

**NOTIONS THÉORIQUES  
TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE I ET II**

**THEORETICAL NOTIONS  
CHEMISTRY LAB WORKS I AND II**

*Dr MER Anne-Sophie Chauvin*

*Dr Julien Andres*

## Table des matières

<b>1</b>	<b>CRISTALLISATION .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>POINT DE FUSIONS .....</b>	<b>9</b>
2.1	POINTS DE FUSION MIXTES.....	10
<b>3</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE.....</b>	<b>11</b>
3.1	DIVERSITE DES DIFFERENTES METHODES DE CHROMATOGRAPHIE .....	11
3.1.1	<i>La séparation par adsorption .....</i>	<i>11</i>
3.1.2	<i>La séparation par partage.....</i>	<i>12</i>
3.1.3	<i>La séparation par échange d'ions.....</i>	<i>12</i>
3.1.4	<i>La séparation par exclusion.....</i>	<i>12</i>
3.2	SEPARATION PAR ADSORPTION .....	12
3.3	COMMENT REALISER UNE CHROMATOGRAPHIE PREPARATIVE .....	17
3.4	PREPARATION ET ELUTION D'UNE COLONNE DE CHROMATOGRAPHIE .....	18
3.4.1	<i>Dépôt du produit .....</i>	<i>19</i>
3.4.2	<i>Elution de la colonne .....</i>	<i>20</i>
3.5	PREPARATION ET REVELATION D'UNE CCM.....	20
3.5.1	<i>Méthode .....</i>	<i>21</i>
3.5.2	<i>Révélation des taches.....</i>	<i>22</i>
3.5.3	<i>Exemples d'application de la CCM.....</i>	<i>25</i>
<b>4</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.....</b>	<b>27</b>
4.1	APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE .....	27
4.2	PRINCIPES THEORIQUES.....	28
4.2.1	<i>Les paramètres de séparation .....</i>	<i>28</i>
4.2.2	<i>Phase mobile .....</i>	<i>29</i>
4.2.3	<i>Phase stationnaire.....</i>	<i>31</i>
4.2.4	<i>Détection conductimétrique avec suppression.....</i>	<i>31</i>
<b>5</b>	<b>DISTILLATION .....</b>	<b>34</b>
5.1	EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN CORPS PUR.....	34
5.1.1	<i>Equilibre liquide-vapeur en vase clos.....</i>	<i>35</i>
5.1.2	<i>Vaporisation à l'air libre : évaporation.....</i>	<i>36</i>
5.1.3	<i>Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température.....</i>	<i>36</i>
5.2	EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MELANGE BINAIRE IDEAL.....	38
5.2.1	<i>Lois régissant l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal.....</i>	<i>38</i>
5.2.2	<i>Distillation fractionnée .....</i>	<i>40</i>
5.3	MONTAGES DE DISTILLATION.....	43
5.3.1	<i>Distillation simple .....</i>	<i>43</i>
5.3.2	<i>Distillation fractionnée .....</i>	<i>44</i>
5.3.3	<i>Distillation sous pression réduite.....</i>	<i>46</i>
<b>6</b>	<b>EXTRACTION (LIQUIDE/LIQUIDE) .....</b>	<b>47</b>
6.1	EQUILIBRE A L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE .....	48
6.2	CHOIX PRATIQUES DANS L'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE .....	52
6.2.1	<i>Solvants et solubilités .....</i>	<i>52</i>
6.2.2	<i>Solutions de dérivation, de relargage et de lavage .....</i>	<i>53</i>
6.2.3	<i>Types de composé à extraire ou à éliminer .....</i>	<i>54</i>

6.2.4 Emulsions.....	54
<b>7 SPECTROPHOTOMETRIE .....</b>	<b>56</b>
7.1 COULEURS.....	57
7.2 TRANSMISSION $T$ .....	59
7.3 ABSORBANCE $A$ .....	60
7.4 LOI DE LAMBERT-BEER .....	60
7.5 MESURES PHOTOMETRIQUES ET INSTRUMENTATION .....	61
7.5.1 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre à faisceau.....	62
7.5.2 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre à rangée de photodiodes.....	63
7.5.3 Principe de mesure avec un spectrophotomètre .....	63
<b>8 CONDUCTIMÉTRIE .....</b>	<b>64</b>
8.1 RESISTIVITE ET CONDUCTIVITE .....	64
1.1 CONDUCTIVITE MOLAIRE .....	67
8.2 CONDUCTIVITE MOLAIRE LIMITE DES IONS.....	69
8.3 MOBILITE IONIQUE ET CONDUCTANCE IONIQUE.....	72
8.4 APPLICATIONS ANALYTIQUES .....	74
<b>9 POTENTIOMETRIE.....</b>	<b>75</b>
9.1 POTENTIELS REDOX .....	75
9.2 ELECTRODES .....	75
9.3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU POTENTIOMETRE.....	77
<b>10 COMPLEXES DE COORDINATION .....</b>	<b>78</b>
<b>11 CINETIQUE.....</b>	<b>82</b>
11.1 EFFET DE LA CONCENTRATION.....	82
11.1.1 Méthodes expérimentales pour déterminer la loi de vitesse.....	83
11.2 ORDRE ZERO ( $x=0$ ) : .....	84
11.3 PREMIER ORDRE ( $x=1$ ) : .....	85
11.4 SECOND ORDRE ( $x=2$ ) : .....	85
11.5 EFFET DE LA TEMPERATURE .....	85
<b>12 DOSAGE GRAVIMETRIQUE .....</b>	<b>88</b>
12.1 PRECIPITATION .....	88
12.2 FILTRATION ET LAVAGE.....	89
12.3 SECHAGE, CALCINATION ET INCINERATION.....	90
12.4 MISE A MASSE CONSTANTE .....	91
12.5 QUANTITE DE PRECIPITE .....	91
<b>13 DOSAGES VOLUMETRIQUES .....</b>	<b>92</b>
13.1 GENERALITES SUR LES DOSAGES VOLUMETRIQUES.....	92
13.1.1 Indication du « titre » des solutions volumétriques.....	92
13.1.2 Types de titrage.....	93
13.2 ACIDIMETRIE.....	94
13.2.1 Dosages en milieu aqueux.....	94
13.2.2 Solution titrée de NaOH.....	94
13.2.3 pH .....	95
13.2.4 Solution tampon .....	96
13.2.5 pH-mètre .....	96

13.3	COMPLEXOMETRIE .....	97
13.3.1	<i>Dosages complexométriques d'ions métalliques</i> .....	97
13.1.2	<i>Types of titration</i> .....	93
13.4	TITRAGE REDOX : IODOMETRIE.....	98

## Table of contents

<b>1</b>	<b>CRYSTALLIZATION .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>MELTING POINTS.....</b>	<b>9</b>
2.1	MIXED MELTING POINTS.....	10
<b>3</b>	<b>CHROMATOGRAPHY .....</b>	<b>11</b>
3.1	DIVERSITY OF THE DIFFERENT CHROMATOGRAPHIC METHODS .....	11
3.1.1	<i>Separation by adsorption .....</i>	<i>11</i>
3.1.2	<i>Separation by partition.....</i>	<i>12</i>
3.1.3	<i>Separation by ion exchange .....</i>	<i>12</i>
3.1.4	<i>Separation by exclusion .....</i>	<i>12</i>
3.2	SEPARATION BY ADSORPTION .....	12
3.3	HOW TO PERFORM PREPARATIVE CHROMATOGRAPHY .....	17
3.4	PREPARATION FOR COLUMN CHROMATOGRAPHY .....	18
3.4.1	<i>Product loading .....</i>	<i>19</i>
3.4.2	<i>Eluting the column.....</i>	<i>20</i>
3.5	PREPARATION AND REVELATION OF A TLC .....	20
3.5.1	<i>Method .....</i>	<i>21</i>
3.5.2	<i>Spot revelation and staining.....</i>	<i>22</i>
3.5.3	<i>Application examples of TLC.....</i>	<i>25</i>
<b>4</b>	<b>IONIC CHROMATOGRAPHY.....</b>	<b>27</b>
4.1	APPLICATIONS OF IONIC CHROMATOGRAPHY.....	27
4.2	THEORETICAL PRINCIPLES .....	28
4.2.1	<i>The separation parameters .....</i>	<i>28</i>
4.2.2	<i>Mobile Phase .....</i>	<i>29</i>
4.2.3	<i>Stationary phase.....</i>	<i>31</i>
4.2.4	<i>Conductimetric detection with suppression .....</i>	<i>31</i>
<b>5</b>	<b>DISTILLATION .....</b>	<b>34</b>
5.1	LIQUID-VAPOUR EQUILIBRIUM OF A PURE SUBSTANCE .....	34
5.1.1	<i>Liquid-vapour equilibrium in a closed system.....</i>	<i>35</i>
5.1.2	<i>Vaporisation in an open system: evaporation.....</i>	<i>36</i>
5.1.3	<i>Complete vaporisation in an open system by temperature increase .....</i>	<i>36</i>
5.2	LIQUID VAPOUR EQUILIBRIUM OF AN IDEAL BINARY MIXTURE .....	38
5.2.1	<i>Laws defining the liquid-vapour equilibrium of an ideal binary mixture .....</i>	<i>38</i>
5.2.2	<i>Fractional distillation.....</i>	<i>40</i>
5.3	DISTILLATION SETUP.....	43
5.3.1	<i>Simple distillation .....</i>	<i>43</i>
5.3.2	<i>Fractional distillation .....</i>	<i>44</i>
5.3.3	<i>Distillation under reduced pressure.....</i>	<i>46</i>
<b>6</b>	<b>EXTRACTION (LIQUID/LIQUID).....</b>	<b>47</b>
6.1	EQUILIBRIUM AT THE LIQUID-LIQUID INTERFACE .....	48
6.2	PRACTICAL CHOICES FOR LIQUID/LIQUID EXTRACTION .....	52
6.2.1	<i>Solvents and solubility .....</i>	<i>52</i>
6.2.2	<i>Derivation, salting-out and washing solutions.....</i>	<i>53</i>
6.2.3	<i>Types of compounds to be extracted or eliminated .....</i>	<i>54</i>

6.2.4 Emulsions.....	54
<b>7 SPECTROPHOTOMETRY .....</b>	<b>56</b>
7.1 COLOURS .....	57
7.2 TRANSMITTANCE $T$ .....	59
7.3 ABSORBANCE $A$ .....	60
7.4 BEER-LAMBERT LAW .....	60
7.5 PHOTOMETRIC MEASUREMENTS AND INSTRUMENTATION .....	61
7.5.1 Principal of operation of a beam spectrometer.....	62
7.5.2 Principle of operation of a photodiode array spectrometer .....	63
7.5.3 Principal of measurement with a spectrometer .....	63
<b>8 CONDUCTIMETRY .....</b>	<b>64</b>
8.1 RESISTIVITY AND CONDUCTIVITY.....	64
1.1 MOLAR CONDUCTIVITY .....	67
8.2 LIMITING MOLAR CONDUCTIVITY OF IONS .....	69
8.3 IONIC MOBILITY AND IONIC CONDUCTANCE .....	72
8.4 ANALYTICAL APPLICATIONS .....	74
<b>9 POTENTIOMETRY .....</b>	<b>75</b>
9.1 REDOX POTENTIALS .....	75
9.2 ELECTRODES .....	75
9.3 PRINCIPLE OF POTENTIOMETER OPERATION .....	77
<b>10 COORDINATION COMPLEXES .....</b>	<b>78</b>
<b>11 KINETICS.....</b>	<b>82</b>
11.1 EFFECT OF THE CONCENTRATION .....	82
11.1.1 Experimental methods for determining the rate equation.....	83
11.2 ZERO ORDER ( $x=0$ ): .....	84
11.3 FIRST ORDER ( $x=1$ ): .....	85
11.4 SECOND ORDER ( $x=2$ ): .....	85
11.5 EFFECT OF THE TEMPERATURE .....	85
<b>12 GRAVIMETRIC ANALYSIS .....</b>	<b>88</b>
12.1 PRECIPITATION .....	88
12.2 FILTRATION AND WASHING .....	89
12.3 DRYING, CALCINATION AND INCINERATION .....	90
12.4 SET AT CONSTANT MASS .....	91
12.5 AMOUNT OF PRECIPITATE .....	91
<b>13 VOLUMETRIC TITRATIONS .....</b>	<b>92</b>
13.1 GENERAL INFORMATION ON VOLUMETRIC TITRATIONS.....	92
13.1.1 Indication of the « concentration » of volumetric solutions.....	92
13.1.2 Types of titration .....	93
13.2 ACIDIMETRY.....	94
13.2.1 Titrations in aqueous media .....	94
13.2.2 Standard solution of NaOH.....	94
13.2.3 pH .....	95
13.2.4 Buffer solution .....	96
13.2.5 pH-meter .....	96

13.3	COMPLEXOMETRY.....	97
13.3.1	<i>Complexometric titrations of metallic ions.....</i>	97
13.4	REDOX TITRATION: IODOMETRY .....	98

## 1 Cristallisation

Un produit obtenu par une réaction chimique contient toujours des "impuretés", c'est-à-dire des molécules de solvants, des traces de produits de départ ou de décomposition, des produits secondaires, etc. Plusieurs techniques ont été développées pour éliminer ces impuretés. La plus importante est certainement la cristallisation, qui est donc une technique de purification de produits solides.

Elle se base sur deux faits fondamentaux :

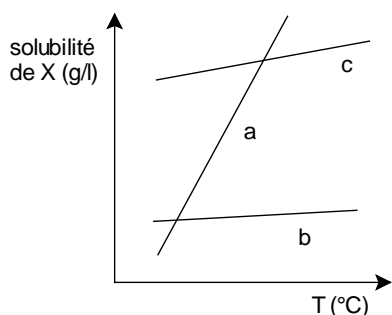


Figure 1-A. Solubilité en fonction de la température pour différentes substances a, b et c

1. Dans un solvant approprié, la solubilité d'un produit X augmente en augmentant la température. De même, elle diminue quand la température baisse (Figure 1-A, ligne a).

2. La formation (et la croissance) de cristaux du produit X, si elle est effectuée lentement, est un processus sélectif, les molécules de la substance X étant incorporées dans la maille cristalline, les molécules différentes de X (impuretés) étant exclues. Pour autant, la maille peut contenir des molécules de solvant.

Ces deux faits sont exploités dans la cristallisation de la façon suivante :

- on dissout le solide impur dans le volume minimal du "solvant approprié", à la température d'ébullition de ce solvant

## 1 Crystallization

A product obtained by chemical reaction always contains impurities, either as solvent molecules, traces of unreacted starting material, decomposition compounds or secondary products. Several techniques have been developed in order to eliminate these impurities. The most important one certainly is crystallization, which is a purification technique of solid compounds.

It is based on two fundamental facts:

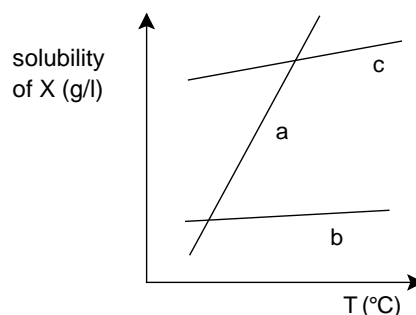


Figure 1-A. Solubility as a function of temperature for different compounds a, b and c

1. In an adequate solvent, solubility of a compound X increases by increasing the temperature. Likewise, it decreases when the temperature decreases (Figure 1-A, line a).

2. The formation (and growth) of crystals of compound X, if performed slowly, is a selective process. The molecules of compound X are added to the crystal lattice whereas the molecules different of X (impurities) are excluded. Nevertheless, the crystal lattice may contain solvent molecules.

These two facts are used for crystallization in the following manner:

- impure solid is dissolved in a minimal amount of "adequate solvent" at the boiling point temperature of this solvent (thereby forming

(autrement dit, on forme une solution saturée de X dans le solvant à ébullition).

- on laisse refroidir lentement cette solution. La diminution du produit de solubilité entraîne la formation de cristaux du produit X, qui, grâce à la sélectivité du phénomène, contiennent moins de molécules d'impuretés.

En effet, l'exclusion des impuretés n'est pas totale. Certaines d'entre elles sont encore incorporées dans le cristal, leur concentration étant une fonction de leur quantité initiale, de leur nature chimique, de la vitesse de refroidissement et du choix solvant. Si le degré de pureté atteint par une cristallisation n'est pas jugé suffisant, il peut être amélioré par une deuxième (ou même une troisième) cristallisation. Dans la pratique courante, une pureté de 98-99 % est acceptable pour la plupart des applications.

## 2 Point de fusions

Le point de fusion (Pf) est la température à laquelle une substance solide passe de l'état solide à l'état liquide. Pour une substance pure et cristalline le point de fusion est une propriété physique caractéristique de la substance. On peut donc l'utiliser pour identifier la substance. Toutes les impuretés diminuent le point de fusion dans une mesure proportionnelle à leur quantité. Le point de fusion peut donc aussi être utilisé pour estimer la pureté d'un composé chimique.

Il y a plusieurs méthodes et appareils pour mesurer le point de fusion Pf d'un solide. Dans la méthode la plus courante, on introduit une petite quantité de solide dans un tube capillaire en verre. Celui-ci, installé dans un "appareil pour point de fusion", est chauffé lentement dans un bain d'huile (ou corps de chauffe) jusqu'à la fusion du solide. La température est mesurée par un thermomètre.

a saturated solution of X in this boiling solvent).

- this solution is then slowly cooled down. The decrease of the solubility product induces the formation of crystals of compound X, which contain less impurities because of the selectivity of the phenomenon.

Indeed, exclusion of impurities is not complete. Some of them are still incorporated inside the crystal but their concentrations depend on their initial concentrations, on their chemical nature, of the rate of cooling and of the choice of solvent. If the purity obtained after one crystallization is not deemed sufficient enough, it can be improved after a second (or third) recrystallization. In practice, a purity around 98-99% is acceptable for most applications.

## 2 Melting points

The melting point (mp) is the temperature at which a solid compound transitions to its liquid phase. For a pure and crystalline substance, the melting point is a physical property that is characteristic of the substance. It can thus be used in order to identify the compound. Each impurity reduces the melting point proportionally to its concentration. Melting points can then also be used in order to estimate the purity of a chemical compound.

There are several methods to measure the melting point of a solid. In the most common method, a small quantity of solid is introduced in a glass capillary tube. This sample is then placed in a melting point apparatus that slowly heats the sample via an electric resistance until the solid is melting. Temperature is measured on a thermometer.

En pratique, on observe deux températures: la température à laquelle le liquide commence à apparaître (température de début de fusion) et celle de disparition de la dernière trace de solide (température de fin de fusion). Elles délimitent donc un intervalle de fusion. En chimie organique on rapporte toujours l'intervalle de fusion, et non une seule température: par exemple  $P_f = 122-124^\circ\text{C}$  indique que la fusion a commencé à  $122^\circ\text{C}$  et s'est achevée à  $124^\circ\text{C}$ .

L'importance de noter les deux températures provient du fait que les impuretés augmentent l'intervalle de fusion. Ceci constitue donc un autre paramètre pour l'évaluation du degré de pureté du solide.

### 2.1 Points de fusion mixtes

Chaque substance cristalline et pure a un point de fusion spécifique, mais plusieurs substances peuvent avoir le même point de fusion (par exemple, tant l'urée que l'acide cinnamique ont un point de fusion à  $132,5-133^\circ\text{C}$ ). Une identification d'une substance basée seulement sur le point de fusion doit donc être confirmée par d'autres méthodes, parmi elles le point de fusion mixte.

Si deux échantillons A et B ont le même point de fusion  $P_f$ , on peut déterminer s'il s'agit du même produit en les mélangeant intimement dans un mortier (quelques milligrammes de chaque sont suffisants), et en mesurant le point de fusion  $P_f$  du mélange. Si le  $P_f$  est inchangé par rapport à A et B purs, on peut en conclure que A et B sont la même substance. Si le  $P_f$  diminue et/ou si l'intervalle de fusion augmente sensiblement, on peut en conclure que l'un des deux agit comme impureté par rapport à l'autre, donc que A et B sont deux substances différentes.

Practically, two temperatures are observed: the temperature at which the solid starts to melt and liquid is appearing (start mp) and the temperature at which the last trace of solid disappears (end mp). Together, they represent a melting range. In organic chemistry, we always report the melting range and not just a single temperature: e.g. mp =  $122-124^\circ\text{C}$  indicates that melting started at  $122^\circ\text{C}$  and ended at  $124^\circ\text{C}$ .

The importance of writing the temperature range stems from the fact that impurities increase the melting range. Therefore, the melting range provides an additional parameter enabling the estimation of a solid sample's purity.

### 2.1 Mixed melting points

Every crystalline pure substance has a specific melting point. Nevertheless, several substances may have the same melting point (for example, urea and cinnamic acid both have a melting point between  $132.5-133^\circ\text{C}$ ). The identification of a compound based only on melting points thus has to be confirmed by other methods such as a mixed melting point.

If two samples A and B have the same melting point mp, we are able to determine whether they are the same compound by mixing them intimately in a mortar (a few milligram of each are enough) and by measuring the melting point of the mixture. If the mp is unchanged compared to pure A and pure B, we can conclude that they are the same substance. If the mp decreases and/or if the melting range noticeably increases, we can conclude that one of the compound act as an impurity towards the other and thus, that A and B are two separate substances.

### 3 Chromatographie

La chromatographie est une méthode d'analyse et de séparation apparue au début du 20<sup>ème</sup> siècle, initialement pour séparer des colorants végétaux tels que la chlorophylle. L'origine de ce mot vient du grec *chrôma* : couleur et *graphein* : écrire.

L'entière portée de cette méthode sous diverses formes (chromatographie sur couche mince, sur colonne, en phase gazeuse ou liquide) n'a toutefois été réalisée que plus récemment lorsque les premières séparations de mélanges incolores et spécialement de substances naturelles (acides aminés, hormones, vitamines) ont été concrétisées avec succès.

#### 3.1 Diversité des différentes méthodes de chromatographie

Toute méthode de chromatographie est basée sur la distribution des substances à séparer entre deux phases : la **phase mobile** liquide ou gazeuse qui s'écoule le long de la **phase stationnaire** liquide ou solide, ce qui rend possible leur séparation. Il existe plusieurs mécanismes distincts de séparation :

##### 3.1.1 La séparation par adsorption

Chromatographie sur couche mince (CCM) ou sur colonne.

La phase stationnaire est un adsorbant solide (ex : silice  $\text{SiO}_2$ , alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur lequel est adsorbée le mélange de composés à séparer. Par flux de la phase mobile, les composants du mélange sont partiellement redissouts (élus), puis à nouveau adsorbés un peu plus loin dans la phase stationnaire. Ce processus continue le long de la phase stationnaire, ce qui conduit à une succession d'équilibres entre la phase mobile et stationnaire. La séparation dépend de la

### 3 Chromatography

Chromatography is an analytical and separation method initially developed at the beginning of the 20<sup>th</sup> century in order to separate plant dyes such as chlorophyll. The origin of the word comes from the greek *chrôma*: colour and *graphein*: to write.

The full extent of this diverse method (thin layer, column, gas or liquid chromatography) was yet realized more recently when the first separations of uncoloured mixtures, and especially of natural compounds (amino acids, hormones, vitamins), were successfully undertaken.

#### 3.1 Diversity of the different chromatographic methods

All chromatographic methods are based on the distribution of the substances to be separated between two phases: a **mobile phase**, liquid or gas, which flows along a **stationary phase**, liquid or solid. Several distinct mechanisms are responsible for the separation:

##### 3.1.1 Separation by adsorption

Thin layer chromatography (TLC) or column chromatography.

The stationary phase is a solid adsorbant (e.g. silica  $\text{SiO}_2$ , alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on which the mixture to be separated is adsorbed. By making the mobile phase flow through the stationary phase, the components of the adsorbed mixture are partially dissolved in the mobile phase (eluate) and re-adsorbed at a later point on the stationary phase. This process continues along the stationary phase as successive equilibria between the mobile and stationary phase. The separation depends on

différence d'affinité de chaque composant du mélange entre ces phases.

### 3.1.2 *La séparation par partage*

La phase stationnaire est un film liquide à la surface d'un support. La phase mobile est un liquide pas ou peu miscible à la phase stationnaire. Les composants de l'échantillon à séparer se répartissent suivant leurs solubilités relatives dans les deux phases. Un équilibre de partage s'établit et les composants sont séparés le long de la phase stationnaire suivant leur constante de partage individuelle.

### 3.1.3 *La séparation par échange d'ions*

La phase stationnaire est un solide ionisé ou ionisable (résines). La séparation est basée sur l'importance de la charge ionique des composés à séparer et de leur rétention sur la phase stationnaire.

### 3.1.4 *La séparation par exclusion*

La phase stationnaire est un solide présentant une multitude de pores dont la dimension est de l'ordre de la taille des plus petites molécules du mélange à séparer. La séparation est obtenue par une plus faible rétention des molécules de grande taille qui ne peuvent pas entrer dans les pores. Les molécules de plus petite taille sont retenues plus ou moins longtemps, ce qui permet aussi un certain degré de séparation.

## 3.2 **Séparation par adsorption**

La séparation est basée sur la différence de polarité entre les composants à séparer. La phase stationnaire est un adsorbant :

the difference of affinity of each component in the mixture between these phases.

### 3.1.2 *Separation by partition*

The stationary phase in a liquid film at the surface of a solid support. The mobile phase is another liquid that is not or scarcely miscible with the stationary phase. The components of the mixture to be separated are distributed between the two phases according to their relative solubility in each phase. A partition equilibrium is established and the components separated along the stationary phase according to their individual partition constant.

### 3.1.3 *Separation by ion exchange*

The stationary phase is an ionised or ionisable solid (resin). Separation is based on the importance of the ionic charge of the compounds to be separated and on their retention on the stationary phase.

### 3.1.4 *Separation by exclusion*

The stationary phase is a solid with multiple pores whose dimension is similar to the size of the smallest molecule of the mixture to be separated. Separation is obtained by a weak retention of bigger molecules that cannot enter inside the pores. Molecules of smaller sizes are retained for a variable time, which also allow a certain degree of separation.

## 3.2 **Separation by adsorption**

Separation is based on the difference of polarity between the components of the mixture to be separated. The stationary phase is an adsorbent:

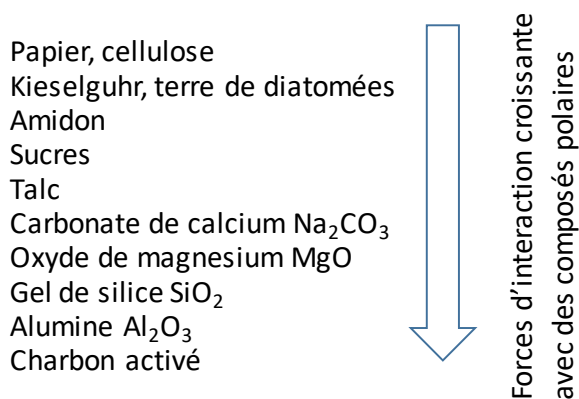


Figure 3-A. Forces d'interaction de différentes phases stationnaires avec des composés polaires

Les sites actifs de l'adsorbant sont situés à la surface des grains de poudre de telle sorte que plus les grains sont fins, meilleure est la capacité d'adsorption. Par contre, le débit de la phase mobile diminue avec la diminution de la taille des grains.

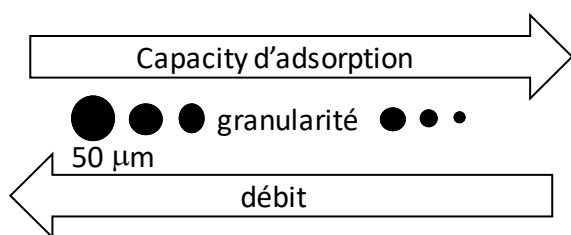
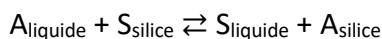


Figure 3-B. Capacité d'adsorption et débit en fonction de la granulométrie de la phase stationnaire

Pour le composé A d'un mélange donné en équilibre entre une phase stationnaire (gel de silice) et une phase mobile (éluant, notée S), les sites actifs de la silice initialement occupés par l'éluant S sont échangés avec les composés du mélange suivant l'équilibre suivant :



Equation 3.1. Equilibre d'adsorption pour un composé A d'un mélange et un éluant S, entre la phase liquide et l'adsorption sur de la silice

Il y a un équilibre similaire pour chaque composant A du mélange qui peut s'adsorber sur la silice.

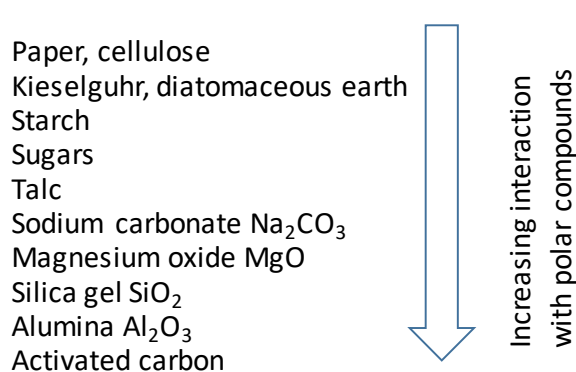


Figure 3-A. Strength of interaction of different stationary phases on polar compounds

The active sites of the adsorbent are located at the surface of powder grains so that the thinner the grains, the better the adsorption capacity. However, the flow of the mobile phase decreases when the size of the grains decreases.

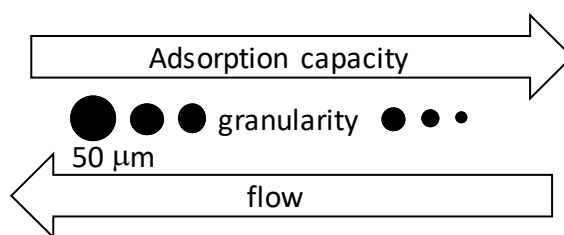
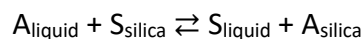


Figure 3-B. Adsorption capacity and flow as a function of the stationary phase granularity

For compound A of a given mixture in equilibrium between a stationary phase (silica gel) and a mobile phase (eluent, here S), the active sites of the silica initially occupied by eluent S are exchanged with the components of the mixture according to the following equilibrium:



Equation 3.1. Adsorption equilibrium for compound A of a mixture and eluent S, between a liquid phase and the adsorption on silica

There is a similar equilibrium for each component A of the mixture that can be adsorbed on silica.

La constante d'équilibre pour chaque composé A est alors :

$$K' = \frac{(a_{A_{\text{silice}}} \times a_{S_{\text{liquide}}})}{(a_{A_{\text{liquide}}} \times a_{S_{\text{silice}}})}$$

Equation 3.2. Constante d'équilibre de Equation 3.1

Dans l'occupation des sites actifs, S est largement majoritaire. On peut donc négliger les échanges entre les composants du mélange et ne considérer que les échanges avec S. De plus, les activités  $a_{S_{\text{liquide}}}$  et  $a_{S_{\text{silice}}}$  peuvent considérées comme des constantes, d'où le coefficient de partage entre les deux phases K donné par l'Equation 3.3.

$$K = \frac{a_{A_{\text{silice}}}}{a_{A_{\text{liquide}}}}$$

Equation 3.3. Coefficient de partage entre la phase silice et la phase liquide

Les facteurs essentiels pour une bonne séparation sont :

- ▶ La polarité de l'adsorbant
- ▶ La polarité des composés à séparer
- ▶ La polarité de l'éluant
- ▶ L'activité de l'adsorbant

Dans une série homologue, la polarité diminue avec le nombre croissant d'atomes de carbone, mais le nombre de groupes fonctionnels et leurs interactions éventuelles doivent être pris en considération.

#### Echelle des interactions :

Van der Waals < dipôle – dipôle < liaisons H < liaisons de coordination < formation de sels (liaisons ioniques).

The equilibrium constant for each component A is then:

$$K' = \frac{(a_{A_{\text{silica}}} \times a_{S_{\text{liquid}}})}{(a_{A_{\text{liquid}}} \times a_{S_{\text{silica}}})}$$

Equation 3.2. Equilibrium constant corresponding to Equation 3.1

Regarding the occupation of the active sites, nearly all of them are occupied by S. Therefore, exchange between the different components of the mixture can be neglected and only exchange with S can be considered. Furthermore, the activities  $a_{S_{\text{liquid}}}$  and  $a_{S_{\text{silica}}}$  can be considered constant. The partition coefficient between the two phases K are thus given by Equation 3.3.

$$K = \frac{a_{A_{\text{silica}}}}{a_{A_{\text{liquid}}}}$$

Equation 3.3. Partition coefficient between the silica phase and the liquid phase

Essential parameters for a good separation are:

- ▶ The polarity of the adsorbent
- ▶ The polarity of the compound to be separated
- ▶ The polarity of the eluent
- ▶ The activity of the adsorbent

In a homologous series, the polarity decreases with an increasing number of carbon atom. Nevertheless, the number of functional groups and their potential interactions must be taken into account.

#### Interaction scale:

Van der Waals < dipole – dipole < H bonds < coordination bonds < formation of salts (ionic bonds).

