

# Piquage Chimie analytique 1

# Exercice n°1

On dissout 15 mg d'un composé A dans 100 mL d'eau distillée 50 mL de cette solution sont mis en présence de 20 mL d'heptane. On agite jusqu'à obtention de l'équilibre entre les deux phases. On mesure alors les absorbances en cuve de 2 cm à 250 nm pour la phase aqueuse, à 245 nm pour la phase hépatique.

L'absorbance de la phase supérieure à 245 nm est 0,386 ; l'absorbance de la phase inférieure à 250 nm est de 0,278.

Sachant que les coefficients d'absorption molaire de A :

- à 250 nm en solution aqueuse est  $800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
- à 245 nm dans l'heptane est de  $900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

## QUESTION N° 1

Quel est le coefficient de partage heptane / eau du composé A ?

## QUESTION N° 2

Quelle est la masse molaire de A ?

## QUESTION N° 3

Quelle quantité de A exprimée en mg reste dans la phase aqueuse si on extrait 50 mL de la solution initiale de composé A par 2 x 10 mL d'heptane (soit deux extractions successives à l'aide 10 mL d'heptane chacune)?

# Exercice n°1

## Question 1

Le Coefficient de partage est exprime de la façon suivante  $P = \frac{C_{org}}{C_{Aq}}$  avec

- $C_{org}$  concentration dans la phase organique en mol/L
- $C_{aq}$  Concentration dans la phase aqueuse en mol/L
- P le coefficient de partage sans unite

Pour obtenir les différentes concentrations utilisation de la lois de Beer-Lambert  $A = \epsilon l C$  avec

- A l'absorbance de la solution à la longueur d'onde donnée sans unite
- $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire en  $mol^{-1}.L.cm^{-1}$
- L la longueur de la cuve en cm
- C la concentration de la solution en mol/l

L'application numérique nous donne ici

$$P = \frac{C_{org}}{C_{Aq}} = \frac{\frac{A_{org}}{\epsilon_{org} L}}{\frac{A_{aq}}{\epsilon_{aq} L}} = \frac{A_{org}}{\epsilon_{org}} * \frac{\epsilon_{aq}}{A_{aq}} \text{ avec}$$

- $A_{org}$  est egale a 0,386
- $A_{aq}$  est egale a 0,278
- $\epsilon_{org}$  est egale à  $900 \text{ mol}^{-1}.L.cm^{-1}$
- $\epsilon_{aq}$  est egale à  $800 \text{ mol}^{-1}.L.cm^{-1}$

$$P = \frac{0,386}{900} * \frac{800}{0,278} = 1,234$$

Le coefficient de partage est égale a 1,234

# Exercice n°1

## Question 2

On commence par calculer le nombre de mole contenues dans les deux phases :

- $C = \frac{N}{V}$  avec
  - C la concentration en mol/L
  - N la quantité de mol
  - V le volume en L
- Pour obtenir les différentes concentrations utilisation de la lois de Beer-Lambert  $A = \varepsilon Lc$  avec
  - A l'absorbance de la solution à la longueur d'onde donnée sans unite
  - $\varepsilon$  le coefficient d'absorption molaire en
  - L la longueur de la cuve en cm
  - C la concentration de la solution en mol/l
- Donc N est égale à  $N = Cv = \frac{A}{\varepsilon L} v$
- L'application numérique

### Organique

$$N_{org} = \frac{A_{org}}{\varepsilon_{org} L} V_{org} \text{ avec}$$

$$A_{org} = 0,386$$

$$\varepsilon_{org} \text{ est égale à } 900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$L \text{ est égale à } 2 \text{ cm}$$

$$V_{org} \text{ est égale à } 20 \text{ ml}$$

$$N_{org} = \frac{0,386}{900 \cdot 2} * 20 \cdot 10^{-3} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$$

### Aqueux

$$N_{aq} = \frac{A_{aq}}{\varepsilon_{aq} L} V_{aq} \text{ avec}$$

$$A_{aq} = 0,278$$

$$\varepsilon_{aq} \text{ est égale à } 800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$L \text{ est égale à } 2 \text{ cm}$$

$$V_{aq} \text{ est égale à } 50 \text{ ml}$$

$$N_{org} = \frac{0,178}{800 \cdot 2} * 50 \cdot 10^{-3} = 8,69 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$$

- Il y a donc  $12,98 \cdot 10^{-3}$  mmol dans les 50 ml de phase aqueuse initiale

# Exercice n°1

## Question 2

Dans les 50 ml d'eau distillée il y a 7,5 mg de produit A la mase molaire est :

$$MM = \frac{m}{n} \text{ avec}$$

- M la masse de produit en gramme
- N la quantite de mole en mol
- MM la masse molaire en  $g.mol^{-1}$

L'application numérique nous donne :

- $N = 12,98.10^{-6} \text{ mol}$
- $M = 7,5.10^{-3}$
- $MM = \frac{7,5.10^{-3}}{12,98.10^{-6}} = 538 \text{ g.mol}^{-1}$

