

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE PHARMACIE

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE

LA PERIODIMÉTRIE

Année universitaire: 2019/2020

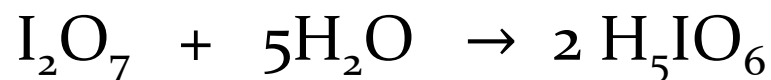
Plan de cours

- I. Généralités.
- II. Réactifs utilisés
- III. Dosage de l'acide périodique
- IV. Applications analytiques .
- V. Conclusion

I. Généralités

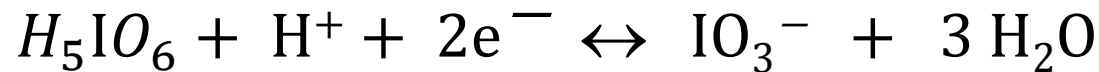
Consiste à utiliser l'action oxydante du système $\text{I}^{+7} / \text{I}^{+5}$ dont le potentiel normal est voisin de $+1,60 \text{ V}$ en milieu acide.

Les acides métaperiodique HIO_4 et paraperiodique H_5IO_6 correspondent à deux degrés d'hydratation de l'anhydride periodique:



I. Généralités

La réaction de réduction de l'acide paraperiodique en acide iodique se fait en milieu acide selon:



$$E^\circ = + 1,60 \text{ V}$$

L'équivalent correspond à la demi molécule-gramme d'acide periodique ou de sel de Na ou de K.

La periodimétrie est peu utilisée en analyse minérale mais a un grand intérêt en analyses organiques (très sélective)

II. Réactifs utilisés

L'acide paraperiodique cristallisé
 H_5IO_6 ($M = 227,94$)



Oxydation
en milieu
peu acide

Le p-periodate tri-sodique $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ($M = 293,89$)

Le méta-periodate de sodium NaIO_4
($M = 213,89$)



Oxydation en milieu
acide fort, une solution
sulfurique est utilisée,
ces solutions ne sont
pas des solutions
étalons.

Le méta-periodate de potassium KIO_4
($M = 230$)



Peut être obtenu très
pur, peu soluble en
milieu acide fort

II. Réactifs utilisés

Domaines de prédominance des acides périodiques et de leurs bases conjuguées

En solution aqueuse, les acides et les ions périodiques sont en équilibre, cet équilibre est en relation avec le pH du milieu en raison des valeurs de pKa des différentes acidités.



$$K_a = 2,3 * 10^{-2}$$



$$K_a = 4,35 * 10^{-9}$$

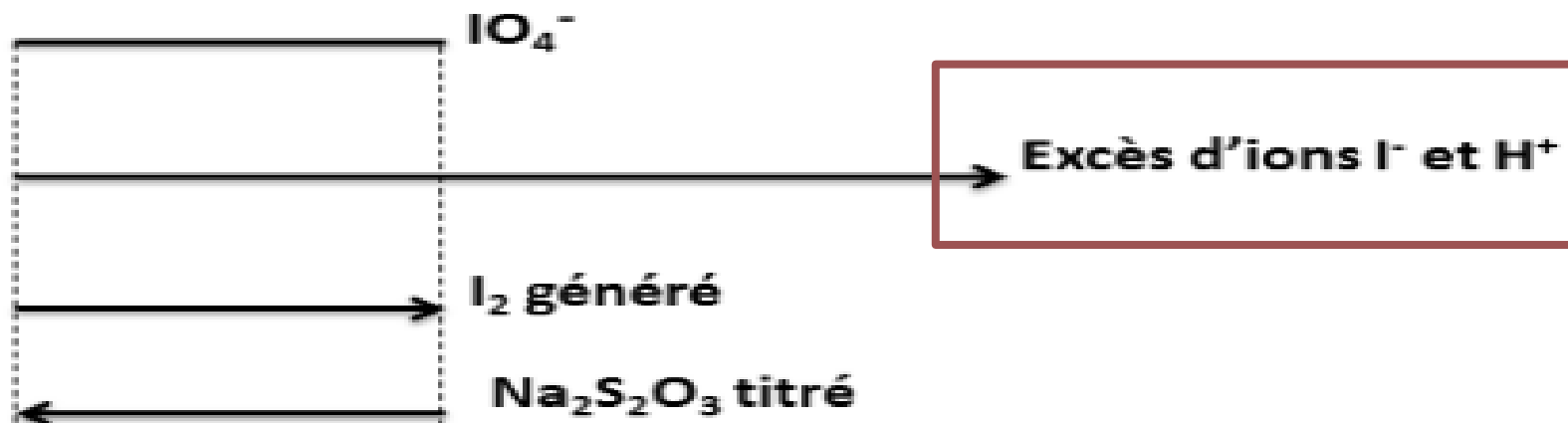
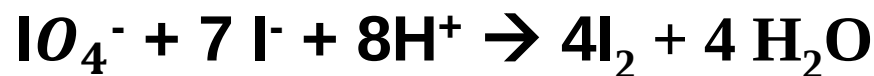