Echelle de polarité des groupes fonctionnels

Alcanes < oléfines < chloroalcanes < phényles (aromatiques) < éthers < cétones < aldéhydes < esters < alcools < amines < acides carboxyliques

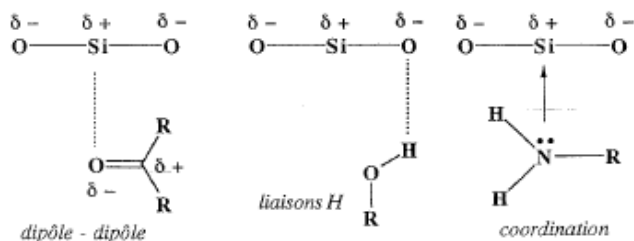


Figure 3-C. Schéma d'interactions possibles avec la silice

Polarity scale of functional groups

Alkanes < olefins < chloroalkanes < phenyls (aromatic) < ethers < ketones < aldehydes < esters < alcohols < amines < carboxylic acids

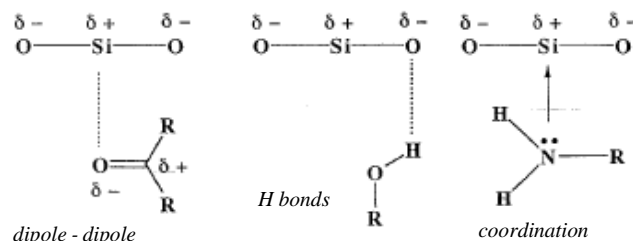
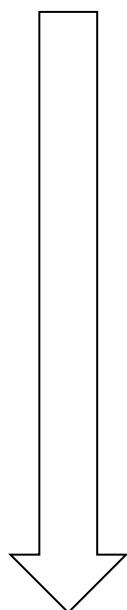


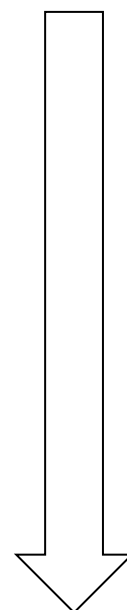
Figure 3-C. Scheme of possible interactions with silica

Éther de pétrole  
Cyclohexane  
Tétrachlorométhane  
Trichlorométhane  
Toluène  
Benzène  
Dichlorométhane  
Éther diéthylique  
Trichlorométhane  
Éthanoate d'éthyle  
Pyridine  
Propanone  
Propan-1-ol  
Éthanol  
Méthanol  
Eau  
Acide éthanoïque



"pouvoir éluant"

Petroleum ether  
Cyclohexane  
Tetrachloromethane  
Trichloromethane  
Toluene  
Benzene  
Dichloromethane  
Diethyl ether  
Trichloromethane  
Ethyl ethanoate  
Pyridine  
Propanone  
Propan-1-ol  
Ethanol  
Methanol  
Water  
Ethanoic acid



"eluting power"

Figure 3-D. Série éluotrope : échelle de polarité des solvants

Figure 3-D. Eluotropic series : polarity scale of solvents

L'activité de l'adsorbant

Plus l'activité est grande, plus forte est la rétention du composé. Les activités sont standardisées empiriquement selon Brockmann, allant du degré I au degré V. Les adsorbants déshydratés sont les plus actifs (I) et une désactivation progressive est obtenue par addition de pourcentages d'eau. En

Activity of the adsorbent

The higher the activity, the stronger the retention of the compound. Activities are standardised empirically according to Brockmann, from degree I to degree V. Dehydrated adsorbents are more active (I) and a progressive deactivation is obtained by addition of water. Active sites

effet, plus de sites actifs sont occupés par de l'eau, ce qui diminue la rétention du composé.

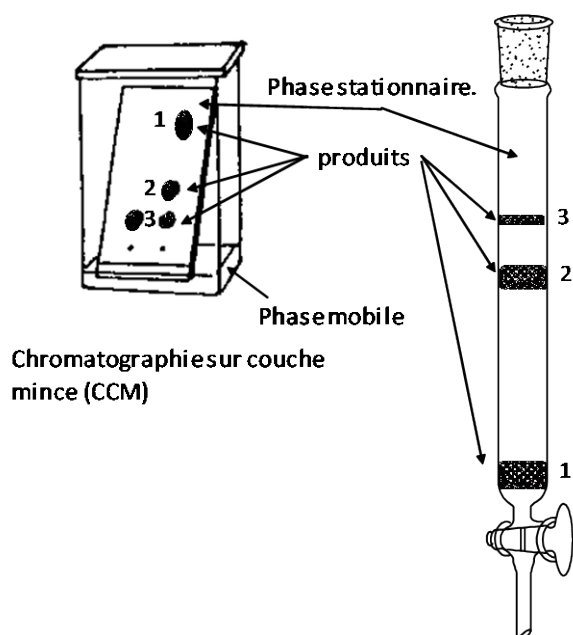


Figure 3-E. Illustration d'une chromatographie sur couche mince (CCM) et d'une chromatographie sur colonne

La chromatographie d'adsorption se fait soit sur colonne afin de purifier les produits d'une réaction, soit sur couche mince (CCM) afin d'identifier les substances. Dans ce dernier cas, on définit le facteur de rétention  $R_f$  comme le rapport distance de migration du produit  $d_p$  sur distance de migration du front de solvant  $d_f$ .

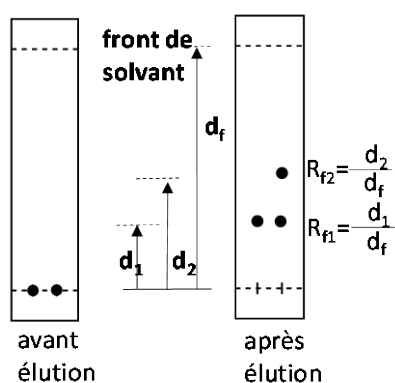


Figure 3-F. Facteur de rétention ( $R_f$ ) sur CCM

occupied by water decrease the retention of the compound.

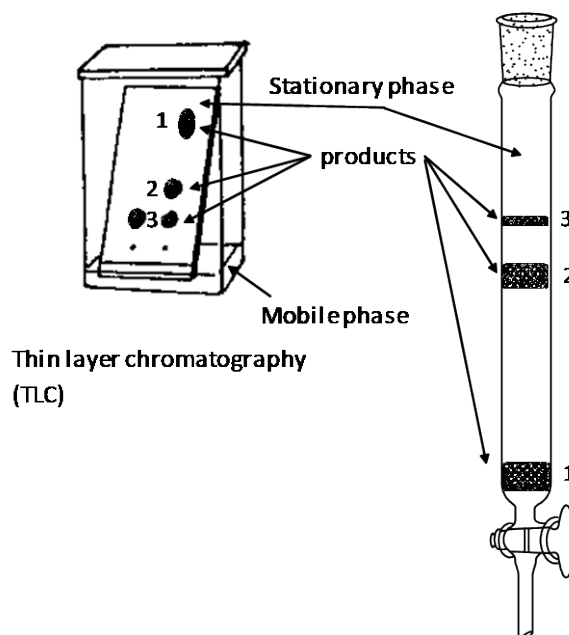


Figure 3-E. Illustration of a thin layer chromatography (TLC) and of a column chromatography

Adsorption chromatography is done either in a column so that the products of a reaction can be purified, or on a thin layer (TLC) in order to identify the compounds. In this latter case, the retention factor  $R_f$  is defined as the ratio of the distance of migration of product  $d_p$  over the distance of migration of the solvent front  $d_f$ .

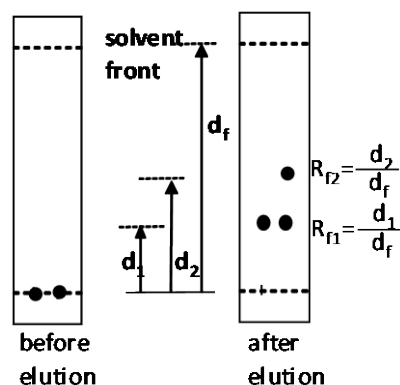


Figure 3-F. Retention factor ( $R_f$ ) on TLC

Le  $R_f$  signifie « retention factor » en anglais. Il représente le rapport de la distance parcourue par le composé sur la distance parcourue par l'éluant.

Le  $R_f$  est caractéristique d'une molécule pour un éluant et un support donné. Cette valeur peut donc aider à identifier une substance par CCM.

### 3.3 Comment réaliser une chromatographie préparative.

Pour réaliser une chromatographie d'adsorption préparative, on travaille sur une colonne. Les produits doivent se déplacer sous forme de bandes horizontales (la première chose à faire est donc d'installer la colonne verticalement). Toutes les déformations des bandes résultent en une diminution de l'efficacité de la séparation.

La colonne doit être remplie d'adsorbant d'une manière uniforme et homogène et ne doit pas contenir de bulles d'air ou de vapeurs de solvant. Ces dernières peuvent se former lorsque le solvant vient en contact avec l'adsorbant. La chaleur de solvation dégagée cause alors l'évaporation locale du liquide. Evidemment, les bulles de vapeur sont plus difficiles à éviter si on utilise des solvants à point d'ébullition bas, comme le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , l'éther de pétrole, mais surtout l'éther éthylique.

#### Choix de l'éluant :

a) On le choisit de polarité telle que la vitesse de migration du produit sur la colonne soit moyenne (ni trop forte → mauvaise séparation, ni trop faible → perte de temps, décomposition du produit). Cette vitesse de migration dépend de la constante de partage silice-éluant, donc de la polarité de l'éluant (voir Figure 3-D).

Le plus souvent, on ajuste la polarité de l'éluant en mélangeant un solvant peu polaire (comme l'éther de pétrole EP) et un solvant polaire (comme le méthanol).

$R_f$  stands for "retention factor". It represents the ratio of the distance travelled the compound relative to the distance travelled by the eluent.

$R_f$  are characteristic of a molecule for a given eluent and adsorbent. This value can thus help identifying a compound by TLC.

### 3.3 How to perform preparative chromatography

In order to perform preparative adsorption chromatography, a column is used. The products should move as horizontal bands (the column thus has to be placed vertically). Band deformations result in a decreased separation efficiency.

The column must be filled with adsorbent uniformly and homogeneously and must be devoid of air bubbles or solvent vapour. Bubbles can form when the solvent and adsorbent mix. Heat of solvation is released and causes local solvent evaporation. Of course, solvent bubbles are harder to avoid when low boiling points solvents are used, such as  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , petroleum ether or diethyl ether.

#### Choice of the eluent:

a) Polarity is chosen so that the migration speed of the product in the column is average (neither too fast → bad separation, nor too slow → waste of time, decomposition of the product). This migration speed depends on the silica/eluent partition constant, and thus on the polarity of the eluent (see Figure 3-D).

Often, polarity is adjusted by mixing a less polar solvent (such as petroleum ether PE) with a polar solvent (such as methanol).

b) Par chromatographie sur couche mince, il s'agit de trouver un éluant où le  $R_f$  du produit d'intérêt soit de 0,2-0,35. On utilisera ensuite cet éluant pour la colonne.

Cette indication n'a qu'une valeur relative, les facteurs de rétention variant beaucoup avec l'état d'hydratation de la silice. Si la séparation paraît difficile, employer pour la colonne un solvant de polarité plus faible.

c) Cas particulier : en présence de plusieurs produits pour lesquels la différence de  $R_f$  est importante, on commencera l'élution par l'éluant correspondant au produit le moins polaire et on augmentera ensuite la polarité de l'éluant (gradient).

b) By thin layer chromatography, an eluent yielding a migration of the target product with an  $R_f$  around 0.2-0.35 should be found. This eluent is then used for column chromatography.

The value of this indication is nonetheless relative since retention factors vary a lot depending on the hydration state of silica. If separation appears to be difficult, use a less polar solvent for the column.

c) Particular case: when several products with large differences of  $R_f$ , start eluting with the least polar eluent corresponding to the least polar product and increase polarity (gradient).

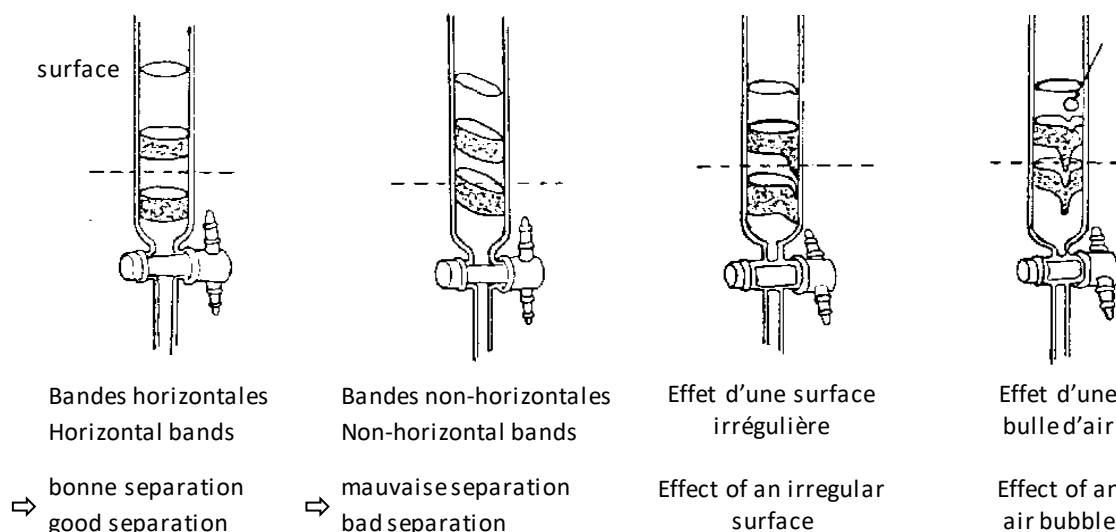


Figure 3-G. Séparations en chromatographie sur colonne en fonction de certains effets observables

Figure 3-G. Chromatographic separation on columns as a function of some observable effects

### 3.4 Préparation et élution d'une colonne de chromatographie

On utilise une masse de gel de silice d'environ 60 fois celle du mélange à séparer (moins pour une séparation facile, plus pour une séparation difficile). Pour se guider dans le choix de la colonne, il faut savoir que le gel de silice sec a une

### 3.4 Preparation for column chromatography

Silica gel of around 60 times the weight of the mixture to be separated is used (less for an easy separation, more for a difficult separation). In order to have an idea about the size of the column, silica gel has an apparent density of 0.5-0.6.

densité apparente de 0,5-0,6 et que l'ajout de l'éluant ne change que peu son volume.

On utilise généralement le gel de silice de finesse 70-230 Mesh (le gel de silice de finesse 230-400 Mesh a un meilleur pouvoir de séparation mais le débit du solvant est trop lent).

On verse l'adsorbant dans un bécher contenant de l'éluant. On doit obtenir une pâte fluide que l'on brasse et laisse reposer quelques minutes pour permettre l'équilibre thermique et la solvation de l'adsorbant. Ensuite on verse le gel dans la colonne remplie au quart avec le solvant. Pendant cette addition, le solvant s'écoule lentement hors de la colonne. Laisser couler le solvant jusqu'à ce qu'il affleure le niveau du solide, arrêter alors l'écoulement.

#### 3.4.1 Dépôt du produit

Utiliser une des deux méthodes suivantes

**Méthode A :** On met un peu de sable au-dessus du gel de silice, on le mouille avec un peu d'éluant puis on dépose l'huile ou le solide, dilué dans un minimum d'éluant, doucement à la pipette et de façon à ce qu'elle s'adsorbe régulièrement sur les premiers mm de gel de silice. On laisse alors le solvant s'écouler jusqu'à ce qu'il affleure le niveau du gel de silice puis on rince le ballon et les parois de la colonne avec très peu d'éluant.

**Méthode B** (à utiliser dès que des problèmes de solubilité du produit dans l'éluant choisis apparaissent) : on dissout le produit, placé dans un ballon rodé, dans un solvant volatil (de nature indifférente) et on y ajoute une masse de gel de silice en poudre égale à environ 3 fois la masse de produit. On évapore le mélange à sec au rotavapor, après avoir mis dans le conduit de vapeur du rotavapor un arrêt pour éviter les projections de silice (cône de papier fait en

Adding eluent does not change drastically its volume.

Silica gel with a granularity of 70-230 Mesh is usually used (230-400 Mesh has a better separation power but flow is too slow).

The adsorbent is poured into a beaker containing eluent. A fluid paste should be obtained by stirring. It is then left a few minutes at rest so that thermal equilibrium and adsorbent solvation happen. Next, the gel is poured into the column  $\frac{1}{4}$  filled with solvent. During this addition, solvent is allowed to slowly flow out of the column. Let the solvent flow out until it reaches the level of the solid, then stop the flow.

#### 3.4.1 Product loading

Use one of the following methods

**Method A:** A few millimetres of sand is placed on top of the silica gel and wetted with a bit of solvent. The oil or solid dissolved in a minimum amount of solvent is slowly loaded on the sand layer with a pipette so that it regularly adsorbs on the first mm of silica gel. The solvent is slowly flown out of the column until the top layer of product is fully adsorbed on silica gel. The glassware that contained the product is washed with a small amount of solvent and then the wall of the column.

**Method B** (use when solubility problems occur in the chosen eluent): the product is placed in a round bottom flask and dissolved in a volatile solvent (of arbitrary nature) and powder silica gel is added, three times the mass of product. The mixture is evaporated dry in a rotavapor with stopper in the vapour duct or bump trap (cone of rolled filter paper). The product is thereby adsorbed regularly on silica. A small amount of solvent is added and the paste carefully loaded on

enroulant un cercle de papier filtre fendu selon un rayon). Le produit est ainsi adsorbé régulièrement sur la silice; on ajoute un peu d'éluant et l'on verse la pâte obtenue au sommet de la colonne. On laisse le solvant s'écouler puis on rince avec un peu d'éluant et l'on dépose au sommet de la colonne une couche de sable de 1 cm d'épaisseur.

L'utilisation d'un éluant à polarité élevée (ou d'un solvant à polarité élevée pour le dépôt) conduit à une MAUVAISE séparation. De plus on peut toujours augmenter (mais non diminuer) la polarité de l'éluant en cours de chromatographie. Il faut donc toujours commencer l'élution avec un solvant peu polaire.

### 3.4.2 Elution de la colonne

On peut alors commencer l'élution qui ne doit être ni trop rapide (ce qui empêcherait l'équilibration du produit entre le solvant et la phase stationnaire) ni trop lente (pour éviter la diffusion des bandes). Approximativement, on peut dire que le niveau du solvant au sommet de la colonne doit baisser de 2 à 3 cm/min. On recueille des fractions égales (de volume inférieur à 20 % du volume de la colonne, en tout cas), que l'on analyse par CCM.

Afin d'éviter la contamination du produit par la graisse, tous les rodages doivent être essuyés puis rincés avec du dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 3.5 Préparation et révélation d'une CCM

Les plaques de CCM sont constituées d'un support sur lequel est déposée une couche de silice ou d'alumine. Le support peut être du verre, de l'aluminium ou du plastique. L'épaisseur de la couche varie entre 0,2 mm (CCM analytique) et 2 mm (CCM préparative sur support verre). Dans la pratique, sauf dans le cas des plaques préparatives, on utilise toujours des plaques prêtes à l'emploi.

top of the column. The solvent is slowly flown out of the column and the wall of the column washed with a small amount of eluent. A 1 cm thick layer of sand is finally loaded on top of the column.

The use of a highly polar eluent (or of a solvent of high polarity for loading) yields BAD separation. Furthermore, polarity can always be increased (but not decreased) while running a column. Eluting should thus always be started with low polarity solvent.

### 3.4.2 Eluting the column

Elution can then be started. It should be neither too quick (which would preclude equilibration of the product between the solvent and stationary phase) nor too slow (so that bands do not diffuse too much). Approximately, the level of solvent at the top of the column should go down by 2 to 3 cm/min. Equal fractions (of volume lower than 20% of the volume of the column) are collected and analysed by TLC.

In order to avoid any contamination of the product by grease, all ground glass joints have to be wiped clean and washed with dichloromethane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 3.5 Preparation and revelation of a TLC

TLC plates are composed of a support on which a layer of silica or alumina is deposited. The support can be glass, aluminium or polymer. The width of the layer is between 0.2 mm (analytical TLC) and 2 mm (preparative TLC on glass plates). In practice, except for preparative plates, we always use ready-to-use plates.

### 3.5.1 Méthode

- ▶ La plaque, découpée à la grandeur adéquate doit avoir des bords rectilignes
- ▶ La substance ou le mélange de substances est dissout dans un solvant approprié à une concentration de 0,1 à 5% (soit 5 mg/mL). Le choix de l'éluant dépend de la nature des produits : éluant polaire pour des produits polaires et éluant peu polaire pour des produits peu polaires. Il faut trouver un éluant qui sépare bien les substances, sans que celles-ci restent au point de départ ni n'avancent au front.
- ▶ Cette solution est déposée à l'aide d'un capillaire, à une distance d'environ 1 cm du bord inférieur de la plaque pour former une tâche ronde d'environ 3 mm de diamètre.
- ▶ La cuve de développement est remplie avec environ 0,5 mm d'éluant et fermée avec un couvercle afin de la saturer en vapeurs d'éluant. Toujours mettre un papier filtre contre le bord de la cuve pour saturer en solvant l'atmosphère de la cuve.
- ▶ La plaque est disposée dans la cuve et l'éluant progresse par capillarité. Retirer la plaque lorsque l'éluant est parvenu à 1 cm du bord supérieur et noter cette limite (front de solvant).
- ▶ Evaporer l'éluant de la plaque et révéler.

Afin de s'assurer de l'identité d'un produit (une fraction de la chromatographie sur colonne par exemple), il faut utiliser la technique des mélanges, en déposant les produits sur la même CCM de la façon suivante:

**P** : produit inconnu

**P+Ref** : produit inconnu + produit de référence (2 dépôts superposés)

**Ref** : produit de référence.

### 3.5.1 Method

- ▶ The plate, cut at the right size, must have straight edges
- ▶ The compound or mixture of compounds is dissolved in an suitable solvent at a concentration of 0.1 to 5% (i.e. around 5 mg/L). The choice of the eluent depends on the nature of the products: polar eluents for polar products, and less polar solvents for less polar products. An eluent yielding a good separation has to be found, without compounds stuck on the baseline or migrating with the solvent front.
- ▶ The solution is deposited on the plate by a solution-filled capillary at a distance of about 1 cm from the lower edge so as to yield a round spot with a 3 mm diameter.
- ▶ The separation chamber is filled with about 0.5 mm of eluent and closed by a lid in order to saturate it with eluent vapours. Always place a filter paper against the wall of the chamber in order to saturate the atmosphere with solvent.
- ▶ The plate is placed inside the closed separation chamber and the eluent let to migrate by capillarity. When the eluent reaches 1 cm from the top of the plate, write this limit (solvent front).
- ▶ Let the eluent evaporate from the plate and reveal the spots.

In order to ensure the identity of a product (a fraction of a column chromatography for example), the mixed spot technique is used by depositing the products on the same TLC in the following way:

**P**: unknown product

**P+Ref**: unknown product + reference product (2 superimposed deposition)

**Ref**: reference product.

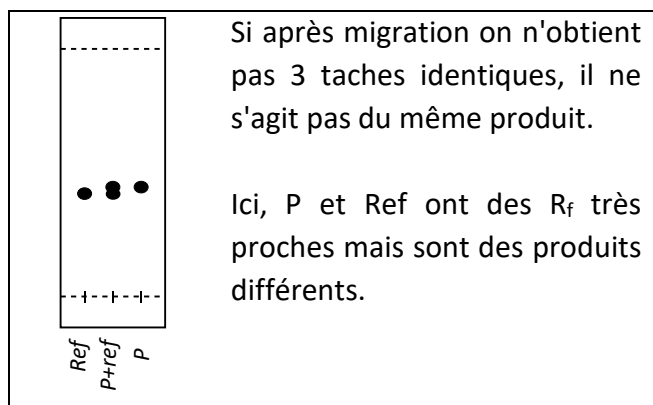


Figure 3-H. CCM montrant deux produits, Ref et P, de  $R_f$  similaires identifiés par dépôt du mélange des deux produits sur le même emplacement, P+Ref.

On utilise généralement des mélanges : éther / éther de pétrole, acétate d'éthyle / éther de pétrole, dichlorométhane / méthanol, ...

### 3.5.2 Révélation des taches

Les composants colorés d'un mélange séparé sur couche mince sont directement visibles sur la plaque. Les composants incolores doivent être rendus visibles, ce qui peut se faire à l'aide d'innombrables méthodes. Beaucoup d'entre elles sont spécifiques, c'est-à-dire sont utilisées pour des classes limitées de produits organiques. D'autres sont moins sélectives, et connaissent une utilisation plus générale.

Les principales méthodes de révélation à emploi général sont les suivantes :

#### **Fluorescence et/ou phosphorescence (excitation par lumière UV)**

Certaines substances peuvent absorber la lumière UV (par ex.: 254 nm, 366 nm) et réémettre à des longueurs différentes visible (fluorescence ou/et phosphorescence). Elles seront donc révélées comme taches visibles.

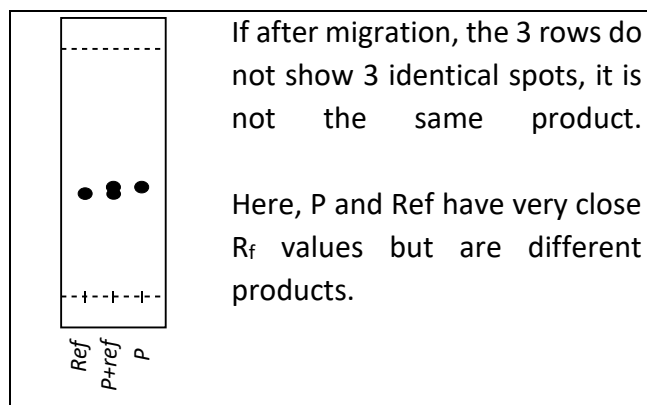


Figure 3-H. TLC showing two products, Ref and P, of similar  $R_f$  identified by depositing a mixture of the two products on the same spot, P+Ref.

Typical eluents are mixture of ether / petroleum ether, ethyl acetate / petroleum ether, dichloromethane / methanol, ...

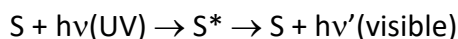
### 3.5.2 Spot revelation and staining

Coloured compounds of a mixture separated on thin layers are directly visible on the plate. Uncoloured compounds must be made visible, which can be done by numerous methods. A lot of them are specific, i.e. they are used with a limited class of organic products. Others are less selective and have a more general usage.

The main revelation methods for general compounds are the following:

#### **Fluorescence and/or phosphorescence (excitation by UV light)**

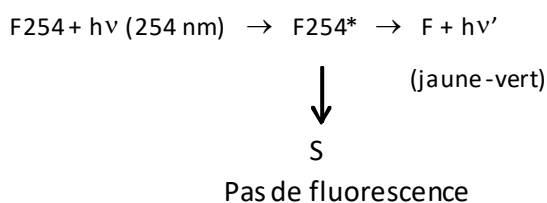
Some compounds absorb UV light (for example: 254 nm, 366 nm) and emit at different visible wavelengths (fluorescence or/and phosphorescence). They will thereby be revealed as visible spots.



Equation 3.4. Excitation et émission de lumière par un composé luminescent  $S$ ,  $h\nu(\text{UV})$  : photon dans l'ultra-violet,  $h\nu'(\text{visible})$  : photon dans le visible,  $S^*$  : composé luminescent à l'état excité

### Piégeage de fluorescence (excitation par UV 254 nm, support fluorescent F254)

Cette méthode nécessite un "indicateur fluorescent" qui est incorporé dans la couche mince (F254). Cet indicateur donne une fluorescence jaune-verte quand il est irradié avec la lumière UV à 254 nm. Une substance organique peut empêcher l'émission de lumière ("quenching" = piégeage). Le produit apparaît donc comme tache foncée sur une plaque jaune-verte.

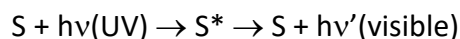


Equation 3.5. Quenching de la fluorescence d'une couche mince avec indicateur fluorescent F254 par un composé  $S$

Les systèmes insaturés conjugués, les cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées et les systèmes aromatiques sont révélés par cette méthode, mais pas les produits saturés ou contenant des double liaisons isolées (il peut y avoir des exceptions, surtout avec des concentrations élevées).

### Réactions chimiques

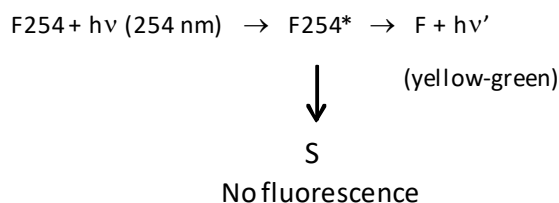
1. Iode. Un grand nombre de produits organiques forme des complexes labiles avec l'iode. Si on place une couche mince dans une cuve contenant des vapeurs d'iode, les produits sont révélés comme taches brunes sur un fond jaune. Le processus est, en général, réversible.



Equation 3.4. Excitation and emissions of light by a luminescent compound  $S$ ,  $h\nu(\text{UV})$  : photon in the ultra-violet,  $h\nu'(\text{visible})$  : photon in the visible,  $S^*$  : luminescent compound in an excited state

### Fluorescence quenching (excitation by UV 254 nm, fluorescent support F254)

This method requires a "fluorescent indicator" which is incorporated in the thin layer (F254). This indicator gives a yellow-green fluorescence when irradiated by UV light at 254 nm. An organic compound may preclude the emission of light (quenching). The product thus appear as a dark spot on the yellow-green plate.

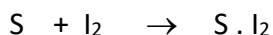


Equation 3.5. Fluorescence quenching of a thin layer with fluorescent indicator F254 by a compound  $S$

Conjugated insaturated systems,  $\alpha,\beta$ -insaturated ketones and aromatic systems are revealed by this method but not saturated products or compounds containing isolated double bonds (there can be exceptions though, especially at high concentrations).

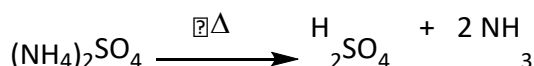
### Chemical reactions (stains)

1. Iodine. A large number of organic compounds forms labile complexes with iodine. If a thin layer is placed in a container with iodine vapours, products are revealed as brown spots on a yellow background. The process is in general reversible.



Equation 3.6. Révélation d'un composé S avec l'iode

2. Acide sulfurique. L'acide sulfurique à chaud carbonise un grand nombre de produits organiques. On trempe la plaque dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 10% dans l'éthanol puis on la chauffe à  $120^\circ C$  (foehn). Les produits apparaissent comme taches noires ou grises. Une solution de  $(NH_4)_2SO_4$  dans l'eau (3N) a le même effet, par suite de la réaction :

Equation 3.7. Formation de  $H_2SO_4$  par chauffage d'une solution aqueuse de  $(NH_4)_2SO_4$ 

3. Permanganate de potassium.  $KMnO_4$  est un agent oxydant très puissant. Si on vaporise une solution à 5% de  $KMnO_4$  sur la plaque, les produits seront révélés comme taches jaunes sur fond violet. Les taches ne sont pas permanentes.

4. Acide phosphomolybdique. Il s'agit d'un oxydant aussi, mais plus faible que le  $KMnO_4$  surtout à pH acide. On trempe la plaque dans une solution à 5% de l'acide ( $H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot x H_2O$ ) dans l'éthanol EtOH, et on le chauffe à  $100^\circ C$ . Les produits apparaissent comme taches bleues sur fond jaune. La couleur est due à des composés de bleu de molybdène Mo(V).

5. Anisaldéhyde. La solution est composée de 2 mL d'anisaldéhyde (*p*-méthoxybenzaldehyde) avec 2,5 mL d'acide sulfurique concentré et 7,5 mL d'acide acétique glacial (pur) dans 70 mL d'éthanol à 95%.

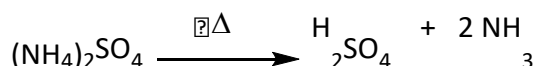
On trempe la plaque puis on chauffe à  $120^\circ C$ . Des taches de couleur et d'aspect différents selon les produits apparaissent.

6. 2,4-Dinitrophénylhydrazine. C'est un révélateur spécifique pour cétones et aldéhydes. On prépare une solution à 0,4% de 2,4-



Equation 3.6. Staining of compound S with iodine

2. Sulfuric acid. Sulfuric acid carbonises a large number of organic compounds when heated. The TLC plate is dipped into a solution of sulphuric acid  $H_2SO_4$  10% in ethanol and is then heated at  $120^\circ C$  (heat gun). The products appear as black or grey spots. A solution of  $(NH_4)_2SO_4$  in water (3N) has the same effect because of the following reaction:

Equation 3.7. Formation of  $H_2SO_4$  by heating a solution of  $(NH_4)_2SO_4$ 

3. Potassium permanganate.  $KMnO_4$  is a very powerful oxidising agent. If a solution of 5%  $KMnO_4$  is vaporised on the plate, the products will be revealed as yellow spots on a purple background. The spots are not permanent.

4. Phosphomolybdic acid. It is also an oxidising agent, but weaker than  $KMnO_4$ , especially in acidic conditions. The plate is dipped into a solution of 5% phosphomolybdic acid ( $H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3 \cdot x H_2O$ ) in ethanol EtOH, and heated to  $100^\circ C$ . The products appear as blue spots on a yellow background. The colour is due to blue molybdenum Mo(V) compounds.

5. Anisaldehyde. The solution is composed of 2 mL of anisaldehyde (*p*-methoxybenzaldehyde), 2.5 mL of concentrated sulphuric acid and 7.5 mL of glacial acetic acid (pure) in 70 mL of 95% ethanol.

The plate is dipped and then heated to  $120^\circ C$ . Spots of different colours and aspects appear depending on the products.

6. 2,4-Dinitrophenylhydrazine. This is a specific stain for aldehydes and ketones. A 0.4% solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine in 2N hydrochloric

dinitrophénylhydrazine dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 2N (aqueux). On trempe la plaque puis on chauffe à 100°C. Des taches orange sur fond jaune apparaissent.

7. Pancaldi. Cette solution est composée de 21 g de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 1 g de sulfate de cérium  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , dans une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 4 %. C'est un révélateur très général, permettant la mise en évidence de nombreux groupes fonctionnels organiques.

acid HCl (aqueous) is prepared. The plate is dipped and then heated to 100°C. Orange spots on a yellow background appear.

7. Pancaldi. This solution is composed of 21 g of  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  and 1 g of cerium sulphate  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in a 4% solution of sulphuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . This stain is quite general and enable visualising many organic functional groups.

### 3.5.3 Exemples d'application de la CCM

#### Suivi d'une réaction chimique

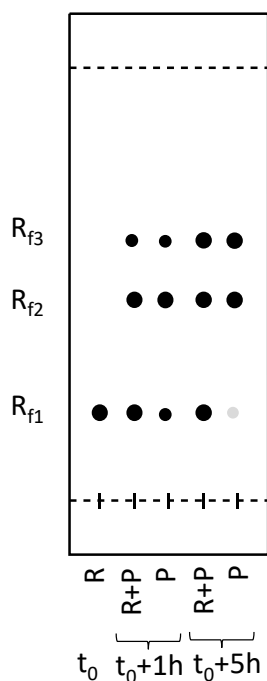


Figure 3-I. Suivi d'une réaction par CCM. R : produit de départ ; P : brut réactionnel ; R+P : superposition du produit de départ et du mélange réactionnel

Après 1 heure, on observe qu'il reste encore un peu de produit de départ ( $R_{f1}$ ) et que 2 nouveaux produits ont été formés.

Comme il reste du produit de départ, la réaction est poursuivie.