La masser molaire du composé est de  $538 \text{ g.mol}^{-1}$

# Exercice n°1

## Question 3

Le rendement note  $\rho$  est égale à  $\rho = \frac{mol_{org}}{mol_{total}}$  et le rendement de n extraction successives est égale à  $\rho^n = 1 - \left(\frac{1}{\alpha+1}\right)^n$  avec

N le nombre d'extraction successives

$\alpha$  le rapport des quantités égale à  $\alpha = P \frac{V_{org}}{V_{aq}}$  avec:

$V_{org}$  le volume de solution organique utilisé lors d'UNE extraction en ml

$V_{aq}$  le volume de solution aqueuse utilisé lors d'UNE extraction en ml

P le coefficient de partage

L'application numérique nous donne

- $V_{org} = 10 \text{ ml}$
- $V_{aq} = 50 \text{ ml}$
- $P = 1,234$
- $N = 2$
- $mol_{totale} = 12,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
- $\alpha = 1,234 \frac{10}{50} = 0,247$
- $\rho^2 = 1 - \left(\frac{1}{0,247+1}\right)^2 = 0,389 = \frac{mol_{org}}{mol_{total}}$  donc  $mol_{org} = 0,389 * 12,98 \cdot 10^{-6} = 4,983 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  dans la phase organique donc
- $mol_{aq} = mol_{totale} - mol_{org}$  donc  $mol_{aq} = 12,98 \cdot 10^{-6} - 4,983 \cdot 10^{-6} = 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  soit en mg

$$MM = \frac{m}{n} \text{ avec}$$

M la masse de produit en gramme

N la quantité de mole en mol

MM la masse molaire en  $g \cdot mol^{-1}$

L'application numérique nous donne :

- $MM = 538 \text{ g} \cdot mol^{-1}$
- $n = 7,88 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
- $m = 538 * 7,88 \cdot 10^{-6} = 4,24 \cdot 10^{-3} = 4,24 \text{ mg}$

Il reste donc 4,24 mg de produit A dans la phase aqueuse

# Exercice n°2

L'acide citrique est un acide organique, que l'on notera par convention H<sub>3</sub>A. Il a pour pK<sub>a</sub> 3,08 - 4,76 - 6,40.

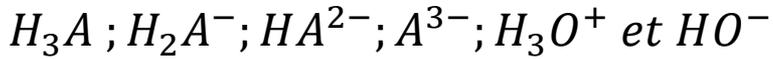
Questions :

- 1) On mélange 75 mL d'une solution aqueuse de cet acide  $10^{-2}$  M avec 25 mL d'une solution tampon imposant à la solution finale un pH de 5,00. Quelles sont les espèces en solution et leurs concentrations respectives ?
- 2) On mélange 75 mL d'une solution aqueuse de cet acide  $10^{-2}$  M avec 75 mL de solution d'hydroxyde de sodium  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Quel est le pH du mélange ?

# Exercice n°2

## Question 1

Les espèces suivantes sont présentes dans le milieu



Il y a autant de charge + que de charge - en solution et la quantité d'acide présente ne varie donc on peut en déduire que :

$$[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = 7,5 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

$$[H_3O^+] = [HA^{2-}] + [H_2A^-] + [A^{3-}] + [HO^-] \quad (2)$$

Les pKa nous donnent les formules suivantes :

$$H_3A + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + H_3O^+ \quad pKa_1 = \frac{[H_3O^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$$

$$H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons HA^{2-} + H_3O^+ \quad pKa_2 = \frac{[H_3O^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$$

$$HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons A^{3-} + H_3O^+ \quad pKa_3 = \frac{[H_3O^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

# Exercice n°2

Question 1

on exprime l'ensemble des termes de l'équation 1 en fonction de  $[H_2A^-]$

Donc on a

$$[H_3A] pK_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2A^-]}{[H_3A]} \Leftrightarrow [H_3A] = \frac{10^{-5} * [H_2A^-]}{10^{-3,08}} = 10^{-1,92} [H_2A^-]$$

$$[HA^{2-}] pK_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]} \Leftrightarrow [HA^{2-}] = \frac{10^{-4,76} * [H_2A^-]}{10^{-5}} = 10^{0,24} [H_2A^-]$$

$$[A^{3-}] pK_{a_3} = \frac{[H_3O^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]} \Leftrightarrow [A^{3-}] = \frac{10^{-6,40} * [HA^{2-}]}{10^{-5}}$$

$$= \frac{10^{-6,40} * \frac{10^{-4,76} * [H_2A^-]}{10^{-5}}}{10^{-5}} = 10^{-1,16} [H_2A^-]$$

En remplaçant dans l'équation 1 on obtient

$$[H_2A^-](10^{-1,92} + 1 + 10^{0,24} + 10^{-1,16}) = 7,5 \cdot 10^{-3} M$$

Donc on obtient

$$[H_2A^-] = 2,66 \cdot 10^{-3} M \quad [HA^{2-}] = 4,62 \cdot 10^{-3} M \quad [H_3A] = 3,2 \cdot 10^{-5} M$$

$$[A^{3-}] = 1,84 \cdot 10^{-4} M$$

## Question 2

A prendre comme le dosage d'un polyacide faible par une base forte

Point particulier

Nom	Evènement	Valeur pH
½ équivalence	$[AH] = [A^-]$ Volume de base versé qui neutralise la moitié de l'acide	$pH = pK_a$
Equivalence	Volume de base versé a neutralisé complètement l'acide	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$