$$K_a = 1,05 * 10^{-15}$$

III. Dosage de l'acide periodique

1) méthode de MALAPRADE

Dosage indirect en milieu acide

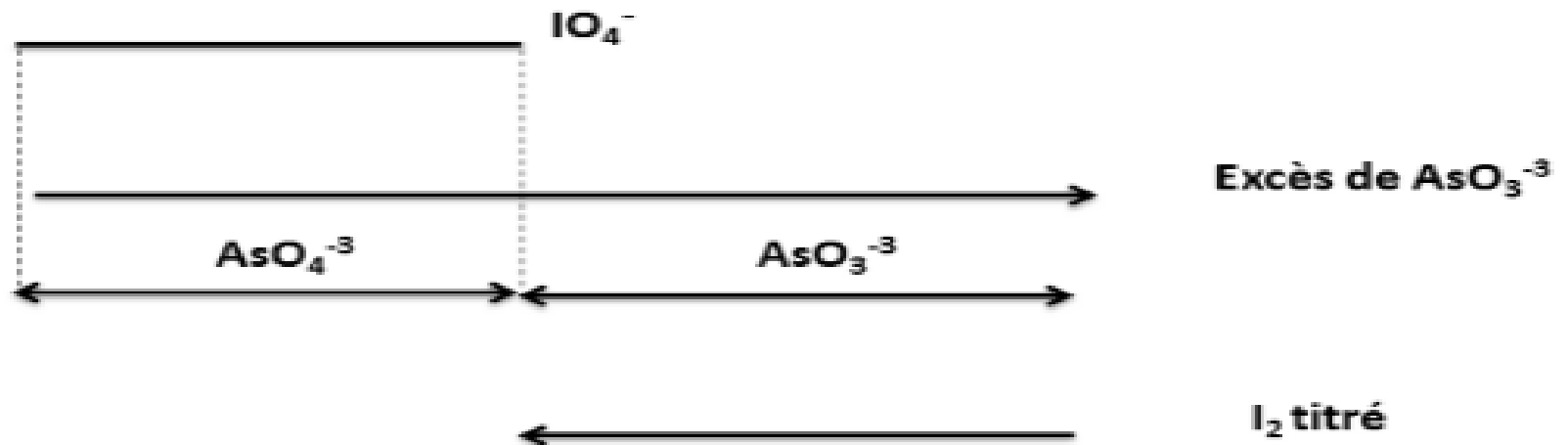


Virage : jaune à l'incolore

III. Dosage de l'acide periodique

2) méthode de FLEURY et LANGE

(Dosage en retour en milieu tamponné par le carbonate acide de sodium)



Virage : incolore au jaune

IV. Applications analytiques

Les dosages se font en retour ou même en double retour comparativement à un essai à blanc.

La periodimétrie est peu utilisée en analyse minérale mais est d'un grand intérêt en analyse organique en raison de sa grande sélectivité.

IV. Applications analytiques

1. Analyse minérale

Dosage colorimétrique de l'ion manganeux Mn^{2+}

Milieu : acide nitrique/acide sulfurique (relativement concentré) + chauffage à ébullition.



Les ions permanganates étant fortement colorés en mauve; l'intensité de cette coloration est déterminée par spectrophotométrie à 526 ou 543 nanomètre.

En présence des ions Fe^{3+} , on doit ajouter un réactif complexant H_3PO_4 .

IV. Applications analytiques

2. Analyse organique

L'acide périodique est un oxydant sélectif des molécules possédant deux groupements fonctionnels oxygénés ou azotés voisins.