Après 5 h, on considère que la réaction est terminée.

### 3.5.3 Application examples of TLC

#### Progression of a chemical reaction

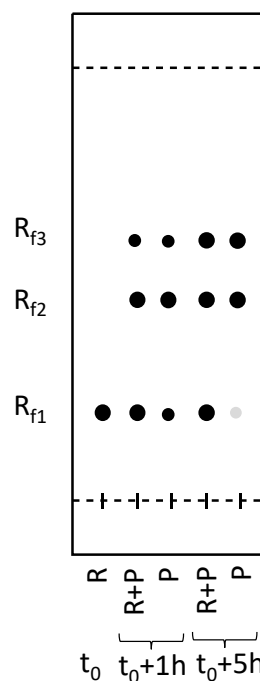


Figure 3-I. Progression of a reaction by TLC. R: starting material; P: reaction mixture; R+P: superimposition of R and P.

After 1 hour, there is still some starting material left ( $R_{f1}$ ) and 2 new products were formed.

Since there is still some starting material, the reaction is continued.

After 5 h, the reaction can be considered complete.

### Contrôle de la pureté d'un composé

Dans l'exemple ci-dessous, on suit par CCM une séparation par chromatographie sur colonne. Les fractions 1 à 5 contiennent encore des réactifs. Les fractions 4 et 5 sont un mélange de réactif et d'un produit de synthèse qui n'est le produit recherché. La fraction 8 contient encore ce même produit et le produit cherché. Les fractions 9 à 14 sont celles qui contiennent le produit recherché.

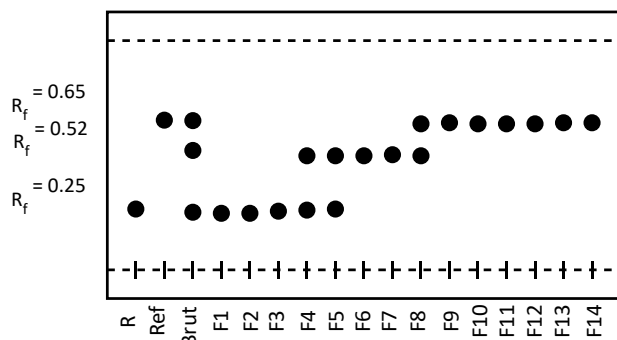


Figure 3-J. Contrôle de la pureté d'un composé

### Identification des composants d'un mélange (lorsqu'on dispose de références pures)

Dans l'exemple précédent, on peut identifier la présence du produit d'intérêt car on possède une référence de ce produit.

### Check of the purity of a compound

In the following example, the separation on a chromatography column is monitored by TLC. Fractions 1 to 5 still contain reactants. Fractions 4 and 5 are a mixture of reactants and of a synthesis product that is not the desired product. Fraction 8 contains this undesired product as well as the desired product. Fractions 9 to 14 contain only the desired product.

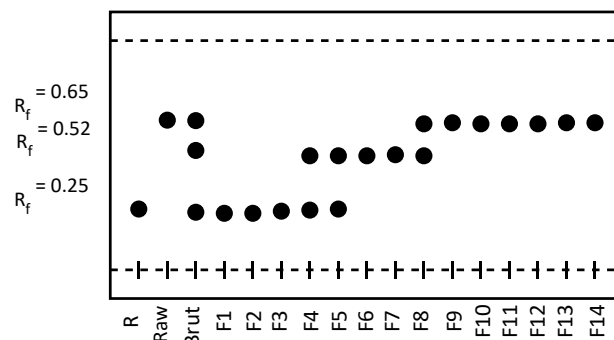


Figure 3-J. Purity check of a compound

### Identification of the components of a mixture (when pure references are available)

In the previous example, the presence of the desired product can be identified because a reference of this product is available.

## 4 Chromatographie ionique

### 4.1 Applications de la Chromatographie Ionique

Les domaines d'application de la chromatographie ionique (CI) sont nombreux : chimie, biotechnologie, médical, agroalimentaire, industries de l'électronique, industries de l'énergie, pétrochimie.

De nos jours, la CI représente une technique complémentaire à la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), indispensable dans de nombreuses identifications et/ou dosages :

- Des anions inorganiques, y compris les oxyhalogénures, les composés phosphatés, les composés soufrés, les silicates, les composés azotés comme les cyanures, les azotures, etc.
- Les anions organiques tels que les acides organiques.
- Les cations inorganiques : métaux alcalins, alcalino-terreux
- Les cations organiques : amines par exemple les alkylamines, alcoolamines, etc.
- Les métaux lourds, les métaux de transition comme le cuivre, nickel, plomb, le fer (fer II et III), les lanthanides, etc.
- Diverses familles de composés tels que les tensioactifs, agents chélateurs, alcools, aldéhydes, etc.
- Sucres de tous types (neutres, fonctions acides ou basiques) : mono, di-, oligo-, polysaccharides
- Acides aminés, peptides et protéines
- Acides nucléiques

#### Avantages :

La détection conductimétrique est directe (sans dérivation), les modes de détection sont sélectifs, avec une grande sensibilité, cette

## 4 Ionic chromatography

### 4.1 Applications of Ionic Chromatography

The fields of application for ionic chromatography (IC) are numerous: chemistry, biotechnology, medical, agri-food, energy industries, energy industries, petrochemicals.

Nowadays, IC represents a complementary technique to high performance liquid chromatography (HPLC), essential in many identifications and/or measurements:

- Inorganic anions, comprised of oxyhalides, phosphorus compounds, sulphur compounds, silicates, nitrogen compounds such as cyanides, azides, etc.
- Organic anions such as the organic acids.
- Inorganic cations: alkali metals, alkali earth metals.
- Organic cations: amines, for example, the alkylamines, aminoalcohols, etc.
- Heavy metals, transition metals such as copper, nickel, lead, iron (Fe(II) and Fe(III)), the lanthanides, etc.
- Diverse families of compounds such as the surfactants, chelating agents, alcohols, aldehydes, etc.
- All types of sugars (neutral, acid and basic functions); mono-, di-, oligo-, polysaccharides.
- Amino acids, peptides and proteins
- Nucleic acids

#### Advantages:

The conductimetric detection is direct (without derivatization), the detection modes are selective, with great sensitivity, this method is used for the

méthode est utilisée pour l'étude de matrices complexes.

Selon les applications recherchées, des modes de détection autres que la conductimétrie sont appliqués, à savoir l'ampérométrie (courant continu ou pulsée), l'UV-VIS ou plus récemment la spectrométrie de masse (MS).

## 4.2 Principes théoriques

Un système de CI moderne avec détection conductimétrique est caractérisé par :

- une phase mobile (éluant) : *d'une concentration et une force ionique définie ;*
- une phase stationnaire (colonne) : *elle est porteuse de groupements échangeurs d'ions ;*
- un suppresseur : *qui réduit la conductivité de l'éluant et améliore la détection ;*
- un détecteur : *il s'agit d'une cellule conductimétrique mesurant le signal des ions séparés ;*
- un système de traitement : *qui permet d'établir des rapports de résultats.*

Lors d'une analyse, l'échantillon est injecté dans le système de CI. Véhiculé par la phase mobile (éluant), l'échantillon arrive sur la phase stationnaire (colonne) où la séparation des composants de l'échantillon commence en fonction des équilibres chimiques des solutés entre les phases stationnaire et mobile.

La conductivité est exprimée en fonction du temps, ce qui donne des chromatogrammes avec des pics qui sont caractérisés par un temps de rétention. L'intégration de la surface de ces pics permettra de calculer la concentration de chaque substance analysée.

### 4.2.1 Les paramètres de séparation

Ils sont liés aux caractéristiques des ions.

study of complex matrices.

Depending on the desired applications, detection methods other than conductimetry are applied, namely amperometry (direct or pulsed current), UV-VIS or more recently mass spectrometry (MS).

## 4.2 Theoretical principles

A modern IC system with conductimetric detection is characterised by:

- a mobile phase (eluent): *with a defined concentration and ionic strength;*
- a stationary phase (column): *it is a carrier for the ion exchange groups;*
- a suppressor: *which reduces the conductivity of the eluent and aids the detection;*
- a detector: *it is a conductimetric cell measuring the signal of separated ions;*
- a treatment system: *which allows the reporting of results.*

During an analysis, the sample is injected into the IC system. Transported by the mobile phase (eluent), the sample arrives at the stationary phase (column) where the separation of the components of the sample begins as a function of the chemical equilibria of the solutes between the stationary and mobile phases.

The conductivity is expressed as a function of time, which gives chromatograms with peaks that are characterized by a retention time. The integration of the surface of these peaks will make it possible to calculate the concentration of each analyzed substance.

### 4.2.1 The separation parameters

They are related to the characteristics of the ions.

Influence de la charge des ions : plus la valence de l'ion est élevée, plus son temps de rétention est long.

*Exception : le temps de rétention d'ions ayant plusieurs charges (ex: l'orthophosphate  $PO_4^{3-}$ ) dépendra du pH de l'éluant !*

Influence de la taille des ions : plus le diamètre des ions analysés est grand, plus leur temps de rétention est long.

*Exception : il est possible d'observer une inversion d'ordre entre le magnésium et le calcium chez les alcalino-terreux, ceci en raison d'une formation de complexe avec la phase mobile.*

Influence de la polarisabilité des ions : plus la polarisabilité de l'ion est élevée, plus les temps de rétention sont longs. Le procédé d'échange d'ions est substitué par des procédés d'adsorption.

D'autres paramètres peuvent influencer la séparation :

- Choix de la phase stationnaire
- Longueur et diamètre de la colonne
- Choix de l'éluant et de sa force ionique
- Le débit ou flux [mL/min]

#### 4.2.2 Phase mobile

L'affinité de la phase mobile (éluant) et des ions à analyser avec la phase stationnaire doivent être plus ou moins comparables.

Dans le cas des anions, les éluants les plus courants sont l'hydroxyde de sodium NaOH (force éluante faible), l'hydrogénocarbonate de sodium  $NaHCO_3$  (force éluante moyenne) et le carbonate de sodium  $Na_2CO_3$  (force éluante grande).

Influence of the charge of the ions: the higher the valence of the ion, the longer its retention time.

*Exception: the retention time of ions possessing multiple charges (e.g. orthophosphate  $PO_4^{3-}$ ) will depend on the pH of the eluent!*

Influence of the ion size : the larger the diameter of the analyzed ions, the longer their retention time.

*Exception: it is possible to observe an inversion in the order between magnesium and calcium with the alkali-earth metals due to the formation of complexes with the mobile phase.*

Influence of the polarisability of the ions: the more polarisable the ion, the longer the retention time. The ion exchange process is substituted by adsorption processes.

Other parameters can influence the separation:

- Choice of the stationary phase
- Length and diameter of the column
- Choice of eluent and its ionic force
- The flow [mL/min]

#### 4.2.2 Mobile Phase

The affinity of the mobile phase (eluent) and the ions to be analyzed with the stationary phase must be more or less comparable.

In the case of the anions, the most common eluents are sodium hydroxide NaOH (weak eluting force), sodium hydrogen carbonate  $NaHCO_3$  (moderate eluting force) and sodium carbonate  $Na_2CO_3$  (large eluting force).

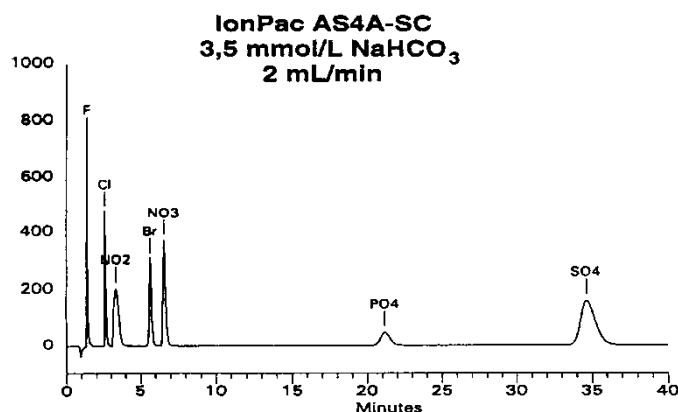


Figure 4-A. Chromatogramme avec conditions : phases stationnaire et mobile, débit de la phase mobile

Figure 4-A. Chromatogram with conditions : stationary and mobile phases, flow of the mobile phase

En mélangeant l'hydrogencarbonate et le carbonate dans des proportions différentes (Figure 4-A), on peut considérablement influencer le temps d'élution des différentes substances ainsi que la qualité de la séparation.

By mixing the hydrogencarbonate and the carbonate in different proportions (Figure 4-A), it is possible to considerably influence the elution times of different substances as well as the quality of the separation.

Le système de CI utilisé ici fonctionne avec un éluant composé de carbonate de sodium (8 mM) et d'hydrogène-carbonate de sodium (1 mM) sur une phase IonPac AS14A® : la force éluante sera moyenne.

The IC system used here functions with an eluent composed of sodium carbonate (8 mM) and sodium hydrogencarbonate (1 mM) on a phase IonPac AS14A®: the eluting force will be moderate.

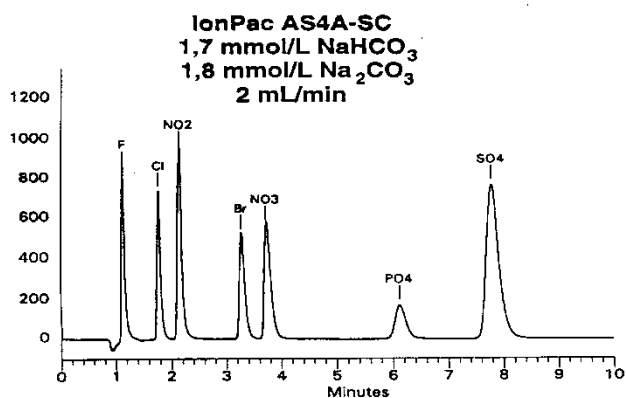


Figure 4-B. Influence de la force ionique de l'éluant sur les temps de rétention.

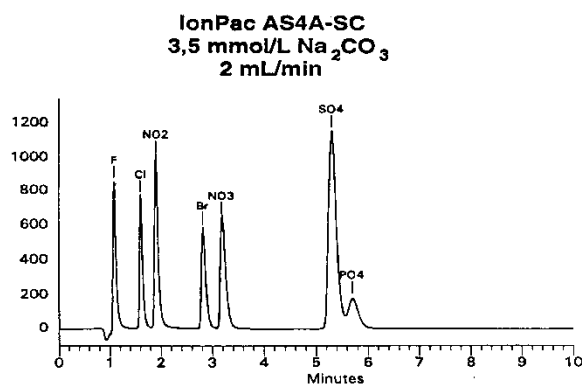


Figure 4-B. Influen of the ionic strength of the eluent on the retention time.

#### 4.2.3 Phase stationnaire

Afin d'assurer une séparation optimale dans toutes les conditions analytiques, une phase solide doit remplir les conditions suivantes :

- Grande résistance mécanique, la pression de travail allant de 1000 à 4000 PSI, respectivement entre 70 à 280 bars.
- Compatibilité aux pH de 1 à 14
- Compatibilité aux solvants organiques

#### 4.2.3 Stationary phase

In order to ensure an optimal separation in all analytical conditions, the solid phase must fulfil the following conditions:

- Large mechanical resistance, the working pressure ranging from 1000 to 4000 PSI, between 70 and 280 bars respectively.
- Compatibility with pH 1-14.
- Compatibility with organic solvents.

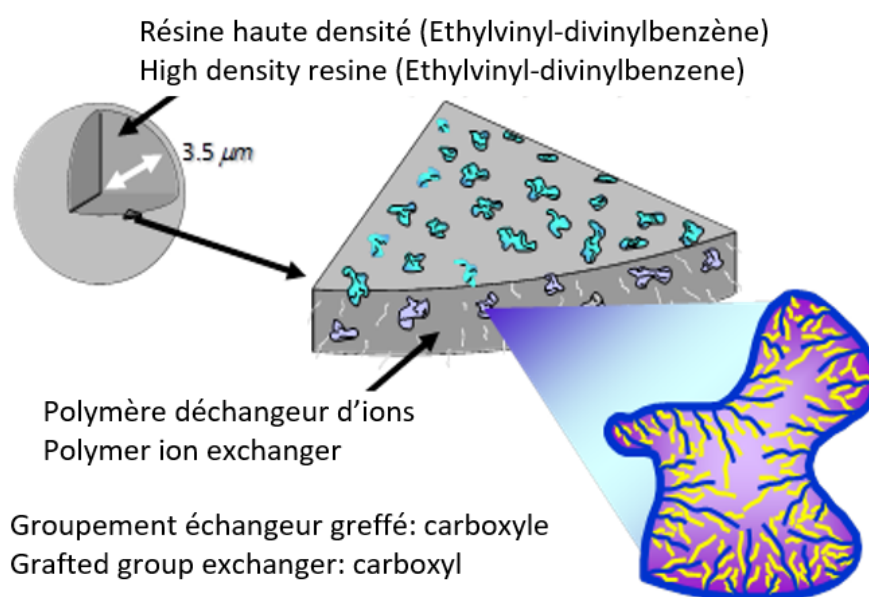


Figure 4-C. Structure de la phase stationnaire IonPac® AS14A

Figure 4-C. Structure of the stationary phase IonPac® AS14A

#### 4.2.4 Détection conductimétrique avec suppression

Après séparation de l'échantillon sur la phase stationnaire (colonne), la détection se fait par mesure de la conductivité électrique. L'unité de mesure est le microsiemens par centimètre ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.2.4 Conductimetric detection with suppression

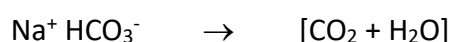
After the separation of the sample from the stationary phase (column), the detection is done by measuring the electrical conductivity. The unit of measure is microsiemens per centimeter ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Avant de passer dans la cellule conductimétrique, la phase mobile traverse un suppresseur chimique à membranes du type MMS III dans le but de :

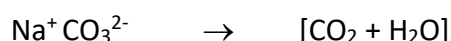
- Minimiser la conductivité résiduelle de l'éluant ;
- Assurer des limites de détection basses avec la possibilité de diluer des échantillons très chargés pour ne pas surcharger et saturer le système ;
- Assurer des grands domaines de mesure linéaires ;
- Permettre l'utilisation de colonnes à haute capacité ;
- Utiliser de la séparation par gradient de concentration si nécessaire, par exemple pour mélanges d'acides organiques et des anions ;
- Éliminer les pics provenant du système ;
- Assurer une équilibration plus rapide du système.

Un suppresseur chimique à membranes du type MMS III est constitué de membranes sélectives échangeuses de cations, ce qui permet l'**élimination** des **cations sodium** contenu dans l'éluant. Pour que cette élimination se fasse, il faut fournir un **échange des protons** à partir de l'acide sulfurique dilué (régénérant). Le produit après suppression dans l'éluant est :

Hydrogénocarbonate de sodium :



Carbonate de sodium :



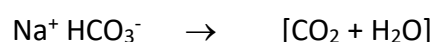
Le processus de la suppression chimique est illustré dans la Figure 4-D.

Before passing into the conductimetric cell, the mobile phase passes through a MMS III type chemical suppressor membrane with the goal of:

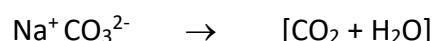
- Minimise the residual conductivity of the eluent;
- Ensure low detection limits with the possibility of diluting the highly charged samples in order to not overload and saturate the system.
- Ensure large scope for linear measurements.
- Allows the use of high capacity columns;
- Separate using a concentration gradient if necessary, for example for mixtures of organic acids and anions;
- Eliminate the peaks arising from the system;
- Ensure a faster system equilibration.

MMS III type chemical suppressor membrane consists of selective cation exchange membranes, which allow the **elimination** of the **sodium cations** contained in the eluent. For this elimination to take place, a **proton exchange** must be supplied by dilute (regenerating) sulfuric acid. The product in the eluent after suppression is:

Sodium hydrogenocarbonate:



Sodium carbonate:



The process of chemical suppression is illustrated in Figure 4-D.

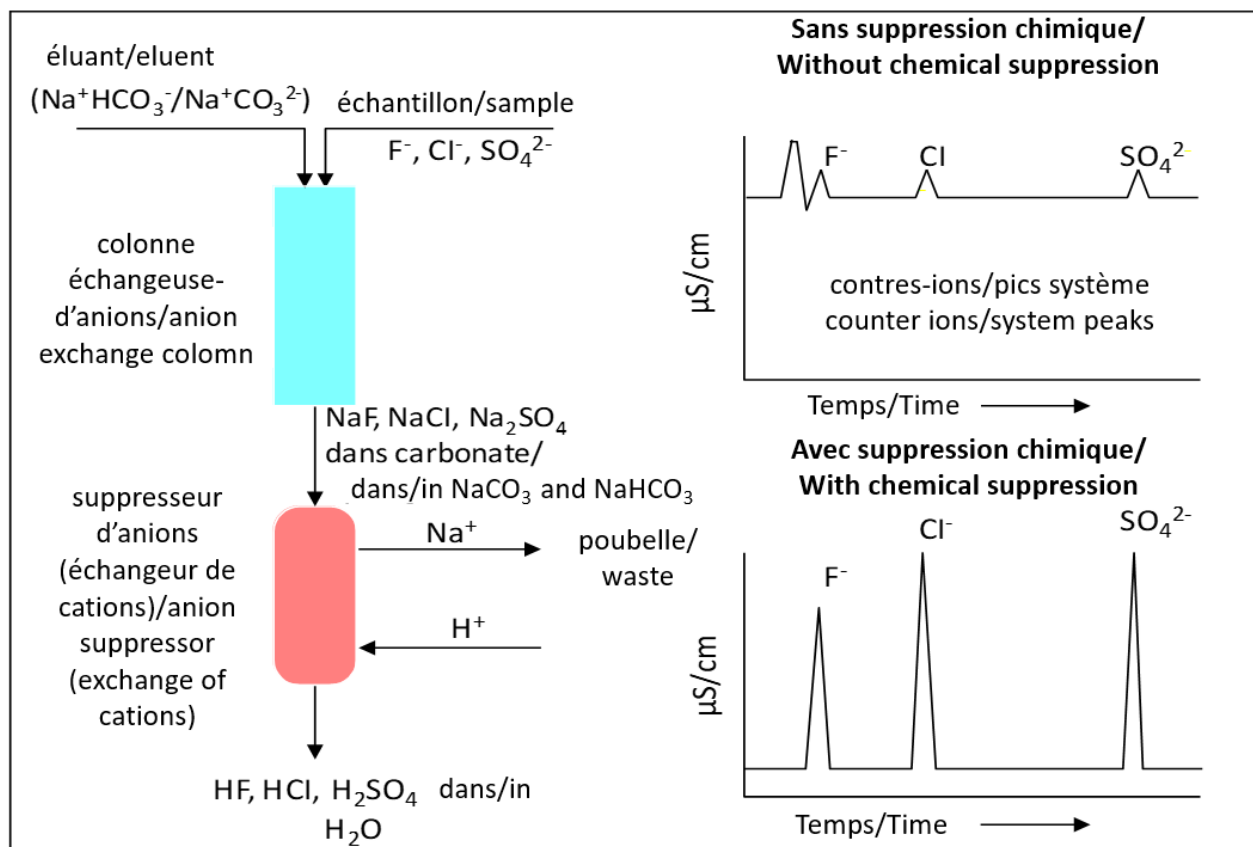


Figure 4-D. Principe de la suppression chimique

Figure 4-D. Principle of chemical suppression

## 5 Distillation

La distillation est l'une des plus anciennes méthodes de séparation de substances liquides ou fondues. Le principe consiste à vaporiser le mélange liquide par chauffage, puis à condenser la vapeur dans un compartiment séparé au fur et à mesure de sa formation.

Les applications usuelles de la distillation sont :

- l'élimination d'un solvant
- l'élimination d'un produit au cours d'une réaction
- la purification d'un composé

### 5.1 Equilibre liquide-vapeur d'un corps pur

Les particules (atomes ou molécules) d'une substance ont une cohésion plus ou moins grande due à l'attraction mutuelle. Cette force d'attraction détermine largement l'état d'agrégation de la substance à une température donnée.

Une substance A est **liquide** lorsque l'énergie cinétique des particules est de peu inférieure à leur attraction mutuelle : les particules sont mobiles les unes sur les autres. Une substance est **gazeuse** lorsque l'énergie cinétique des particules est plus grande que leur attraction mutuelle : les particules isolées se déplacent librement.

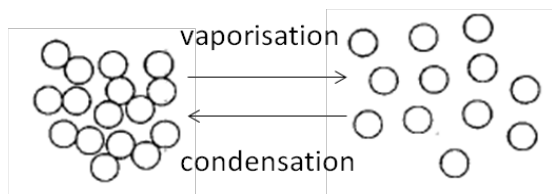


Figure 5-A. Illustration de l'équilibre entre la vaporisation d'un liquide et de la condensation d'un gaz

## 5 Distillation

Distillation is one of the oldest separation methods of liquid or melted substances. The principle consists in vaporising the liquid mixture by heating and then condensing the vapours in a separate compartment as they form.

Usual applications of distillation are:

- Elimination of a solvent
- Elimination of a product during a reaction
- Purification of a compound

### 5.1 Liquid-vapour equilibrium of a pure substance

The particles (atoms or molecules) of a substance have a cohesion due to their mutual attraction. This attracting force largely determine the aggregation state of the substance at a given temperature.

A substance A is **liquid** when the kinetic energy of its particles is slightly inferior to their mutual attraction: particles are mobile on top of each other. A substance is **gaseous** when the kinetic energy of its particles is larger than their mutual attraction: isolated particles move freely.

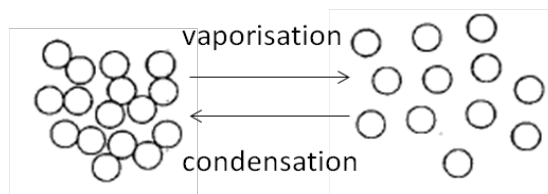


Figure 5-A. Illustration of the equilibrium between the vaporisation of a liquid and the condensation of a gas

### 5.1.1 Equilibre liquide-vapeur en vase clos

Les molécules d'un liquide sont toujours en mouvement. Lorsqu'elles se trouvent à la surface, elles peuvent s'échapper dans l'espace surmontant le liquide A : ce phénomène se manifeste par une **pression de vapeur**.

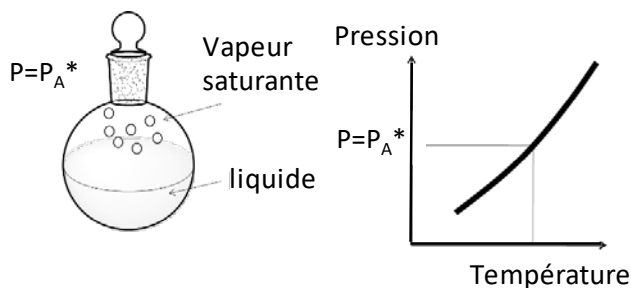


Figure 5-B. Equilibre liquide-vapeur saturante en vase clos

Lorsque le liquide est enfermé dans un vase clos, il s'établit un équilibre dépendant de la température. La pression de vapeur en équilibre avec les liquides qui l'a émise s'appelle **vapeur saturante**.

Dans le cas d'un corps pur, sa pression de vapeur saturante suit les règles suivantes :

- Elle est constante à température donnée.
- Elle augmente avec la température.
- Elle est indépendante de la quantité de liquide enfermé dans le récipient.

L'étude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur conduit à la **relation de Clausius-Clapeyron** :

$$\frac{dP_A^*}{P_A^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{RT^2}dT$$

Equation 5.1. Relation de Clausius-Clapeyron :  $T$  = température en Kelvin,  $P_A^*$  = pression de vapeur saturante,  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}$  = enthalpie molaire de vaporisation de A (chaleur latente de vaporisation)

### 5.1.1 Liquid-vapour equilibrium in a closed system

The molecules of a liquid are always in motion. When they are at the surface, they can escape in the space above the liquid A: this phenomenon exhibits a **vapour pressure**.

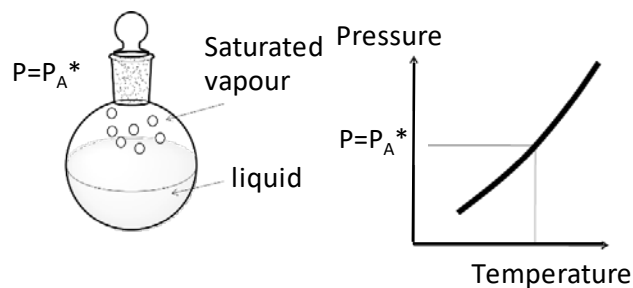


Figure 5-B. Liquid-vapour pressure equilibrium in a closed system

When the liquid is in a closed system, there is an equilibrium that depends on temperature. The vapour pressure in equilibrium with its liquid phase is called **saturated vapour pressure**.

For a pure compound, its saturated vapour pressure obeys the following rules:

- It is constant at a given temperature.
- It increases with temperature.
- It is independent of the quantity of liquid enclosed in the container.

The thermodynamical study of the liquid-vapour equilibrium provides the **Clausius-Clapeyron relation**:

$$\frac{dP_A^*}{P_A^*} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{RT^2}dT$$

Equation 5.1. Clausius-Clapeyron relation :  $T$  = temperature in Kelvin,  $P_A^*$  = saturated vapour pressure,  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}$  = molar enthalpy of vaporisation of A (latent heat of vaporisation)

Sur un faible intervalle de température, on peut considérer  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}$  comme constante.

On en déduit :

$$\log \frac{P_A^*(T_2)}{P_A^*(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Equation 5.2. Equation de Clausius-Clapeyron intégrée entre  $T_1$  et  $T_2$ .

### 5.1.2 Vaporisation à l'air libre : évaporation

Au-dessus de chaque liquide, il se forme de la vapeur car les molécules s'échappent de la surface du liquide dans l'espace environnant. Lorsqu'on ouvre le récipient, la vapeur diffuse dans l'atmosphère de telle sorte que la pression de vapeur  $P_A$  diminue : l'équilibre est rompu. Pour tenter de rétablir cet équilibre, le liquide émet de la vapeur par sa surface libre, ce qui cause l'**évaporation**. Ce phénomène se poursuit jusqu'à l'épuisement du liquide ou jusqu'à ce que la pression de vapeur réatteigne la pression de vapeur saturante. La vitesse d'évaporation est d'autant plus grande que la pression de vapeur  $P_A$  et la pression de vapeur saturante  $P_A^*$  sont éloignées. Elle augmente par élévation de la température et par élimination de la vapeur émise (ce qui fait diminuer la pression de vapeur à la surface).

### 5.1.3 Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température

Considérons un liquide en équilibre avec sa vapeur saturante, dans un récipient ouvert à l'air libre.

On small temperature changes,  $\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}$  can be considered as constant.

Therefore:

$$\log \frac{P_A^*(T_2)}{P_A^*(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{m,A}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Equation 5.2. Integrated form of the Clausius-Clapeyron equation between  $T_1$  and  $T_2$ .

### 5.1.2 Vaporisation in an open system: evaporation

Above each liquid, vapour forms because molecules escape from the surface into nearby space. When the container is open, the vapour diffuses into the atmosphere so that the pressure decreases: the equilibrium is broken. In order to re-establish this equilibrium, the liquid releases vapour at its surface causing **evaporation**. This phenomenon continues until there is no more liquid or until the vapour pressure reaches the saturated vapour pressure again. The rate of evaporation increases when the pressure difference between the vapour pressure  $P_A$  and the saturated vapour pressure  $P_A^*$  increases. It also increases with temperature and with the removal of the released vapour (which decreases the vapour pressure at the surface).

### 5.1.3 Complete vaporisation in an open system by temperature increase

Let us consider a liquid in equilibrium with its vapour in an open system at atmospheric pressure.

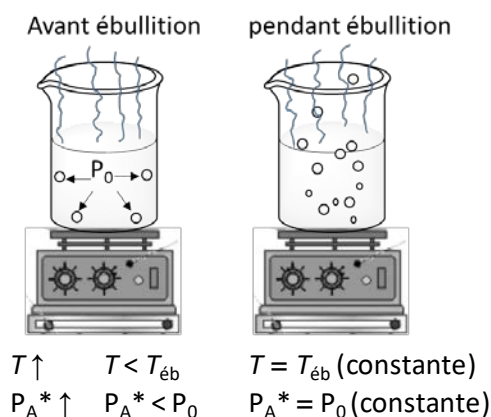


Figure 5-C. Illustration des variations de pression et température avant et pendant l'ébullition d'un liquide

Lorsque le liquide est chauffé,  $T$  et  $P_A^*$  augmentent. L'évaporation à la surface augmente et donc la pression de vapeur  $P_A$  augmente aussi au-dessus de la surface du liquide. A l'intérieur de la phase liquide, le système étant ouvert, la pression totale ( $P_0$ ) est égale à la pression atmosphérique (plus la pression hydrostatique du liquide). Une bulle de vapeur qui se formerait dans le liquide serait alors immédiatement retransformée en liquide puisque sa pression serait plus grande que la pression de vapeur saturante.

Lorsque la température atteint le point d'ébullition ( $T_{éb}$ ) du liquide, la pression de vapeur saturante atteint la pression atmosphérique ( $P_A^* = P_0$ ). A l'intérieur du liquide, la vapeur peut alors coexister durablement avec la phase liquide. Des bulles peuvent se former, se dilater et remonter à la surface. L'**ébullition** est donc un processus qui se développe dans tout le volume alors que l'évaporation ne se passe qu'à la surface. A partir de ce point, la température ne monte plus jusqu'à ce que tout le liquide ait été vaporisé (la chaleur n'est plus utilisée que pour vaporiser le liquide). La température reste constante à  $T_{éb}$  tant que les phases liquide et vapeur sont en présence.

Pour que ce mécanisme de vaporisation interne se produise normalement, il faut que des micro-

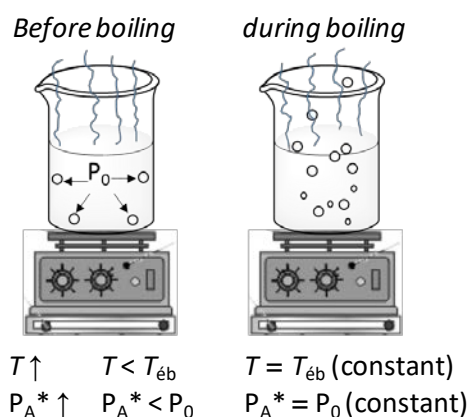


Figure 5-C. Illustration of the variations of pressure and temperature before and during boiling of a liquid

When the liquid is heated,  $T$  and  $P_A^*$  increases. Evaporation at the surface is increased and therefore, the vapour pressure  $P_A$  increases above the surface of the liquid. Inside the liquid phase, the system being open, the total pressure ( $P_0$ ) is equal to the atmospheric pressure (plus the hydrostatic pressure of the liquid). A vapour bubble that would form inside the liquid bulk would thus be immediately retransformed into a liquid because its pressure would be higher than the saturated vapour pressure.

