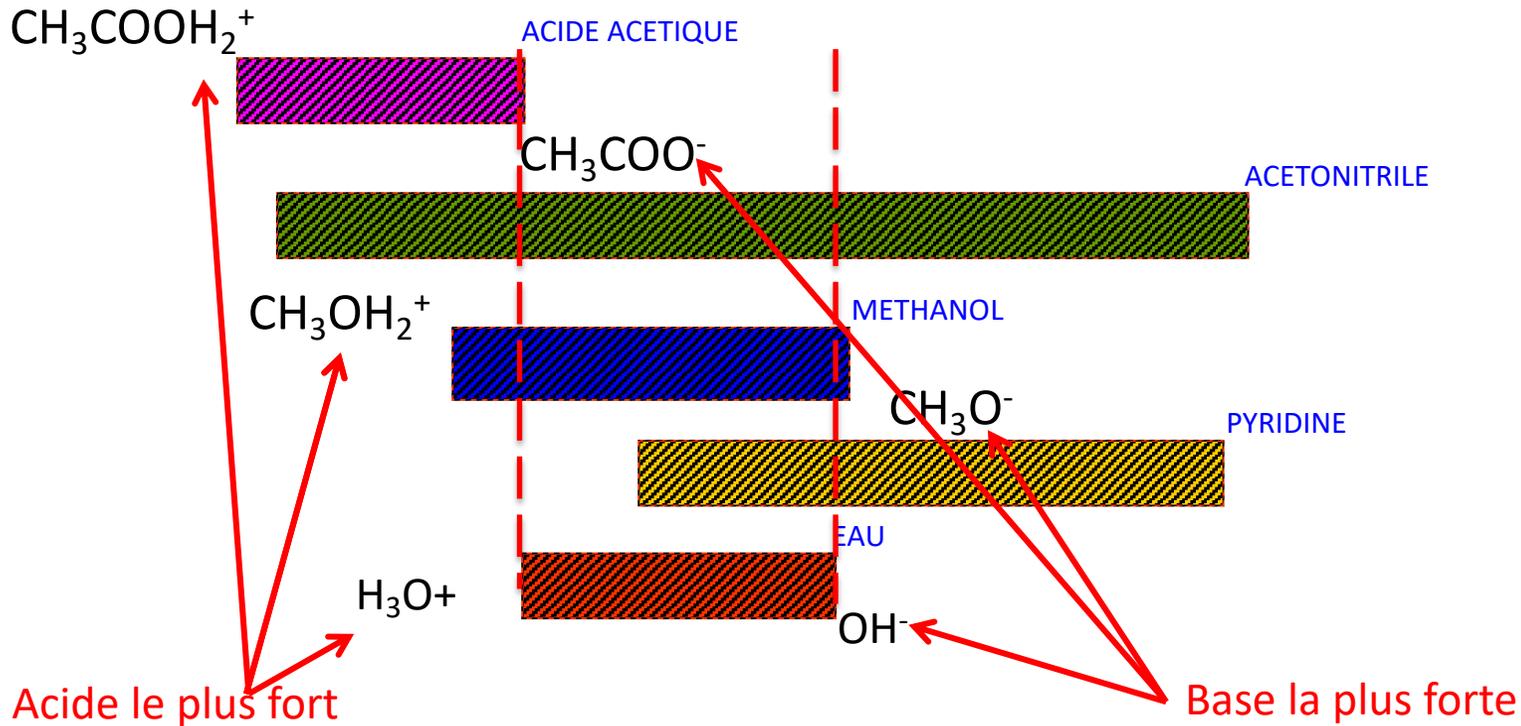
Plus le pK_s ↗, plus $[SH_2^+]$ et $[S^-]$ ↘, moins HS est dissociant

Le solvant amphiprotique HS peut être:

- Plus acide que l'eau (CH_3COOH)
- Plus basique que l'eau (diméthylformamide: DMF)
- Plus acide et plus basique (CH_3OH)
- Conséquence:
 - Son domaine de définition (pK_s) peut se positionner par rapport à celui de l'eau ($\text{pK}_e = 14$ à $+ 25^\circ \text{ C}$ sous 1 atm)

↳ Notion de comparaison d'échelles

Les échelles de pH dans différents solvants amphiprotiques

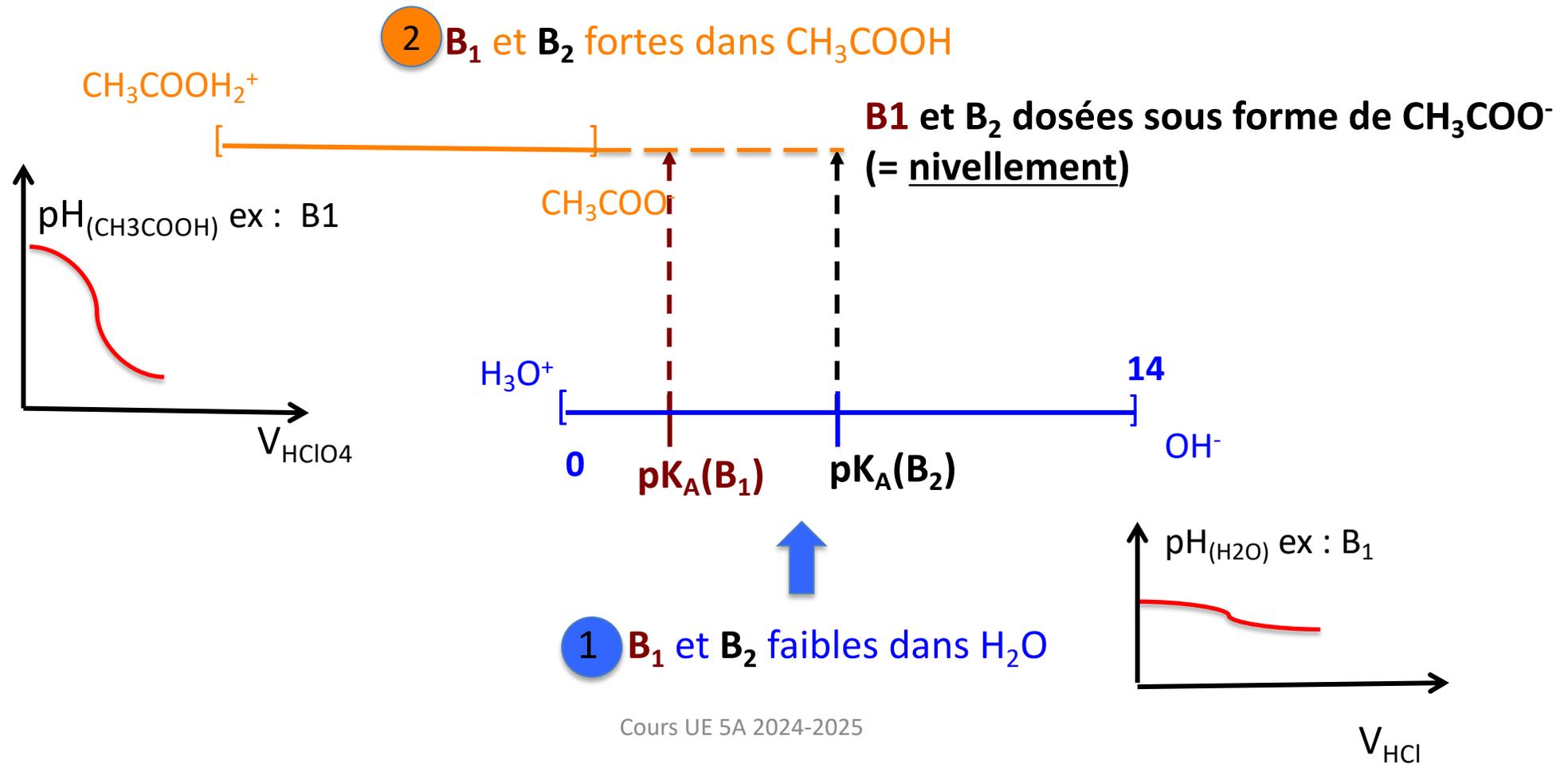


- L'acide acétique est plus acide que l'eau
- La pyridine est plus basique que l'eau
- Le méthanol et l'acétonitrile sont à la fois plus basique et plus acide que l'eau

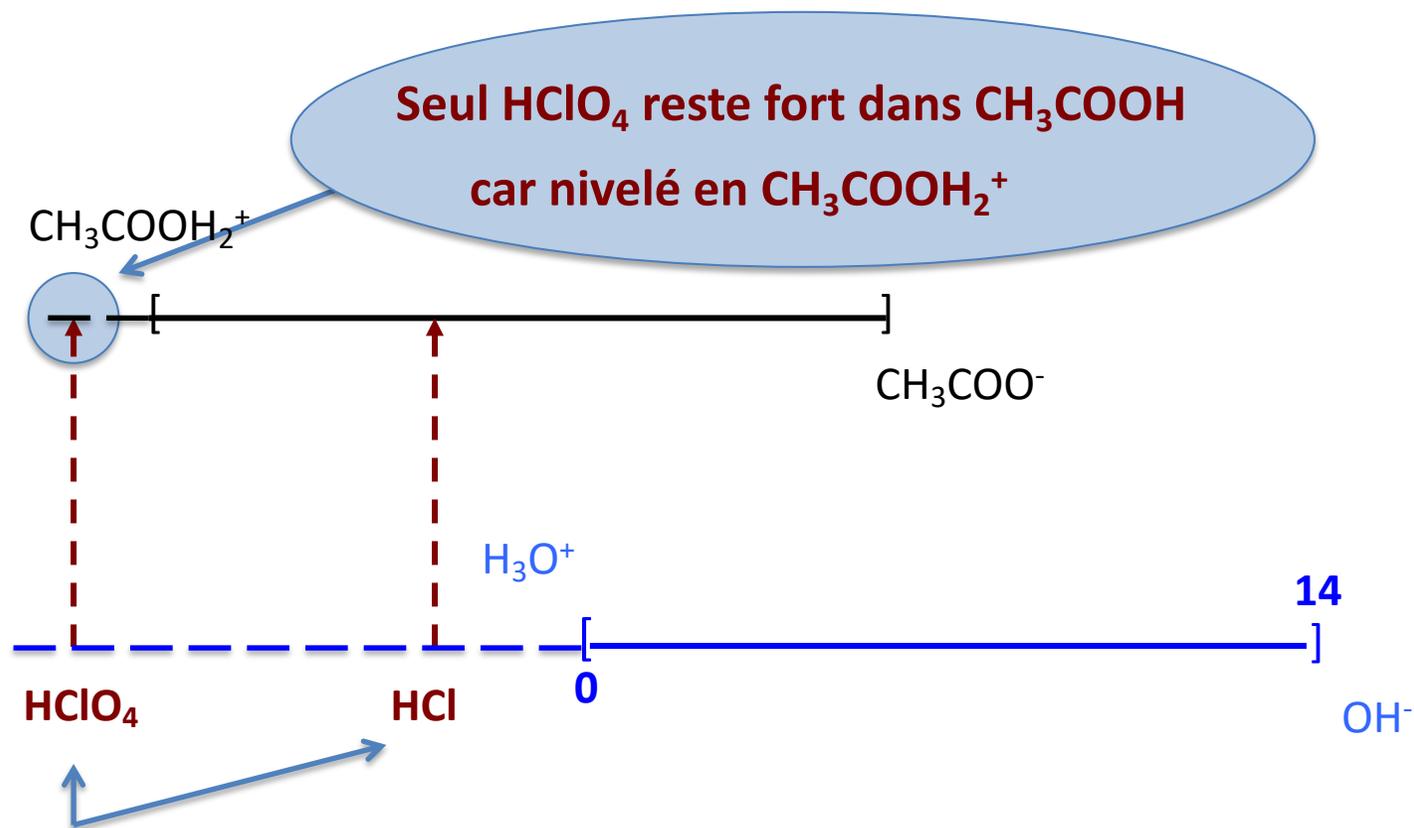
Intérêt des changements de solvants pour les dosages