- **Oxydation des alpha- diols:** éthylènes glycols, propylène glycol-1,2, butane-diol-2,3-.
- **Oxydation des polyols:** glycérol.
- **Détermination de la structure** des oligosides.
- **Oxydations des dérivés azotés:** alpha-diamine (éthylène diamine) et alpha-amino-alcools (éthanolamine).

IV. Applications analytiques

2. Analyse organique

a- Oxydation des alpha- diols

L'acide periodique est réduit à l'état d'acide iodique et le diol est scindé par rupture de la liaison entre les deux atomes de carbone porteurs des fonctions alcool.



IV. Applications analytiques

2. Analyse organique

b- Oxydation des polyols

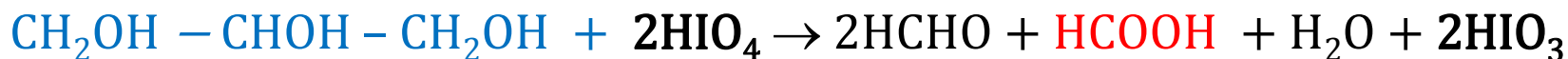
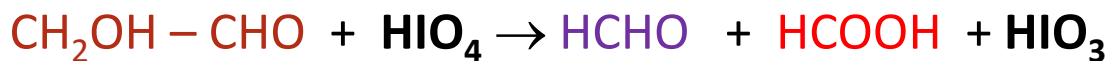
Exemple: oxydation du glycérol : $(\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH})$

○ Elle est scindée en 2 étapes

1. Rupture de la liaison 1-2 avec formation d'une molécule d'aldéhyde glycolique et d'1 molécule de formaldéhyde



2. Oxydation de l'aldéhyde glycolique avec formation d'une molécule de formaldéhyde et d'une molécule d'acide formique

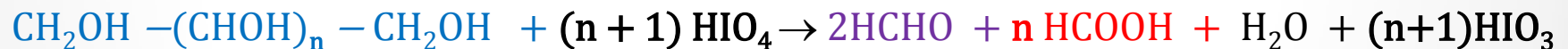


IV. Applications analytiques

2. Analyse organique

b- Oxydation des polyols

Dans le cas général d'un polyol :



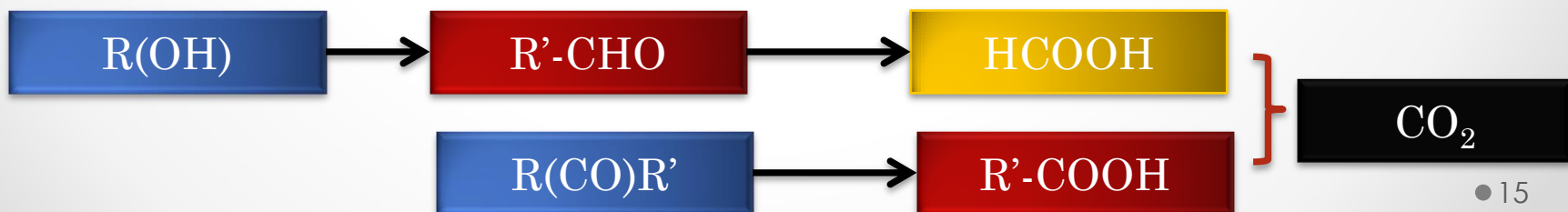
IV. Applications analytiques

2. Analyse organique

b- Oxydation des polyols

En règle générale l'oxydation d'une :

1. Fonction alcool primaire conduit au formaldéhyde
2. Fonction alcool secondaire conduit à un aldéhyde
3. Fonction alcool tertiaire conduit à une cétone
4. Fonction aldéhyde conduit à l'acide formique
5. Fonction cétone conduit à l'acide carboxylique
6. Fonction acide conduit à l'anhydride carbonique.



V. Conclusion

- La Périodométrie est utilisée dans la chimie des glucides et des polyols et reste toujours peu utilisée en analyse minérale.
- Elle a présenté de l'intérêt, il y a quelques dizaines d'années **en analyse qualitative organique** pour la détermination des structures, la **connaissance** de celle des fragments permettant de « remonter » à la structure du composé initial.
- La périodimétrie est maintenant totalement supplantée en ce domaine par des méthodes spectroscopiques en particulier par la RMN.