When the temperature reaches the boiling point ( $T_{bp}$ ) of the liquid, the saturated vapour pressure reaches atmospheric pressure ( $P_A^* = P_0$ ). Inside the liquid, vapours can then coexist enduringly within the liquid phase. Bubbles can form, expand and rise towards the surface. **Boiling** is thus a volume process, whereas evaporation only happens at the surface. At this point temperature stops rising until all the liquid has been vaporised (heat is only used to vaporise the liquid). The temperature remains constant at  $T_{bp}$  as long as the liquid and vapour phase are present.

In order for bubbles to form, micro-volumes of air should exist inside the bulk of the liquid: porous

volumes d'air existent au sein du liquide : présence d'un corps poreux (pierre ponce) ou d'un capillaire ou agitation vigoureuse. La présence de ces points de nucléation permet d'éviter les phénomènes de surchauffe (évaporation explosive à  $T > T_{\text{éb}}$ ).

#### Au point d'ébullition :

- la pression de vapeur saturante du liquide est égale à la pression extérieure
- de nombreuses molécules s'échappent du liquide
- des bulles de gaz se forment au sein du liquide
- l'énergie nécessaire à la vaporisation doit être apportée en chauffant.

## 5.2 Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal

### 5.2.1 Lois régissant l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire idéal

Un mélange binaire est dit idéal lorsque les espèces qui le composent sont indépendantes les unes des autres.

Considérons une solution idéale de 2 liquides A et B, sous pression atmosphérique. On peut considérer ce mélange comme une solution d'un liquide dans l'autre : A en solution diluée dans B. La pression de vapeur de A est proportionnelle à la fraction molaire de A dans le mélange A + B, et ceci est également valable pour B.

$$P_A = P_A^* \times x_A \quad P_B = P_B^* \times x_B$$

Equation 5.3. Loi de Raoult

$P_A^*$ ,  $P_B^*$ : pression de vapeur saturante des composés A et B isolés (purs), à la température  $T$ ;  $P_A$ ,  $P_B$  = pressions partielles des vapeurs de A et B (pression de vapeur de A et B) dans la phase vapeur du mélange, à la température  $T$ ;  $x_A$ ,  $x_B$ :

materials (pumice), capillaries or vigorous stirring. The incorporation of these nucleation points precludes overheating phenomena (explosive evaporation at  $T > T_{\text{BP}}$ ).

#### At the boiling point:

- The saturated vapour pressure of the liquid is equal to the atmospheric pressure
- a lot of molecules escape from the liquid phase
- gas bubbles form inside the liquid bulk
- the energy needed for vaporising the molecules are brought by heat.

## 5.2 Liquid vapour equilibrium of an ideal binary mixture

### 5.2.1 Laws defining the liquid-vapour equilibrium of an ideal binary mixture

A binary mixture is ideal when the species that compose it are independent of each other.

Let us consider an ideal solution of 2 liquids A and B, under atmospheric pressure. This mixture can be considered as a solution of one liquid in the other: A diluted in solution of B. The vapour pressure of A is proportional to the mole fraction of A in the A + B mixture, and similarly for B.

$$P_A = P_A^* \times x_A \quad P_B = P_B^* \times x_B$$

Equation 5.3. Raoult's law

$P_A^*$ ,  $P_B^*$ : saturated vapour pressure of isolated (pure) compound A and B, at temperature  $T$ ;  $P_A$ ,  $P_B$ : partial pressure of the vapours of A and B (vapour pressure of A and B) in the vapour phase of the mixture, at temperature  $T$ ;  $x_A$ ,  $x_B$ : mole

fraction molaire des composés A et B dans la phase liquide.

$$x_A = \frac{n(l)_A}{n(l)_A + n(l)_B} \quad x_B = \frac{n(l)_B}{n(l)_A + n(l)_B}$$

Equation 5.4. Fractions molaires des composés A et B en phase liquide

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression totale du gaz composé d'un mélange A + B à la température  $T$  est égale à la somme des pressions partielles de A et B (loi de Dalton). La pression totale d'un mélange idéal est donc proportionnelle aux pressions de vapeur saturante des composés et à leur fraction molaire respective en phase liquide.

$$P = P_A^* \times x_A + P_B^* \times x_B$$

Equation 5.5. Pression totale de la phase vapeur du mélange A + B

$$P = \sum_i P_i, \quad P_i = y_i \times P, \quad \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Equation 5.6. Loi de Dalton

$P_i$ : pression partielle du composé  $i$ ;  $y_i$ ,  $y_A$ ,  $y_B$ : fractions molaires de A et B dans la phase vapeur.

$$y_A = \frac{n(v)_A}{n(v)_A + n(v)_B} \quad y_B = \frac{n(v)_B}{n(v)_A + n(v)_B}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^* \times x_A}{P_B^* \times x_B}$$

Equation 5.7. Fractions molaires des composés A et B en phase gazeuse

Connaissant  $P_A$  et  $P_B$  (loi de Raoult), on peut calculer la proportion de A et B dans la phase vapeur.

- Si on a  $P_A^* > P_B^*$ , c'est-à-dire A plus volatile que B, la relation nous dit que **les vapeurs s'enrichissent en composé A**. La composition

fraction of compound A and B in the liquid phase.

$$x_A = \frac{n(l)_A}{n(l)_A + n(l)_B} \quad x_B = \frac{n(l)_B}{n(l)_A + n(l)_B}$$

Equation 5.4. Mole fraction of compound A and B in the liquid phase

For an ideal gas, the total pressure of a gas composed of a mixture of A + B at temperature  $T$  is equal to the sum of the partial pressure of A and B (Dalton's law). The total pressure of an ideal mixture is thus proportional to the saturated vapour pressures of the components and to their respective mole fraction in the liquid phase.

$$P = P_A^* \times x_A + P_B^* \times x_B$$

Equation 5.5. Total pressure of the vapour phase for a mixture A + B

$$P = \sum_i P_i, \quad P_i = y_i \times P, \quad \frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Equation 5.6. Dalton's law

$P_i$ : partial pressure of component  $i$ ;  $y_i$ ,  $y_A$ ,  $y_B$ : mole fractions of  $i$ , A and B in the vapour phase.

$$y_A = \frac{n(v)_A}{n(v)_A + n(v)_B} \quad y_B = \frac{n(v)_B}{n(v)_A + n(v)_B}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^* \times x_A}{P_B^* \times x_B}$$

Equation 5.7. Mole fraction of compounds A and B in gas phase

Knowing  $P_A$  et  $P_B$  (Raoult's law), the proportion of A and B in the vapour phase can be calculated.

- If  $P_A^* > P_B^*$ , which means that A is more volatile than B, the equation dictates that **vapours get richer in compound A**. The

de la vapeur est plus riche en composé A que celle de la phase liquide.

- Si la différence entre les pressions de vapeur de A et B est suffisamment importante ( $P_A \gg P_B$ ), les vapeurs formées au point d'ébullition de A ne contiennent pratiquement pas de B. Dans ce cas, une distillation simple peut suffire pour séparer les composés. Ceci n'est par contre pas possible lorsque la différence des pressions partielles est petite.

Température

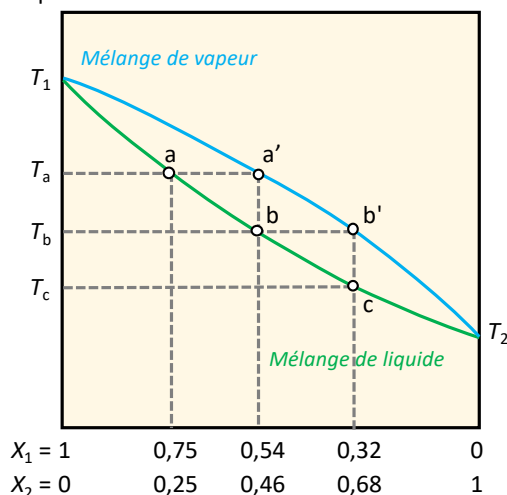


Figure 5-D. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire liquide 1 + 2

**Courbe supérieure:** courbe de rosée ; donne la composition de la phase vapeur en équilibre avec le liquide en ébullition

**Courbe inférieure :** courbe d'ébullition ; donne les points d'ébullition de tous les mélanges possibles de 1 et 2

### 5.2.2 Distillation fractionnée

Considérons le point a : il s'agit d'un mélange liquide constitué de 75% de 1 et de 25% de 2. Ce mélange entre en ébullition à la température  $T_{éb,a}$ . La composition de la phase vapeur quand ce mélange entre en ébullition est donnée par le point a' : 54% de 1 et 46% de 2. Si ces vapeurs sont

composition of the vapour is richer in A than the liquid phase.

- If the difference between the vapour pressure of A and B is high enough ( $P_A \gg P_B$ ), the vapours formed at the boiling point of A practically do not contain any B. In this case, a simple distillation may be sufficient in order to separate the components. However, this is not possible when the difference between the partial pressures is small.

Temperature

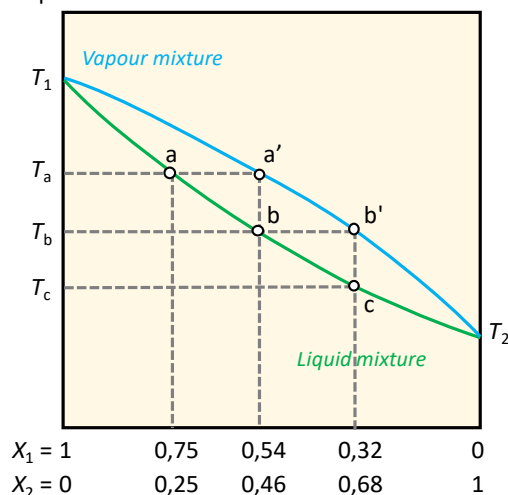


Figure 5-D. Liquid-vapour equilibrium diagram of a binary liquid mixture of 1 + 2

**Top curve:** dew curve; gives the composition of the vapour phase in equilibrium with the boiling liquid phase

**Bottom curve:** boiling curve; gives the boiling points of each possible mixture of 1 and 2

### 5.2.2 Fractional distillation

Let us consider point a: it is a mixture of liquids containing 75% of 1 and 25% of 2. This mixture boils at a temperature  $T_{bp,a}$ . The composition of the vapour phase when this mixture starts boiling is given by point a': 54% of 1 and 46% of 2. If these vapours are condensed, the distillate will hence

condensées, le distillat aura pour composition 54% de 1 et 46% de 2.

Si les premières vapeurs sont collectées et redistillées, le point d'ébullition sera  $T_{\text{éb},b}$  et le distillat aura la composition donnée par le point  $b'$  : 32% de 1 et 68% de 2. En théorie, ce processus peut être répété plusieurs fois jusqu'à obtenir le composé 2 pur.

Ce processus se produit lorsque l'on utilise une colonne de distillation fractionnée dans laquelle une succession de distillations sont effectuées (Figure 5-E).

Considérons un mélange de A et B, avec A étant plus volatile que B. On distille une solution qui contient initialement 8% de A et 92% de B (point a sur la Figure 5-E). Au premier cycle de vaporisation-condensation, la vapeur s'est enrichie en A (30% au point b) et se condense en un liquide contenant 30% de A. Ce liquide entame un nouveau cycle de vaporisation-condensation (à partir du point c). La vapeur s'enrichit encore en A pour atteindre 66%. Ce phénomène se poursuit le long de la colonne pour obtenir idéalement le composé A pur en haut de la colonne.

have 54% of 1 and 46% of 2.

If the first vapours are collected and redistilled, the boiling point will then be  $T_{\text{bp},b}$  and the distillate will have a composition given at point  $b'$ : 32% of 1 and 68% of 2. In theory, this process can be repeated several time until pure compound 2 is obtained.

This process occurs when a fractional distillation column is used in which successive distillations are carried out (Figure 5-E).

Let us consider a mixture A and B, A being more volatile than B. A solution initially containing 8% of A and 92% of B (at point a in Figure 5-E) is distilled. After the first cycle of vaporisation-condensation, the vapour is enriched in A (30% at point b) and thus condense in a liquid containing 30% of A. This liquid starts a new cycle of vaporisation-condensation (starting at point c). The vapour gets enriched in A again and reaches 66%. This phenomenon continues along the column in order to ideally obtain compound A pure (100%) at the top of the column.

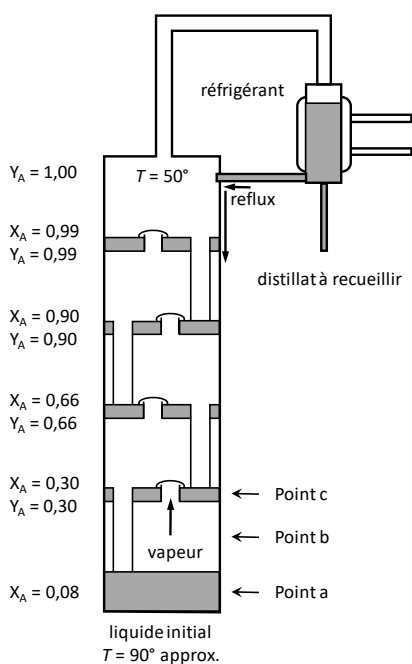


Figure 5-E. Schématisation du principe de la distillation fractionnée

Ces cycles vaporisation-condensation correspondent à des plateaux le long de la colonne où les phases liquides et vapeur sont en équilibre. Un tel plateau est appelé un plateau théorique et le nombre de cycles est donc appelé nombre de plateaux théoriques ( $N_t$ ). L'efficacité de la séparation sera d'autant plus grande que le nombre de plateaux théoriques augmente. Le nombre de plateaux théoriques étant lié à la hauteur de la colonne, plus la colonne est haute, plus la séparation est bonne.

Pour des colonnes composées non pas de plateaux mais de surface d'échange (e.g. billes en verre ou piques d'une colonne de Vigreux), la hauteur de colonne nécessaire pour obtenir la même séparation qu'un plateau théorique est définie par une hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT). La HEPT est une bonne indication de l'efficacité d'une colonne.

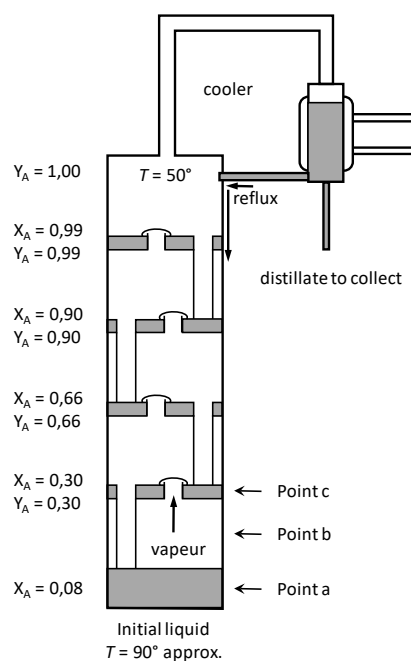


Figure 5-E. Scheme of the principle of fractional distillation

These vaporisation-condensation cycles correspond to plates along the column where the liquid and vapour phases are in equilibrium. Such a plate is called a theoretical plate and the number of cycle is thus called number of theoretical plates ( $N_t$ ). The higher the number of theoretical plate, the better the separation efficiency. The number of theoretical plates being related to the height of the column, the taller the column, the better the separation.

For columns composed of exchange surfaces (e.g. glass beads or peaks of a Vigreux column) instead of plates, the height of the column required to obtain the same separation as a theoretical plate is defined by an height equivalent to a theoretical plate (HETP). The HETP is a good indication of the efficiency of a column.

$$\text{HEPT} = L / N_t$$

Equation 5.8. Hauteur équivalente à un plateau théorique,  $L$  = hauteur de la colonne,  $N_t$  = nombre de plateaux théoriques

$$\text{HEPT} = L / N_t$$

Equation 5.8. Height equivalent to a theoretical plate,  $L$  = height of the column,  $N_t$  = number of theoretical plates

#### Conditions pour le succès d'une distillation fractionnée:

- ▶ large contact entre la vapeur et le liquide
- ▶ maintien d'un gradient de température approprié
- ▶ longueur de colonne suffisante
- ▶ différence suffisante entre les températures d'ébullition des composés à séparer

Le pouvoir séparateur d'une colonne de distillation dépend de sa géométrie, du remplissage (Vigreux, billes de verre, tresses métalliques, etc.) et de l'isolation thermique.

### 5.3 Montages de distillation

#### 5.3.1 Distillation simple

Le montage est fait sans colonne à distiller ou avec une colonne vide. Le distillat est alors produit en un seul cycle de vaporisation-condensation. Un alambic réalise des distillations simples.

#### Conditions for a successful fractional distillation:

- ▶ large contact between the vapour and the liquid
- ▶ appropriate temperature gradient along the column retained
- ▶ height of the column tall enough
- ▶ large enough boiling points between the components to separate

The separation power of a column depends on its geometry, its packing (Vigreux, glass beads, metallic braids, etc.) and on its thermal insulation.

### 5.3 Distillation setup

#### 5.3.1 Simple distillation

The setup is done without any distillation column or just with an empty column. The distillate is produced in a single vaporisation-condensation cycle. An alembic produces simple distillations.

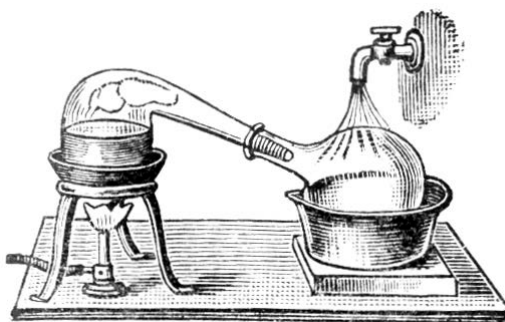
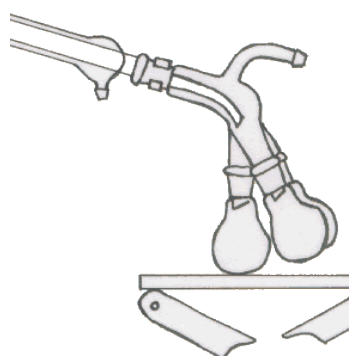


Figure 5-F. Illustration d'un alambic de laboratoire

Figure 5-F. Illustration of a laboratory alembic (retort)

**Applications de la distillation simple :**

- ▶ déminéralisation de l'eau
- ▶ concentration : élimination d'un solvant dans le lequel est dissout un solide ou un liquide peu volatile
- ▶ distillation d'un mélange non miscible

**5.3.2 Distillation fractionnée**

On réalise le montage avec une colonne à distiller entre le ballon (bouilleur) et la tête de colonne. L'allonge de distillation est connectée sur un cochonnet

permettant la récupération du distillat dans plusieurs fractions. De manière générale, les colonnes de distillation usuelles permettent de séparer des composés ayant des différences de température d'ébullition entre 20 et 30°C. Certains appareils modernes fonctionnent pour des différences de point d'ébullition très petites, de l'ordre de 2°C.

**Système de fractionnement du distillat :**

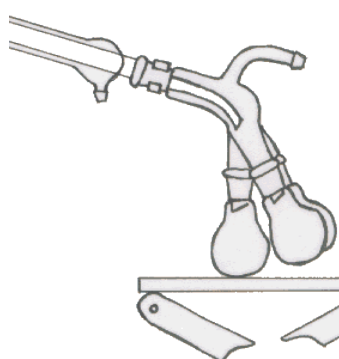
On utilise une colonne de Vigreux (voir Figure 5-G). Un système de distillation fractionnée complet utilisé en laboratoire est présenté dans la Figure 5-H.



Figure 5-G. Colonne de Vigreux

**Application of simple distillation:**

- ▶ demineralisation of water
- ▶ concentration: elimination of a solvent in which a solid or a low volatility liquid is dissolved
- ▶ distillation of a non-miscible mixture

**5.3.2 Fractional distillation**

The setup is done with a distillation column between the distilling round-bottom flask and the head of the column. The connecting tube is connected to a distillation receiving

set that enables collecting the distillate in several fractions. In general, typical distillation columns allow separating compounds with differences in boiling points between 20 and 30°C. Some modern distillation apparatuses work for very small boiling points differences around 2°C.

**Fractional system of the distillate:**

A Vigreux column is used (see Figure 5-G). A full fractional distillation setup used in a laboratory is shown in Figure 5-H.



Figure 5-G. Vigreux column

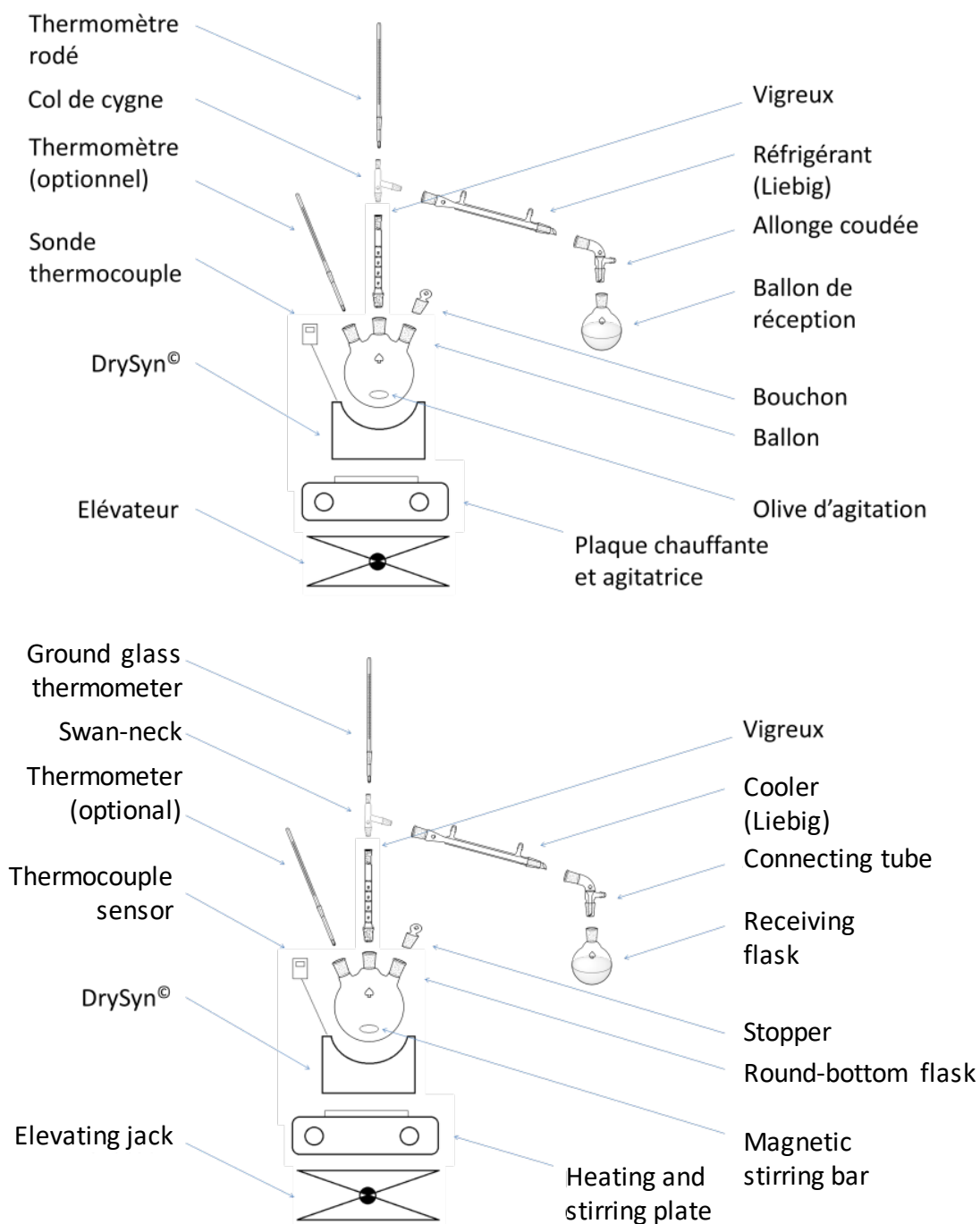


Figure 5-H. Schéma du montage pour une distillation simple

Figure 5-H. Scheme of a simple distillation setup

### 5.3.3 Distillation sous pression réduite

Un liquide entre en ébullition lorsque sa pression de vapeur saturante est égale à la pression ambiante. Une réduction de la pression ambiante permet donc d'abaisser la température d'ébullition du liquide. Cela permet de distiller à des températures inférieures et donc de limiter les risques de décomposition des produits sensibles à la chaleur ou de distiller plus facilement des composés ayant des températures d'ébullition très élevées.

#### **Modifications du montage**

- ▶ l'allonge de distillation est connectée à une pompe à vide
- ▶ il ne faut pas oublier de casser le vide en fin de distillation.

### 5.3.3 Distillation under reduced pressure

A liquid boils when its saturated vapour pressure is equal to the ambient pressure. Decreasing the ambient pressure thus also decreases the boiling point of the liquid. This enable distilling at much lower temperature and therefore limits decomposition risks of heat sensitive products or enables distilling more easily high boiling point compounds.

#### **Modification of the setup**

- ▶ The distilling apparatus (connecting tube) is connected to a vacuum pump
- ▶ vacuum has to be broken at the end of the distillation

## 6 Extraction (liquide/liquide)

L'extraction liquide/liquide est une **méthode de séparation** de substances en fonction de leurs **solubilités** dans différents liquides. Le principe consiste à extraire un des composés d'un mélange en solution en mettant en contact cette solution avec un autre **solvant non-miscible** au premier. Il s'établit alors un équilibre de concentration à l'interface liquide/liquide dans les deux **phases**.

En mélangeant les deux solvants non-miscibles, les phénomènes suivants vont permettre d'équilibrer plus rapidement la **partition** des composés entre les deux solvants : a) la surface de contact et donc d'échange entre les deux solvants va augmenter, b) l'agitation des phases va accélérer l'homogénéisation des concentrations dans les deux phases et donc éviter la présence d'un gradient de concentration entre l'interface et le reste de la phase.

L'extraction se fait généralement dans une **ampoule à décanter**. Elle permet de visualiser la séparation des phases non-miscibles, de mélanger les phases, de ventiler l'évolution de gaz qui pourrait avoir lieu, et de séparer physiquement les phases à l'équilibre en faisant s'écouler la solution par gravité tout en gardant l'interface perpendiculaire à l'écoulement.

Les applications usuelles de l'extraction sont :

- ▶ l'élimination d'un sel, soluble en phase aqueuse.
- ▶ l'élimination de traces de solvant soluble dans une des phases
- ▶ la purification d'un composé soluble dans un solvant organique par lavage avec des phases aqueuses acide/basique
- ▶ l'extraction dans une phase organique d'un composé organique soluble dans une phase aqueuse

## 6 Extraction (liquid/liquid)

Liquid/liquid extraction is a **separation method** for substances based on their **solubility** in different liquids. The principle consists in extracting one of the component of a mixture in solution by having another **non-miscible solvent** in contact with the initial solution. A concentration equilibrium at the liquid/liquid interface takes place in both **phases**.

By mixing both non-miscible solvents together, the following phenomena will enable equilibrating the **partition** of the components between the two solvents more quickly: a) the contact surface area and therefore exchange area between the two solvents will increase, b) the stirring will accelerate the homogenisation of the concentrations in both phases and hence will preclude the presence of a concentration gradient between the interface and the bulk of the phase.

Extraction is typically performed in a **separatory funnel**. It allows visualising the separation of the non-miscible phases, mixing the phases, venting the evolution of gas that could happen, and physically separating the phases at equilibrium by letting the solution fall out of the funnel while keeping the interface perpendicular to the flow.

Usual applications of extraction are:

- ▶ elimination of a salt, soluble in aqueous phase.
- ▶ elimination of traces of solvent soluble in one of the phases
- ▶ purification of a compound soluble in an organic solvent by washing with aqueous acidic/basic phases
- ▶ extraction in an organic phase of an organic compound soluble in an aqueous phase

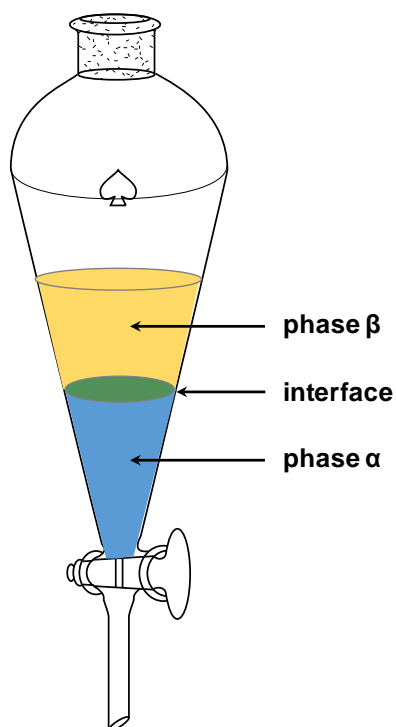


Figure 6-A. Ampoule à décanter contenant deux phases liquides non miscibles (phase  $\alpha$  et phase  $\beta$ ) en contact à l'interface liquide/liquide

Figure 6-A. Separatory funnel containing two non-miscible liquid phases (phase  $\alpha$  and phase  $\beta$ ) in contact at the liquid/liquid interface

### 6.1 Equilibre à l'interface liquide-liquide

Suivant la solubilité dans les différentes phases des composés présents en solution, il va s'établir un équilibre d'activité ( $a_{S,\varphi}$  et donc de concentration  $[S_\varphi]$ ) pour chaque composé  $S$  entre les phases  $\varphi$  en contact. La constante d'équilibre pour ce processus est appelée **constante de partage**  $K_D^\circ$  (ou coefficient de partage ou coefficient de partition). Elle dépend de la température et est sans unité.

### 6.1 Equilibrium at the liquid-liquid interface

Depending on the solubility in the different phases of the compounds in solution, an equilibrium of activity will be established ( $a_{S,\varphi}$  and thus of concentration  $[S_\varphi]$ ) for each compound  $S$  between phases  $\varphi$  in contact with each other. The equilibrium constant for this process is called **partition constant**  $K_D^\circ$  (or partition coefficient). It depends on the temperature and is unitless.

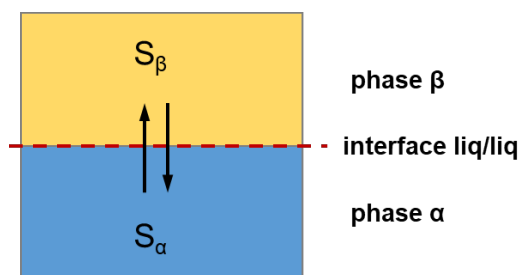


Figure 6-B. Equilibre d'un soluté  $S$  entre deux phase  $\alpha$  et  $\beta$  à travers une interface liquide/liquide

$$(K_D^\circ)_S = \frac{a_{S,\beta}}{a_{S,\alpha}}$$

Equation 6.1. Constante de partage  $K_D^\circ$  du soluté  $S$  entre une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$

En solution diluée, les activités peuvent être remplacées par les concentrations. On utilise alors un  $K_D$  qui tend vers  $K_D^\circ$  lorsque la concentration du soluté diminue.

$$(K_D)_S = \frac{[S_\beta]}{[S_\alpha]}$$

Equation 6.2. Coefficient de partition du soluté  $S$  entre une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$  à partir des concentrations à l'équilibre

Ces équilibres à l'interface peuvent s'appliquer sur plusieurs interfaces dans le cas où plus de deux liquides non miscibles seraient présents. L'ordre des phases dans l'ampoule à décanter dépend de la densité relative des liquides.

Généralement, seulement deux phases sont utilisées : une phase aqueuse et une phase organique. Certaines phases organiques légères seront en dessus de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter, alors que d'autres phases organiques lourdes (solvants halogénés tels le dichlorométhane) seront en dessous de la phase aqueuse. Il faudra donc toujours vérifier les densités des solvants utilisés, ou vérifier la nature des phases en analysant un échantillon de chacune des phases.

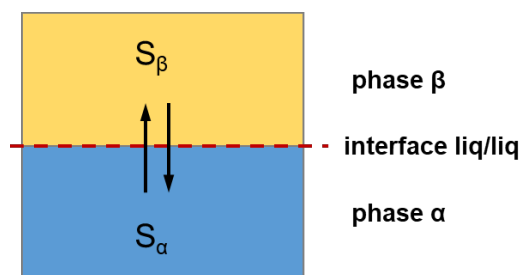


Figure 6-B. Equilibrium of solute  $S$  between two phases  $\alpha$  and  $\beta$  via the liquid/liquid interface

$$(K_D^\circ)_S = \frac{a_{S,\beta}}{a_{S,\alpha}}$$

Equation 6.1. Partition constant  $K_D^\circ$  of solute  $S$  between a phase  $\alpha$  and a phase  $\beta$

In dilute solution, the activities can be replaced by concentrations. A  $K_D$  is then used, which tends to  $K_D^\circ$  when the concentration of the solute decreases.

$$(K_D)_S = \frac{[S_\beta]}{[S_\alpha]}$$

Equation 6.2. Partition coefficient of solute  $S$  between a phase  $\alpha$  and a phase  $\beta$  from the concentrations at equilibrium

These equilibria at the interface can be applied on several interfaces wherever more than two non-miscible liquids are present. The order of the phases in the separatory funnel depends on the relative density of the liquids.

In general, only two phases are used: an aqueous phase and an organic phase. Some light organic phases will be above the aqueous phase in the separatory funnel, whereas other heavy organic phases (halogenated solvents like dichloromethane) will be under the aqueous phase. The density of the used solvents should thus always be checked or the nature of each phase tested.

Dans le domaine pharmaceutique, une échelle logarithmique de coefficient de partage, **logP** =  $\log(K_{D,o/w})$ , pour le système octanol/eau existe et permet d'estimer l'hydrophobie ou hydrophilie d'un composé. Certains paramètres pharmaco-chimiques comme le mode d'absorption d'un principe actif sont corrélés à la valeur du logP.