- Exalter la force des acides et des bases
 - Pour exalter la force d'une base : on se place en solvant acide (ex: acide acétique)
 - Pour exalter la force d'un acide : on se place en solvant basique (ex: pyridine)
- Contourner les problèmes de solubilité
 - Utilisation très courante de l'éthanol (EtOH), du méthanol ou de l'acétone

Un exemple important : le dosage des bases dans l'acide acétique (AcOH)



Quel acide pour doser les bases dans AcOH ?



(2 acides forts nivelés dans H_2O en H_3O^+)

HClO_4 reste fort dans CH_3COOH

HCl devient faible dans CH_3COOH

Applications de la protométrie en milieu non aqueux

- Très nombreuses en contrôle qualité pharmaceutique
 - Pharmacopées: USP et Ph.Eur.
- Expérimentalement
 - Soit potentiométrie avec électrode de verre
 - Soit volumétrie avec un indicateur coloré



Rôle du caractère amphiprotique du solvant

Ex 1: dosage de la quinine (base) dans l'acide acétique (AcOH)



- **Bilan:**



- **Commentaires:**

- La base (Q) trop faible dans l'eau; plus forte dans AcOH dosable par HClO_4 , acide fort dans AcOH

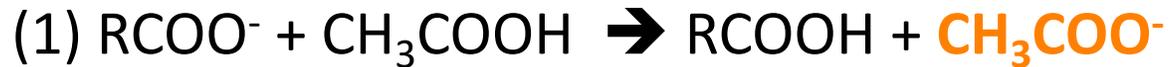
- $(\text{QH}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-)$ et $(\text{QH}^+, \text{ClO}_4^-)$: **Paire d'ions** car ϵ_0 (AcOH) très faible (≈ 6) et ions de charges opposées



- CH_3COO^- est dosé car base la plus forte dans AcOH

Rôle du pouvoir amphiprotique du solvant :

ex 2: dosage du valproate de sodium (DEPAKINE®) dans l'acide acétique AcOH



- **Bilan:**

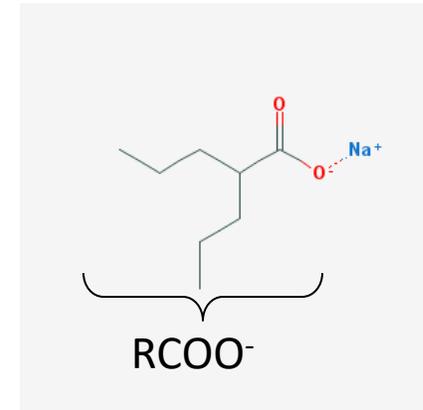


- **Commentaires:**

- RCOO^- base conjuguée trop faible dans l'eau ($\text{pK}_A \sim 4,6$); plus forte dans AcOH; et HClO_4 , fort dans AcOH

- **Pas de paire d'ions** malgré ϵ_0 (AcOH) très faible (≈ 6) **car** pas de charges opposées (\neq avec le dosage de la quinine)

- CH_3COO^- dosé car base la plus forte dans AcOH (idem quinine)



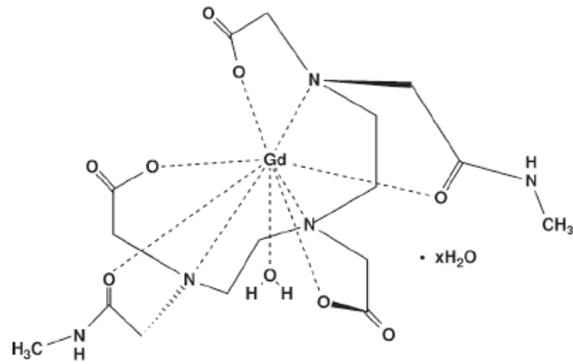
Parmi les propositions suivantes, laquelle est inexacte ?

Le titrage en milieu non aqueux de l'éphédrine base est réalisé :

- A. Dans un solvant acide
- B. Par potentiométrie avec une électrode de verre
- C. Par titrimétrie en présence d'un indicateur coloré
- D. Par l'acide chlorhydrique
- E. Par l'acide perchlorique

Parmi les propositions suivantes, laquelle est inexacte ?
Le titrage en milieu non aqueux de l'éphédrine base est réalisé :

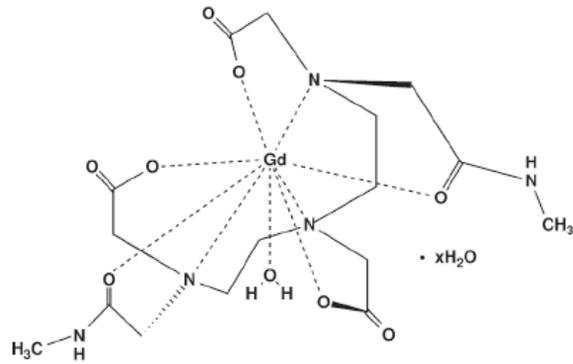
- A. Dans un solvant acide
- B. Par potentiométrie avec une électrode de verre
- C. Par titrimétrie en présence d'un indicateur coloré
- D. Par l'acide chlorhydrique**
- E. Par l'acide perchlorique



L'échange de Ligand

Dosage par formation de complexes

Dosage par précipitation



L'échange de Ligand

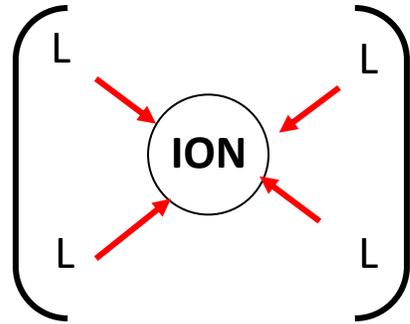
Dosage par formation de complexes

Dosage par précipitation

Le dosage par formation de complexes : complexométrie

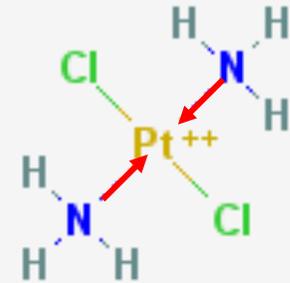
Description du complexe

- Formation d'un édifice polyatomique particulier



- **ION**: cation métallique (le plus souvent), ex: Pt^{2+}
- L : ligand (ions, molécules), toujours donneurs d'électrons, ex : NH_3
- \longrightarrow : liaisons de coordinance

Exemple d'un complexe
« médicament »: le cisplatine



Cas de la réaction de complexation

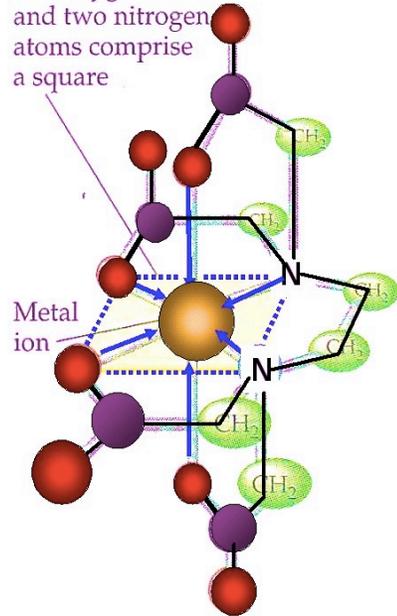


Donneur



Accepteur Particule

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



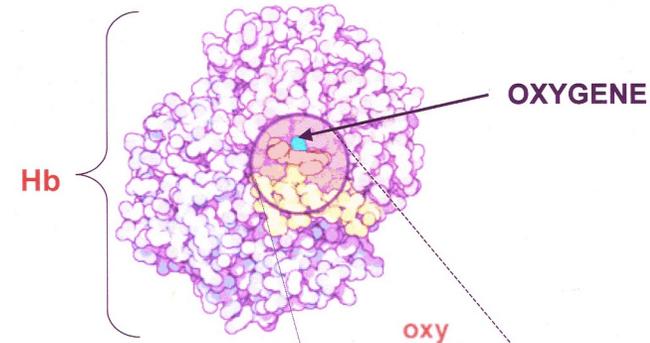
COMPLEXE DE L'EDTA (Y^{4-})

AVEC UN ION M^{2+}

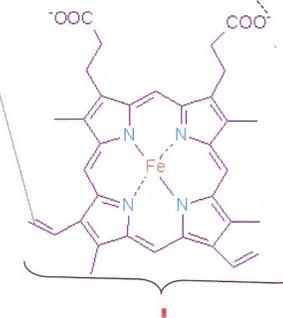
($N=6$ et $v=2$)