Ici on a versé une quantité de NaOH qui nous amène à la seconde équivalence donc  $pH = 5,58$

# Exercice n°2

Comment préparer 1 litre de solution tampon 0,4 M de pH 5,5 à 25° C avec de l'acétate de sodium  $CH_3COONa$ ,  $3H_2O$  et de l'acide acétique.

pKa de l'acide acétique à 25°C = 4,75

Masse molaire de l'acide acétique =  $60 \text{ g.mol}^{-1}$

Densité de l'acide acétique = 1,04

Masse molaire de l'acétate de sodium, 3 molécules d'eau =  $136 \text{ g.mol}^{-1}$

# Exercice n°2

- La formule du pH d'une solution tampon est  $pH = pKa + \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right)$  avec
  - pKa la constante d'acidite sans unite
  - [HA] concentration de l'ion non dissocié de l'acide en  $mol.l^{-1}$
  - $[A^-]$  concentration de l'ion dissocié de l'acide en  $mol.l^{-1}$

De plus on sait que  $[HA] + [A^-] = 400 \text{ mmol}$

Donc on a

$$\begin{cases} pH = pKa + \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right) \\ [HA] + [A^-] = X \end{cases} \begin{cases} pH = pKa + \log\left(\frac{[HA]}{[A^-]}\right) \\ [A^-] = X - [HA] \end{cases} \begin{cases} 10^{pH-pKa} = \frac{[HA]}{[A^-]} \text{ donc} \\ [A^-] = X - [HA] \end{cases}$$

$$\frac{10^{pH-pKa} * X}{1 + 10^{pH-pKa}} = [HA]$$

# Exercice n°2

- L'application numérique nous donne
  - X la molarité de la solution 400mmol
  - pH le ph de la solution ici 5,5
  - pKa du couple acide/base 4,75

$$\frac{10^{5,5-7,5} * 400}{1+10^{5,5-4,75}} = 60,42mM$$

Donc  $n_{AH} = 60,42mmol$  et  $n_{A^-} = 339,6mmol$

Calcule du volume d'acide acétique nécessaire

- $D = \frac{m}{V}$  avec
  - D la densité en  $g. l^{-1}$
  - M la masse du produit en gramme
  - V le volume du produit en litre
- $MM = \frac{g}{n}$  avec
  - MM la masse molaire en  $g. mol^{-1}$
  - G la masse en gramme
  - N la quantité de mole en mol

# Exercice n°2

- $$\left\{ \begin{array}{l} d = \frac{m}{V} \\ MM = \frac{m}{n} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} d = \frac{m}{V} \\ m = MM * n \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} d = \frac{MM*n}{V} \\ m = MM * n \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} V = \frac{MM*n}{d} \\ m = MM * n \end{array} \right.$$

- L'application numérique nous donne  $V = \frac{MM*n}{d}$

- V le volume d'acide acétique en litre
- MM la masse molaire  $60 \text{ g. mol}^{-1}$
- N la quantité de mole  $60,42. 10^{-3} \text{ mol}$
- D la densité  $1,04 \text{ g. l}^{-1}$

$$V = \frac{60 * 60,42. 10^{-3}}{1,04} = 3,49. 10^{-3} \text{ l}$$

Calcule de la quantité d'acetate de sodium trihydraté

- $MM = \frac{g}{n}$  avec
  - MM la masse molaire en  $\text{g. mol}^{-1}$
  - G la masse en gramme
  - N la quantité de mole en mol

# Exercice n°2

Calcule de la quantité d'acetate de sodium trihydraté

- $MM = \frac{g}{n}$  avec
  - MM la masse molaire en  $g \cdot mol^{-1}$
  - G la masse en gramme
  - N la quantité de mole en mol

L'application numérique nous donne

- MM la masse molaire 136 en  $g \cdot mol^{-1}$
- $N = \text{la quantité de mole } 339,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- $g = MM * n = 136 * 339,6 \cdot 10^{-3} = 46,18 \text{ g}$

Pour préparer la solution tampon il faut :

- 3,49 ml d'acide acétique
- 46,18 g d'acetate de sodium trihydraté
- Eau stérile QSP 1 litre

# Exercice n°3

- Quel est, dans chaque cas, le pH des solutions 1 à 5 et le pH des solutions 1 à 5 obtenues apres addition de 100 ml de solution d'acide sulfurique 0,1M?
- 1°) 100ml de NaOH 0,1M
- 2°) 300ml de NaOH 0,1M
- 3°) 300 ml de  $C_6H_5NH_2$  0,1M  
 $pK_a_{(C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2)} = 4,6$
- 4°) 300ml de  $C_6H_5NH_3^+$ ,  $Cl^-$
- 5°) 400ml de  $CH_3CO_2^-$ ,  $Na^+$  0,1M  
 $pK_a_{CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-} = 4,7$

# Exercice n°3

Solution 1

Solution seul

pH d'une solution d'une base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

pH=13

Solution avec acide sulfurique

Attention C'est un diacide

Donc 1 mole de diacide réagit avec 2 mole de soude

Il reste donc 0,005 moles d'acide sulfurique dans 200ml de solution soit 0,025 M

$$\text{pH} = -\log(2 * C_a)$$

pH=1,3

# Exercice n°3

Solution 2

Solution seul

pH d'une solution d'une base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

pH=13

Solution avec acide sulfurique

Donc 1 mole de diacide réagit avec 2 mole de soude

Il y a donc 0,03mol de soude et 0,01mol d'acide.