La capacité d'extraction ou de rétention d'un soluté S dans un système binaire de solvants non miscibles ( $R_{S,\varphi}$ ) peut être calculée à partir d'une loi de conservation de masse. Elle dépend du  $(K_D)_S$  entre les deux phases ainsi que du volume des deux phases ( $V_\alpha$  et  $V_\beta$ ).

$$\begin{aligned} n_S^0 &= n_{S,\alpha}^{eq} + n_{S,\beta}^{eq} \\ [S_\alpha] &= \frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\alpha}, \quad [S_\beta] = \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta} \\ (K_D)_S &= \frac{[S_\beta]}{[S_\alpha]} = \frac{\frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta}}{\frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\alpha}} = \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta} \cdot \frac{V_\alpha}{n_{S,\alpha}^{eq}} \end{aligned}$$

Equation 6.3. Constante de partage en fonction des volumes des phases et de la quantité de soluté S à l'équilibre dans ces phases

$$\begin{aligned} n_{S,\beta}^{eq} &= n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq} \\ \Rightarrow (K_D)_S &= \frac{n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\beta} \cdot \frac{V_\alpha}{n_{S,\alpha}^{eq}} \\ \frac{n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq}}{n_{S,\alpha}^{eq}} &= \frac{n_S^0}{n_{S,\alpha}^{eq}} - 1 = \frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{V_\alpha} \\ R_{S,\alpha} &= \frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{n_S^0} = \frac{1}{\frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{V_\alpha} + 1} = \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \end{aligned}$$

Equation 6.4. Rendement d'extraction ou de rétention du soluté S dans la phase  $\alpha$ ,  $R_{S,\alpha}$  en fonction de  $(K_D)_S$ ,  $V_\alpha$  et  $V_\beta$ .  $n_S^0$ : quantité de S dissoute entièrement dans une des phases avant extraction,  $n_{S,\varphi}^{eq}$ : quantité de S dans la phase  $\varphi$  après extraction.

In the pharmaceutical field, a logarithmic scale of the partition coefficient, **logP** =  $\log(K_{D,o/w})$  for the octanol/water system exists and enable estimating the hydrophobic or hydrophilic character of a compound. Some pharmacological parameters such as the absorption mode of an active substance are correlated to the logP value.

The extraction or retention capacity of a solute S in a binary non-miscible solvent system ( $R_{S,\varphi}$ ) can be calculated from the principle of mass conservation. It depends on the  $(K_D)_S$  between the two phases as well as on the volume of the two phases ( $V_\alpha$  and  $V_\beta$ ).

$$\begin{aligned} n_S^0 &= n_{S,\alpha}^{eq} + n_{S,\beta}^{eq} \\ [S_\alpha] &= \frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\alpha}, \quad [S_\beta] = \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta} \\ (K_D)_S &= \frac{[S_\beta]}{[S_\alpha]} = \frac{\frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta}}{\frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\alpha}} = \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{V_\beta} \cdot \frac{V_\alpha}{n_{S,\alpha}^{eq}} \end{aligned}$$

Equation 6.3. Partition constant as a function of the volume of the phases and of the amount of solute S at equilibrium in these phases

$$\begin{aligned} n_{S,\beta}^{eq} &= n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq} \\ \Rightarrow (K_D)_S &= \frac{n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq}}{V_\beta} \cdot \frac{V_\alpha}{n_{S,\alpha}^{eq}} \\ \frac{n_S^0 - n_{S,\alpha}^{eq}}{n_{S,\alpha}^{eq}} &= \frac{n_S^0}{n_{S,\alpha}^{eq}} - 1 = \frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{V_\alpha} \\ R_{S,\alpha} &= \frac{n_{S,\alpha}^{eq}}{n_S^0} = \frac{1}{\frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{V_\alpha} + 1} = \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \end{aligned}$$

Equation 6.4. Yield of extraction or of retention of solute S in phase  $\alpha$ ,  $R_{S,\alpha}$  as a function of  $(K_D)_S$  and of  $V_\alpha$  and  $V_\beta$ .  $n_S^0$ : amount of S dissolved entirely in one of the phases before extraction,  $n_{S,\varphi}^{eq}$ : amount of S in phase  $\varphi$  after extraction.

$$\begin{aligned}
 n_{S,\alpha}^{eq} &= n_S^0 - n_{S,\beta}^{eq} \\
 \frac{n_S^0 - n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} &= \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} = 1 - \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} \\
 R_{S,\beta} &= \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} = 1 - \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \\
 &= \frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} = \frac{(K_D)_S}{(K_D)_S + \frac{V_\alpha}{V_\beta}}
 \end{aligned}$$

Equation 6.5. Rendement de l'extraction ou de la rétention du soluté S dans la phase  $\beta$ ,  $R_{S,\beta}$  en fonction de  $(K_D)_S$  et du volume des phases.  $n_S^0$  : quantité de matière dissoute entièrement dans une des phases avant extraction,  $n_{S,\beta}^{eq}$  : quantité de matière dans la phase  $\beta$  après extraction.

En répétant l'extraction plusieurs fois avec un même volume de solvant, il est possible d'améliorer le rendement de l'extraction. Pour N extractions successives dans une phase  $\beta$  en gardant la phase  $\alpha$  et en renouvelant la phase  $\beta$  avec le même volume sans soluté, le rendement de rétention dans la phase  $\alpha$  de la N<sup>ème</sup> extraction dans la phase  $\beta$  ( $R_{S,\alpha,N}$ ) est le rendement d'une extraction à la puissance du nombre d'extractions successives.

$$\begin{aligned}
 R_{S,\alpha,N} &= \frac{n_{S,\alpha,N}^{eq}}{n_S^0} = \left( \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \right)^N \\
 R_{S,\beta,N} &= \frac{\sum n_{S,\beta,N}^{eq}}{n_S^0} = 1 - R_{S,\alpha,N}
 \end{aligned}$$

Equation 6.6. Rendement global de la rétention en phase  $\alpha$  après N extractions successives ( $R_{S,\alpha,N}$ ) et rendement global des N extractions en phase  $\beta$  ( $R_{S,\beta,N}$ ).

Un calcul rapide permet de démontrer que pour arriver à une extraction quantitative en une seule extraction, un volume énorme de solvant  $\beta$  est nécessaire par rapport au volume de la phase  $\alpha$ . En utilisant plusieurs petits volumes successifs,

$$\begin{aligned}
 n_{S,\alpha}^{eq} &= n_S^0 - n_{S,\beta}^{eq} \\
 \frac{n_S^0 - n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} &= \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} = 1 - \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} \\
 R_{S,\beta} &= \frac{n_{S,\beta}^{eq}}{n_S^0} = 1 - \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \\
 &= \frac{(K_D)_S \cdot V_\beta}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} = \frac{(K_D)_S}{(K_D)_S + \frac{V_\alpha}{V_\beta}}
 \end{aligned}$$

Equation 6.5. Yield of the extraction or of the retention of solute S in phase  $\beta$ ,  $R_{S,\beta}$  as a function of  $(K_D)_S$  and of the volume of the phases.  $n_S^0$ : amount of substance dissolved entirely in one of the phases before extraction,  $n_{S,\beta}^{eq}$ : amount of substance in phase  $\beta$  after extraction.

By repeating the extraction several times with the same volume of solvent, it is possible to improve the yield of the extraction. For N successive extractions in a phase  $\beta$  while keeping phase  $\alpha$  and renewing phase  $\beta$  with the same volume without solute, the yield of retention in phase  $\alpha$  of the N<sup>th</sup> extraction in phase  $\beta$  ( $R_{S,\alpha,N}$ ) is the yield of one extraction power the number of successive extractions.

$$\begin{aligned}
 R_{S,\alpha,N} &= \frac{n_{S,\alpha,N}^{eq}}{n_S^0} = \left( \frac{V_\alpha}{(K_D)_S \cdot V_\beta + V_\alpha} \right)^N \\
 R_{S,\beta,N} &= \frac{\sum n_{S,\beta,N}^{eq}}{n_S^0} = 1 - R_{S,\alpha,N}
 \end{aligned}$$

Equation 6.6. Global yield of retention in phase  $\alpha$  after N successive extractions ( $R_{S,\alpha,N}$ ) and global yield of the N extractions in phase  $\beta$  ( $R_{S,\beta,N}$ ).

A quick calculation allow us to demonstrate that, in order to reach quantitative extractions with only one extraction, the required volume of solvent  $\beta$  relative to the volume of phase  $\alpha$  is huge. By using several small volumes successively,

l'extraction quantitative demande une quantité totale de solvant bien moins importante.

## 6.2 Choix pratiques dans l'extraction liquide/liquide

Les considérations suivantes s'appliquent pour un **système binaire solvant organique / solution aqueuse** :

### 6.2.1 Solvants et solubilités

Le choix des solvants est guidé par :

- 1) la solubilité des composés à extraire dans les différentes phases ;
- 2) la non-miscibilité des solvants ;
- 3) la toxicité des solvants ;
- 4) le prix des solvants.

Les solvants organiques typiques sont :

- a) le diéthyl éther ( $\text{Et}_2\text{O}$ ),
- b) l'acétate d'éthyle ( $\text{AcOEt}$ ),
- c) le dichlorométhane (DCM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
- d) le toluène ( $\text{PhMe}$ )
- e) les alcanes tels que le pentane, l'hexane, le cyclohexane, ou l'éther de pétrole (mélange d'hydrocarbures bon marché).

Les solvants organiques solubilisent plus ou moins bien les molécules organiques neutres. On choisira généralement un solvant ayant une polarité ou une nature comparable à celle de la molécule à extraire.

Une phase aqueuse solubilisera quant à elle plutôt des sels, des composés ioniques ou des molécules pouvant faire suffisamment de liaisons hydrogènes. Il est possible de diminuer la solubilité de composés solubles en phase aqueuse en ajoutant un sel ou en utilisant une solution aqueuse saturée. Les solutions aqueuses peuvent aussi servir de solutions de dérivation, de relavage ou de lavage suivant la composition de la phase aqueuse.

quantitative extraction requires a total volume of solvent that is far inferior.

## 6.2 Practical choices for liquid/liquid extraction

The following considerations are valid for a **binary system of organic solvent / aqueous solution**:

### 6.2.1 Solvents and solubility

The choice of the solvents is guided by:

- 1) the solubility of the compounds to be extracted in the different phases;
- 2) non-miscibility of the solvents;
- 3) the toxicity of the solvents;
- 4) the price of the solvents.

Typical organic solvents are:

- a) diethyl ether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ),
- b) ethyl acetate ( $\text{AcOEt}$ ),
- c) dichloromethane (DCM,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),
- d) toluene ( $\text{PhMe}$ ),
- e) alkanes such as pentane, hexane, cyclohexane or petroleum ether (cheap mixture of hydrocarbons).

Organic solvents solubilise more or less properly neutral organic molecules. A solvent with a polarity comparable to the polarity of the molecule to be extracted is usually chosen.

On the other hand, an aqueous phase will solubilise mostly salts, ionic compounds or molecules capable of doing enough hydrogen bonds. It is possible to decrease the solubility of compounds soluble in aqueous phase by adding a salt or by using a saturated aqueous solution. Aqueous solutions can also serve as derivation solutions, salting-out solutions or washing solutions depending on the composition of the aqueous phase.

### 6.2.2 Solutions de dérivation, de relargage et de lavage

#### **Solutions de dérivation**

Les solutions de dérivation servent à dériver une molécule organique soluble en phase organique, c'est-à-dire à former un dérivé. Un dérivé n'est rien d'autre qu'une molécule issue de la molécule d'origine mais ayant un ou plusieurs de ses groupes fonctionnels qui ont réagi chimiquement et ont donc changé de forme. Un exemple typique est un groupe fonctionnel acide ou basique qui peut être protoné ou déprotoné en présence d'acide ou de base dans la phase aqueuse (e.g. HCl 1 M ou NaHCO<sub>3</sub> 10%).

On cherchera en général à solubiliser un dérivé en solution aqueuse afin de l'exclure de la phase organique ou afin de le relarguer sélectivement lors d'une extraction ultérieure.

#### **Solutions de relargage**

Les solutions de relargage servent habituellement à dériver un composé solubilisé en phase aqueuse afin de le rendre soluble dans la phase organique choisie.

Il s'agira par exemple de reprotoner la base conjuguée d'un acide carboxylique (i.e. un carboxylate), ou de déprotoner l'acide conjugué d'une base faible (dans le cas d'une amine, de déprotoner l'ion ammonium pour reformer l'amine, par exemple avec une solution de NaOH).

Le pH des solutions de relargage est couramment poussé vers des valeurs plus basses ou plus hautes (pour autant que le composé d'intérêt soit stable à ces valeurs de pH) afin d'assurer un relargage maximum. Le pH optimal peut être calculé si l'on connaît le  $pK_a$  du composé ou du groupe fonctionnel à relarguer.

Certains composés peuvent également être relargués en augmentant la concentration en sel

### 6.2.2 Derivation, salting-out and washing solutions

#### **Derivation solutions**

Derivation solutions are used to derive an organic molecule soluble in the organic phase, i.e. to form a derivative. A derivative is just a molecule obtained from the initial one but having one or several of its functional groups that have chemically reacted and hence changed form. A typical example is an acidic or basic functional group that can be protonated or deprotonated in presence of an acid or a base in the aqueous phase (e.g. HCl 1 M or NaHCO<sub>3</sub> 10%).

In general, a derivative will be solubilised in aqueous solution in order to exclude it from the organic phase or in order to selectively salt it out or release it out of the solution during a later extraction.

#### **Salting-out solutions**

Salting-out solutions are used to derive a compound solubilised in aqueous phase in order to make it soluble in the chosen organic phase.

The conjugated base of a carboxylic acid (i.e. a carboxylate) will, for example, be reprotonated or the conjugated acid of a weak base deprotonated (for an amine, to deprotonate the ammonium ion in order to form the amine, for example by a NaOH solution).

The pH of salting-out solutions are often pushed towards lower or higher values (as long as the target compound is stable at the pH values) in order to ensure maximum release of the compound. The optimal pH can be calculated if the  $pK_a$  value of the functional group to release is known.

Salting-out can also be achieved by increasing the salt concentration in the aqueous phase and

dans la phase aqueuse. Le sel prend alors la place des composés moins solubles qui sont relargués en phase organique.

### ***Solutions de lavage***

Les solutions de lavage sont des solutions servant à éliminer les dernières traces de réactifs, de solvant, d'impuretés, de produits secondaires ou de solutions de dérivation ou de relargage. Il s'agit de manière générale de solutions aqueuses, simplement d'eau, ou de solutions saturée en NaCl (saumure).

On termine souvent une extraction par un lavage avec une solution aqueuse de NaCl saturée. Ce lavage permet également d'enlever une grande partie de l'eau dissoute dans la phase organique. Les phases organiques collectées peuvent être ensuite séchées par adjonction d'un sel anhydre tel que le sulfate de magnésium ou sodium, le chlorure de calcium ou du tamis moléculaire (agents séchant filtré une fois la solution sèche).

### ***6.2.3 Types de composé à extraire ou à éliminer***

Les groupes fonctionnels susceptibles d'être dérivés et/ou relargués sont les acides carboxyliques / carboxylates ( $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$ ), les phénols / phénolates ( $-\text{PhOH}/-\text{PhO}^-$ ), les amines / ammoniums ( $-\text{NR}_2/-\text{NR}_2\text{H}^+$ ). Ils peuvent être dérivés ou relargués par des solutions de HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ou d'autres acides et bases plus ou moins fortes.

Les groupes fonctionnels ou molécules neutres et/ou non dérivables lors de l'extraction sont les alcools, les éthers, les esters (parfois instables aux pH extrêmes), les cétones, et les alcanes. Ces corps neutres resteront en principe en phase organique.

### ***6.2.4 Emulsions***

Lors d'extractions liquide/liquide, il est assez courant que se forme une émulsion. L'émulsion

thereby inducing a release of less soluble compounds out of it. This salt-out effect gave the method its English name.

### ***Washing solutions***

Washing solutions are used to eliminate the last traces of reactants, solvents, impurities, side products or residual derivation or salting-out solutions. They are normally aqueous solutions, simply water or saturated NaCl solutions (brine).

An extraction is often ended by washing with a brine solution. This washing enable removing most of the water dissolved in the organic phase. The collected organic layers can then be further dried by adding an anhydrous salt such as magnesium or sodium sulphate, calcium chloride or molecular sieves (the drying agents are filtered out once the solution is dry).

### ***6.2.3 Types of compounds to be extracted or eliminated***

The functional groups susceptible to be derived and/or salted-out are carboxylic acids / carboxylates ( $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ ), phenols / phenolates ( $-\text{PhOH} / -\text{PhO}^-$ ), amines / ammoniums ( $-\text{NR}_2/-\text{NR}_2\text{H}^+$ ). They can be derived or salted-out by HCl, NaOH,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or other acids and bases solutions of various strengths.

Neutral and/or non-derivable functional groups or molecules are alcohols, ethers, esters (sometimes instable at extreme pH values), ketones and alkanes. These neutral substances should in principle stay in the organic phase.

### ***6.2.4 Emulsions***

During liquid/liquid extractions, emulsions often form. An emulsion is a macroscopically

est un mélange macroscopiquement homogène mais microscopiquement hétérogène de deux liquides non-miscibles. Une substance est dispersée dans l'autre sous forme de gouttelettes plus ou moins grandes. Le mélange n'est en général pas stable et se sépare au fil du temps en deux phases distinctes. La présence de certaines molécules peut toutefois ralentir cette séparation. Ces molécules agissent comme émulsifiant.

Afin d'accélérer la séparation d'une émulsion, certaines des techniques suivantes peuvent être tentées :

- a) Ajout modéré d'une solution de NaCl saturée
- b) Ajout d'eau désionisée
- c) Ajout d'un cosolvant de polarité opposée (e.g. toluène/AcOEt)
- d) Chauffage léger de l'ampoule à décanter contenant l'émulsion
- e) Ajout de petites portions d'eau chaude

Ces techniques doivent être essayées par petites portions et l'une après l'autre. Il est important de réfléchir à la cause de l'émulsion aux effets des actions ci-dessus en fonction des causes possibles.

homogeneous mixture of two non-miscible liquids that is microscopically heterogeneous. One of the liquid is dispersed in the other as droplets of various sizes. The mixture is usually not stable and will separate in time into two distinct phases. The presence of some kind of molecules can yet slow down this separation. These molecules act as emulsifiers.

In order to speed up the separation of an emulsion, some of the following techniques could be undertaken

- a) Moderate addition of a saturated NaCl solution
- b) Addition of deionised water
- c) Addition of a cosolvent with opposite polarity (e.g. toluene/AcOEt)
- d) Slight warming up of the separatory funnel containing the emulsion
- e) Addition of small portions of hot water

These techniques must be tested by small portions and one after the other. It is important to think about the cause of the emulsion and about the effects of each of the above-mentioned actions on the possible causes.

## 7 Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est basée sur la détermination de l'intensité du rayonnement électromagnétique émis ou absorbé par la matière en fonction de la longueur d'onde. Les informations recueillies sont de deux ordres. Elles permettent, d'une part l'identification, car un spectre (intensité relative =  $f(\lambda)$ ) est souvent caractéristique de l'identité des atomes et des molécules et d'autre part, les dosages, car l'intensité d'un spectre est liée au nombre de molécules ou atomes chromophores responsables de l'absorption ou de l'émission. Bien que le domaine des longueurs d'onde utilisé soit très large et s'étende des rayons X aux micro-ondes, les méthodes de dosages se limitent essentiellement au domaine de la lumière ultra-violette et visible (UV-VIS), c'est-à-dire à des rayonnements électro-magnétiques dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 200 et 800 nm.

On parle de spectroscopie d'émission lorsqu'on mesure la lumière émise par la substance à analyser et de spectroscopie d'absorption si l'on mesure la lumière absorbée. Cette dernière méthode est utilisée pour un grand nombre de dosages.

Les raisons principales sont :

- 1) généralité de la méthode puisqu'un grand nombre de substances absorbent dans le domaine ultra-violet ou visible, ou peuvent être transformées facilement en des dérivés dont il est possible de mesurer l'absorption (seuls les cations alcalins ne forment pas de chromophores dans le domaine proche du visible) ;

## 7 Spectrophotometry

Spectrophotometry is based on the determination of the intensity of the electromagnetic radiation emitted or absorbed by the material as a function of the wavelength. The information gathered is of two kinds. On the one hand, they allow identification, because a spectrum (relative intensity =  $f(\lambda)$ ) is often characteristic of the identity of the atoms and the molecules. On the other hand, as the intensity of a spectrum is related to the number of chromophoric molecules or atoms responsible for absorption or emission, the concentration can be determined. Although the range of wavelengths used is very wide, ranging from X-rays to microwaves, the experimental methods are essentially limited to the field of ultraviolet and visible light (UV-VIS), which is to say electromagnetic radiation whose wavelengths are between 200 and 800 nm.

Emission spectroscopy is used when measuring the light emitted by the substance to be analyzed and absorption spectroscopy is used if the light absorbed is measured. The latter method is used for a large number of experiments.

The main reasons are:

- 1) the generality of the method as a large number of substances absorb in the ultraviolet or visible range, or can easily be converted into derivatives whose absorption can be measured (only alkaline cations do not form chromophores in the close to the visible domain);

- 2) sensibilité parfaitement adaptée au dosage de solutions diluées (limite de mesure à env.  $10^{-6}$  M) ;
- 3) sélectivité des mesures par le choix de la longueur d'onde d'absorption ;
- 4) simplicité et rapidité.

L'application de la spectroscopie d'absorption dans l'analyse quantitative est basée sur le fait que l'absorption est proportionnelle à la concentration ; la relation entre l'absorption et la concentration est donnée par la loi de Lambert-Beer.

### 7.1 Couleurs

La couleur des substances résulte soit d'une absorption de la lumière ambiante (en général de la lumière blanche), soit d'une émission de lumière (fluorescence, phosphorescence, incandescence), soit d'une combinaison des deux.

La perception des couleurs par l'œil humain se fait par un système trichromique, c'est-à-dire basé sur la combinaison de trois couleurs fondamentales (le rouge, le vert et le bleu). Le mélange additif de ces trois couleurs fondamentales donne le jaune (rouge + vert), le cyan (vert + bleu), le magenta (rouge + bleu) et le blanc (rouge + vert + bleu). L'absence de couleurs donne le noir. Les autres couleurs peuvent être comprises comme des combinaisons des trois couleurs fondamentales intermédiaires aux huit couleurs secondaires.

Les couleurs de l'arc en ciel (violet, bleu, cyan, vert, jaune, orange, rouge) sont les couleurs perçues pour des longueurs d'onde ( $\lambda$  / nm) monochromatiques le long du spectre visible (de 380 à 720 nm). Les couleurs pourpres dont le magenta (combinaisons de rouge et de bleu entre le violet et le rouge) ne peuvent être perçue en utilisant une seule longueur d'onde.

Le mélange additif des couleurs correspond à l'émission de lumière. Dans notre environnement

- 2) sensitivity perfectly suited to the determination of dilute solutions (measurement limit of about  $10^{-6}$  M);
- 3) selectivity of the measurements by the choice of the absorption wavelength;
- 4) simplicity and speed of the method.

The application of absorption spectroscopy in quantitative analysis is based on the fact that the absorption is proportional to the concentration; the relation between absorption and concentration is given by Lambert-Beer's law.

### 7.1 Colours

The colour of a compound either results from absorption of ambient light (usually white light), from emission of light (fluorescence, phosphorescence, incandescence), or from a combination of both.

Colour perception by the human eye is achieved by a trichromatic system, which means that it is based on the combination of three fundamental colours (red, green and blue). The additive mixing of these fundamental colours yields yellow (red + green), cyan (green + blue), magenta (red + blue) and white (red + green + blue). The absence of any colour is black. The other colours can be rationalised as combinations of the three fundamental colours that are intermediate to the eight secondary colours.

The colours of a rainbow (violet, blue, cyan, green, yellow, orange, red) are colours perceived when viewing the monochromatic wavelengths ( $\lambda$  / nm) along the visible spectrum (from 380 to 720 nm). Purple colours such as magenta (combination of red and blue between violet and red) cannot be perceived by using a single wavelength.

The additive mixing of colours corresponds to the emission of light. In our daily environment, colours

quotidien, les couleurs sont formées par absorption de lumière blanche (lumière ambiante). Les couleurs sont alors formées par soustraction à la lumière blanche. Un objet ou un composé chimique absorbant dans le rouge va enlever du rouge au blanc, ce qui résulte en du cyan (vert + bleu). L'objet ou le composé chimique sera donc cyan. En absorbant du jaune (vert + rouge), la couleur devient bleue. En fait, la couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

are formed by absorption of white light (ambient light). Colours are then formed by subtracting from white light. An object or chemical compound absorbing red light is subtracting red from white, which yields cyan (green + blue). The object or chemical compound would thus appear cyan. By absorbing yellow (green + red), the colour becomes blue. Actually, the observed colour is the complementary colour of the absorbed colour.

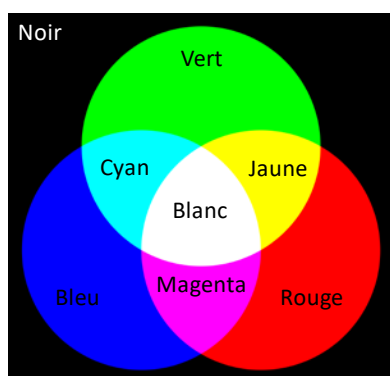


Figure 7-A. Synthèse additive des couleurs (RVB) et couleurs complémentaires : Rouge  $\leftrightarrow$  Cyan (V+B), Vert  $\leftrightarrow$  Magenta (R+B), Bleu  $\leftrightarrow$  Jaune (R+V)

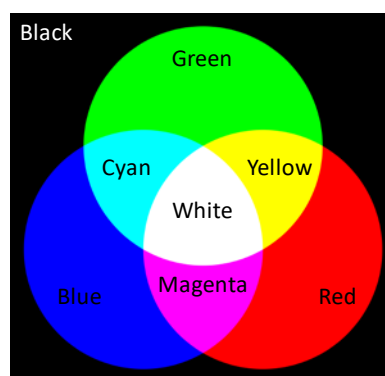


Figure 7-A. Additive colour synthesis (RGB) and complementary colours: Red  $\leftrightarrow$  Cyan (G+B), Green  $\leftrightarrow$  Magenta (R+B), Blue  $\leftrightarrow$  Yellow (R+G)

Les longueurs d'onde qui correspondent aux couleurs fondamentales et aux autres couleurs du spectre visible sont les suivantes :

The wavelengths corresponding to the fundamental colours and to other colours of the visible spectrum are the following:

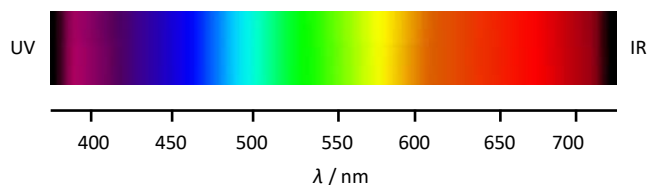


Figure 7-B. Couleurs le long du spectre visible

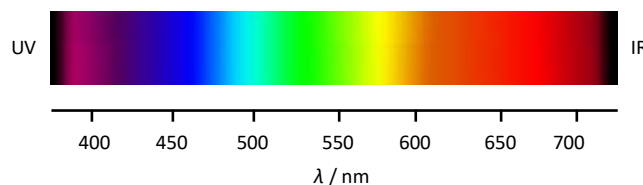


Figure 7-B. Colours along the visible spectrum

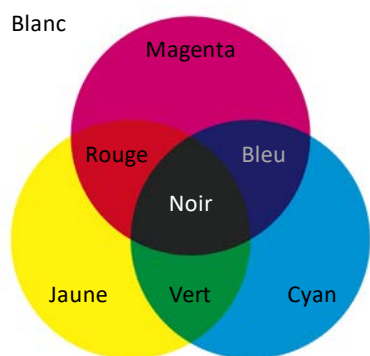


Figure 7-C. Synthèse soustractive des couleurs (CMJ)

## 7.2 Transmission $T$

Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  [nm] traverse une épaisseur  $\ell$  [cm] de solution. Si l'on définit par  $I_0$  son intensité incidente et par  $I_t$  son intensité à la sortie, la transmission  $T$  est le rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente.

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Equation 7.1. Transmission

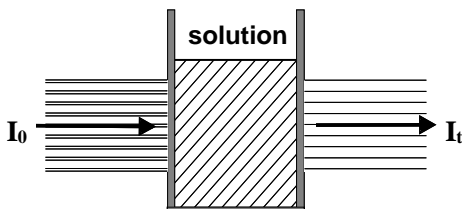


Figure 7-D. Transmission d'un rayon incident à travers une solution

La transmission varie entre 0 et 1. Elle est souvent exprimée en % (0-100%) :

$$\text{Si } I_0 = 100 \text{ et } I_t = 10 \quad I/I_0 = 0,1 \Rightarrow T = 10 \%$$

$$\text{Si } I_0 = 100 \text{ et } I_t = 1 \quad I/I_0 = 0,01 \Rightarrow T = 1 \%$$

La transmission a l'inconvénient de ne pas être additive. Ainsi, deux cuves qui ont la même transmission de 10 %, placées en série donnent une transmission totale de 1 %.

$$I_t/I_0 = 10/100 \quad T = 10 \%$$

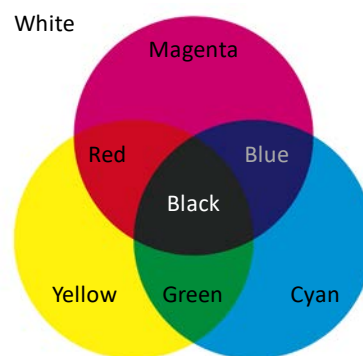


Figure 7-C. Subtractive colour synthesis (CMY)

## 7.2 Transmittance $T$

A monochromatic light beam of wavelength  $\lambda$  [nm] passes through a thickness  $\ell$  [cm] of solution. If we define it by its incident intensity  $I_0$  and by its intensity at the output  $I_t$ , the transmittance  $T$  is:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Equation 7.1. Transmittance

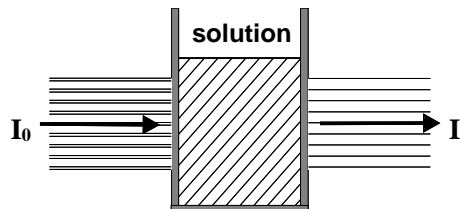


Figure 7-D. Transmission of a light beam through a solution

The transmittance varies between 0 and 1. It is often expressed in % (0-100%):

$$\text{Si } I_0 = 100 \text{ et } I_t = 10 \quad I/I_0 = 0,1 \Rightarrow T = 10 \%$$

$$\text{Si } I_0 = 100 \text{ et } I_t = 1 \quad I/I_0 = 0,01 \Rightarrow T = 1 \%$$

The transmittance has the disadvantage of not being additive. Thus, two cuvettes with the same 10% transmittance placed in series give a total transmittance of 1%.

$$I_t/I_0 = 10/100 \quad T = 10 \%$$

$$I_t'/I_t = 1/10$$

$$T' = 10 \%$$

$$I_t'/I_0 = 1/100$$

$$T_t = 1 \%$$

### 7.3 Absorbance A

Pour obtenir une grandeur additive, il faut passer à une échelle logarithmique :

$$A = -\log_{10} T$$

Equation 7.2. Absorbance en fonction de la transmission

$$T = 10 \% \quad (I/I_0 = 0,1)$$

$$\Rightarrow A = -\log T = 1$$

$$T = 1 \% \quad (I/I_0 = 0,01)$$

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

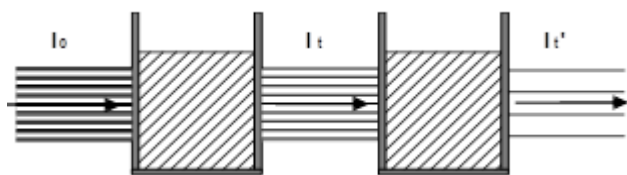


Figure 7-E. Transmission à travers plusieurs solutions

$$I_t'/I_t = 1/10$$

$$T' = 10 \%$$

$$I_t'/I_0 = 1/100$$

$$T_t = 1 \%$$

### 7.3 Absorbance A

To obtain an additive quantity, you have to go to a logarithmic scale:

$$A = -\log_{10} T$$

Equation 7.2. Absorbance as a function of transmittance

$$T = 10 \% \quad (I/I_0 = 0.1)$$

$$\Rightarrow A = -\log T = 1$$

$$T = 1 \% \quad (I/I_0 = 0.01)$$

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

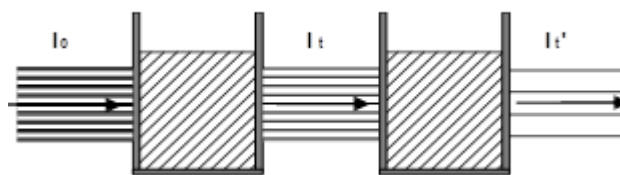


Figure 7-E. Transmission through several solutions

### 7.4 Loi de Lambert-Beer

- Loi de Lambert : L'absorption d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à la concentration de la substance absorbante.
- Loi de Beer : L'absorption d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à l'épaisseur  $\ell$  du milieu traversé.

Ces deux lois sont exprimées par une relation simple, appelée **loi de Lambert-Beer**.

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

Equation 7.3. Loi de Lambert-Beer,  $\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire, en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $\ell$  = longueur du trajet optique (longueur de la cuvette), en cm,  $c$  = concentration, en  $mol \cdot L^{-1}$

La courbe  $A = f(\lambda)$  s'appelle le **spectre d'absorption**. Celui-ci doit être connu avant de

### 7.4 Beer-Lambert Law

- Lambert Law: The absorption of monochromatic radiation is proportional to the concentration of the absorbing substance.
- Beer Law: The absorption of monochromatic radiation is proportional to the thickness  $\ell$  of the traversed medium.

These two laws are expressed in a simple equation, called the **Beer-Lambert law**:

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

Equation 7.3. Beer-Lambert's law,  $\varepsilon$  = molar extinction coefficient, in  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $\ell$  = optical pathlength (length of the cuvette), in cm,  $c$  = concentration, in  $mol \cdot L^{-1}$

The curve  $A = f(\lambda)$  is called the **absorption spectrum**. This must be known before a

pouvoir doser un composé par spectrophotométrie, en utilisant la loi de Lambert-Beer.