Acide Ethylène Diamine Tétracétique

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

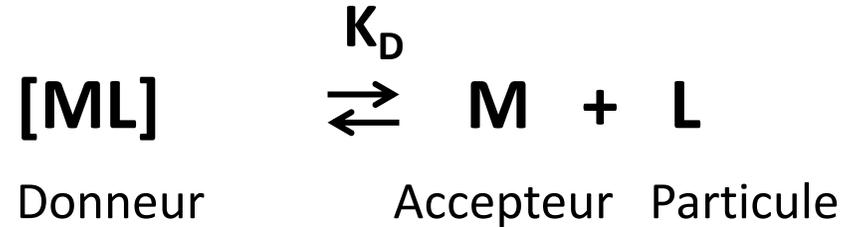


L'HEME ([ML]) avec : $Fe^{2+} = M$



Aspects quantitatifs de la complexation

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



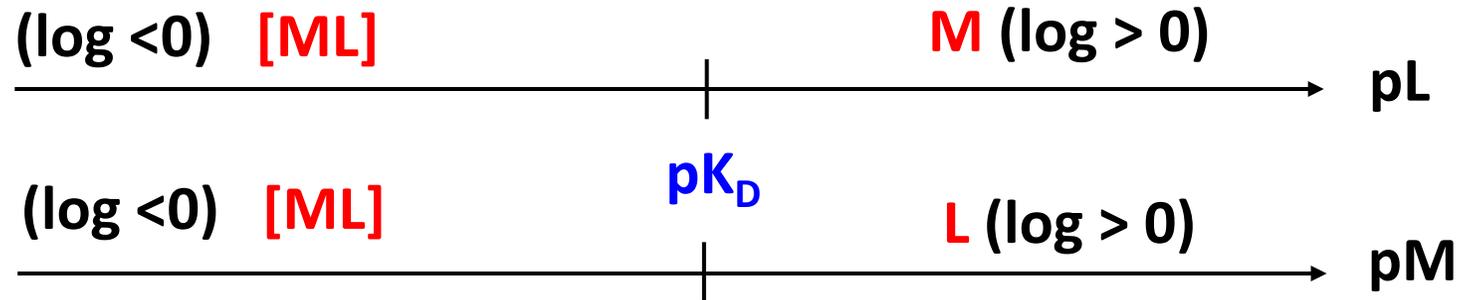
$$K_D = \frac{|M| \times |L|}{|[ML]|} \quad \text{ou} \quad pL = pK_D + \log \frac{|M|}{|[ML]|} \quad \text{ou} \quad pM = pK_D + \log \frac{|L|}{|[ML]|}$$

Remarques :

- Ecriture homogène avec la réaction acide-base : dissociation
- On trouve dans la littérature:
 - $K_D = K_c$ = Constante de complexation
 - K_f ou β constante de stabilité (ou de formation) : inverse de K_D
- 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:



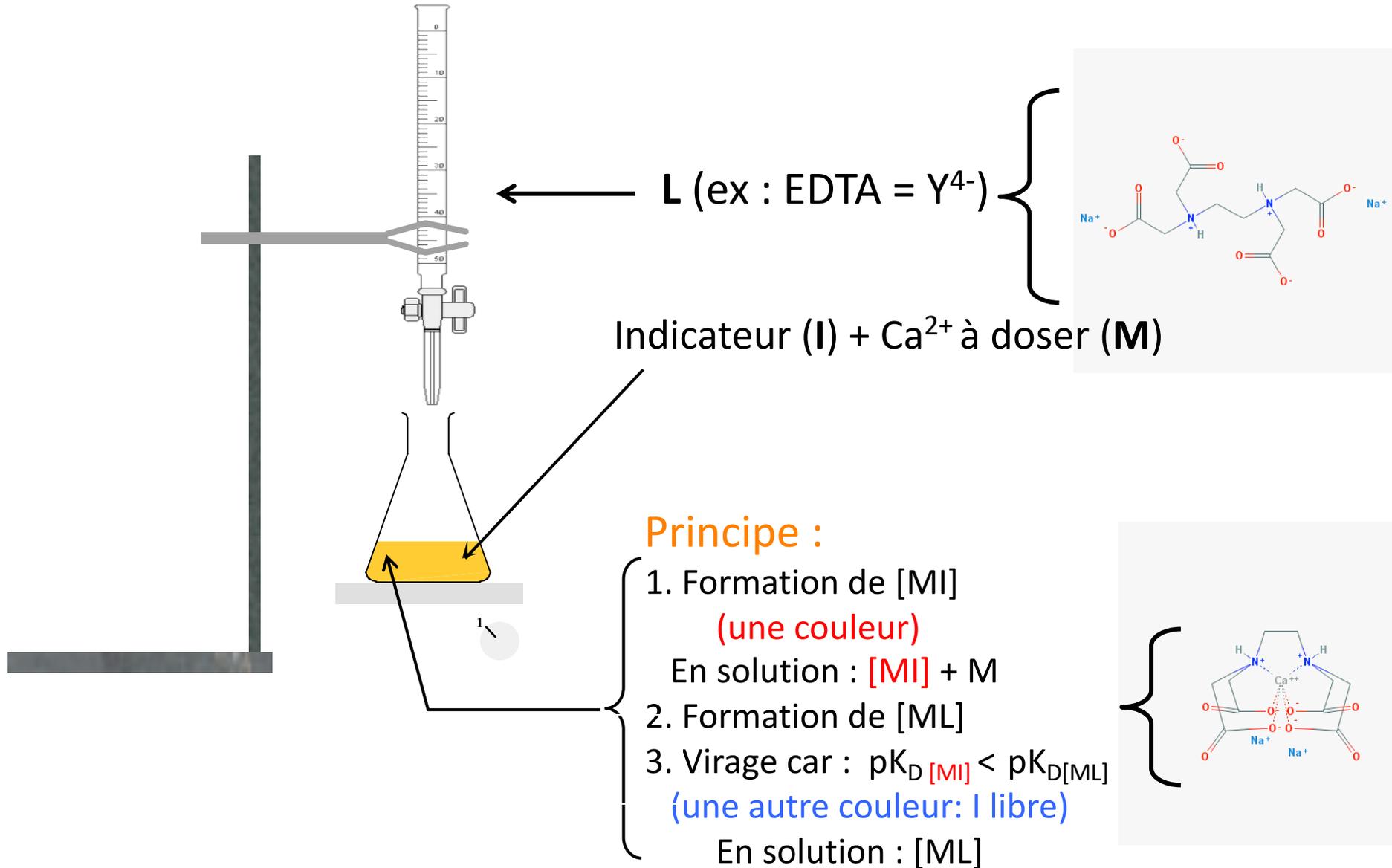
Bilan matière :

$$|L|_{\tau} = |[ML]| + |L| \quad \text{Et à } pK_D : \quad |[ML]| = |L|$$
$$|M|_{\tau} = |[ML]| + |M|$$

Les échelles servent à positionner les complexes:

- Plus pK_D est grand (K_D petit) plus le complexe est stable
- **On considérera que $pK_D \geq 5$: complexe stable**

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



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

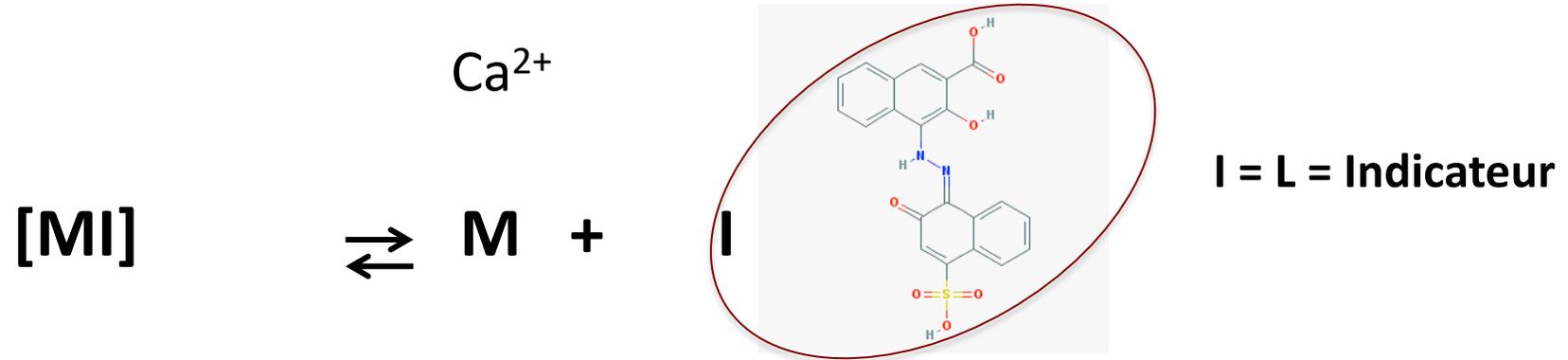
Indicateur (I) + Ca^{2+} à doser (M)

Principe :

1. Formation de $[\text{MI}]$
(une couleur)
En solution : $[\text{MI}] + \text{M}$
2. Formation de $[\text{ML}]$
3. Virage car : $\text{p}K_{\text{D}}[\text{MI}] < \text{p}K_{\text{D}}[\text{ML}]$
(une autre couleur: I libre)
En solution : $[\text{ML}]$

Virage des indicateurs pour métaux

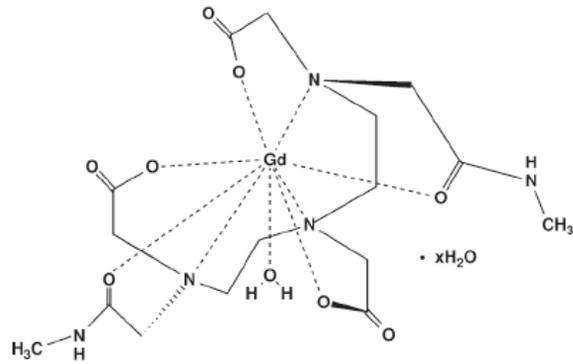
(Exemple pour le calcium: Indicateur de Patton & Reeder)



$$K_D = \frac{|M| \times |I|}{|[MI]|} \quad \text{soit} \quad pM = pK_D^{[MI]} + \log \frac{|I|}{|[MI]|}$$