$H_2SO_4$	$2NaOH$	$\rightarrow$	$SO_4^{2-}$	$H_2O$
X	Y		0	0
X- $\alpha$	Y-2 $\alpha$		$\alpha$	$\alpha$

# Exercice n°3

Donc il reste 0,01 mol de soude dans 400ml de solution donc

$$\text{pH} = 14 + \log C$$
$$pH = 14 + \log \frac{0,01}{0,4} = 12,4$$

# Exercice n°3

Solution 3

Solution seul

C'est une base faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_b}{C_b}$  avec

$K_b = 10^{-pK_b}$  et  $pK_b = 14 - pK_a$  donc  $\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{pK_a-14}}{0,1} = 3,9810^{-9}$  donc largement

inférieur à 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

pH=8,8

# Exercice n°3

Solution 3

Solution avec acide sulfurique

Excès base faible  $C_6H_5NH_2$  : 0,01 moles acide sulfurique consommées et reste 0,01mole de  $C_6H_5NH_2$  dans les 400ml.

Reste également 0,02moles de  $C_6H_5NH_3^+$  produites lors de la réaction.

Donc pH d'une solution tampon

$$pH = pKa + \log \frac{[C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]} \quad pH = 9,4 + \log \frac{0,025}{0,05} = 4,3$$

# Exercice n°3

Solution 4

Solution seul

C'est une base faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_a}{C_a}$  avec

$K_a = 10^{-pKa}$  donc  $\frac{K_a}{C_a} = \frac{10^{-pKa}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  donc largement inférieur à 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a)$$

pH=2,8

# Exercice n°3

Solution 4

Solution avec acide sulfurique

Mélange acide faible et acide fort.

Si  $\frac{K_a}{C_a}$  de l'acide fort est inférieur à 0,008 (donc acide faiblement dissocié) on néglige l'acidité de l'acide faible et le pH est gouverné par l'acide fort seul, avec la formule du pH d'un acide fort

Nouvelle concentration en acide fort  $C'=0,075\text{M}$  donc  $\frac{K_a}{C_a} = 3,35 \cdot 10^{-4}$

Donc  $pH = -\log(2 * C_a)=1,3$

# Exercice n°3

Solution 5

Solution seul

C'est une base faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_b}{C_b}$  avec

$K_b = 10^{-pK_b}$  et  $pK_b = 14 - pK_a$  donc  $\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{pK_a-14}}{0,1} = 5,01 \cdot 10^{-9}$  donc largement inférieur à 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

pH=8,85

# Exercice n°3

Solution 5

Solution avec acide sulfurique

Mélange acide fort et base faible : réaction totale/complète

Bilan des espèces en solution :

$CH_3CO_2$ :  $n=C.V = 0,04$  moles

$H_2SO_4$  :  $n=C.V = 0,01$  mole (0,02 équivalents  $H_3O^+$ )

Excès de base faible. Tout l'acide sulfurique est consommé. Solution tampon.

$$\begin{aligned} [CH_3CO_2] &= 0,04M \\ [CH_3CO_2H] &= 0,04M \end{aligned}$$

Donc point de demi-équivalence atteint  $pH=pK_a=4,7$

# Exercice n°4

- Dans une solution d'hexacyanoferrate II de potassium  $K_4Fe(CN)_6$  de concentration 1M, la teneur en ion  $CN^-$  libre est de  $4,7 \cdot 10^{-3}M$ .
- Calculer la constante de dissociation du complexe  $Fe(CN)_6$  avec  $pK_{a_{HCN/CN}} = 9,30$

# Exercice n°4

Equation de la réaction

$Fe(CN)_6^{4-}$	$\Rightarrow$	$6CN^-$	$Fe^{2+}$
C		0	0
C-x		6X	X

Avec  $6X = [CN] = 4,7 \cdot 10^{-4} M$  donc  $x = 7,83 \cdot 10^{-5} M$

Et C=1M

$$Kd = \frac{[CN^-]^6 * [Fe^{2+}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]^6 * \frac{[CN^-]}{6}}{c - \frac{[CN^-]}{6}} = \frac{6x^6 * x}{c - x}$$

$Kd = 8,44 \cdot 10^{-25}$  donc  $pKd=24,07$

# Exercice n°5

On se propose de contrôler par complexométrie un lot de comprimés de chlorure de magnésium de formule :

Chlorure de magnésium. 0,1g

Excipient.....,.....0,1g

Pour cela, 10 comprimés pris au hasard dans ce lot sont pesés (poids= 2,04g) et pulvérisés.