Pratiquement, on utilise en général la longueur d'onde où l'absorbance est maximale, de façon à ce que la sensibilité du dosage soit la plus grande.

### 7.5 Mesures photométriques et instrumentation

Les instruments de mesure sont tous construits selon le même principe; ils contiennent les parties suivantes : une source lumineuse, un monochromateur, un détecteur et parfois un enregistreur. La source lumineuse est une lampe à hydrogène (ou deutérium) pour le domaine UV et une lampe à filament de tungstène pour le domaine visible. Le monochromateur peut être un réseau ou un prisme. Le détecteur est constitué soit de cellules photoélectriques soit de photomultiplicateurs qui transforment le signal optique en courant électrique dont on mesure l'intensité.

La mesure se fait toujours par rapport à une référence dont la composition est identique à la solution à analyser, à l'exception de la substance à doser.

Dans les appareils à double faisceau, la lumière monochromatique est divisée en deux faisceaux identiques envoyés simultanément à travers la référence et à travers la solution à analyser. L'appareil mesure ainsi directement la différence des intensités de lumière transmise.

Afin d'obtenir la plus grande précision de mesure possible, il est conseillé de choisir un domaine d'absorbance allant de 0,2 à 0,7 environ, ce qui correspond à une intensité de lumière transmise entre 60 et 20% de la lumière incidente. En effet, pour des solutions trop concentrées, correspondant à des absorptions supérieures à 1, la loi de Lambert-Beer n'est plus linéaire.

compound can be analysed by spectrophotometry using the Beer-Lambert law.

Practically, we typically use the wavelength where the absorbance is at its maximum so that the sensitivity of the analysis is at its greatest.

### 7.5 Photometric measurements and instrumentation

The instruments of measurements are all built on the same principle. They contain the following parts: a light source, a monochromator, a detector and sometimes a recorder. The light source is a hydrogen (or deuterium) lamp for the UV range and a tungsten filament lamp for the visible range. The monochromator can be a grating or a prism. The detector consists of either photocells or photomultipliers that transform the optical signal into an electrical current whose intensity is measured.

The measurement is always performed with respect to a reference whose composition is identical to the solution to be analysed but does not contain the analyte itself.

In dual beam devices, the monochromatic light is divided into two identical beams sent simultaneously through the reference and through the solution to be analysed. Thus, the device directly measures the difference in the intensities of the transmitted light.

In order to obtain the highest precision measurement possible, it is advisable to choose an absorbance range of about 0.2 to 0.7, which corresponds to a light intensity transmitted between 60 and 20% of the incident light. In fact, for solutions that are too concentrated, corresponding to absorptions greater than 1, the Beer-Lambert law is no longer linear.

Un spectre d'absorption est un graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Un tel spectre d'absorption est caractéristique d'une substance ; il permet non seulement son identification qualitative, mais il donne également des renseignements sur les niveaux d'énergie électroniques des molécules.

La mesure de la référence s'effectue dans la même cuve, avec le même solvant et à la même longueur d'onde que les mesures des solutions. Veiller à la propreté des faces optiques de la cuve (traces de doigts !), et toujours placer la même cuve, dans le même sens !

An absorption spectrum is a graph of absorbance versus wavelength. Such an absorption spectrum is characteristic of a substance and not only allows its qualitative identification but it also provides information on the electronic energy levels of the molecules.

The measurement of the reference takes place in the same cuvette, with the same solvent and at the same wavelength as the measurements of the solutions. Ensure the cleanliness of the optical sides of the cuvette (fingerprints!), And always place the same cuvette, in the same direction!

### 7.5.1 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre à faisceau

Le spectrophotomètre comporte une lampe halogène qui émet dans le visible, un monochromateur à réseau qui sélectionne les longueurs d'onde (couleurs) et un détecteur (photodiode au silicium). Le rayonnement lumineux est délimité à une longueur d'onde précise par une fente à la sortie du monochromateur, puis envoyé sur l'échantillon à analyser.

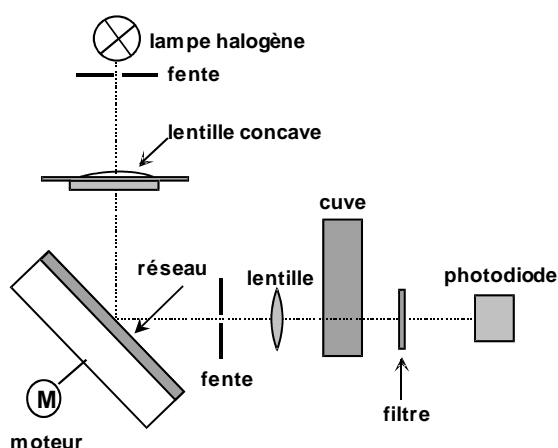


Figure 7-F. Illustration du fonctionnement d'un spectrophotomètre

### 7.5.1 Principal of operation of a beam spectrometer

The spectrophotometer includes a halogen lamp that emits in the visible spectrum, a network monochromator that selects the wavelengths (colours) and a detector (silicon photodiode). The light radiation is delimited at a precise wavelength by a slot at the output of the monochromator and then sent through the sample to be analysed.

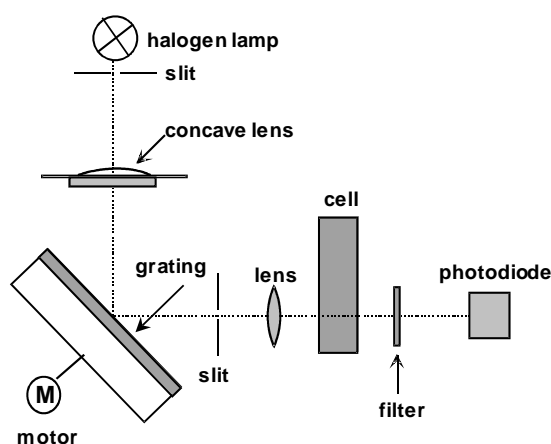


Figure 7-F. Illustration du fonctionnement d'un spectrophotomètre

### 7.5.2 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre à rangée de photodiodes

Contrairement au premier, le prisme est placé après l'échantillon. Le rayon lumineux sortant est alors divisé en de multiples faisceaux dont chacun correspond à une bande de longueur d'onde assez précise. Le détecteur est composé de photodiodes qui mesurent chaque bande et permet donc un spectre complet.

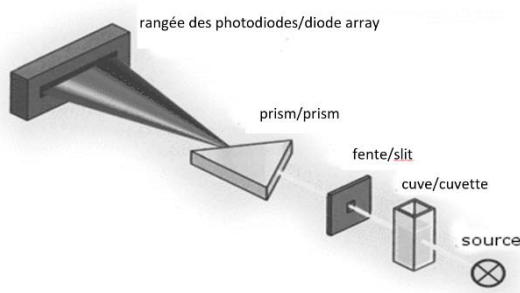


Figure 7-G. Schéma d'un spectrophotomètre à rangée de photodiodes

### 7.5.3 Principe de mesure avec un spectrophotomètre

L'appareil mesure l'absorbance totale de l'échantillon <cuve + solvant + soluté>. De ce fait il est nécessaire d'effectuer la mesure de la référence (ou blanc, <cuve + solvant>), qui sera définie comme le zéro d'absorbance, puis de mesurer l'absorbance de la solution à analyser. Le logiciel du spectrophotomètre effectue alors le calcul de l'absorbance du soluté en soustrayant la valeur de la référence.

### 7.5.2 Principle of operation of a photodiode array spectrometer

The prism is placed after the sample. The outgoing light beam is then divided into multiple beams each of which corresponds to a fairly precise wavelength band. The detector is composed of photodiodes that measure each band and thus provides a complete spectrum.

Figure 7-G. Scheme of a photodiode array spectrophotometer

### 7.5.3 Principal of measurement with a spectrometer

The device measures the total absorbance of the sample <cuvette + solvent + solute>. Therefore it is necessary to measure the reference (or blank, <cuvette + solvent>), which will be defined as zero absorbance, then measure the absorbance of the solution to be analysed. The spectrophotometer software then calculates the absorbance of the solute by subtracting the value of the reference.

## 8 Conductimétrie

Un électrolyte est un corps pur solide qui se dissocie en solution pour donner des ions. La solution électrolytique conduit le courant électrique, car elle contient des ions mobiles. Ses propriétés peuvent être étudiées par conductimétrie.

La conductimétrie est la mesure de la conductivité. La conductivité est une grandeur physique qui caractérise l'aptitude d'une substance à conduire le courant.

La conductimétrie permet d'étudier et de déterminer, entre autres :

- la valeur du coefficient de dissociation d'un électrolyte faible.
- la conductivité équivalente limite d'un électrolyte fort.
- la valeur d'une constante d'équilibre  $K_a$  ou d'une constante de solubilité  $K_s$ .

Elle permet aussi le dosage de certaines solutions diluées par réaction avec un titrant pour autant qu'un changement de conductance soit observé. Les réactions se faisant sans changement d'acidité, en milieux tamponnés ou en présence d'une concentration importante en électrolytes étrangers à la réaction ne conviennent toutefois pas à un titrage conductimétrique.

### 8.1 Résistivité et conductivité

La **résistance**  $R$  d'un conducteur électrique est proportionnelle à sa longueur  $b$ , et inversement proportionnelle à sa section  $A$ . Il est donc possible d'écrire :

$$R = \rho \cdot \frac{b}{A}$$

Equation 8.1. Résistance :  $b$  = longueur du conducteur électrique,  $A$  = section du conducteur,  $\rho$  = coefficient

## 8 Conductimetry

An electrolyte is a pure solid substance that dissociates in solution to give ions. The electrolytic solution conducts the electric current because it contains mobile ions. Its properties can be studied by conductimetry.

Conductimetry is the measure of conductivity. Conductivity is a physical quantity that characterises the ability of a substance to conduct current.

Conductimetry allows us to study and determine amongst others :

- the value of the dissociation coefficient of a weak electrolyte.
- the equivalent conductivity limit of a strong electrolyte.
- the value of the equilibrium constant  $K_a$  or the solubility constant  $K_s$ .

It also enables determining the concentration of diluted solutions by reaction with a titrant, as long as the conductance change is observed. Reactions that occur without any variation of acidity, in buffered media or in presence of large concentrations of electrolytes external to the reaction are yet not appropriate for conductimetric titration.

### 8.1 Resistivity and conductivity

The **resistance**  $R$  of an electrical conductor is proportional to its length  $b$ , and is inversely proportional to its surface area  $A$ . It is therefore possible to write:

$$R = \rho \cdot \frac{b}{A}$$

Equation 8.1. Resistance :  $b$  = length of the electrical conductor,  $A$  = surface area of the conductor,  $\rho$  =

de proportionnalité appelé *résistivité électrique*

Dans la conduction électrolytique, le milieu traversé par un courant est généralement caractérisé par sa **conductance**  $G$ , qui est l'inverse de sa résistance.

La **conductivité électrique**  $\kappa$  est définie comme l'inverse de la résistivité  $\rho$  :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Equation 8.2. Conductivité électrique

La conductivité peut s'exprimer en termes de résistance en combinant les deux équations ci-dessus :

$$\kappa = \frac{b}{R \cdot A}$$

Equation 8.3

En accord avec la loi d'Ohm  $U = R \cdot I$  :

$$\kappa = \frac{I \cdot b}{U \cdot A}$$

Equation 8.4

où le rapport  $I/A$  est le courant par unité de surface, ou densité de courant, symbolisée par  $j$  et où le rapport  $U/b$  est la grandeur du champ électrique  $E$  ou gradient de potentiel ( $E = -\nabla U$ ). Ainsi, la conductivité peut être vue comme le courant passant par unité de surface et par unité de gradient de potentiel :

$$\kappa = \frac{j}{E}$$

Equation 8.5

La mesure de la conductance de la solution d'électrolyte revient à mesurer la résistance de la cellule, la conductivité découlant des relations données ci-dessus.

*coefficient of proportionality called the electrical resistivity*

In electrolytic conduction, medium traversed by a current is generally characterised by its **conductance**  $G$ , which is the inverse of its resistance.

The **electrical conductivity**  $\kappa$  is defined as the inverse of the resistivity  $\rho$  :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Equation 8.2. Electrical conductivity

The conductivity can be expressed in terms of resistance by combining the two equations above :

$$\kappa = \frac{b}{R \cdot A}$$

Equation 8.3

In accordance with Ohm's law  $U = R \cdot I$  :

$$\kappa = \frac{I \cdot b}{U \cdot A}$$

Equation 8.4

where the  $I/A$  ratio is the current per unit of surface area, or current density, symbolised by  $j$  and where the  $U/b$  ratio is the magnitude of the electric field  $E$  or potential gradient ( $E = -\nabla U$ ). Therefore, the conductivity can be seen as the current flowing per unit of surface area and per unit of potential gradient :

$$\kappa = \frac{j}{E}$$

Equation 8.5

The measurement of the conductance of the electrolyte solution involves measuring the resistance of the cell, the conductivity results from the equations given above.

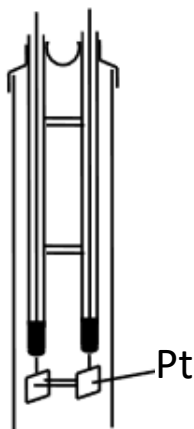


Figure 8-A. Illustration d'une cellule conductimétrique

La solution d'électrolyte est placée dans une cellule qui forme un bras d'un circuit électrique en pont de Wheatstone. La cellule en verre contient deux électrodes de platine plaatinée disposées à une distance fixe,  $b$ , et de surface connue,  $A$ .

Le rapport  $b/A$  est un paramètre appelé constante de cellule. Sa valeur est déterminée en mesurant la résistance d'une solution dont la conductivité est connue précisément. Par exemple, si une solution de KCl de conductivité  $\kappa_0$  a une résistance  $R_0$  dans une certaine cellule, il s'ensuit que  $\kappa_0 = b/(R_0 \cdot A)$  d'où :

$$\frac{b}{A} = \kappa_0 \cdot R_0$$

Equation 8.6

Si  $R$  est la résistance d'une autre solution dans la même cellule, la conductivité  $\kappa$  est donnée par la relation :

$$\kappa = \frac{b}{R \cdot A} = \kappa_0 \cdot \frac{R_0}{R}$$

Equation 8.7

Figure 8-A. Illustration of a conductimetric cell

The electrolyte solution is placed in a cell that forms an arm of an electrical circuit via a Wheatstone bridge. The glass cell contains two platinum-plated electrodes arranged at a fixed distance,  $b$ , apart and with a known surface area,  $A$ .

The  $b/A$  ratio is a parameter called the cell constant. Its value is determined by measuring the resistance of a solution whose conductivity is known precisely. For example, if a KCl solution of conductivity  $\kappa_0$  has a resistance  $R_0$  in a certain cell, it follows that  $\kappa_0 = b/(R_0 \cdot A)$  therefore:

$$\frac{b}{A} = \kappa_0 \cdot R_0$$

Equation 8.6

If  $R$  is the resistance of another solution in the same cell, the conductivity  $\kappa$  is given by the equation:

$$\kappa = \frac{b}{R \cdot A} = \kappa_0 \cdot \frac{R_0}{R}$$

Equation 8.7

La mesure doit obligatoirement se faire en courant alternatif afin d'empêcher toute électrolyse.

### 1.1 Conductivité molaire

La conductivité d'un électrolyte varie avec sa concentration. Ainsi, il est important d'avoir une référence de concentration en comparant des conductivités. Pour cette raison, la **conductivité molaire**  $\Lambda$  est définie comme étant :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

*Equation 8.8. Conductivité molaire*

L'unité de la conductivité molaire est  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (or  $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Généralement, les résultats tabulés sont donnés en  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Des mesures expérimentales ont montré que la conductivité molaire augmente avec la dilution de la solution pour tendre vers une valeur limite appelée **conductivité molaire limite**  $\Lambda^\infty$ .

Expérimentalement *Kohlrausch* (1900) a montré que, dans certains cas et pour des solutions diluées, la relation entre la conductivité molaire et la conductivité molaire limite peut s'exprimer par :

$$\Lambda = \Lambda^\infty - K \cdot \sqrt{c}$$

*Equation 8.9. Conductivité molaire en fonction de la conductivité molaire limite  $\Lambda^\infty$ , de la racine carrée de la concentration  $c$  et d'une constante empirique de proportionnalité  $K$*

La représentation graphique de  $\Lambda$  en fonction de  $c^{1/2}$  montre deux cas limites :

The measurement must be done via alternating current to prevent any electrolysis.

### 1.1 Molar Conductivity

The conductivity of an electrolyte varies with its concentration. So it is important to have a concentration reference by comparing the conductivities. For this reason, the **molar conductivity**  $\Lambda$  is defined as:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

*Equation 8.8. Molar conductivity*

The unit of the molar conductivity is  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (or  $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Generally, the tabulated results are given in  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Experimental measurements have shown that the molar conductivity increases with the dilution of the solution to tend to a limiting value called **limiting molar conductivity**  $\Lambda^\infty$ .

*Kohlrausch* (1900) has shown experimentally that, in certain cases and for dilute solutions, the relationship between the molar conductivity and the limiting molar conductivity can be expressed by:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - K \cdot \sqrt{c}$$

*Equation 8.9. Molar conductivity as a function of the limiting molar conductivity  $\Lambda^\infty$ , the square root of the concentration  $c$  and an empirical proportionality constant  $K$*

The graphical representation of  $\Lambda$  as a function of  $c^{1/2}$  shows two extreme cases:

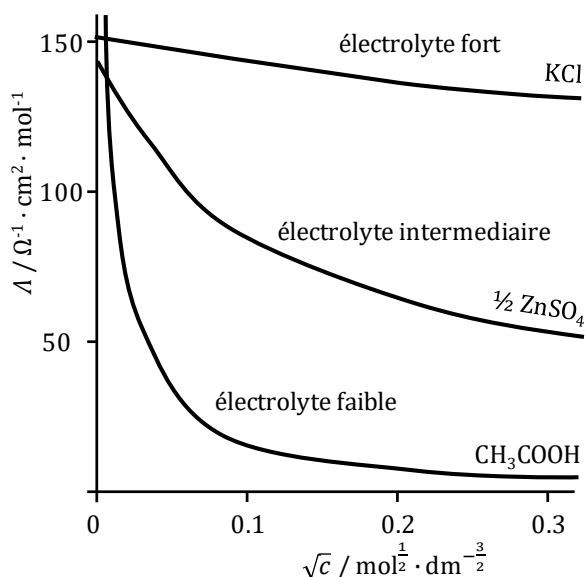


Figure 8-B. Graphique de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la concentration montrant les différents types d'électrolytes

Le premier cas est celui d'électrolytes tels que le chlorure de sodium NaCl ou le chlorure de potassium KCl qui montrent des conductivités molaires élevées dans tout le domaine de concentration considéré. De tels électrolytes sont appelés **électrolytes forts** et suivent assez bien la relation ci-dessus où la conductivité molaire limite  $\Lambda^\infty$  s'obtient par extrapolation. Le second cas est celui d'électrolytes qui montrent une conductivité molaire relativement faible jusqu'à grande dilution, puis qui augmente brusquement. De tels électrolytes sont appelés **électrolytes faibles** et comprennent plus particulièrement les acides et bases organiques. La relation de *Kohlrausch* ne peut pas s'appliquer dans ce cas. Il n'est pas possible d'avoir une distinction nette entre les électrolytes forts et les électrolytes faibles et il existe ainsi toute une gamme d'électrolytes intermédiaires comme par exemple le sulfate de zinc.

*Arrhénius* montra que dans une solution d'électrolyte faible, les ions en solution sont en équilibre avec des molécules :

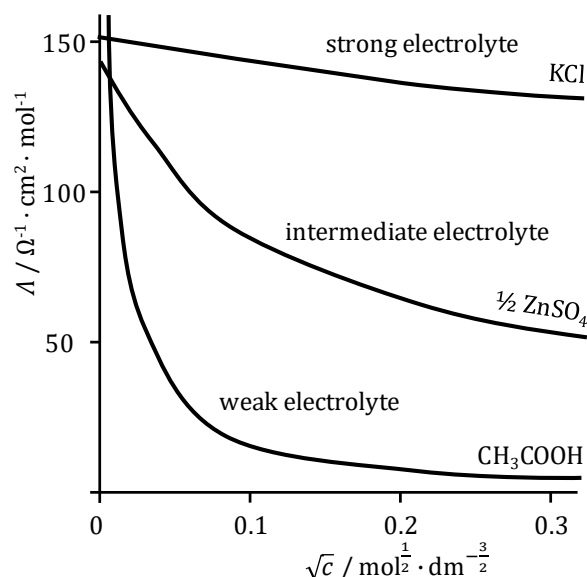
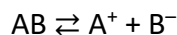


Figure 8-B. Plot of the molar conductivity as a function of the square root of the concentration showing the different types of electrolytes

The first case is that of electrolytes such as sodium chloride NaCl or potassium chloride KCl that show high molar conductivities throughout the concentration range considered. Such electrolytes are called **strong electrolytes** and follow the above relationship fairly closely where the limiting molar conductivity  $\Lambda^\infty$  is obtained by extrapolation. The second case is that of electrolytes which show a relatively low molar conductivity until high dilution and then increase sharply. Such electrolytes are called **weak electrolytes** and, more particularly, include organic acids and bases. *Kohlrausch's* equation can not be applied in this case. It is not possible to have a clear distinction between strong and weak electrolytes and therefore a range of intermediate electrolytes such as zinc sulphate exists.

*Arrhénius* showed that, in a weak electrolyte solution, the ions in solution are in equilibrium with the molecules:



Si la dilution augmente, l'équilibre est déplacé à droite et la conductivité molaire augmente ainsi jusqu'à la dilution infinie.

$\Lambda^\infty$  est ainsi une mesure de la quantité maximale d'ions qui peut être fournie et  $\Lambda$  la quantité d'ions fournie à n'importe quelle autre concentration  $c$ . Si la vitesse de migration des ions ne change pas avec la concentration, le rapport  $\Lambda/\Lambda^\infty$  correspond au degré d'ionisation  $\alpha$ .

Dans le cas des électrolytes forts, le rapport  $\Lambda/\Lambda^\infty$  ne correspond plus au degré d'ionisation. En se basant sur la théorie moderne des électrolytes, *Debye*, *Hückel* et *Onsager* ont montré que dans le cas des électrolytes forts  $\Lambda$  est donné par la relation :

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B \cdot \Lambda^\infty) \cdot \sqrt{c}$$

Equation 8.10. Relation d'Onsager

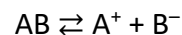
où  $A$  et  $B$  sont des constantes théoriquement déductibles, dépendant de la température et de la nature du solvant. Cette relation est valable principalement pour des électrolytes monovalents et en solution diluée. Pour les solutions concentrées et les électrolytes multivalents, la formation de paires d'ions qui ne contribuent pas à la conductance de la solution font que la relation d'*Onsager* ne s'applique plus.

## 8.2 Conductivité molaire limite des ions

Il a été montré par *Kohlrausch* que chaque ion contribue de manière indépendante à la conductivité molaire limite de l'électrolyte:

$$\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Equation 8.11. Conductivité molaire limite en fonction de la conductivité molaire limite des cations et des anions



If the dilution increases, the equilibrium shifts to the right and the molar conductivity increases to infinite dilution.

$\Lambda^\infty$  is a measure of the maximum quantity of ions that can be supplied and  $\Lambda$  is the quantity of ions supplied at any other concentration  $c$ . If the rate of the migration of ions does not change with the concentration, the ratio of  $\Lambda/\Lambda^\infty$  corresponds to the degree of ionisation  $\alpha$ .

In the case of strong electrolytes, the ratio of  $\Lambda/\Lambda^\infty$  no longer corresponds to the degree of ionization. Based on the modern theory of electrolytes, *Debye*, *Hückel* and *Onsager* have shown that, in the case of strong electrolytes,  $\Lambda$  is given by the equation:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B \cdot \Lambda^\infty) \cdot \sqrt{c}$$

Equation 8.10. Onsager equation

where  $A$  and  $B$  are theoretically deducible constants dependent on the temperature and nature of the solvent. This relationship is valid mainly for monovalent electrolytes and those in dilute solutions. For concentrated solutions and multivalent electrolytes, the formation of ion pairs that do not contribute to the conductance of the solution makes the *Onsager* equation no longer applicable.

## 8.2 Limiting molar conductivity of ions

It has been shown by *Kohlrausch* that each ion contributes independently to the limiting molar conductivity of electrolytes:

$$\Lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

Equation 8.11. Limiting molar conductivity as a function of the limiting molar conductivity of cations and anions

où  $\lambda_+^\infty$  et  $\lambda_-^\infty$  sont les conductivités molaires limites du cation et de l'anion. Quelques valeurs de conductivités molaires limites d'ions sont données dans le tableau suivant.

where  $\lambda_+^\infty$  and  $\lambda_-^\infty$  are the limiting molar conductivities of the cation and the anion. Some ionic molar conductivity values are given in the following table.

Cation	$\lambda_+^\infty$ (S·cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	349,8
Na <sup>+</sup>	50,11
K <sup>+</sup>	73,52
Ag <sup>+</sup>	61,92
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53,06
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59,50
Anion	$\lambda_-^\infty$ (S·cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
OH <sup>-</sup>	197,6
Cl <sup>-</sup>	76,34
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,44
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
I <sup>-</sup>	76,08

A partir des conductivités molaires des ions, il est possible de calculer la conductivité molaire limite d'un sel donné. Par exemple, la conductivité molaire limite de MgCl<sub>2</sub> est :

$$\begin{aligned}\Lambda^\infty(\text{MgCl}_2) &= \lambda^\infty(\text{Mg}^{2+}) + 2 \lambda^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= 258,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Pour un sel quelconque, la relation générale s'écrit :

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \cdot \lambda_+^\infty + \nu_- \cdot \lambda_-^\infty$$

Equation 8.12.

où  $\nu_{+/-}$  représente le facteur stœchiométrique de la composition de l'électrolyte. Dans les tables, la conductivité molaire limite des ions polyvalents est souvent normalisée par la charge de l'ion.

L'utilité du concept de l'Equation 8.12 est la détermination des conductivités molaires limites des électrolytes faibles où la relation d'*Onsager* ou de *Kohlrausch* ne peut s'appliquer.

From the molar conductivities of the ions, it is possible to calculate the molar conductivity limit of a given salt. For example, for MgCl<sub>2</sub> it is:

$$\begin{aligned}\Lambda^\infty(\text{MgCl}_2) &= \lambda^\infty(\text{Mg}^{2+}) + 2 \lambda^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= 258,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

For any salt, the general equation is written as:

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \cdot \lambda_+^\infty + \nu_- \cdot \lambda_-^\infty$$

Equation 8.12

where  $\nu_{+/-}$  represents the stoichiometric factor of the composition of the electrolyte. In tables, the limiting molar conductivity of polyvalent ions is often normalised by the charge of the ion.

The purpose of the concept of Equation 8.12 is the determination of the limiting molar conductivities of weak electrolytes where the *Onsager* or *Kohlrausch* relationships are not applicable.

La loi de dilution d'Ostwald est la suivante: « plus un acide faible est dilué plus il est dissocié ». Autrement dit, lorsque la dilution est infinie, l'électrolyte faible est complètement dissocié, et se comporte comme un électrolyte fort. Cette loi peut être utilisée pour déterminer la valeur de la constante d'acidité  $K_a$ .

Pour un acide faible HA :



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

Equation 8.13. Acidity constant

Si l'on définit le degré d'ionisation  $\alpha$  de la solution de HA de concentration  $c$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Equation 8.14

$\alpha \rightarrow 1$  si et seulement si  $K_a / \alpha$  augmente, or  $K_a$  est une constante. Donc la dissociation de l'acide augmente si  $c$  diminue, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la dilution.

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha \cdot c}{K_a}$$

Equation 8.15

Pour un électrolyte dissocié, on a

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda^\infty$$

Equation 8.16. Conductivité molaire limite et degré d'ionisation

Donc,

Ostwald's dilution law is as follows: "the more a weak acid is diluted, the more it is dissociated". In other words, when the dilution is infinite, the weak electrolyte is completely dissociated and it behaves like a strong electrolyte. This law can be used to determine the value of the acidity constant  $K_a$ .

For a weak acid HA:



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

Equation 8.13

By defining the ionisation degree  $\alpha$  of a solution of HA of concentration  $c$  :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c \quad [\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Equation 8.14

$\alpha \rightarrow 1$  if and only if  $K_a / \alpha$  increases, or  $K_a$  is constant. Therefore, the dissociation of the acid increases if  $c$  decreases, it is said that it increases with the dilution.

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha \cdot c}{K_a}$$

Equation 8.15

For the dissociated electrolyte, we have

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda^\infty$$

Equation 8.16. Limiting molar conductivity and ionisation degree

Therefore,

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{\Lambda \cdot c}{K_a \cdot (\Lambda^\infty)^2}$$

Equation 8.17

Expérimentalement, le graphique  $1/\Lambda = f(\Lambda \cdot c)$  donne accès à la valeur  $1/\Lambda^\infty$  (ordonnée à l'origine) et à la valeur de  $K_a$  (à partir de la valeur de la pente de la droite).

### 8.3 Mobilité ionique et conductance ionique

La conductance d'un électrolyte est la mesure du **courant** qu'il peut porter. Ce courant représente la vitesse du transfert des charges électriques portées par les ions. Cette vitesse dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- le nombre de charges portées par un ion la concentration de l'ion
- la vitesse de l'ion à travers un champ électrique
- l'intensité du champ électrique
- la viscosité du solvant

En considérant un volume de section  $A$  dans le champ électrique, le courant  $I$ , qui est la somme  $I_+$  et  $I_-$  (respectivement le courant supporté par les cations et les anions de l'électrolyte), est donné par les débits des cations et des anions ( $D_+$  et  $D_-$ ) et par la charge électrique (en Coulomb) qu'ils portent :

$$I = I_+ + I_- = D_+ \cdot z_+ \cdot e + D_- \cdot z_- \cdot e$$

Equation 8.18

avec  $z_+$  et  $z_-$  les nombres de charges portés respectivement par le cation et l'anion et  $e$  la charge élémentaire. Le débit cationique et anionique  $D_+$  et  $D_-$  est donné par le flux de cations et d'anions par unité de surface  $A$  ( $D_+ = j_+ \cdot A$ ,  $D_- = j_- \cdot A$ ) qui est lui-même donné par le produit de la densité des ions  $\rho_+$  et  $\rho_-$  par leur vitesse respective

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{\Lambda \cdot c}{K_a \cdot (\Lambda^\infty)^2}$$

Equation 8.17

Experimentally, the graph  $1/\Lambda = f(\Lambda \cdot c)$  gives access to the value  $1/\Lambda^\infty$  (ordinate at the origin) and to the value of  $K_a$  (from the value of the gradient of the line).

### 8.3 Ionic mobility and ionic conductance

The conductance of an electrolyte is the measurement of the **current** that it can carry. This current represents the speed of the transfer of the electrical charges carried by the ions. This speed depends on several factors, the principle ones being:

- the number of charges carried by an ion the concentration of the ion
- the speed of the ion traversing an electric field
- the intensity of the electric field
- the viscosity of the solvent

Considering a volume of area  $A$  in the electric field, it can be shown that the current  $I$ , which is the sum  $I_+$  and  $I_-$  (respectively the current supported by the cations and the anions of the electrolyte), is given by the flow rate cations and anions ( $D_+$  and  $D_-$ ) and by the electric charge (in Coulomb) that they carry:

$$I = I_+ + I_- = D_+ \cdot z_+ \cdot e + D_- \cdot z_- \cdot e$$

Equation 8.18

where  $z_+$  and  $z_-$  are the charges carried respectively by the cation and  $e$  is the elemental charge. The cationic and anionic flow rate  $D_+$  and  $D_-$  is given by the flux of cations and anions per unit area  $A$  ( $D_+ = j_+ \cdot A$ ,  $D_- = j_- \cdot A$ ), which is itself given by the product of the ion density  $\rho_+$  and  $\rho_-$  with their respective velocity  $v_+$  and  $v_-$  ( $j = \rho \cdot v$ ). By using the

$v_+$  et  $v_-$  ( $j = \rho \cdot v$ ). En utilisant le degré d'ionisation  $\alpha$  et la concentration totale de l'électrolyte  $c$  ( $\rho = c \cdot N_A$ , avec  $c$  en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ), on en déduit que

$$I = \alpha \cdot v_+ \cdot c \cdot A \cdot F \cdot z_+ \cdot v_+ + \alpha \cdot v_- \cdot c \cdot A \cdot F \cdot z_- \cdot v_-$$

Equation 8.19

où  $v_+$  et  $v_-$  sont les facteur stœchiométrique de la composition de l'électrolyte et  $F$  la constante de Faraday ( $F = N_A \cdot e$ ).

La fraction de courant portée par les cations et par les anions, ou **nombre de transport ionique**  $t_i$ , est aussi égal au rapport des conductivités molaires limites des ions par la conductivité molaire limite totale.

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+ \cdot \lambda_+^\infty}{\Lambda^\infty} \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_- \cdot \lambda_-^\infty}{\Lambda^\infty}$$

Equation 8.20. Nombre de transport cationique et anionique

Les vitesses du cation et de l'anion sont proportionnelles à l'intensité du champ électrique  $E$  :

$$v_+ = \mu_+ \cdot E \quad v_- = \mu_- \cdot E$$

Equation 8.21

où les constantes de proportionnalité  $\mu_+$  et  $\mu_-$  sont appelées les **mobilités** respectives du cation et de l'anion ; comme la vitesse, ces dernières varient avec la concentration.

Par combinaison des relations ci-dessus, la conductivité molaire limite s'exprime par la relation :

$$\Lambda^\infty = F \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+^\infty + v_- \cdot |z_-| \cdot \mu_-^\infty)$$

Equation 8.22

Cette relation montre que les ions se déplacent à des vitesses relativement faibles durant une électrolyse. Par exemple, un cation monovalent de

ionisation degree  $\alpha$  and the total concentration of the electrolyte  $c$  ( $\rho = c \cdot N_A$ , with  $c$  in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ), we deduce that

$$I = \alpha \cdot v_+ \cdot c \cdot A \cdot F \cdot z_+ \cdot v_+ + \alpha \cdot v_- \cdot c \cdot A \cdot F \cdot z_- \cdot v_-$$

Equation 8.19

where  $v_+$  and  $v_-$  are the stoichiometric factors of the composition of the electrolyte and  $F$  is Faraday's constant ( $F = N_A \cdot e$ ).