- Virage théorique : $|I| = |[MI]$ ou $pM = pK_D^{[MI]}$

- Zone de virage (rouge $[MI] >$ bleu $[ML]$) : $pM = pK_D^{[MI]} \pm 1$



L'échange de Ligand

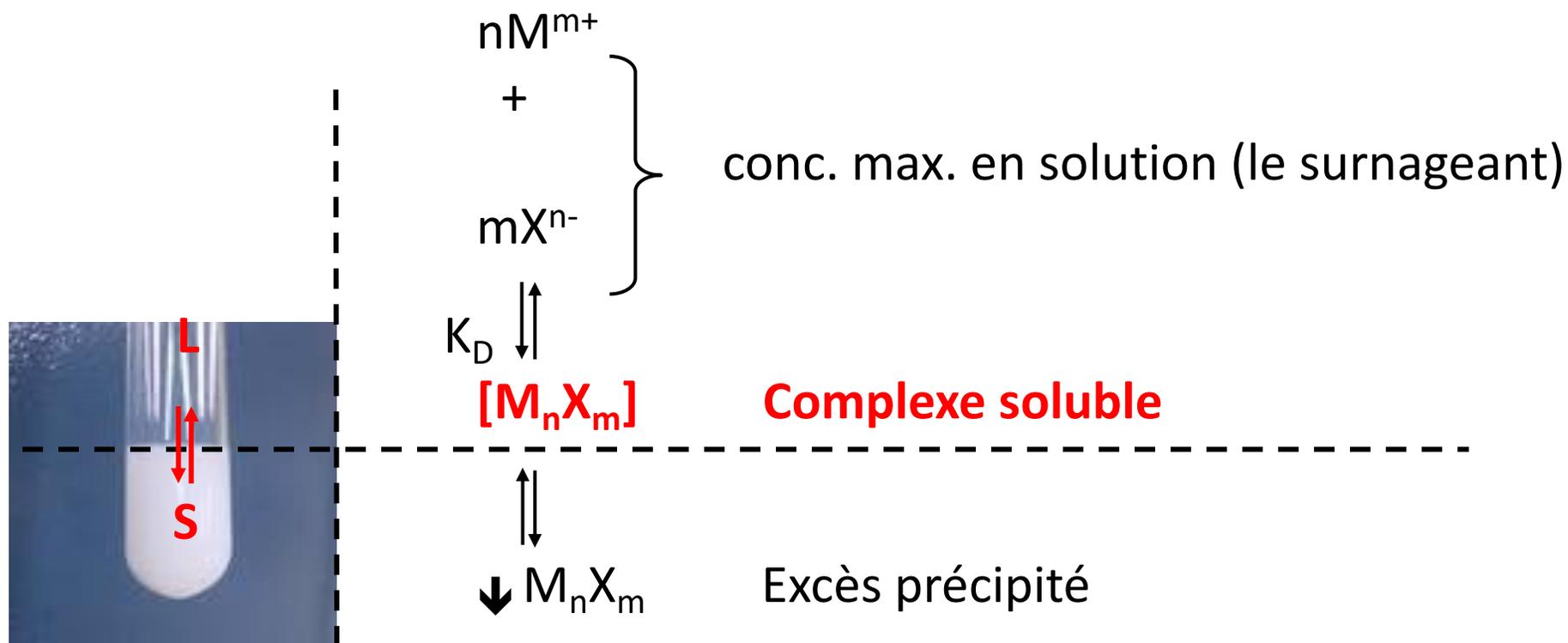
Dosage par formation de complexes

Dosage par précipitation

Le dosage par précipitation

Equilibre hétérogène S/L

- M_nX_m **peu soluble** dans H_2O **car non chargé** (ex : $AgCl$, $CaCO_3$)
- Double équilibre :
 - 1) solide-liquide (phase hétérogène),
 - 2) en solution dans le surnageant
- Toujours un échange de ligand : $X^{n-} = L$



Produit de solubilité : K_s (1)

– En solution :

$$K_D = \frac{|M^{m+}|^n \times |X^{n-}|^m}{[M_n X_m]} = \frac{|M^{m+}|^n \times |X^{n-}|^m}{s}$$

Avec : $s = [M_n X_m]_{\max} = \text{solubilité du cpxe}$

– Le produit de solubilité $K_s = f(T) = \text{produit ionique}$ maximum compatible avec l'absence de précipitation.

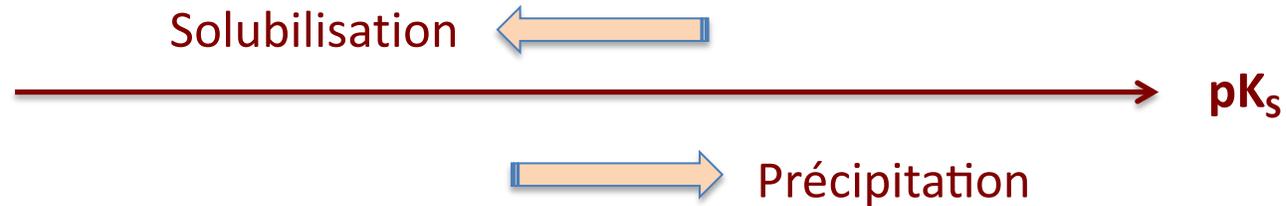
Il définit la composition du surnageant :

$$K_s = K_D \times s = |M^{m+}|^n \times |X^{n-}|^m$$

– Ou : $pK_s = npM^{m+} + mpX^{n-}$

Produit de solubilité : K_s (2)

- la représentation graphique du pK_s : le diagramme de prédominance



- Son rôle: classer les composés analogues peu solubles, ex: halogénures d'argent



- Plus pK_s est grand, moins le composé est soluble

Solubilité (S) et relation $S = f(K_s)$

– Concentration, sous toutes ses formes, d'une espèce en solution (mole/L)

• *Cas général ($m \neq n \neq 1$)*

On sait que:

$$K_s = |M^{m+}|^n \times |X^{n-}|^m$$

Avec :

$$S = \frac{|M^{m+}|}{n} = \frac{|X^{n-}|}{m}$$

D'où :

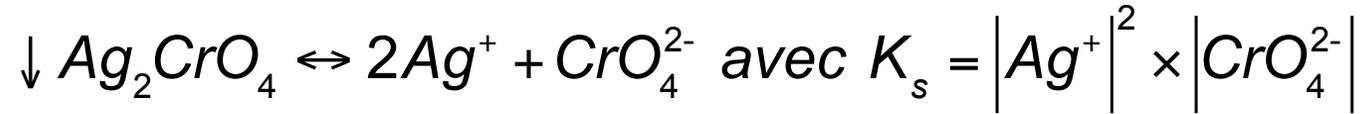
$$K_s = (S \times n)^n \times (S \times m)^m = S^{n+m} \times n^n \times m^m$$

Donc :

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n \times m^m}}$$

Exemples du cas général

Ex : Ag_2CrO_4 , avec:



$$S = \frac{|\text{Ag}^+|}{2} = |\text{CrO}_4^{2-}| \text{ donc } K_s = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

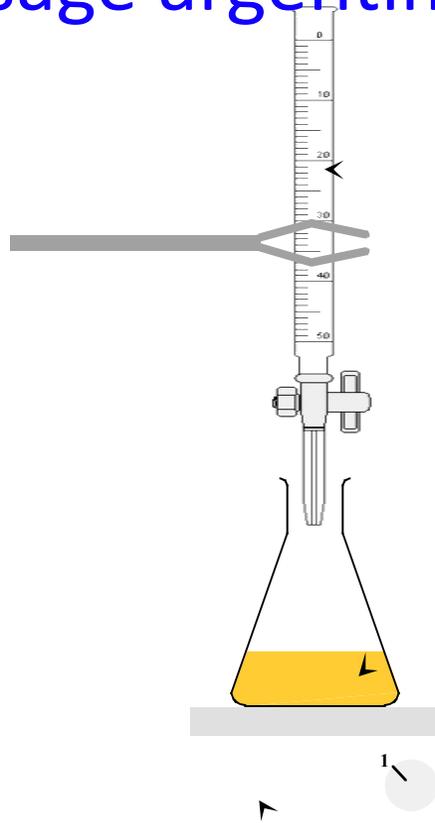
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Cas le plus simple avec $m = n = 1$ (ex AgCl)

$$K_s = |\text{M}^+| \times |\text{X}^-|$$

Comme : $|\text{M}^+| = |\text{X}^-|$ alors $\mathbf{S = S_X = S_M = \sqrt{K_s}}$

Le dosage argentimétrique (ex : la méthode de Mohr)



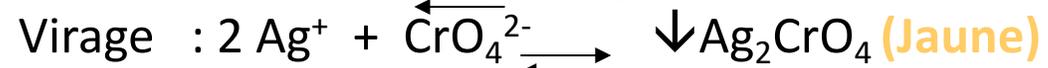
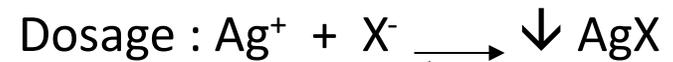
Ag^+ (Nitrate d'argent = AgNO_3)

Indicateur (K_2CrO_4)

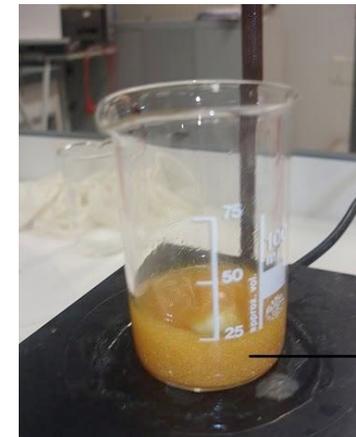
X^- à doser, ex: Cl^- , Br^- , I^-

Rq: Possibilité d'utilisation d'électrodes sélectives

Principe:



Car $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > S(\text{AgX})$



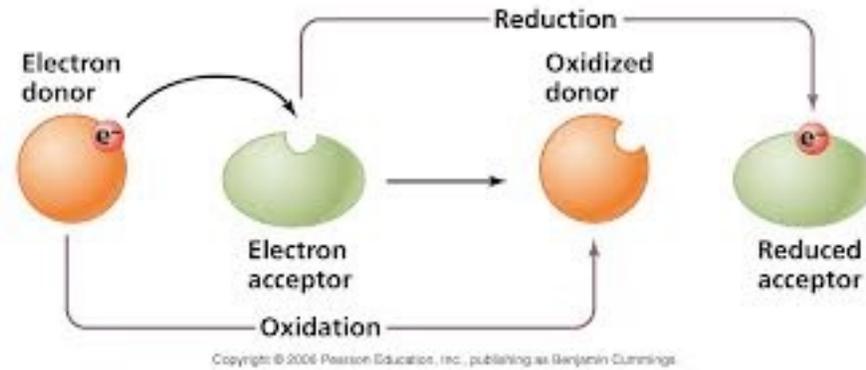
Observation à l'équivalence

Parmi les propositions suivantes concernant les dosages argentimétriques, indiquer lesquelles sont exactes:

- A) L'argentimétrie utilise comme réactif titrant du nitrate d'argent
- B) L'argentimétrie permet le dosage des chlorures sous forme d'un composé peu soluble: AgCl
- C) Un indicateur coloré utilisé en argentimétrie est le chromate de potassium (K_2CrO_4)
- D) Le chromate de potassium précipite avec les ions argent en excès
- E) Le chromate de potassium précipite avec les ions chlorure à doser

Parmi les propositions suivantes concernant les dosages argentimétriques, indiquer lesquelles sont exactes:

- A) L'argentimétrie utilise comme réactif titrant du nitrate d'argent
- B) L'argentimétrie permet le dosage des chlorures sous forme d'un composé peu soluble: AgCl
- C) Un indicateur coloré utilisé en argentimétrie est le chromate de potassium (K_2CrO_4)
- D) Le chromate de potassium précipite avec les ions argent en excès
- E) Le chromate de potassium précipite avec les ions chlorure à doser



L'échange d'électrons

Les dosages redox

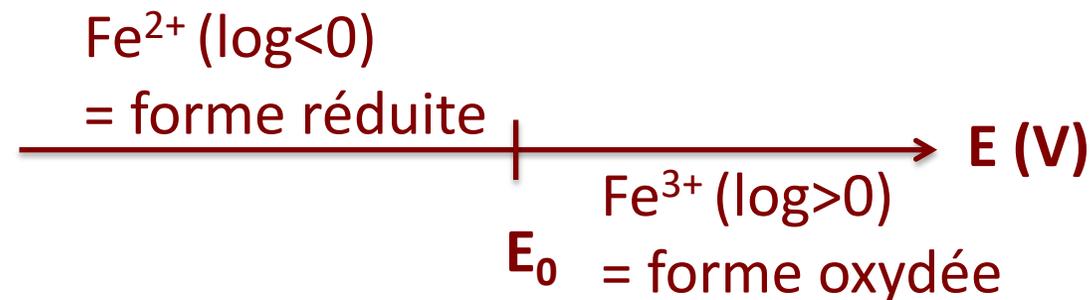
Le dosage redox

Rappel sur le couple redox :

- Ox + ne⁻ ⇌ Red : demi-équation redox
- avec E⁰ (V) : potentiel standard du couple Ox/Réd défini par:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad (\text{Equation de NERNST})$$

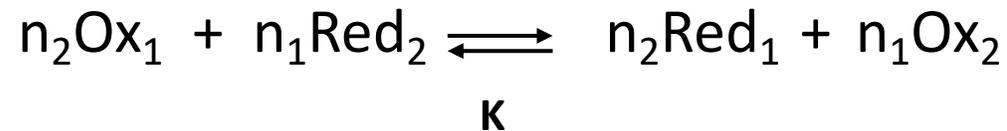
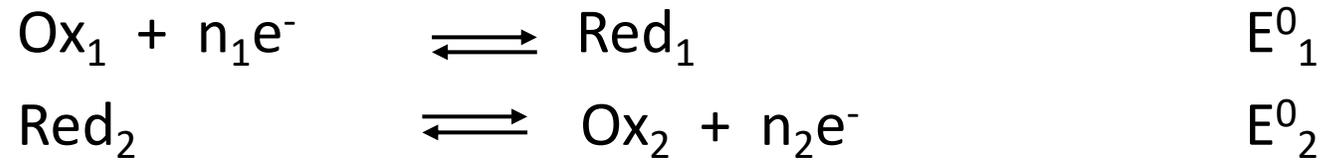
- Où graphiquement : exemple du couple Fe³⁺/Fe²⁺



Le dosage redox

Réaction bilan redox: prérequis

Mise en jeu de 2 couples redox : couple 1 (Ox) et couple 2 (Red)



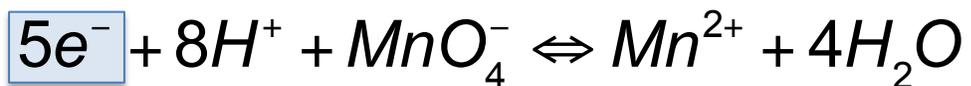
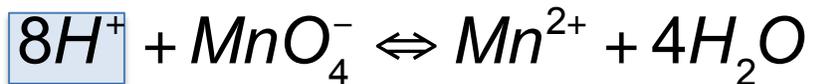
Prévision des résultats : réaction entre Ox₁ et Red₂ si :

- Domaines de prédominance disjoints
- $E^0_1 > E^0_2$
- $K > 10^4$

Comment équilibrer une équation REDOX



- Règle empirique : une opération en 3 temps :
 - 1) atomes
 - 2) acidité/basicité (écriture H^+ pour simplifier)
 - 3) les e^- (particules)
- Ex: Ecrire la demi-équation Redox : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$



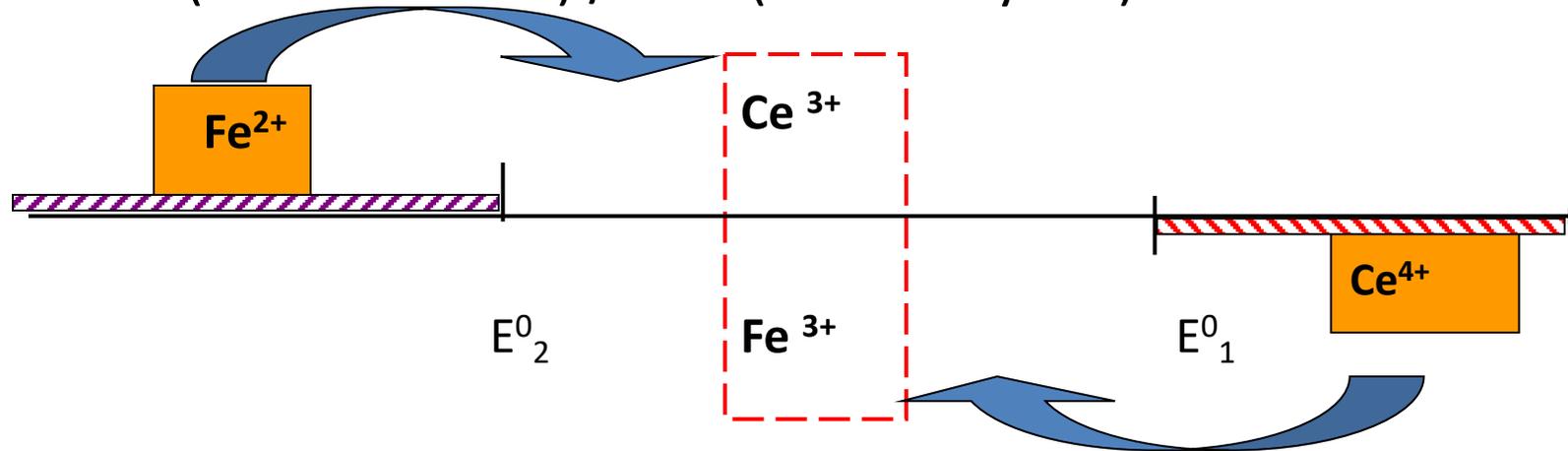
1^{er} temps : équilibrer le nb d'oxygène

2^{ème} temps: équilibrer le nb d'hydrogène (acidité sous forme d' H^+)

3^{ème} temps: équilibrer les charges avec les e^- (la particule)

Réaction bilan redox et dosage: approche graphique

Ex : dosage du Fe^{2+} (forme réduite) / Ce^{4+} (forme oxydée)



Représentation graphique de : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Avec $E_2^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0, 77\text{V}$ et $E_1^0 (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = +1,61\text{V}$

Appréciation du point d'équivalence :

- Potentiométrie
- Indicateur coloré redox

Calcul de la constante de la réaction du dosage (K)

Cas général

- n_1 électrons mis en jeu dans le couple 1 (E^0_1)
- n_2 électrons mis en jeu dans le couple 2 (E^0_2)
- $E^0_1 > E^0_2$

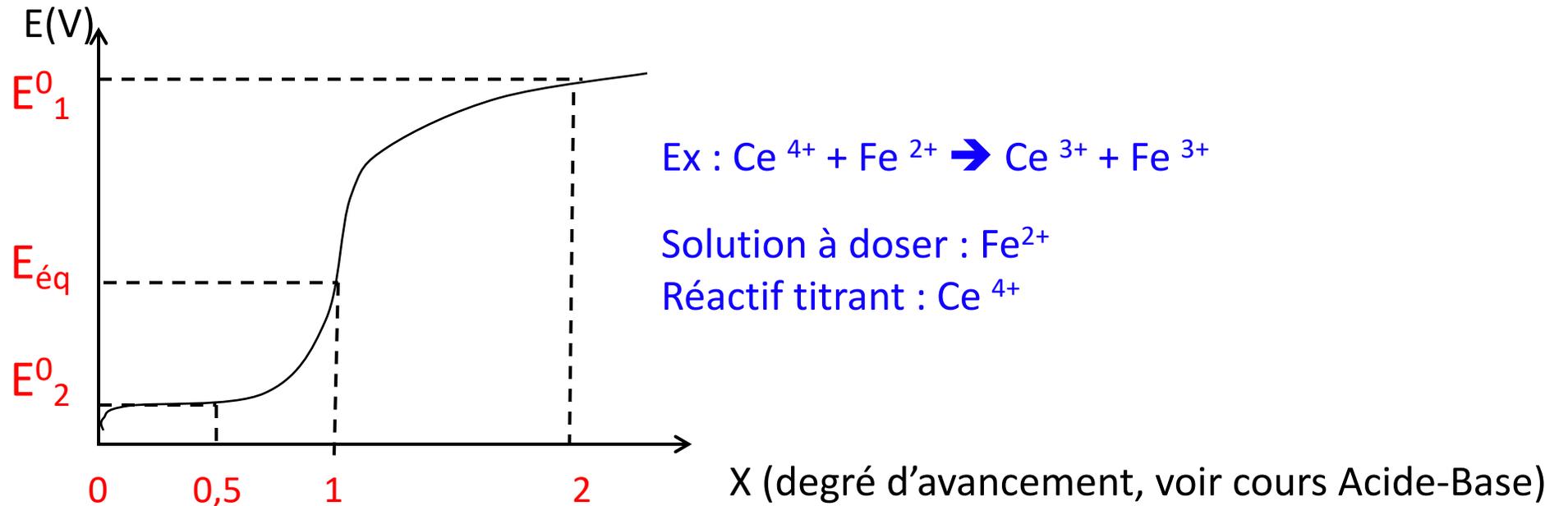
$$\text{LogK} = \frac{n_1 n_2 (E^0_1 - E^0_2)}{0,059}$$

Cas où: $n_1 = n_2 = 1$ (ex: Fe²⁺/Ce⁴⁺)

$$\text{LogK} = \frac{(E^0_1 - E^0_2)}{0,059}$$

Dosage si $K \geq 10^4$ (réaction quantitative)

Potentiométrie



Permet le calcul de :

- E à X donné (NERNST), et E^0_1 , E^0_2
- K (ou log K)
- $E_{\text{équivalence}}$

Valable pour les systèmes Redox :

- Solubles (ex: $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)
- Partiellement solubles (cas des formes réduites insolubles, ex : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$)