On prélève une prise d'essai de 0,24g à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique pour minéraliser l'échantillon.

On ajoute de l'ammoniaque  $NH_4OH$  jusqu'à  $pH=10,0$ , on ajuste le volume à 10mL. On titre par une solution d'EDTA 0,05M en présence de noir ériochrome.

Le changement de couleur de l'indicateur intervient pour 20,6mL d'EDTA versés.

$$Mg = 24,3g \cdot mol^{-1} \quad Cl = 35,5g \cdot mol^{-1}$$

$$pK_{MgY^{2-}} = 8,70 \quad pK_{EDTA} = 8,70$$

En supposant que à  $pH=10,0$  le changement de couleur de l'indicateur a lieu au point d'équivalence, juste théorique.

## Question n°1 :

Quelle est la valeur  $p_{Mg} = -\log[Mg^{2+}]$  au point d'équivalence

## Question n°2 :

Quelle erreur ferait-on sur le dosage si on opérait à  $pH = 7$  (on considèrera le volume identique et l'utilisation du même indicateur) ?

# Exercice n°5

Equation de la réaction de complexation du magnésium avec l'EDTA :

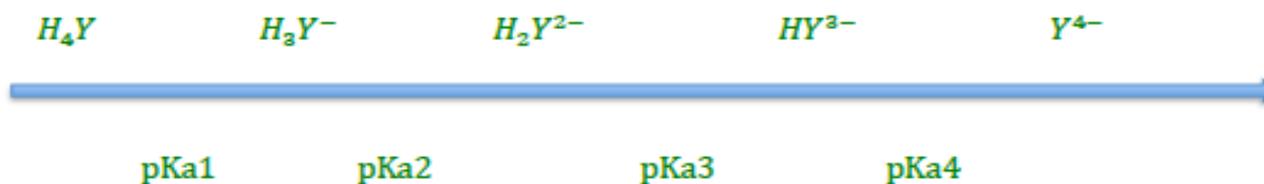
Question 1



4 formes de l'EDTA entrent en jeu en fonction du pH :



Diagramme de prédominance des espèces :



$H_4Y + H_2O \leftrightarrow H_3Y^{-} + H_3O^{+}$	(1) $Ka_1 = \frac{[H_3Y^{-}][H_3O^{+}]}{[H_4Y]} = 10^{-2}$
$H_3Y^{-} + H_2O \leftrightarrow H_2Y^{2-} + H_3O^{+}$	(2) $Ka_2 = \frac{[H_2Y^{2-}][H_3O^{+}]}{[H_3Y^{-}]} = 10^{-2,7}$
$H_2Y^{2-} + H_2O \leftrightarrow HY^{3-} + H_3O^{+}$	(3) $Ka_3 = \frac{[HY^{3-}][H_3O^{+}]}{[H_2Y^{2-}]} = 10^{-6,2}$
$HY^{3-} + H_2O \leftrightarrow Y^{4-} + H_3O^{+}$	(4) $Ka_4 = \frac{[Y^{4-}][H_3O^{+}]}{[HY^{3-}]} = 10^{-10,3}$

# Exercice n°5

Détermination du coefficient de Schwarzenbach  $\alpha_H$

$$\alpha_H = \frac{Y_{total}}{Y^{4-}} \quad Y_{total} = \alpha_H Y^{4-} \quad (5)$$

Avec  $Y_{total} = Y^{4-} + HY^{3-} + H_2Y^{2-} + H_3Y^{-} + H_4Y$  (Toutes les formes autres que complexées à l'EDTA)

$$\text{Avec } K_c = \frac{[Y^{4-}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]} \text{ constante de complexation (6)}$$

$$\text{Et avec } K_c' = \frac{[Y_{total}][Mg^{2+}]}{[MgY_{total}]}$$

= constante conditionnelle de complexation car complexation dépend du pH (7).

D'après (5), (6), (7) on a :

$$K_c' = \alpha_H K_c$$

# Exercice n°5

D'après (1),(2),(3),(4) on a :

$$[HY^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H_3O^+]}{Ka_4}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[Y^{4-}][H_3O^+]^2}{Ka_3Ka_4}$$

$$[H_3Y^-] = \frac{[Y^{4-}][H_3O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4}$$

$$[H_4Y] = \frac{[Y^{4-}][H_3O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4}$$

$$Y_{total} = Y^{4-} + HY^{3-} + H_2Y^{2-} + H_3Y^- + H_4Y$$

$$Y_{total} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4} \right)$$



$$\alpha_H = 3$$

$$Y_{total} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-10})^2}{(10^{-10,3}) + (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-10})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-10})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{total} = 3Y^{4-}$$

$$Kc' = 3Kc$$

$$pKc' = -\log 3 + pKc$$

$$pKc' = -\log 3 + 8,70$$

$$\mathbf{pKc' = 8,22}$$

# Exercice n°5

$$Kc' = \frac{[Y_{total}][Mg^{2+}]}{[MgY_{total}]}$$

On considère que  $[Y_{total}] = [Mg^{2+}]$

$$\text{Pour } [MgY_{total}] = \frac{\text{Volume EDTA versé} \times \text{Concentration EDTA}}{\text{Volume total}} = \frac{20,6 \text{ ml} \cdot 0,05 \text{ M}}{30,6 \text{ ml}}$$

$$[MgY_{total}] = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Mg^{2+}]^2 = Kc' [MgY_{total}]$$