The fraction of current carried by the cations and by the anions, or **ion transport number**  $t_i$ , is also equal to the ratio of the limiting molar conductivities of the ions over the total limiting molar conductivity.

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+ \cdot \lambda_+^\infty}{\Lambda^\infty} \quad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_- \cdot \lambda_-^\infty}{\Lambda^\infty}$$

Equation 8.20. Cation and anion transport numbers

The velocities of the cation and anion are proportional to the intensity of the electric field  $E$ :

$$v_+ = \mu_+ \cdot E \quad v_- = \mu_- \cdot E$$

Equation 8.21

where the proportionality constants  $\mu_+$  and  $\mu_-$  are called the respective **mobilities** of the cation and the anion; like the velocity, the mobility vary with concentration.

By combining the above equations, the limiting molar conductivity can be expressed by the equation:

$$\Lambda^\infty = F \cdot (v_+ \cdot z_+ \cdot \mu_+^\infty + v_- \cdot |z_-| \cdot \mu_-^\infty)$$

Equation 8.22

This equation shows that ions move at relatively low speeds during electrolysis. For example, a monovalent cation with a limiting molar

conductivité molaire limite  $\Lambda_{+}^{\infty}$  de  $60 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  a une mobilité de  $6,22\cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  dans un champ électrique de  $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.4 Applications analytiques

Il est possible de déterminer la conductivité lorsque le milieu est assez dilué pour pouvoir utiliser les mobilités limites. La conductimétrie est donc applicable au dosage direct des traces (contrôle de la pureté des eaux). Le principal intérêt de la méthode est la détection du point d'équivalence au cours des titrages. Il suffit de suivre la variation de la conductance de la solution d'électrolyte à titrer en fonction de la quantité de réactif titrant ajouté.

Afin de comprendre les principes régissant ces titrages, il est nécessaire d'avoir une idée des différences de conductivité entre les différents ions.

Le tableau précédent montre que pour la plupart des ions, cette conductivité varie entre  $40$  et  $70 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , mais qu'il y a deux exceptions importantes: l'ion  $\text{H}^{+}$  et l'ion  $\text{OH}^{-}$ , qui ont des conductivités respectives de  $350$  et  $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Bien que dans l'expérience, les mesures ne soient pas effectuées en solutions très diluées, à l'exception des ions  $\text{H}^{+}$  et  $\text{OH}^{-}$ , la plupart des ions présentent une conductance similaire.

conductivity  $\Lambda_{+}^{\infty}$  of  $60 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  has a mobility of  $6.22\cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  in an electric field of  $1 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.4 Analytical applications

It is possible to determine the conductivity when the medium is diluted enough to be able to use the limiting mobilities. Conductimetry is therefore applicable for the direct measurement of traces (control of water purity). The main interest of the method is the detection of the equivalence point during titrations. It is sufficient to follow the variation in the conductance of the electrolyte to be titrated as a function of the quantity of titrant reagent added.

In order to understand the principles governing these titrations, it is necessary to have an idea of the differences in conductivity between the different ions.

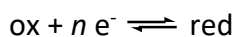
The table above shows that, for most ions, this conductivity varies between  $40$  and  $70 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  but there are two important exceptions: the  $\text{H}^{+}$  ion and the  $\text{OH}^{-}$  ion which have respective conductivities of  $350$  and  $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Even though in the experiment the measurements are not performed in very dilute solutions, with the exception of the  $\text{H}^{+}$  and  $\text{OH}^{-}$ , most of the ions have a similar conductance.

## 9 Potentiométrie

### 9.1 Potentiels redox

La potentiométrie est une méthode d'analyse basée sur les propriétés des piles de concentration.



Equation 9.1

Lorsqu'un couple redox fournit les formes oxydée (ox) et réduite (red) sous forme d'ions en solution, il est possible de suivre la concentration de ces espèces grâce à la formule de Nernst.

$$E_{\text{red}}^{\text{app}} = E_{\text{red}}^{\ominus} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

Equation 9.2. Equation de Nernst

où  $E_{\text{red}}^{\text{app}}$  est le potentiel de réduction apparent du couple redox,  $E_{\text{red}}^{\ominus}$  le potentiel de réduction standard du couple redox,  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  celle des gaz parfait,  $T$  est la température,  $n$  est le nombre d'électrons échangés par le couple redox et  $a$  leur activité.

L'équation de Nernst est souvent présentée sous sa forme simplifiée en utilisant le logarithme base 10 des concentrations et pour une température de 25°C.

$$E_{\text{red}}^{\text{app}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

Equation 9.3

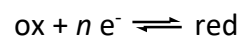
### 9.2 Electrodes

$E_{\text{red}}^{\text{app}}$  est mesuré à l'aide d'une électrode indicatrice (par exemple : Pt, Ag), puis comparé à un potentiel constant  $E_{\text{ref}}$  fourni par une électrode de référence (par exemple,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  qui est couramment utilisée). Lors d'un titrage, on

## 9 Potentiometry

### 9.1 Redox potentials

Potentiometry is an analytical method based on the properties of electrolyte concentration.



Equation 9.1

When a redox pair provides the oxidised (ox) and reduced (red) forms as ions in solution, it is possible to monitor the concentration of these species thanks to the Nernst equation.

$$E_{\text{red}}^{\text{app}} = E_{\text{red}}^{\ominus} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

Equation 9.2. Nernst's equation

where  $E_{\text{red}}^{\text{app}}$  is the apparent potential of the redox pair,  $E_{\text{red}}^{\ominus}$  is the normal potential of the redox pair,  $F$  is Faraday's constant,  $R$  is the ideal gas constant,  $T$  is the temperature,  $n$  is the number of electrons exchanged by the redox pair and  $a$  is their activity.

A simplified version of Nernst's equation is often found by using the base-10 logarithm of the concentrations and for a cell temperature of 25°C.

$$E_{\text{red}}^{\text{app}} = E_{\text{red}}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

Equation 9.3

### 9.2 Electrodes

$E_{\text{red}}^{\text{app}}$  is measured with the help of a working electrode (for example: Pt, Ag), which is then compared to a constant potential  $E_{\text{ref}}$  provided by a reference electrode (for example,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  which is currently in use). During a titration, we measure

mesure la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence en fonction de l'adjonction du réactif titrant.

**Exemple d'applications analytiques :**

Dénomination	Système chimique	Électrode indicatrice
<b>Acidimétrie (pH)</b>	<b>acide-base</b>	<b>de verre</b>
Argentométrie (pAg)	Précipitation des sels $\text{Ag}^+$	d'argent
Oxydimétrie	redox	de platine

L'électrode utilisée pour la mesure du pH est une électrode de verre combinée, entourée d'une protection en polyéthylène qui évite que l'on casse la membrane de verre très fragile.

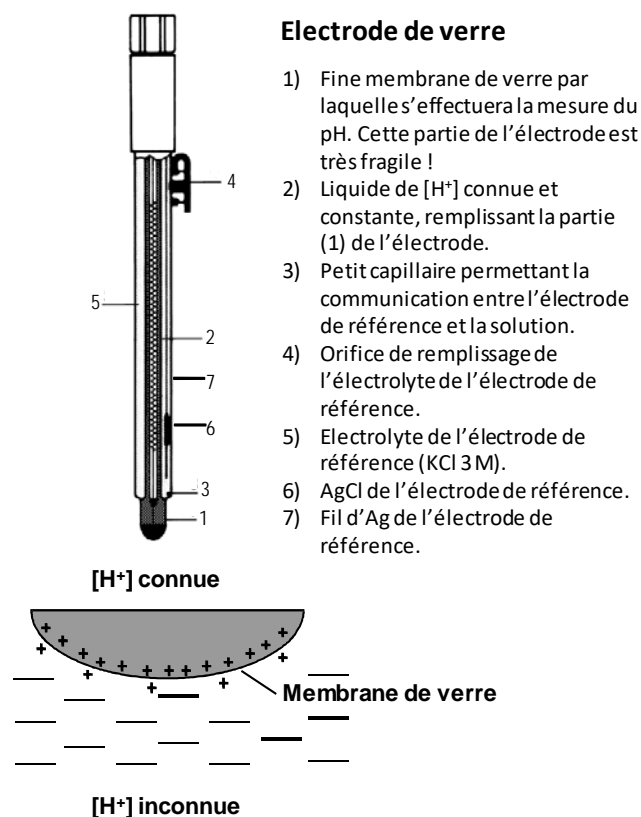


Figure 9-A. Electrode de verre combinée

Lorsque deux solutions de pH différents sont séparées par une fine membrane de verre, il se

the difference in potential between the working electrode and the reference electrode depending on the addition of reactive titrant.

**Example of analytical applications:**

Denomination	Chemical system	Working electrode
<b>Acidimetry (pH)</b>	<b>acid-base</b>	<b>glass</b>
Argentometry (pAg)	Precipitation of $\text{Ag}^+$ salts	silver
Oxydimetry	redox	platinum

The electrode used to measure the pH is an electrode of combined glass, encased in protective polyethylene, which prevents us breaking the very fragile glass.

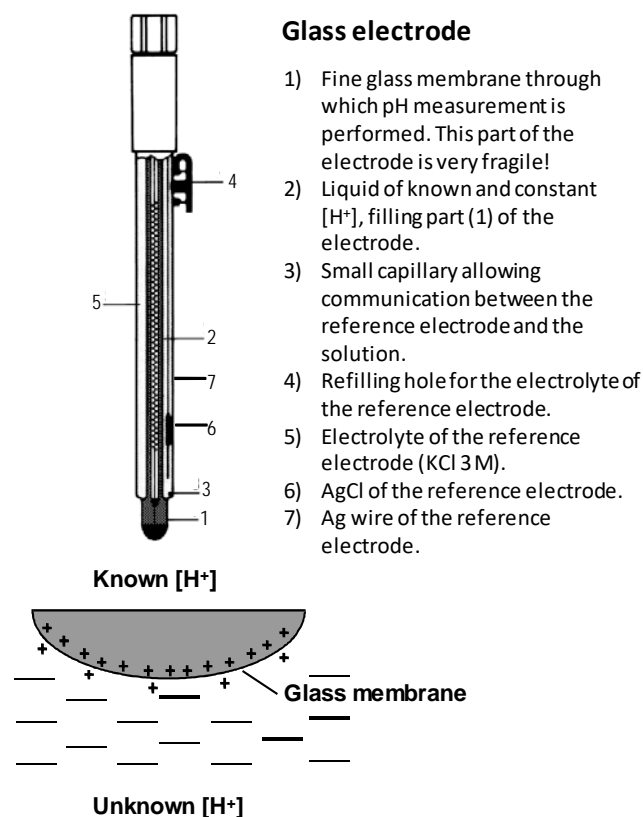


Figure 9-A. Combined glass electrode

When two solutions of different pH are separated by a fine glass membrane, it creates a difference in

crée une différence de potentiel à travers le verre, qui est proportionnelle à la différence de pH. Ainsi la différence de potentiel entre les deux surfaces de la membrane de verre de l'électrode se répercute sur le potentiel  $E$  de la demi-pile indicatrice. Les électrodes de mesure et de référence sont souvent réunies en une seule, on parle alors d'électrode combinée.

Le bouchon sur le côté des électrodes doit être ouvert pendant la mesure, afin que la solution de référence soit à la pression ambiante. Il faut par contre toujours refermer ce petit capuchon à la fin des mesures, pour éviter que la solution de KCl 3 M ne s'évapore et que sa concentration varie.

Pour obtenir des valeurs de pH précises, il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre avec des solutions tampons.

### 9.3 Principe de fonctionnement du potentiomètre

Le potentiomètre est constitué d'un poste de titrage automatique, le « Titrino », relié par une interface à un ordinateur.

Le logiciel pilote le poste de titrage et règle automatiquement la vitesse d'écoulement du réactif en utilisant une méthode dynamique appelée DET. Cette méthode permet de délivrer des quantités d'autant plus petites que la variation de potentiel (ou de pH) est grande entre deux adjonctions.

Ainsi si le potentiel varie peu dans une zone de la courbe de titrage, de grands volumes de réactif seront ajoutés. A l'inverse, si le potentiel varie beaucoup (près des points d'équivalence par exemple), les volumes ajoutés seront petits et les mesures plus resserrées. Cette méthode permet de déterminer très précisément le saut de potentiel (ou de pH).

potential across the membrane which is proportional to the difference in pH. Thus, the difference of potential between the two surfaces of the glass membrane of the electrode has an effect on the potential  $E$  of the working half-cell. The electrodes of measurement and of reference are often combined into one, this is called a combined electrode.

The cap on the side of the electrodes must be open during the measurement, so that the reference solution remains at ambient pressure. We must always close the little cap at the end of the measurement, to prevent the evaporation of the 3 M KCl solution and consequent variations in concentration.

In order to obtain precise pH values, it is necessary to calibrate the pH meter with buffer solutions.

### 9.3 Principle of potentiometer operation

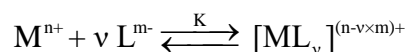
The potentiometer consists of an automatic titration station, the "Titrino", connected to a computer via an interface.

The software controls the titration station and automatically adjusts the flow rate of the reactant using a dynamic method called DET. This method allows the delivery of smaller and smaller quantities for larger and larger variations in potential (or of pH) between two additions.

So, if the potential varies a bit in one section of the titration curve, large volumes of reactant will be added. On the contrary, if the potential varies a lot (near to the endpoint, for example), the volumes added will be small and the measurement more frequent. This method allows us to determine the change in potential (or pH) very precisely.

## 10 Complexes de coordination

Les ions métalliques peuvent former des complexes de coordination avec certaines molécules inorganiques et/ou organiques. La réaction générale se présente sous la forme suivante :



Equation 10.1

Les complexes de coordination sont généralement écrits entre crochet (avec des parenthèses carrées), la charge totale apparaissant en dehors des crochets. Cette notation ne doit pas être confondue avec la notation de la concentration qui utilise aussi des crochets.

En solution aqueuse, les ions métalliques dissouts forment en général des aquacomplexes. Le nombre de ligands coordonnés au plus près de l'ion central est appelé nombre de coordination (NC) et définit la première sphère de coordination ou sphère interne. C'est cette première sphère de coordination qui entre en principe dans l'équilibre ci-dessus. Les molécules plus éloignées mais interagissant toujours avec l'ion métallique forment une seconde sphère de coordination ou sphère externe dont la structure est plus dynamique et moins bien définie.

## 10 Coordination complexes

Metallic ions can form coordination complexes with some inorganic and/or organic molecules. The general equation is of the following form:

Coordination complexes are usually written in square brackets with the total charge of the complex outside the bracket. This notation is not to be confused with the concentration notation that also uses square brackets.

In aqueous solution, dissolved metallic ions usually form aquacomplexes. The number of ligands closely coordinated to the central ion is called coordination number (CN) and defines the first coordination sphere *aka* inner coordination sphere. It is the first coordination sphere that is in general involved in the abovementioned equilibrium. The molecules that are further away but that are still interacting with the metallic ion are part of the second coordination sphere or outer sphere whose structure is dynamic and less defined.

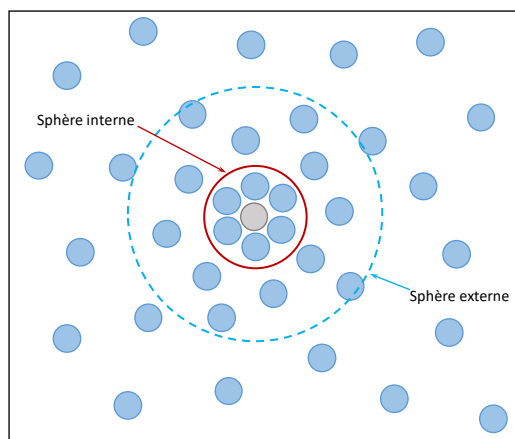


Figure 10-A. Illustration des sphères de coordination internes et externes pour un ion central (disque gris) solvato dans un solvant coordonnant, solvant/ligand (disques bleus)

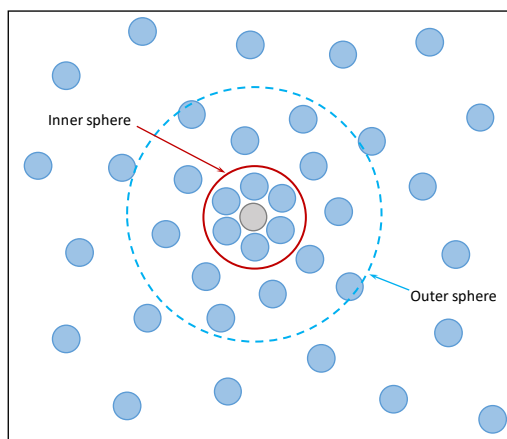


Figure 10-A. Illustration of the inner and outer coordination sphere for a central ion (grey discs) solvated in a coordinating solvent, solvent/ligand (blue discs)

L'arrangement des ligands autour de l'ion central dépend de la nature de l'ion, de son degré d'oxydation, de la nature du ligand et de la charge de l'ion métallique et du ligand. La structure tridimensionnelle définit la symétrie du complexe. On trouve par exemple des complexes octaédrique, plan-carrés, tétraonaux, prismatiques ou antiprismatiques.

The arrangement of the ligands around the central ion depends on the nature of the ion, on its oxidation number, on the nature of the ligand and on the charge of the metallic ion and ligand. The tridimensional structure defines the symmetry of the complex. Examples of octahedral, square planar, tetragonal, prismatic or antiprismatic complexes are known.

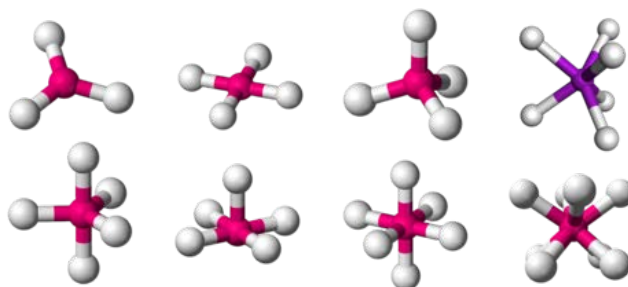


Figure 10-B. Exemples de symétrie centrale : (de gauche à droite, en commençant en haut) trigonale planaire, plan-carré, tétraonal, trigonal prismatique ; bipyramide trigonal, pyramide tétraonal, octaédrique, antiprismatique carré

Figure 10-B. Example of central symmetry : (from left to right starting at the top) trigonal prismatic, square, tetragonal, trigonal prismatic; trigonal bipyramid, square pyramidal, octahedral, square antiprismatic

Certains ligands, et particulièrement dans les ligands organiques, peuvent se coordonner à des ions métalliques par plusieurs groupes fonctionnels. Dans le cas où les groupes sont proches, ces groupes peuvent se lier à un même ion et former ce que l'on appelle un chélate. Un

Some ligands, and particularly organic ligands, are able to coordinate to metallic ions with several functional groups. When the groups are close, these groups can bind to a single ion and form a chelate. A ligand capable of binding with two groups is said to be bidentate, with three groups

ligand lié par deux groupes est dit bidenté, par trois groupes tridenté, ou de manière générale polydenté. L'effet chélate stabilise la formation du complexe par un effet entropique (libération de plusieurs ligands remplacés par un seul).

tridentate or more generally, polydentate. The chelate effect stabilizes the formation of the complex by an entropic effect (release of several ligands replaced by a single one).

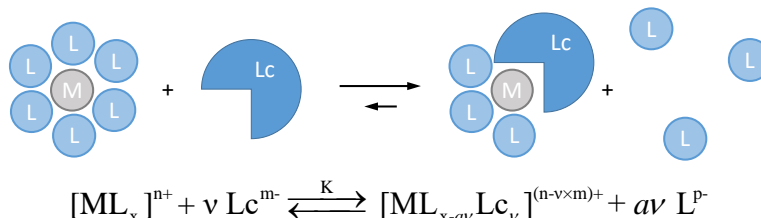


Figure 10-C. Illustration de l'effet chélate

Figure 10-C. Illustration of the chelating effect

L'EDTA (acide éthylènediaminetetraacétique) est un bon exemple de ligand chélatant. Il est souvent utilisé lors des titrages complexométriques. Les groupes carboxyliques peuvent former des liaisons de coordination avec des cations durs sous forme de carboxylate. Les atomes d'azote des amines peuvent aussi former des liaisons de coordination, bien que plus molle, avec des cations. Le mode de coordination exact dépend du solvant, du pH, du nombre de coordination du cation et de sa nature (cation dur ou mou).

EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) is a good example of a chelating ligand. It is often used for complexometric titrations. The carboxylic groups can form coordination bonds with hard cations in their carboxylate form. The nitrogen atoms of the amines can also form coordination bonds, even though softer, with cations. The exact coordination mode depends on the solvent, on the pH, on the coordination number of the cation and on its nature (hard or soft cation).

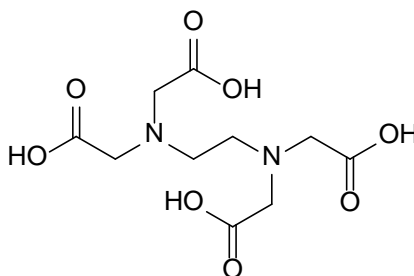
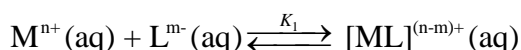


Figure 10-D. Structure de l'EDTA

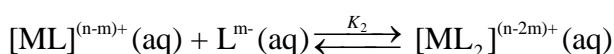
Figure 10-D. Structure of EDTA

En solution aqueuse, les molécules de solvant sont souvent négligées et un modèle simple peut-être exprimé comme suit :

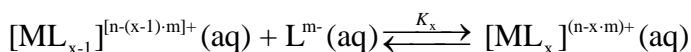
In aqueous solution, solvent molecules are often neglected and a simple model is expressed as follow :



$$K_1 = \frac{[ML]^{(n-m)+}}{[M^{n+}] \cdot [L^{m-}]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]^{(n-2m)+}}{[ML]^{(n-m)+} \cdot [L^{m-}]}$$

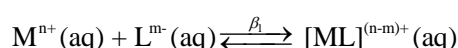


$$K_x = \frac{[ML_x]^{(n-x \cdot m)+}}{[ML_{x-1}]^{[n-(x-1) \cdot m]+} \cdot [L^{m-}]}$$

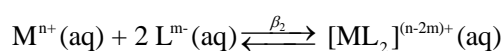
Equation 10.2

Les constantes d'équilibre  $K_x$  de chacune de ces étapes définissent la stabilité des différentes espèces. On définit généralement des constantes de stabilité  $\beta_x$  en partant des ions métalliques et des ligands libres selon les équilibres suivant :

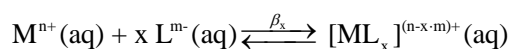
The equilibrium constants  $K_x$  of each steps define the stability of the different species. Typically, stability constants  $\beta_x$  are defined starting from the free ion and free ligand according to:



$$\beta_1 = \frac{[ML]^{(n-m)+}}{[M^{n+}] \cdot [L^{m-}]}$$



$$\beta_2 = \frac{[ML_2]^{(n-2m)+}}{[M^{n+}] \cdot [L^{m-}]^2}$$



$$\beta_x = \frac{[ML_x]^{(n-x \cdot m)+}}{[M^{n+}] \cdot [L^{m-}]^x}$$

Equation 10.3

En combinant les constantes d'équilibres  $K_x$  avec les constantes de stabilité  $\beta_x$ , on trouve que les  $K_x$  peuvent s'exprimer en fonction des  $\beta_x$  :

By combining the equilibrium constants  $K_x$  with the stability constants  $\beta_x$ , we find that  $K_x$  can be expressed as a function of  $\beta_x$ :

$$K_x = \frac{\beta_x}{\beta_{(x-1)}}$$

Equation 10.4

Les constantes de stabilité peuvent se calculer à partir des concentrations de chaque espèce en solution. Ces concentrations peuvent être trouvées à partir de données spectrophotométrique ou potentiométrique.

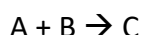
The stability constants can be calculated from the concentrations of each species in solution. These concentrations can be found from spectrophotometric or potentiometric data.

## 11 Cinétique

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres : la concentration des réactifs, la température, la pression, le solvant et la présence éventuelle d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

### 11.1 Effet de la concentration

Si on considère la réaction suivante :



La vitesse de la réaction ( $v$ ) est donnée par la variation des concentrations de A, B ou C en fonction du temps :

$$vitesse = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

*Equation 11.1. Vitesse de réaction pour la réaction*  
 $A + B \rightarrow C$

exprimée en  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$

On trouve expérimentalement que la vitesse peut dépendre de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse suivante :

$$vitesse = \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

*Equation 11.2. Loi de vitesse*

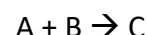
où  $k$  est la constante de vitesse pour la réaction considérée (attention à ne pas confondre cette constante de vitesse avec la constante d'équilibre de la réaction). Les exposants  $x$  et  $y$  sont les ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à A et B. L'ordre global de la réaction est la somme des ordres partiels (soient  $x + y$  dans le cas présent).

## 11 Kinetics

The rate of a chemical reaction depends on several parameters: the concentration of the reactants, the temperature, the pressure, the solvent and the possible presence of a catalyst or an inhibitor.

### 11.1 Effect of the concentration

If we consider the following reaction:



The rate of the reaction ( $v$ ) is given by the variation of the concentrations of A, B or C as a function of time:

$$rate = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

*Equation 11.1. Rate of reaction for the reaction*  
 $A + B \rightarrow C$

expressed in  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$

It is found experimentally that the speed can depend on the concentration of the reagents according to the following rate law:

$$rate = \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

*Equation 11.2. Rate equation*

where  $k$  is the rate constant for the considered reaction (be careful not to confuse this rate constant with the equilibrium constant of the reaction). The exponents  $x$  and  $y$  are the partial orders of the reaction respectively with respect to A and B. The overall order of the reaction is the sum of the partial orders (ie  $x + y$  in the present case).

### 11.1.1 Méthodes expérimentales pour déterminer la loi de vitesse

La loi de vitesse d'une réaction donnée ne peut être déterminée qu'expérimentalement. Il existe plusieurs techniques de mesure cinétique. En général, il s'agit de déterminer la concentration des réactants en fonction du temps.

En voici quelques-unes résumées ci-dessous :

Déterminer la loi de vitesse revient à :

- 1) mesurer  $[A]$  en fonction du temps avec B en fort excès. Dans ce cas,  $[B]^y$  peut être considéré comme une constante,
- 2) déterminer l'ordre partiel  $x$  en utilisant une des méthodes i) ou ii) :
  - i) trouver la fonction de la concentration  $[A]$  qui varie d'une façon linéaire avec le temps :
    - si cette fonction est  $[A]$ , alors  $x = 0$ ,
    - si cette fonction est  $\ln[A]$ , alors  $x = 1$ ,
    - si cette fonction est  $1/[A]$ , alors  $x = 2$ .
  - ii) calculer le rapport  $t_{1/2} / t_{1/4}$  :
    - si  $t_{1/2} / t_{1/4}$  vaut  $2/3$ , alors  $x = 0$ ,
    - si  $t_{1/2} / t_{1/4}$  vaut  $1/2$ , alors  $x = 1$ ,
    - si  $t_{1/2} / t_{1/4}$  vaut  $1/3$ , alors  $x = 2$ .
- 3) déterminer  $y$  par le même principe décrit sous 1) et 2), mais cette fois en mesurant  $[B]$  en fonction du temps avec A en fort excès.

Lorsqu'il n'est pas possible ou pas facile de mesurer la concentration des espèces en fonction du temps, il est possible de faire appel à la méthode des vitesses initiales.

### 11.1.1 Experimental methods for determining the rate equation

The rate equation of a given reaction can only be determined experimentally. There are several techniques of kinetics measurement. In general, it consists in determining the concentration of the reactants as a function of time.

Here is a summary of a few methods:

Determining the rate equation is equivalent to:

- 1) Measuring  $[A]$  as a function of time with B in large excess. In this case,  $[B]^{\beta}$  can be considered as a constant,
- 2) Determining the partial order  $\alpha$  by using either method i) or ii):
  - i) finding the function of the concentration  $[A]$  which varies linearly over time:
    - if this function is  $[A]$ , then  $x = 0$ ,
    - if this function is  $\ln[A]$ , then  $x = 1$ ,
    - if this function is  $1/[A]$ , then  $x = 2$ .
  - ii) Calculating the ratio  $t_{1/2} / t_{1/4}$ :
    - if  $t_{1/2} / t_{1/4}$  is  $2/3$ , then  $x = 0$ ,
    - if  $t_{1/2} / t_{1/4}$  vaut  $1/2$ , alors  $x = 1$ ,
    - si  $t_{1/2} / t_{1/4}$  vaut  $1/3$ , alors  $x = 2$ .
- 3) Determining  $y$  by the same principle as described in 1) and 2) but by measuring  $[B]$  as a function of time with A in large excess.

When it is not possible or difficult to measure the concentrations of species as a function of time, one can use the method of initial rates.

### Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales présente l'avantage de ne pas nécessiter beaucoup de matériel.

Il est évident que la vitesse de réaction dépend elle-même du temps, car  $[A]$  et  $[B]$  diminuent au fur et à mesure que la réaction progresse. Au début de la réaction, à  $t = 0$ , la loi de vitesse prend la forme suivante :

$$v_0 = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]_0^x \cdot [B]_0^y$$

Equation 11.3. Vitesse initiale de la réaction

où  $[A]_0$  et  $[B]_0$  sont les concentrations initiales des réactants (à  $t = 0$ ).

$$\ln v_0 = \ln k + x \cdot \ln[A]_0 + y \cdot \ln[B]$$

Equation 11.4. Forme logarithmique de la vitesse initiale

En supposant qu'il soit possible de déterminer les vitesses initiales de la réaction pour une série de conditions où  $[B]_0$  est constante, tandis que  $[A]_0$  varie, l'ordre partiel  $x$  peut être déterminé en traçant le graphique de  $\ln v_0$  en fonction de  $\ln [A]_0$ . De façon similaire,  $y$  peut être déterminé en mesurant les  $v_0$  d'une série de réactions où  $[A]_0$  est constante, mais où  $[B]_0$  varie.

### 11.2 Ordre zéro ( $x=0$ ) :

$$\begin{aligned} \text{vitesse} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \\ \Rightarrow d[A] &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

Equation 11.5. Loi de vitesse d'ordre zéro

L'intégration entre 0 et  $t$  donne  $[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$  où  $[A]_0$  est la concentration de A au temps  $t=0$  et  $[A]_t$  est la concentration de A au temps  $t$ . Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration  $[A]$  en fonction du

### Method of initial rates

The method of initial rates (applied in this experiment) has the advantage that it does not require a lot of material.

The reaction rate is time-dependent since  $[A]$  and  $[B]$  decrease over time as the reaction progresses. At the beginning of the reaction, at  $t = 0$ , the rate equation has the following form:

$$v_0 = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]_0^x \cdot [B]_0^y$$

Equation 11.3. Initial rate of the reaction

where  $[A]_0$  et  $[B]_0$  are the initial concentrations of the reactants (at  $t = 0$ ).

$$\ln v_0 = \ln k + x \cdot \ln[A]_0 + y \cdot \ln[B]$$

Equation 11.4. Logarithmic form of the initial rate

Supposing it is possible to determine the initial rates of the reaction for a series of conditions where  $[B]_0$  is constant whereas  $[A]_0$  varies, the partial order  $x$  can be determined by plotting  $\ln v_0$  as a function of  $\ln [A]_0$ . Similarly,  $y$  can be determined by measuring  $v_0$  for a series of reactions where  $[A]_0$  is constant and  $[B]_0$  varies.

### 11.2 Zero order ( $x=0$ ):

$$\begin{aligned} \text{rate} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \\ \Rightarrow d[A] &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

Equation 11.5. Zero order rate equation

The integration between 0 and  $t$  gives  $[A]_t = [A]_0 - k \cdot t$  where  $[A]_0$  is the concentration of A at time  $t=0$  and  $[A]_t$  is the concentration of A at time  $t$ . A zero order reaction is characterised by a linear dependence of the concentration  $[A]$  as a function

temps. La constante de vitesse  $k$  s'exprime en  $\text{mol}\times\text{L}^{-1}\times\text{s}^{-1}$

### 11.3 Premier ordre (x=1) :

$$\begin{aligned} \text{vitesse} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \\ \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

*Equation 11.6. Loi de vitesse de premier ordre*

L'intégration entre 0 et  $t$  donne  $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t$ , et donc  $[A]_t = [A]_0 \exp(-k \cdot t)$ . Une réaction du premier ordre est caractérisée par une dépendance linéaire du logarithme népérien de la concentration  $[A]$  en fonction du temps et donc d'une décroissance exponentielle de la concentration en fonction du temps. La constante  $k$  s'exprime en  $\text{s}^{-1}$

### 11.4 Second ordre (x=2) :

$$\begin{aligned} \text{vitesse} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \\ \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

*Equation 11.7. Loi de vitesse de second ordre*

L'intégration entre 0 et  $t$  donne :

$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$ . Une réaction du second ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de l'inverse de la concentration  $[A]$  en fonction du temps. La constante  $k$  s'exprime en  $\text{mol}^{-1}\times\text{L}\times\text{s}^{-1}$

### 11.5 Effet de la température

Pour toute réaction chimique, la constante de vitesse  $k$  varie avec la température. Pour la grande majorité de ces réactions, la relation entre la constante de vitesse et la température est donnée par l'équation d'Arrhenius :

of time. The rate constant  $k$  is expressed in  $\text{mol}\times\text{L}^{-1}\times\text{s}^{-1}$

### 11.3 First order (x=1):

$$\begin{aligned} \text{rate} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \\ \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

*Equation 11.6. First order rate equation*

The integration between 0 and  $t$  gives  $\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k \cdot t$ , and thus  $[A]_t = [A]_0 \exp(-k \cdot t)$ . A first-order reaction is characterized by a linear dependence of the natural logarithm of the concentration  $[A]$  as a function of time and therefore on an exponential decay of the concentration as a function of time. The constant  $k$  is expressed in  $\text{s}^{-1}$ .