Calcul des potentiels au cours du dosage (1)



- $X = 0$

En solution : Red₂ uniquement (Fe²⁺) : E indéterminé (en théorie)

- $0 < X < 1$

En solution : Red₂, Ox₂ (Fe²⁺/Fe³⁺), Red₁ (Ce³⁺) → E = f(E⁰₂)

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{|\text{Ox}_2|}{|\text{Red}_2|}$$

↳ Le système est dit : tampon redox (mélange Ox/Red du même couple en solution, ici Fe³⁺/ Fe²⁺)

- $X = 1$ (équivalence)

En solution : Ox₂ (Fe³⁺), Red₁ (Ce³⁺) et Red₂ (Fe²⁺), Ox₁ (Ce⁴⁺) (traces)

$$E_{\text{éq}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

Calcul des potentiels au cours du dosage (2)



Si $n_1 = n_2 = 1$ (ex : $\text{Fe}^{2+}/\text{Ce}^{4+}$)

$$E_{\text{éq}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

- $X > 1$

En solution : $\text{Ox}_2 (\text{Fe}^{3+})$, Ox_1 et $\text{Red}_1 (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) \rightarrow E = f(E_1^0)$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{|\text{Ox}_1|}{|\text{Red}_1|}$$

↪ Le système est dit : tampon redox (mélange Ox/Red du même couple en solution, ici : $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)

Indicateurs redox

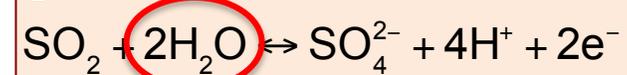
- Définition : composé organique capable d'échanger un ou plusieurs e^- , tel que :
 - Ox : une couleur
 - Réd : une autre couleur
- Pour $E = E^0_{IND}$ \Rightarrow $|Ox|_{IND} = |Red|_{IND}$
 - ↳ Superposition des couleurs = Virage
- Choix de l'indicateur
 - ✓ E^0_{IND} voisin de $E_{éq}$
 - ✓ Fonction du dosage

Un exemple de dosage redox: la réaction de Bunsen

- 1853 : Bunsen
- 1935 : K. Fischer
 - transposition en milieu anhydre (CH₃OH)
- Aujourd'hui :
Utilisée tous les jours dans l'industrie pharmaceutique

Principe (simplifié):

Bunsen : Réaction d'oxydation de SO₂ par I₂
Met en jeu 2 molécules d'eau:



Bilan :



Karl Fischer: se placer en milieu anhydre (CH₃OH) en présence de base (pyridine ou autre):

↳ On déplace l'équilibre vers la droite (en consommant HI par une base = pyridine)

↳ **On dose l'eau à l'état de trace**

Les transferts de phase

L'extraction liquide/liquide



LE TRANSFERT DE PHASE : L'EXTRACTION L/L

Introduction

- Définition

Action de séparer un composé quelconque du milieu (la matrice) dont il fait partie

- Caractéristiques

Transfert du composé entre deux phases:

- Liquide / Liquide (L/L) (ici le composé est appelé soluté (S))
- Solide / Liquide (S/L ou SPE)

- Objectifs analytiques

Éliminer la matrice pour : isoler la molécule à doser

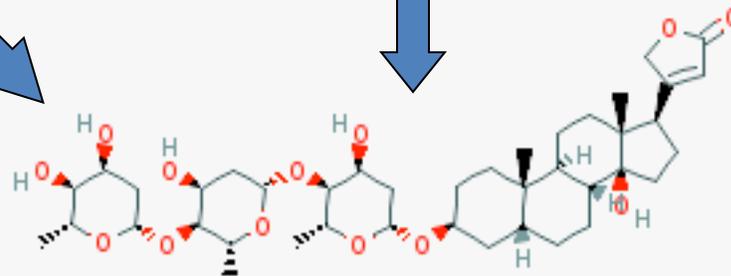
Concentrer l'extrait pour : doser des traces

Applications

Biologie: urine, sang, cellules..

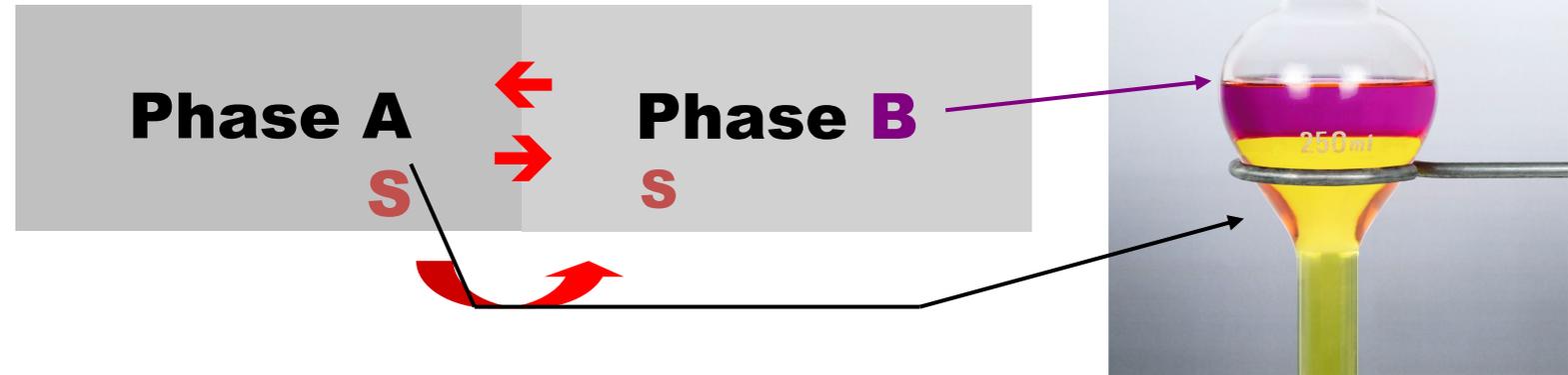
Toxicologie: polluants

Industrie: P.A à partir de plantes médicinales, de formes pharmaceutiques...



- Exemple l'extraction de la digitoxine (digitaline[®])

Généralités sur l'extraction L/L



- **Phase A** non miscible avec la **phase B**
- Répartition (= partage) de **S** entre **les phases A ET B**
- **S** doit être soluble dans les phases A et B
- Distribution de **S** s'effectue dans des **proportions définies** à T et P constantes

Expression du partage

Coefficient de partage thermodynamique (K_d)

A l'équilibre pour T et P données et pour S:

$$K_d = \frac{a_B}{a_A}$$

a_A et a_B difficile à déterminer, en pratique:

Coefficient de partage (λ ou P)

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

AVEC :

A: Phase de départ (aqueuse)

B: Phase d'extraction (organique)

C_A : concentration résiduelle de S dans A

C_B : concentration extraite de S par B

Caractéristiques du coefficient de partage P

P est constant pour:

- Un couple de phases A et B et un soluté donné
 - Lorsque A et B parfaitement non miscibles
 - Pour une température et une pression constantes
 - Quand pas d'interaction Soluté / Milieu (A ou B)
- L'équilibre est maintenu aussi, pour : $C_A \rightarrow S_A$ et $C_B \rightarrow S_B$

Caractérise la distribution régulière
(loi de Bertelot-Jungfleisch)

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

S_A : solubilité de S dans la phase A

S_B : solubilité de S dans la phase B

Taux de distribution (D)

1. Si le soluté **S** présente plusieurs formes (ex: AH et A⁻) et si seule une seule forme intervient dans le partage (AH)
2. Si certaine miscibilité de la phase A avec la phase B (ex: éther éthylique/eau)

Définit la distribution irrégulière, caractérisée par:

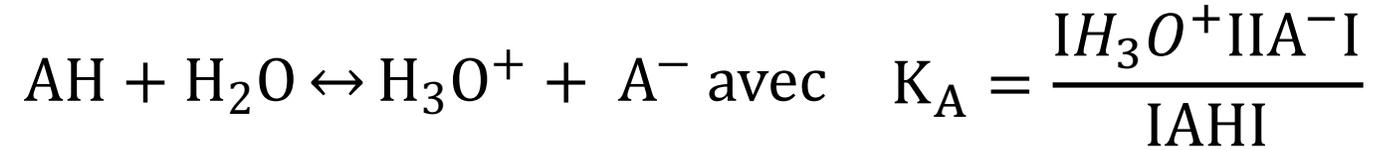
$$D = \frac{\sum C_B}{\sum C_A}$$

D : coefficient de partage apparent (ou conditionnel)

D : pas forcément une constante (ex: f(pH))

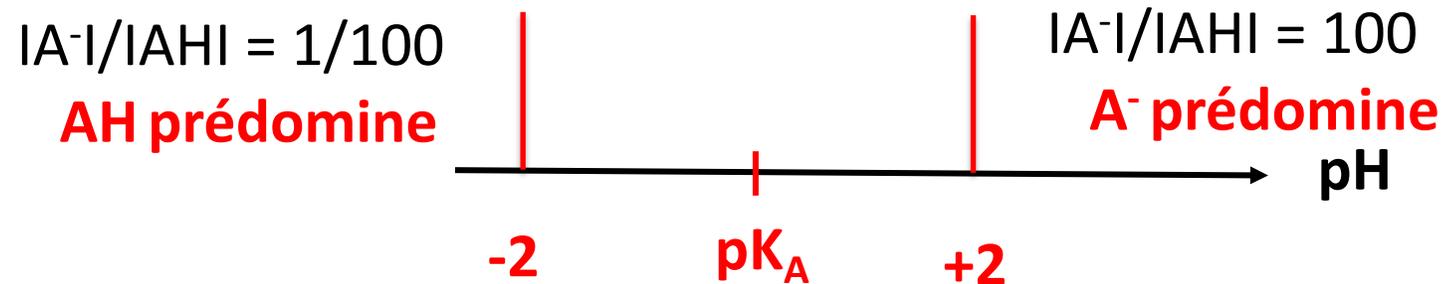
D : utilisé pour l'extraction des acides et des bases

Exemple de l'utilisation de D pour un monoacide AH (1)



$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

1



Exemple de l'utilisation de D pour un monoacide AH (2)

2 {

Par définition : $D = \frac{\sum C_B}{\sum C_A} = \frac{|\text{AH}|_{\text{org}} + |\text{A}^-|_{\text{org}}}{|\text{AH}|_{\text{aq}} + |\text{A}^-|_{\text{aq}}} \approx \frac{|\text{AH}|_{\text{org}}}{|\text{AH}|_{\text{aq}} + |\text{A}^-|_{\text{aq}}}$

car $|\text{A}^-|_{\text{org}}$, en fait, très peu soluble en phase organique

Exemple de l'utilisation de D pour un monoacide AH (3)

$$K_A = |A^-| \times |H_3O^+| / |AH|_{H_2O} \Rightarrow |A^-| = |AH|_{H_2O} \times K_A / |H_3O^+|$$