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{Kc' \cdot [MgY_{total}]}$$

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{10^{-8,22} \cdot 3,37 \cdot 10^{-2}}$$

$$[Mg^{2+}] = 1,425 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$P_{Mg} = -\log(1,425 \cdot 10^{-5})$$

$$P_{Mg} = 4,85$$

La valeur de ( $p_{Mg} = -\log[Mg^{2+}]$ ) au point d'équivalence est de 4,85.

# Exercice n°5

On se place a pH=7 donc  $[H_3O^+] = 10^{-7}M$

-A l'état initial (pH=10) nous avons une concentration en Y =  $3,37 \cdot 10^{-2}M$

-Cette concentration correspond au Y complexé dans la solution  $[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2}M$

On recherche Y ajouté qui correspond à la concentration de Y à apporter pour obtenir un pH =7

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4} \right)$$

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-10,3}) * (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-7})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-7})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{ajouté} = 2311Y^{4-}$$

$$Kc' = 2311Kc$$

$$\text{Avec } Kc = 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 2311 \cdot 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 10^{-5,33}$$

$$Kc' = \frac{[Y_{ajouté}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]}$$

# Exercice n°5

- Question 2

On se place a pH=7 donc  $[H_3O^+] = 10^{-7}M$

-A l'état initial (pH=10) nous avons une concentration en Y =  $3,37 \cdot 10^{-2}M$

-Cette concentration correspond au Y complexé dans la solution  
 $[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2}M$

On recherche Y ajouté qui correspond à la concentration de Y à apporter pour obtenir un pH =7

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-10,3}) * (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-7})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-7})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{ajouté} = 2311Y^{4-}$$

$$Kc' = 2311Kc$$

$$\text{Avec } Kc = 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 2311 \cdot 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 10^{-5,33}$$

$$Kc' = \frac{[Y_{ajouté}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]}$$

# Exercice n°5

$$[Y_{ajouté}] = \frac{Kc' [MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]}$$

Avec  $Kc' = 10^{-5,33}$

$[Mg^{2+}] = 10^{-4,85}$  (trouvé question précédente)

$[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2} M$  (concentration de Y complexé à pH=10)

$$[Y_{ajouté}] = \frac{10^{-5,33} \cdot 3,37 \cdot 10^{-2}}{10^{-4,85}}$$

$$[Y_{ajouté}] = 1,01 \cdot 10^{-2} M$$

Il faut augmenter la concentration en Y de  $1,01 \cdot 10^{-2} M$  par rapport à la concentration initiale  $3,37 \cdot 10^{-2} M$  en Y pour obtenir un pH=7

$$[Y_{total}] = [Y_{ajouté}] + [MgY] = 1,01 \cdot 10^{-2} M + 3,37 \cdot 10^{-2} M = \underline{4,47 \cdot 10^{-2} M}$$

$$\% \text{ d'erreur} = \frac{1,01 \cdot 10^{-2} M}{4,47 \cdot 10^{-2} M} \cdot 100 = \underline{32,75\%}$$

Soit une erreur par excès de 32,75%.

# Exercice n°6

Pour le contrôle de fabrication de comprimés contenant du Diazépam, on effectue le dosage de ce principe actif. Pour cela on prélève 5 comprimés pesant chacun 0,12g. On les réduit en poudre. On prélève exactement pesés 500mg de cette poudre. On ajoute 20mL de tampon pH 8,1. On extrait par 3 fois 10mL d'éther. L'éther est évaporé et le résidu sec repris par 50mL de HCl molaire.

Après dilution au 1/200e avec le même acide, on effectue une mesure au spectrophotomètre en UV à 278nm en cuve de 1cm. L'absorbance obtenue est égale à 0,59.

## Question 1 :

Quelle est la teneur en Diazépam exprimée en mg par comprimé?

Rendement totale de l'extraction : 96,5%

$$E_{1cm1\%} = 1470$$

## Question 2 :

Combien d'extraction auraient été nécessaires pour obtenir un rendement supérieur à 99% ?