### 11.4 Second order (x=2) :

$$\begin{aligned} \text{rate} &= \frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \\ \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} &= -k \cdot dt \end{aligned}$$

*Equation 11.7. Second order rate equation*

The integration between 0 and  $t$  gives:

$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$ . A second order reaction is characterised by the linear dependence of the inverse of the concentration  $[A]$  as a function of time. The constant  $k$  is expressed in  $\text{mol}^{-1}\times\text{L}\times\text{s}^{-1}$

### 11.5 Effect of the temperature

For any chemical reaction, the rate constant  $k$  depends on the temperature. For the vast majority of these reactions, the relationship between the rate constant and the temperature is given by the Arrhenius equation:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Equation 11.8. Loi d'Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Equation 11.8. Arrhenius equation

et sa forme logarithmique :

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Equation 11.9. Forme logarithmique de la loi d'Arrhenius

And its logarithmic form:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Equation 11.9. Logarithmic form of the Arrhenius equation

avec :

$k$  = constante de vitesse

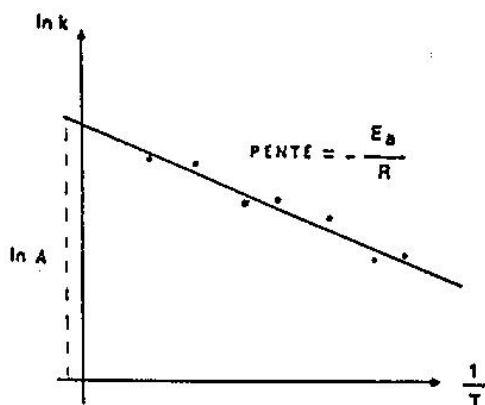
$T$  = température [K]

$R = 8,314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$

$E_a$  = énergie d'activation [J mol<sup>-1</sup>]

$A$  = facteur de fréquence (même unité que celle de  $k$ )

Ainsi, pour une réaction donnée,  $A$  et  $E_a$  peuvent être calculés en mesurant  $k$  en fonction de  $1/T$ .

Figure 11-A. Graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ 

Le diagramme d'enthalpie suivant illustre la signification physique de l'énergie d'activation pour une réaction simple.

where :

$k$  = rate constant

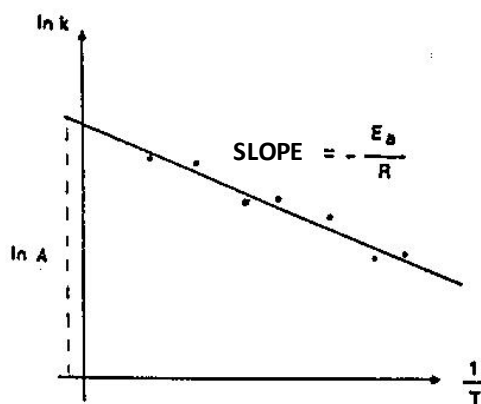
$T$  = temperature [K]

$R = 8,314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$

$E_a$  = activation energy [J mol<sup>-1</sup>]

$A$  = pre-exponential factor (same units as  $k$ )

Thus, for a given reaction,  $A$  and  $E_a$  can be calculated by measuring  $k$  as a function of  $1/T$ .

Figure 11-A. Plot of  $\ln k$  as a function of  $1/T$ 

The following enthalpy diagram illustrate the physical meaning of the activation energy for a simple reaction.

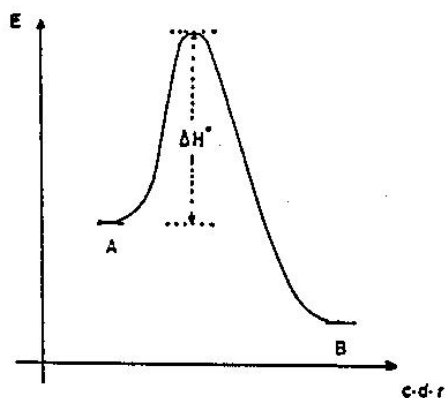


Figure 11-B. Diagramme d'enthalpie pour la réaction  $A \rightarrow B$

La différence d'enthalpie entre les réactifs et l'état de transition est appelée enthalpie d'activation ( $\Delta H^\ddagger$ ). Pour des réactions en solution, on peut démontrer que :

$$\Delta H^\ddagger = E_a + R \cdot T$$

Equation 11.10. Enthalpie d'activation pour des réactions en solution

L'existence d'une énergie d'activation est due au fait que les collisions entre les molécules des réactants n'aboutissent pas toutes à la formation de produits. Seules les collisions ayant suffisamment d'énergie peuvent vaincre l'énergie d'activation et donner lieu à la formation des produits.

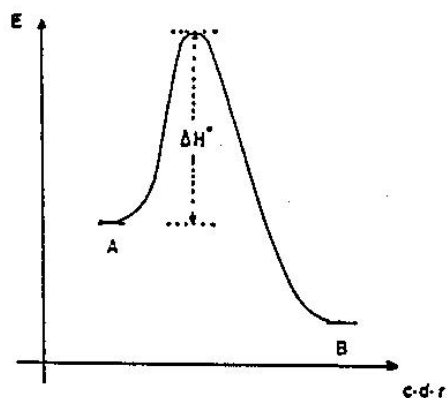


Figure 11-B. Enthalpy diagram for the reaction  $A \rightarrow B$

The enthalpy difference between the reactants and the transition state is called activation enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ). For reactions occurring in solution, it can be demonstrated that:

$$\Delta H^\ddagger = E_a + R \cdot T$$

Equation 11.10. Activation enthalpy for reactions in solution

The existence of an activation energy is due to the fact that not every molecular collision of the reactants yields to the formation of products. Only the collisions with enough energy will pass over the activation energy and form products.

## 12 Dosage gravimétrique

La gravimétrie est une méthode de dosage quantitatif où le résultat est basé sur une mesure de la masse (pesée).

Le dosage d'un élément consiste à le dissoudre, puis à le faire précipiter quantitativement au moyen d'un réactif approprié. L'équation stœchiométrique de la réaction permet de calculer la teneur de la substance cherchée à partir de la masse du précipité.

L'analyse gravimétrique comprend les étapes suivantes :

- précipitation du constituant à doser sous forme d'un composé peu soluble
- filtration et lavage
- séchage ou calcination
- pesée

Discipline et propreté, de rigueur pour tout travail scientifique, sont particulièrement importantes pour l'analyse gravimétrique.

### 12.1 Précipitation

Suivant le cas, il faut ajouter le réactif à la solution à analyser en jet continu en le laissant couler le long d'une baguette de verre ou des parois du récipient, ou alors l'introduire goutte à goutte au moyen d'une burette, d'une pipette ou d'un réservoir muni d'un robinet (ampoule à addition).

Sauf indication contraire, il est nécessaire d'agiter pendant toute la précipitation, en évitant toutefois de toucher les parois du récipient avec la baguette de verre ou l'agitateur ; ceci peut en effet provoquer, par amorçage local de cristallisation, la formation de dépôts adhérant très fortement aux parois.

Si la précipitation doit se faire à l'ébullition, ou s'il y a dégagement d'un gaz, il est recommandé

## 12 Gravimetric analysis

Gravimetry is a quantitative assay method where the result is based on a measurement of mass (weighing).

Quantifying an element consists of dissolving it and then precipitating it quantitatively by means of a suitable reagent. The stoichiometric equation of the reaction makes it possible to calculate the amount of the substance from the mass of the precipitate.

Gravimetric analysis includes the following steps:

- Precipitation of the tested element in the form of a poorly soluble compound.
- filtration and washing
- drying or calcination
- weighing

Discipline and cleanliness, essential for all scientific work, are particularly important for gravimetric analysis.

### 12.1 Precipitation

Depending on the case, the reagent must be added to the solution to be analysed in a continuous stream by letting it run along a glass rod or the walls of the container, or it may be introduced drop by drop by means of a burette, a pipette or a reservoir with a tap (addition funnel).

Unless otherwise specified, it is necessary to stir throughout the precipitation, however avoiding touching the walls of the container with the glass rod or agitator; this can indeed cause, by localised crystallization, the formation of deposits adhering very strongly to the walls.

If the precipitation must be carried out in boiling solvent, or if gas is released, it is recommended to

d'utiliser un bécher de forme haute couvert d'un verre de montre ; une fois l'opération terminée, le verre de montre et les parois du bécher sont soigneusement rincés pour récupérer les gouttelettes projetées.

À la fin de l'opération, le précipité se dépose. Après un certain temps de repos, il est nécessaire de s'assurer que la précipitation est complète, en ajoutant encore quelques gouttes de réactif, de préférence en le laissant couler le long des parois.

## 12.2 Filtration et lavage

La technique dite « par décantation » est généralement utilisée : le précipité se dépose, puis la solution-mère est versée sur le filtre en la laissant couler le long d'une baguette de verre, en prenant soin d'entraîner le moins possible de précipité. Les creusets et les filtres ne doivent jamais être remplis à plus des trois quarts.

La baguette est rincée ainsi que les parois du bécher avec une première portion d'eau de lavage. Après une agitation suffisante, le précipité se dépose à nouveau et le liquide est transvasé sur le filtre.

Ces opérations sont répétées encore une ou deux fois, puis le précipité est dispersé dans de petites portions de solution de lavage puis passé en totalité sur le filtre. Les derniers restes du précipité sont éliminés au moyen d'un jet d'eau (incliner légèrement le bécher vers le bas et laisser s'écouler l'eau le long d'une baguette appliquée contre le bec).

Si du précipité adhère très fortement aux parois, il est utile de le dissoudre au moyen d'une petite quantité d'un réactif approprié et de répéter la précipitation.

La technique de transfert et de lavage par décantation ne peut pas être appliquée lorsque les précipités se déposent mal, lorsque leur solubilité

use a tall beaker covered with a watch glass. Once the operation is complete, the watch glass and the walls of the beaker are carefully rinsed to recover the projected droplets.

At the end of the operation, the precipitate settles. After a certain period of time, it is necessary to ensure that the precipitation is complete by adding a few drops of reagent, preferably by letting it flow along the walls.

## 12.2 Filtration and washing

The technique called "decantation" is generally used: the precipitate is deposited, then the stock solution is poured on the filter by letting it flow along a glass rod, taking care to lose as little precipitate as possible. Crucibles and filters should never be more than three-quarters full.

The rod and the walls of the beaker are rinsed with a first portion of water. After sufficient stirring, the precipitate is deposited again and the liquid is transferred to the filter.

These operations are repeated one or two more times, then the precipitate is dispersed in small portions of washing solution and then completely passed on the filter. The last remains of the precipitate are removed by means of a jet of water (slightly incline the beaker downwards and let the water flow along a rod applied against the beaker).

If precipitate adheres very strongly to the walls, it is useful to dissolve it with a small amount of a suitable reagent and repeat the precipitation.

The technique of transferring and washing via decantation cannot be used when the precipitates are not deposited correctly, when their solubility

dans les eaux de lavage n'est pas négligeable ou encore lorsque le volume du filtrat doit rester très faible ; dans tous ces cas, il est nécessaire de passer le précipité sur le filtre déjà avec la solution-mère.

En filtrant sur creuset, il faut régler l'aspiration de façon à obtenir une vitesse de filtration convenable ; avec des précipités formés de paillettes, le risque est de colmater le fritté lorsque le vide est trop poussé.

Les derniers lavages du précipité s'effectuent sur le filtre même. Avant d'ajouter une nouvelle portion d'eau ou de solution de lavage, il faut attendre l'écoulement complet de la portion précédente ; toutefois, il faut éviter la formation de fissures dans la masse du précipité, car le lavage deviendrait alors très difficile.

Lorsqu'un précipité a tendance à « grimper » le long des parois (phénomène dû aux tensions superficielles), l'analyse gravimétrique devient particulièrement délicate. Le transfert quantitatif du précipité dans le creuset est alors difficile et nécessite de ne transvaser que peu de liquide à la fois.

Les filtrats doivent toujours être recueillis dans des récipients propres : si les premières parties sont troubles, il est nécessaire de les verser à nouveau sur le filtre.

### 12.3 Séchage, calcination et incinération

Pour le séchage à des températures n'excédant pas 130°C, il est possible d'introduire les creusets directement dans l'étuve chaude.

Le séchage à des températures supérieures (jusqu'à environ 400 °C) se fait de préférence dans des blocs d'aluminium, le creuset étant introduit dans le bloc froid ou alors séché d'abord à l'étuve.

in the washing water is not negligible or when the volume of the filtrate must remain very low; in all these cases, it is necessary to directly pass the precipitate onto the filter with the stock solution.

When filtering through a crucible, the suction must be adjusted to obtain a suitable filtration rate; with precipitates formed of flakes, the risk is to plug the pores when the vacuum is too high.

The last washes of the precipitate are carried out on the filter itself. Before adding a new portion of water or washing solution, it is necessary to wait for the complete flow of the preceding portion to pass through; however, it is necessary to avoid the formation of cracks in the mass of the precipitate, because then washing would become very difficult.

When a precipitate tends to "climb" along the walls (a phenomenon due to surface tension), the gravimetric analysis becomes particularly delicate. The quantitative transfer of the precipitate into the crucible becomes difficult and it is necessary to transfer only a little liquid at a time.

The filtrates must always be collected in clean containers: if the first parts are cloudy, it is necessary to pass them through the filter again.

### 12.3 Drying, calcination and incineration

For drying at temperatures not exceeding 130°C, it is possible to insert the crucible directly into the hot oven.

Drying at higher temperatures (up to about 400°C) is preferably done in aluminum blocks, the crucible being introduced into the cold block or dried first in the oven.

La calcination des creusets filtrants se fait au four électrique ; afin d'éviter des pertes par projection dues à un chauffage trop rapide, les creusets doivent être séchés à l'étuve avant d'être introduits dans le four chaud.

Les précipités gélatineux (par ex. hydroxyde d'aluminium) sont recueillis sur un papier filtre quantitatif approprié ; le filtre est ensuite plié et introduit dans un creuset en porcelaine ou en platine et incinéré par chauffage à la flamme ou au four électrique.

Des précautions spéciales doivent être prises si le précipité peut être réduit par les gaz de la flamme ou le charbon qui peut se former par combustion incomplète du papier. Après incinération du papier, le précipité est calciné dans les conditions prescrites.

#### 12.4 Mise à masse constante

Après refroidissement complet au dessiccateur (1/4 h. pour les creusets en platine, au moins 1 h. pour ceux en verre ou en porcelaine), les creusets sont pesés ; ils sont ensuite chauffés à nouveau à la température indiquée. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'une masse constante à une fraction de mg près.

#### 12.5 Quantité de précipité

Les opérations de filtration et de lavage peuvent être très longues et difficiles lorsqu'il y a trop de précipité ; il est donc préférable de mesurer entre 150 et 250 mg de précipité attendu.

The calcination of filter crucibles is done in an electric oven. In order to avoid losses through splashing due to too rapid heating, the crucibles must be dried in an oven before being introduced into the hot oven.

Gelatinous precipitates (e.g. aluminium hydroxide) are collected on an appropriate quantitative filter paper. The filter paper is then folded and introduced into a porcelain or platinum crucible and incinerated by flame or electric furnace heating.

Special precautions should be taken if the precipitate can be reduced by the flame gases or charcoal that may be formed by incomplete combustion of the paper. After incineration of the paper, the precipitate is calcinated under prescribed conditions.

#### 12.4 Set at constant mass

After completely cooling in the desiccator (1/4 hour for platinum crucibles, at least 1 hour for those made of glass or porcelain), the crucibles are weighed; they are then heated again to the indicated temperature. The operation is repeated until a constant mass is obtained to a fraction of mg.

#### 12.5 Amount of precipitate

Filtration and washing operations can be very long and difficult when there is too much precipitate. It is therefore preferable to measure between 150 and 250 mg of expected precipitate.

## 13 Dosages volumétriques

### 13.1 Généralités sur les dosages volumétriques

Lors d'un dosage par « titrage », il faut déterminer la quantité de réactif nécessaire à la transformation quantitative du constituant à doser dans la prise prélevée.

Dans les **titrages volumétriques**, le réactif est utilisé sous forme d'une solution (= « solution titrée ») dont la teneur (= le « titre ») est indiquée **par litre de solution**. La quantité utilisée est déterminée par mesure du volume. En raison du coefficient de dilatation notable des liquides, le titre varie avec les fluctuations de la température.

#### 13.1.1 Indication du « titre » des solutions volumétriques

La teneur en réactif des solutions titrées peut être indiquée de plusieurs façons. Selon les normes du Système International des Unités, il faut indiquer le titre en moles de réactif par litre de solution (= « **molarité** »). Cette indication est sans ambiguïté.

Pour le calcul des résultats d'analyse, il importe de se rappeler qu'en multipliant le nombre de mL d'une solution par son titre exprimé en moles par litre, on obtient le *nombre correspondant de millimoles (= mmol) de réactif*.

Notons toutefois que le titre exprimé en moles par litre n'est pas nécessairement identique à la molarité réelle ; en effet, les erreurs des instruments utilisés lors de l'établissement du titre, ainsi que d'autres erreurs systématiques, sont la cause d'un écart entre le titre et la concentration réelle. Les calculs d'incertitudes sont donc importants afin de connaître la

## 13 Volumetric titrations

### 13.1 General information on volumetric titrations

In a "titration", it is necessary to determine the quantity of reagent necessary for the quantitative transformation of the analyte in the taken sample.

In **volumetric titrations**, the reagent is used in the form of a solution (= "titrated solution") whose content (= "titrant") is indicated **per litre of solution**. The quantity used is determined by a volume measurement. Due to the significant expansion coefficient of liquids, the concentration varies with fluctuations in temperature.

#### 13.1.1 Indication of the « concentration » of volumetric solutions

The reagent content of the titrated solutions can be indicated in several ways. According to the norms of the International System of Units, the concentration in moles of reagent must be indicated per litre of solution (= "**molarity**"). This indication is unambiguous.

For the calculation of the analysis results, it is important to remember that by multiplying the number of mL of a solution by its concentration expressed in moles per litre, we obtain the corresponding *number of millimoles (= mmol) of reagent*.

Note however, that the concentration expressed in moles per litre is not necessarily identical to the actual molarity. Indeed, the errors of the instruments used in establishing the concentration, as well as other systematic errors, are the cause of a discrepancy between the experimental concentration and the actual concentration. Uncertainty calculations are thus

précision et la marge d'erreur sur chaque concentration.

Lorsque le titre est déterminé par titrage, celui-ci doit être fait dans des conditions analogues à celles du dosage à exécuter et en employant les mêmes instruments. En négligeant cette précaution, le risque est d'avoir, sur le résultat final, une erreur dont la valeur dépasse fortement celles normalement admises de quelques pour-milles pour les titrages volumétriques.

Les titrages pouvant s'effectuer avec une précision de l'ordre du pour-mille, le titre doit être indiqué par un nombre de chiffre reflétant cette précision (ordinairement 4); rappelons que selon les conventions, le dernier chiffre est considéré comme **incertain**.

Il est en général superflu d'ajuster le titre d'une solution à une valeur déterminée (par ex. 0,1000 M); des solutions de titre exactement connu proche du titre désiré (p. ex. solution 0,1008 M au lieu d'une solution exactement 0,1000 molaire) sont donc utilisées.

### 13.1.2 Types de titrage

Plusieurs méthodes de titrage ont été développées pour couvrir les différentes caractéristiques physico-chimiques des substances à doser :

- Titrage direct : la substance à doser est dissoute dans un solvant et titrée jusqu'au point d'équivalence par une solution standard.
- Titrage en retour : on ajoute à la substance à doser un excès d'un réactif sous forme de solution standard, puis on titre l'excès de réactif au moyen d'une deuxième solution standard.
- Titrage indirect : la substance à doser est transformée par une réaction chimique. Le

crucial in order to determine the precision and margin of error of each concentration.

When the concentration is determined by titration, it must be done under the same conditions as the experiment to be performed and by using the same instruments. By neglecting this precaution, you risk to have an error on the final result, an error whose value greatly exceeds those normally accepted by a few per-thousand for volumetric titrations.

Since the titrations can be carried out with a precision in the order of per thousand, the concentration must be indicated by a number of figures reflecting this precision (usually 4); remember that according to convention, the last figure is considered **uncertain**.

It is usually unnecessary to adjust the concentration of a solution to a certain value (e.g. 0.1000 M); solutions with an exactly known concentration close to the desired concentration (e.g. 0.1008 M solution instead of exactly 0.1000 molar solution) are therefore used.

### 13.1.2 Types of titration

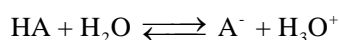
Several titration methods have been developed to cover the different physico-chemical characteristics of the substances to be analysed:

- Direct titration: the substance to be tested is dissolved in a solvent and titrated to the equivalence point with a standard solution.
- Back titration: an excess of reagent in a standard solution is added to the substance to be tested, and then the excess of reagent is titrated with a second standard solution.
- Indirect titration: the substance to be measured is transformed by a chemical

produit de la réaction est titré par une solution standard.

### 13.2 Acidimétrie

Les donneurs de protons peuvent être titrés par une solution d'un accepteur adéquat, et vice-versa. À côté des titrages « acidimétriques » classiques en milieu aqueux, les dosages en milieux protiques anhydres actifs (par ex. acide acétique anhydre) ont acquis une importance pratique considérable : les déterminations en milieux « inactifs » ou sans proton H dissociable (benzène, etc.) sont délicates et de ce fait peu employées.



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}, \quad \text{p}K_a = -\log(K_a)$$

*Equation 13.1. Constante d'acidité et  $\text{p}K_a$  pour un acide HA et sa base conjuguée  $\text{A}^-$*

#### 13.2.1 Dosages en milieu aqueux

En général une solution titrée de soude ou hydroxyde de sodium NaOH, parfois d'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  est utilisée pour le dosage des donneurs de protons (acides forts ou faibles). Les accepteurs de protons (bases fortes ou faibles), quant à eux, sont normalement titrés par une solution d'acide chlorhydrique HCl.

#### 13.2.2 Solution titrée de NaOH

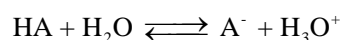
La détermination du titre peut se faire :

- par titrage d'acide chlorhydrique HCl de titre connu
- par titrage d'hydrogénéphthalate de potassium, avec la phénolphthaleïne comme indicateur
- par titrage d'acide chlorhydrique HCl mis en liberté par échange d'ions à partir d'une

reaction. The product of the reaction is titrated by the standard solution.

### 13.2 Acidimetry

Proton donors can be titrated by the solution of a suitable acceptor and vice versa. In addition to conventional "acidimetric" titrations in aqueous media, titrations in active anhydrous protic media (e.g. anhydrous acetic acid) have gained considerable practical importance: determinations in "inactive" media or media without dissociable H-protons (benzene, etc.) are delicate and therefore little used.



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}, \quad \text{p}K_a = -\log(K_a)$$

*Equation 13.1. Acidity constant and  $\text{p}K_a$  for an acid HA and its conjugated base  $\text{A}^-$*

#### 13.2.1 Titrations in aqueous media

In general, a standard solution of sodium hydroxide NaOH, also known as caustic soda, or sometimes of barium hydroxide  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  is used for the determination of proton donors (strong or weak acids). Proton acceptors (strong or weak bases), on the other hand, are normally titrated with a solution of hydrochloric acid HCl (*aka* muriatic acid).

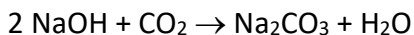
#### 13.2.2 Standard solution of NaOH

Concentration can be determined via:

- the titration of hydrochloric acid HCl of known concentration.
- the titration of potassium hydrogenophthalate, with phenolphthaleine as indicator.
- the titration of hydrochloric acid HCl released via ion exchange from a standard solution of

solution de chlorure de potassium KCl standard

Les solutions de soude NaOH se carbonatent facilement par absorption du CO<sub>2</sub> de l'air :



Lorsque des solutions de soude NaOH (ou de potasse = hydroxyde de potassium KOH) carbonatées sont utilisées, il faut tenir compte du fait que son « pouvoir neutralisant » dépend du pH auquel s'arrête le titrage.

- a) Arrêt du titrage à pH 8-9 (virage de la phénolphthaléine) : NaOH est neutralisé, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est transformé en NaHCO<sub>3</sub> ;
- b) Arrêt du titrage à pH < 4,5 : NaOH est neutralisé, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est transformé en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

En d'autres termes, « l'alcalinité effective » (= le « pouvoir neutralisant ») d'une solution titrée de NaOH carbonaté est plus faible lorsque le terme du titrage est en milieu alcalin que lorsqu'il est en milieu acide : dans ce dernier cas, elle est identique à « l'alcalinité totale » (due à NaOH et à Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui est donc indépendante du degré de carbonatation.

### 13.2.3 pH

Le pH est un nombre caractérisant l'acidité des solutions aqueuses. Il est défini par rapport à la concentration en ions hydroxonium normalisée par une concentration standard  $c^\ominus$  de 1 mol×L<sup>-1</sup> :

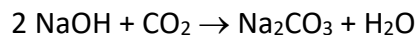
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\ominus}\right)$$

*Equation 13.2. Définition du pH*

Au lieu de parler d'ions hydroxonium de 10<sup>-7</sup> mol×L<sup>-1</sup>, on parle donc d'une solution de pH = 7.

potassium chloride KCl.

Solutions of sodium hydroxide NaOH are easily carbonated by absorption of CO<sub>2</sub> from air.



When carbonated solutions of NaOH (or potash = potassium hydroxide KOH) are used, it must be taken into account that its "neutralizing power" depends on the pH at which the titration stops.

- a) Stop the titration at pH 8-9 (end point of phénolphthaleine) : NaOH is neutralised, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is transformed into NaHCO<sub>3</sub>;
- b) Stop the titration at pH < 4,5 : NaOH is neutralised, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is transformed into H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

In other words, the "effective alkalinity" (= the "neutralizing power") of a standard solution of carbonated NaOH is lower when the end point of the titration is in an alkaline medium than when it is in an acidic medium: in the latter case, it is identical to "total alkalinity" (due to NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) which is therefore independent of the degree of carbonation.

### 13.2.3 pH

pH is a number characterizing the acidity of aqueous solutions. It is defined with respect to the concentration of hydroxonium ions and normalized by a standard concentration  $c^\ominus$  of 1 mol×L<sup>-1</sup>:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\ominus}\right)$$

*Equation 13.2. Definition of pH*

Instead of talking about hydroxonium ions of 10<sup>-7</sup> mol×L<sup>-1</sup>, we are talking about a solution of pH = 7.

### 13.2.4 Solution tampon

Une solution tampon est une solution composée d'un acide faible et de sa base conjuguée, dans un rapport de 1 à 10, dont le pH reste pratiquement constant même lorsqu'on y ajoute de petites quantités d'acide ou de base.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

*Equation 13.3. Equation d'Henderson-Hasselbalch pour les solutions tampons*

La capacité d'équilibrage d'un tampon est limitée. Son pouvoir tampon est maximal pour  $pH = pK_a \pm 1$ . Si l'on dilue la solution, la capacité du tampon diminue, mais son pH ne change pas.

Les tampons servent au calibrage de pH-mètres, ou lorsque le maintien à un pH constant est nécessaire au bon déroulement d'une réaction. Les solutions tampons sont très utilisées en biologie. Il existe des catalogues permettant de choisir une solution tampon en fonction du pH auquel on souhaite travailler.

### 13.2.5 pH-mètre

Un pH-mètre est composé d'un appareil de mesure électrique (potentiomètre), d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence.

On trouve maintenant principalement des électrodes de verre combinée qui contiennent à la fois l'électrode de référence et l'électrode de mesure.

L'électrode de référence possède un potentiel constant et connu, tandis que l'électrode de mesure à un potentiel variable.

Avant de pouvoir effectuer une mesure, le pH-mètre est étalonné avec deux ou trois solutions tampons de pH connus.

### 13.2.4 Buffer solution

A buffer solution is a solution composed of a weak acid and its conjugate base, in a ratio of 1 to 10, so that the pH remains practically constant even when small amounts of acid or base are added.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

*Equation 13.3. Henderson Hasselbalch equation for buffer solutions*

The equilibrating capacity of a buffer is limited. Its buffering ability is maximal for  $pH = pK_a \pm 1$ . If the solution is diluted, the buffer capacity decreases but its pH does not change.

Buffers are used to calibrate pH-meters, or when maintaining a constant pH is necessary to the smooth progress of a reaction. Buffer solutions are widely used in biology. There are catalogues in which to choose a buffer solution depending on the pH at which you wish to work.

### 13.2.5 pH-meter

A pH meter consists of an electrical measuring device (potentiometer), a measuring electrode and a reference electrode.

Nowadays, mainly combined glass electrodes which contain both the reference electrode and the measurement electrode are available.

The reference electrode has a constant and known potential whilst the measuring electrode has a variable potential.

Before a measurement can be taken, the pH meter is calibrated with two or three known pH buffer solutions.

### 13.3 Complexométrie

En solution aqueuse, les cations métalliques existent sous forme d'aqua-complexes plus ou moins définis. Le remplacement des molécules d'eau par d'autres ligands simples ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , etc.) se fait normalement par étapes et n'est souvent complet qu'en présence d'un certain excès de réactif. De ce fait, il n'est en général pas possible de titrer des cations métalliques par des complexants simples. La variation des concentrations au point d'équivalence a lieu graduellement et elle n'est pas suffisamment brusque. On ne connaît par conséquent que quelques méthodes de dosages volumétriques basées sur la formation de complexes avec des ligands simples (par ex.  $\text{Ni}^{2+}$  : former  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  par KCN, titrer l'excès par  $\text{AgNO}_3$  ;  $\text{Hg}^{2+}$  : titrage par  $\text{Cl}^-$ ).

La situation est plus favorable avec des complexants polydentés et de nombreuses méthodes de titrage utilisent de tels réactifs.

#### 13.3.1 Dosages complexométriques d'ions métalliques

Divers complexants polydentés peuvent être utilisés pour le titrage d'ions métalliques en solutions aqueuses ; l'éthylènediamine-tétraacétate (symbole : EDTA), proposé par Gerold Schwarzenbach, est actuellement le plus utilisé. Il forme avec la plupart des cations métalliques polyvalents des chélates de stœchiométrie simple (complexes 1:1) et de grande stabilité. A quelques exceptions près, la réaction de formation est rapide.

L'acide éthylènediaminetétraacétate est peu soluble dans l'eau. Le sel disodique,  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , peut facilement être obtenu ; il est soluble dans l'eau et sert ordinairement à la préparation des solutions titrées d'EDTA.

### 13.3 Complexometry

In aqueous solution, metal cations exist in the form of more or less defined aqua-complexes. Replacement of water molecules with other simple ligands ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , etc.) is normally done in stages and is often complete only in the presence of some excess reagent. As a result, it is generally not possible to titrate metal cations with simple complexing agents. The change in concentrations at the equivalence point occurs gradually and is not abrupt enough. Therefore, only a few methods of volumetric assays are based on the formation of complexes with simple ligands (e.g.  $\text{Ni}^{2+}$  : form  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  with KCN, titrate the excess with  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ : titrate with  $\text{Cl}^-$ ).

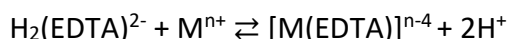
The situation is more favourable with polydentate complexing agents and many titration methods use such reagents.

#### 13.3.1 Complexometric titrations of metallic ions

Various polydentate complexing agents can be used for the titration of metal ions in aqueous solutions. Ethylene diamine tetraacetate (symbol: EDTA), proposed by Gerold Schwarzenbach, is currently the most used. It forms with most polyvalent metal cations chelates of simple stoichiometry (complex 1: 1) and of great stability. With few exceptions, the complex reaction is rapid.

Ethylenediaminetetraacetate acid is poorly soluble in water. The disodium salt,  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{EDTA}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , can easily be obtained. It is soluble in water and is usually used for the preparation of titrated solutions of EDTA.

La réaction de  $M^{n+}$  et  $H_2(EDTA)^{2-}$  conduit à un équilibre :



À température donnée, la position de l'équilibre dépend de la stabilité du complexe et du pH de la solution ; pour éviter une acidification progressive de la solution au cours du titrage, ce qui déplacerait l'équilibre vers la gauche et rendrait la réaction non quantitative, il faut ajouter un tampon approprié à la solution à titrer.

En général, des titrages visuels sont effectués en utilisant des indicateurs d'ions métalliques ; d'autres méthodes d'indication du terme de titrage (thermométrique, potentiométrique) sont moins couramment utilisées.

#### 13.4 Titrage redox : iodométrie

La iodométrie est un titrage redox, utilisant de l'iode.

L'oxydation est une réaction où un atome donne des électrons ; par conséquent, son nombre d'oxydation augmente. Inversement la réduction est une réaction où un atome gagne des électrons ; par conséquent, son nombre d'oxydation diminue. Lorsqu'on réduit un atome en lui prenant des électrons, on doit forcément oxyder un autre atome en lui donnant des électrons ; c'est ce qu'on appelle une réaction rédox.

Pour ce type de titrage, on utilise des solutions standard d'oxydants comme le permanganate de potassium ou l'iode, ou de réducteur comme le thiosulfate de sodium. Le permanganate de potassium et l'iode sont des oxydants puissants, si bien que la réaction est généralement quantitative. Pour le dosage quantitatif de composés réductibles, il faut par contre faire

The reaction of  $M^{n+}$  and  $H_2(EDTA)^{2-}$  drives an equilibrium:

At a given temperature, the position of equilibrium depends on the stability of the complex and the pH of the solution. To avoid a gradual acidification of the solution during the titration, which would shift the equilibrium to the left and make the reaction non-quantitative, it is necessary to add an appropriate buffer to the solution to be titrated.

In general, visual titrations are performed using metal ion indicators; other methods of indicating the endpoint of the titration (thermometric, potentiometric) are less commonly used.

#### 13.4 Redox titration: iodometry

Iodometry is a redox titration, using iodine.

Oxidation is a reaction where an atom donates electrons thus increasing the oxidation number. Conversely, reduction is a reaction where an atom gains electrons thus decreasing its oxidation number. When we reduce an atom by taking electrons, we consequently oxidize another atom by taking its electrons. This is called a redox reaction.

For this type of titration, standard solutions of oxidants such as potassium permanganate or iodine, or reducing agents such as sodium thiosulfate are used. Potassium permanganate and iodine are potent oxidants, so the reaction is usually quantitative. For the quantitative determination of reducible compounds, however, it is necessary to react them with iodide and titrate

réagir ceux-ci avec de l'iodure et titrer l'iode formé  
par le thiosulfate de sodium.

the iodine formed by sodium thiosulfate.