Avec : $D = |AH|_{orga} / (|AH|_{H_2O} + |A^-|_{H_2O})$

$$D = |AH|_{orga} / (|AH|_{H_2O} + |AH|_{H_2O} \times K_A / |H_3O^+|)$$

$$D = \boxed{|AH|_{orga} / |AH|_{H_2O}} (1 + K_A / |H_3O^+|)$$

P

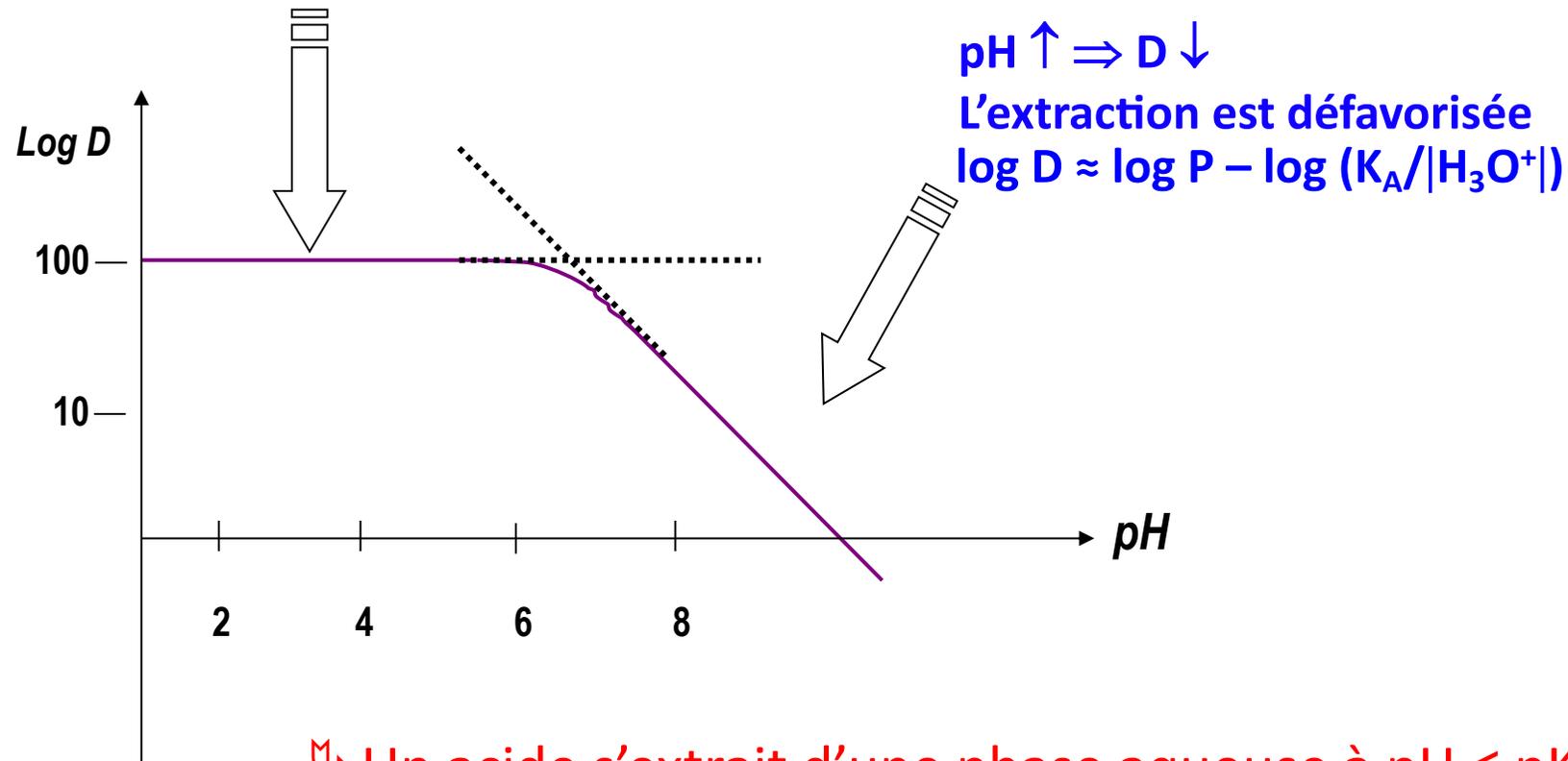


$$D = P / (1 + K_A / |H_3O^+|)$$

Ex: Extraction d'un acide faible ($pK_A = 7,4$ et $P = 10$) en fonction du pH

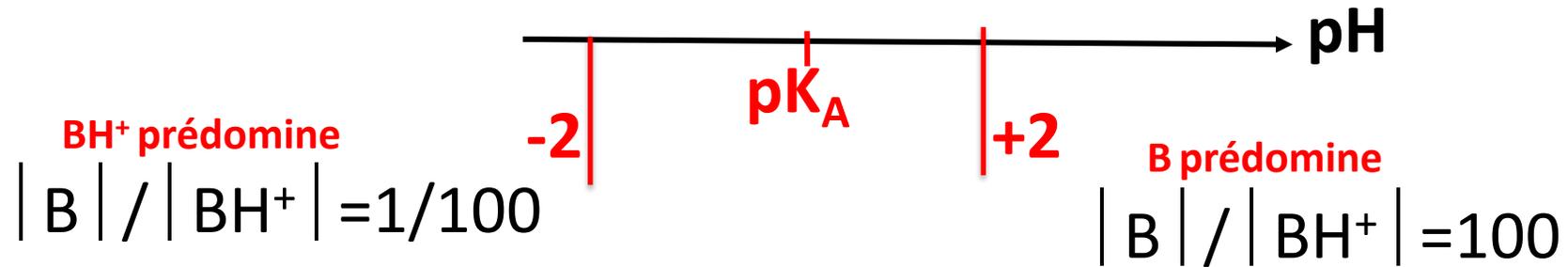
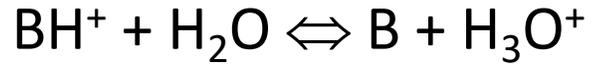
$$\log D = \log P - \log (1 + K_A / [H_3O^+])$$

Pas d'influence du pH: $D \approx P$
L'extraction est favorisée



↪ Un acide s'extrait d'une phase aqueuse à $pH \leq pK_A - 2$

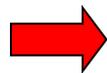
Cas des bases



$$K_A = \frac{|\text{B}|_{\text{H}_2\text{O}} \times |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{BH}^+|} \quad \text{ou} \quad |\text{BH}^+| = \frac{|\text{B}|_{\text{H}_2\text{O}} \times |\text{H}_3\text{O}^+|}{K_A}$$

$$D = \frac{|\text{B}|_{\text{org.}}}{|\text{B}|_{\text{H}_2\text{O}} + |\text{BH}^+|_{\text{H}_2\text{O}}}$$

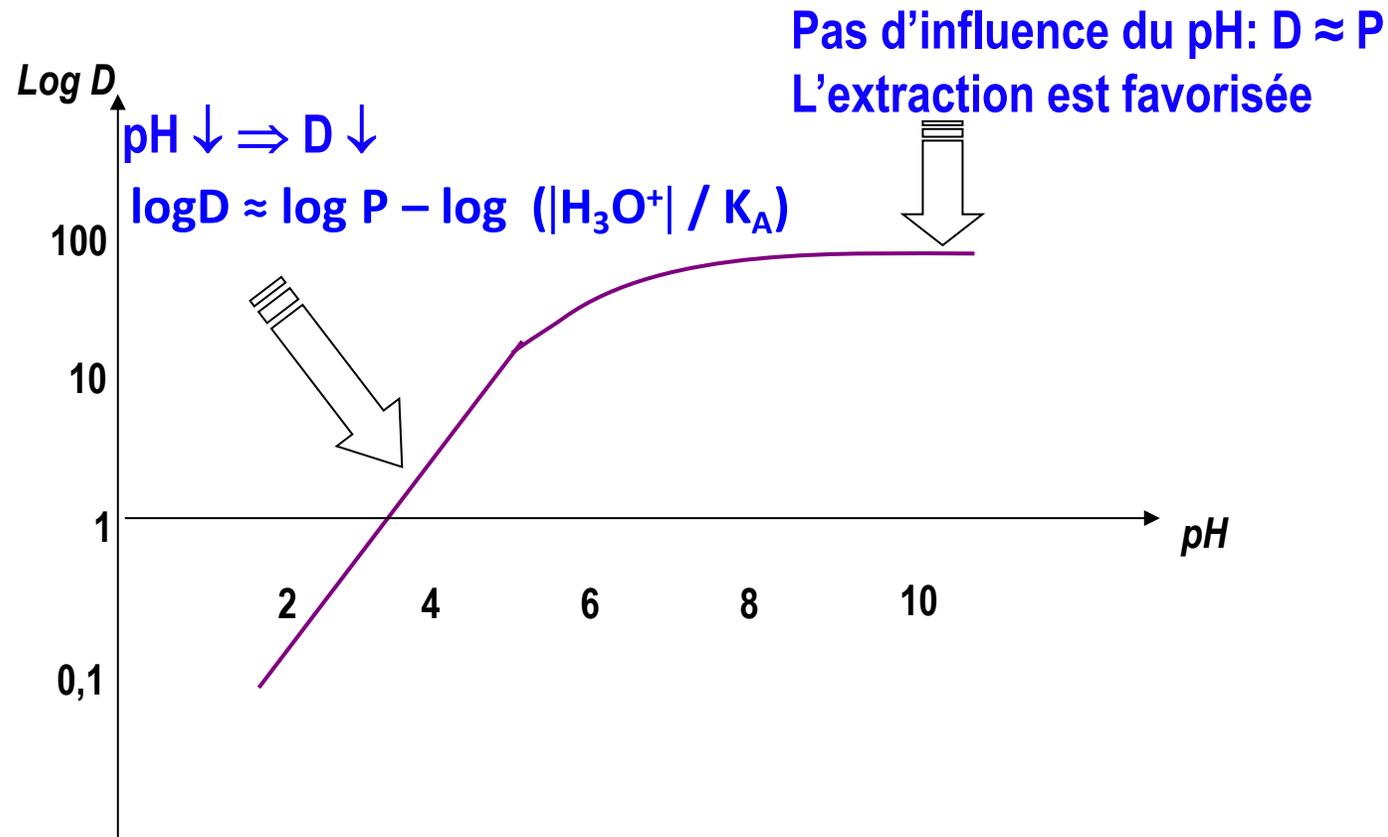
Et :



$$D = P / (1 + |\text{H}_3\text{O}^+| / K_A)$$

Ex: Extraction d'une base faible ($pK_a = 5$ et $I = 10$) en fonction du pH

$$\log D = \log \lambda - \log (1 + |\text{H}_3\text{O}^+| / K_A)$$



↪ Une base s'extrait d'une phase aqueuse à $\text{pH} \geq pK_a + 2$

Etude analytique de l'extraction simple (1)