Coefficient de partage  $P = 4,12$

# Exercice n°6

On applique la lois de Berr-lambert  $A = \varepsilon Lc$  avec

- A l'absorbance de la solution
- E coefficient d'absorption molaire en  $g^{-1} \cdot 100ml \cdot cm^{-1}$
- C la concentration de la solution en  $g \cdot 100mL^{-1}$
- L la longueur de la cuve en cm

L'application numérique avec

- A = 0,59
- E = 1470
- L = 1 cm

$$C = \frac{0,59}{1470 * 1} = 4,014 \cdot 10^{-4} g \cdot 100ml^{-1} = 4,014 mg \cdot l^{-1}$$

La concentration dans les 500ml d'ether est donc de  $C=4,014*200=0,803 g \cdot l^{-1}$  soit en gramme  $m=CV$  avec  
M la masse en gramme

C la concentration en  $g \cdot l^{-1}$

V le volume en litre

L'application numérique nous donc

$$M=0,803*0,050=40,1 \text{ mg}$$

# Exercice n°6

Cette masse est la masse contenue dans la phase organique. La formule du rendement nous donne

$$\rho = \frac{m_{org}}{m_{totale}} \text{ avec}$$

$\rho$  le rendement sans unité

$m_{org}$  la masse contenue dans la phase organique

$m_{totale}$  la masse contenue dans la phase organique et phase aqueuse

Donc  $m_{totale} = \frac{m_{org}}{\rho}$  l'application numérique nous donne

$$m_{totale} = \frac{40,1}{0,965} = 41,55mg$$

La masse de produit actif present dans les 500mg de poudre de comprimés est de 41,55mg

Grâce à une règle de trois on a que la quantité de produit compris dans les 6 comprimés est de

$$m_{pa} = \frac{600 * 41,55}{500} = 49,86$$

La masse de PA par comprimé est donc de 9,97 mg .

# Exercice n°6

Question 2

On calcule  $\alpha$

$$\alpha = P * \frac{V_{org}}{V_{aq}} \text{ avec}$$

- P le coefficient de partage 4,12
- $V_{org}$  le volume de phase organique soit 10 ml
- $V_{aq}$  le volume de phase aqueuse soit 20 ml

$$\alpha = 4,12 * \frac{10}{20} = 2,06$$

On souhaite que  $\rho > 0,99$  on utilise la formule suivante

$$\rho = 1 - \left( \frac{1}{\alpha + 1} \right)^n$$
$$n = \frac{\log 1 - 0,99}{\log \frac{1}{2,06 + 1}} = 4,12$$

Il faut donc 5 extraction succesives de 20ml de phase aqueuse avec 10ml d'ether pour avoir un rendement superieur a 0,99

**Merci pour votre attention**

# Piquage Chimie analytique 2

# Exercice n°1

On veut séparer 3 acides-aminés : l'acide L-glutamique, la L-leucine et la L-lysine par chromatographie sur une résine polystyrénique substituée par des groupements sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ).

Les pH isoélectriques de l'acide L-glutamique, de la L-leucine et de la L-lysine sont respectivement : 3,22 ; 5,98 ; 9,74, à 25 °C.

On dépose ces 3 acides aminés sur la colonne, à pH 2, puis on élue en amenant progressivement le pH à 7.

1. Quels acides aminés sont élués et dans quel ordre ? (On considérera que les interactions acide aminé-résine sont uniquement d'ordre électrostatiques).

# Exercice n°1

- Il s'agit d'une chromatographie échangeuse d'ions → Résine chargée – donc Résine échangeuse de cations.
- Lorsque le pH est supérieur au pHi ( $\text{pH} > \text{pHi}$ ) → Acide aminé chargé – (forme anionique)
- Lorsque le pH est inférieur au pHi ( $\text{pH} < \text{pHi}$ ) → Acide aminé chargé + (forme cationique)
- Charge des 3AA à pH=2 (début de la séparation) et à pH=7 (fin de la séparation)

ACIDE AMINE	pHi	CHARGE A pH=2	CHARGE A pH=7
Acide L-Glutamique (Glu)	3,22	+	-
L-Leucine	5,98	+	-
L-lysine	9,74	+	+

- A pH = 2:
    - les 3 AA chargés + → Retenus lors du passage sur la colonne.
  - A pH = 7:
    - Glu et Leu chargés - → Elués
    - Lys chargé + → Reste fixé à la colonne.
  - pHi Glu < pHi Leu
    - Glu chargé - avant Leu
- ⇒ Ordre d'éluion: Glu puis Leu puis Lys (si on augmente le pH de la PM à  $\text{pH} > \text{pHi}$ )