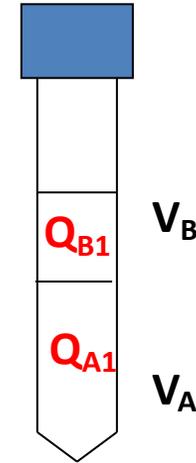
Les 3 définitions de base

- Le rendement: $\rho = Q_{B1} / Q_{A0}$ (1)

Avec Q_{B1} : quantité extraite, Q_{A0} : quantité initiale

- La conservation de la matière : $Q_{A0} = Q_{B1} + Q_{A1}$
- Le rapport de quantité d'un soluté entre deux phases:

$$\alpha = Q_{B1} / Q_{A1} = C_{B1} V_B / C_{A1} V_A = P (V_B / V_A) \quad (2)$$



Calcul de la quantité extraite (Q_{B1})

Sachant que: $Q_{A1} = Q_{B1} / \alpha \implies Q_{A0} = Q_{B1} (1 + 1/\alpha)$ (3)

Etude analytique de l'extraction simple (2)

Donc: $Q_{B1} = (\alpha / 1 + \alpha) Q_{A0}$ (4)

Calcul de la quantité résiduelle (Q_{A1})

Sachant que: $Q_{B1} = \alpha Q_{A1}$ et $Q_{A1} = Q_{A0} - Q_{B1}$ (5)

Donc: $Q_{A1} = Q_{A0} / (1 + \alpha)$

Les autres expressions du rendement d'extraction

- D'après (1) et (4) :

$$\rho = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

- D'où, d'après la loi de conservation et (2) et (4) :

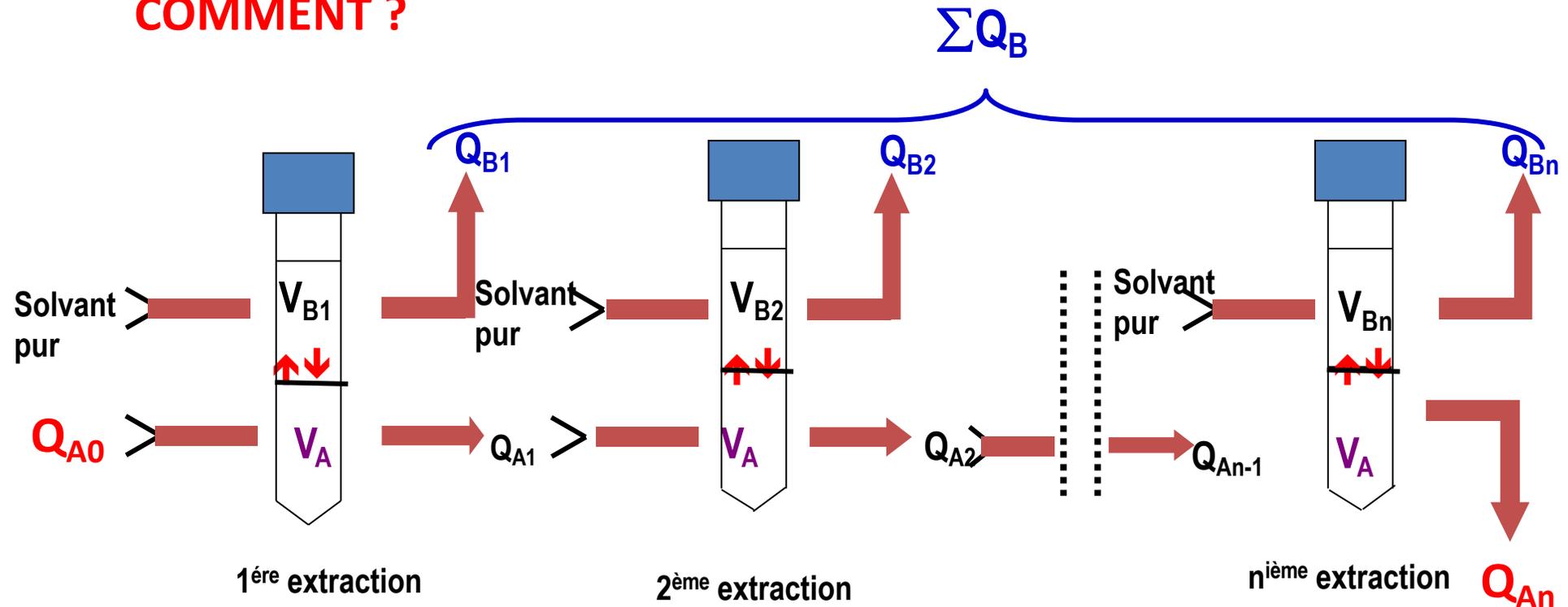
$$\rho = 1 - \frac{1}{1 + P \frac{V_B}{V_A}}$$

Etude analytique de l'extraction répétée

QUAND ?

1. Solubilité de S dans la phase B \approx solubilité de S dans la phase A
2. Extraction simple est insuffisante (ρ faible)

COMMENT ?



Calcul du rendement d'extraction (cas général)

$$\rho = \sum Q_B / Q_{A0}$$

$$\rho = 1 - 1 / [(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2) \cdots (1 + \alpha_n)]$$

Cas où les volumes d'extraction sont égaux

($\hookrightarrow V_B$ cste; conditions les plus fréquentes)

- Alors, $\alpha = P (V_B / V_A)$ est constant ; car V_A cst
- Alors: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \cdots = \alpha$
- Donc:

$$\rho = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)^n}$$

ou

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

Calcul du rendement : résumé

Quand les distributions sont régulières (P):

Extraction simple

$$\rho = 1 - \frac{1}{1 + P \frac{V_B}{V_A}}$$

Extraction répétée

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

Quand les distributions sont irrégulières (D):

Extraction simple

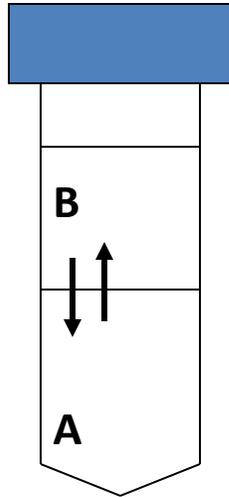
$$\rho = 1 - \frac{1}{1 + D \frac{V_B}{V_A}}$$

Extraction répétée

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

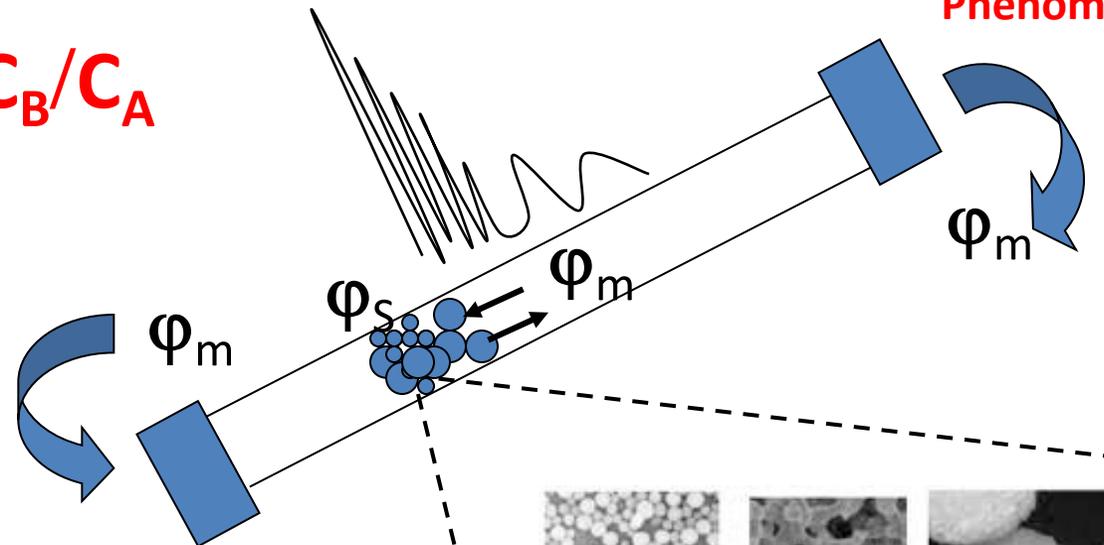
De l'extraction L/L vers la chromatographie (1)

L'extraction :
Phénomène discontinu L/L

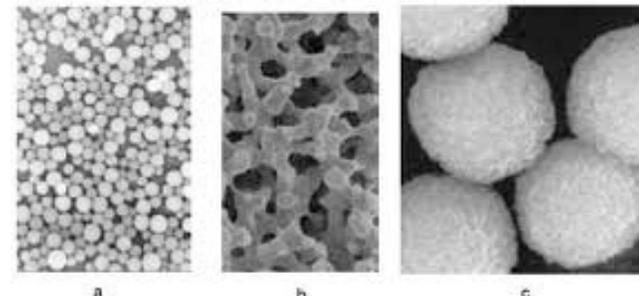


$$P = C_B / C_A$$

La chromatographie:
Phénomène continu S/L



$$K = C_s / C_m$$



De l'extraction L/L vers la chromatographie (2)

Des points communs:

- 2 phases non miscibles
- Phénomènes de partage
- P et T dépendants

Des différences:

	Extraction L/L	Chromatographie
Caractéristiques des 2 phases non miscibles	liquides	1) Liquide et solide 2) Une phase fixe dite stationnaire (φ_s) 3) Une phase continue dite mobile (φ_m)
Nature des opérations de partage	discrètes	continues

Parmi les solvants suivants, un seul n'est pas utilisable comme solvant d'extraction liquide-liquide de solutions aqueuses, lequel ?

- A. Chloroforme
- B. Ethanol
- C. Hexane
- D. Diéthyléther
- E. Dichlorométhane

Parmi les solvants suivants, un seul n'est pas utilisable comme solvant d'extraction liquide-liquide de solutions aqueuses, lequel ?

A. Chloroforme

B. Ethanol

C. Hexane

D. Diéthyléther

E. Dichlorométhane