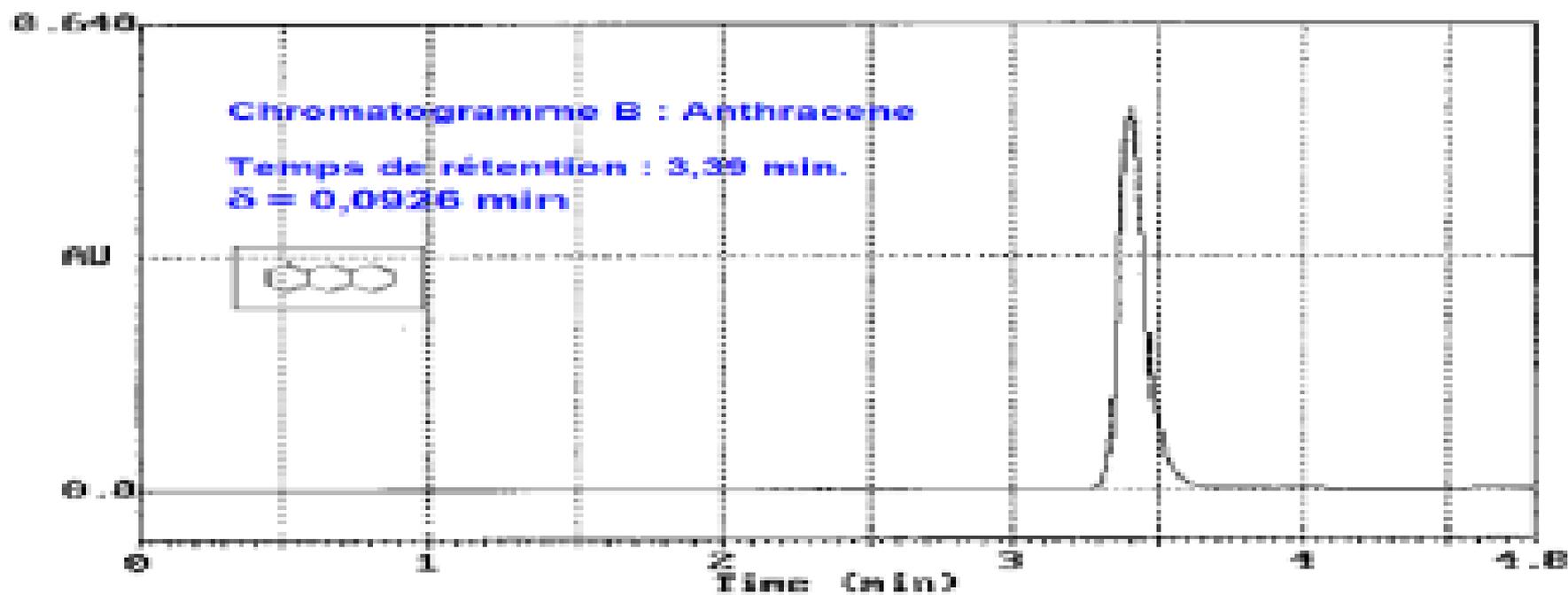
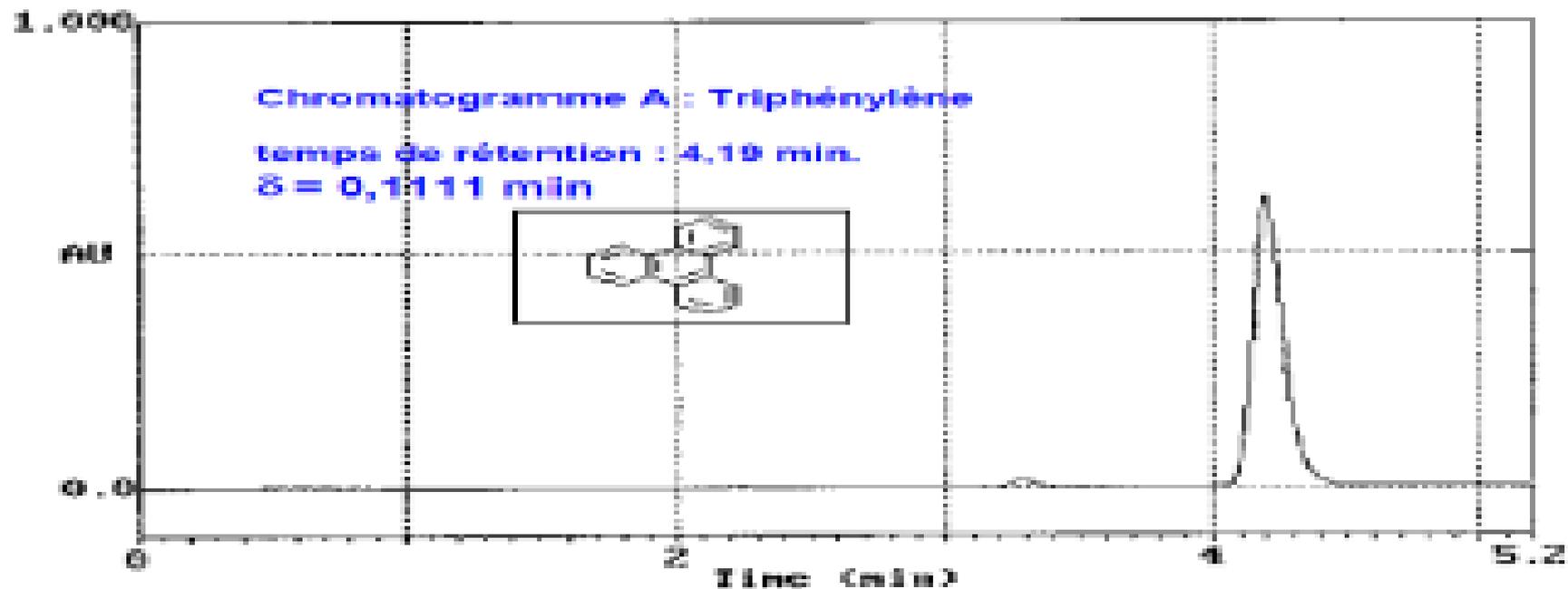
# Exercice n°2

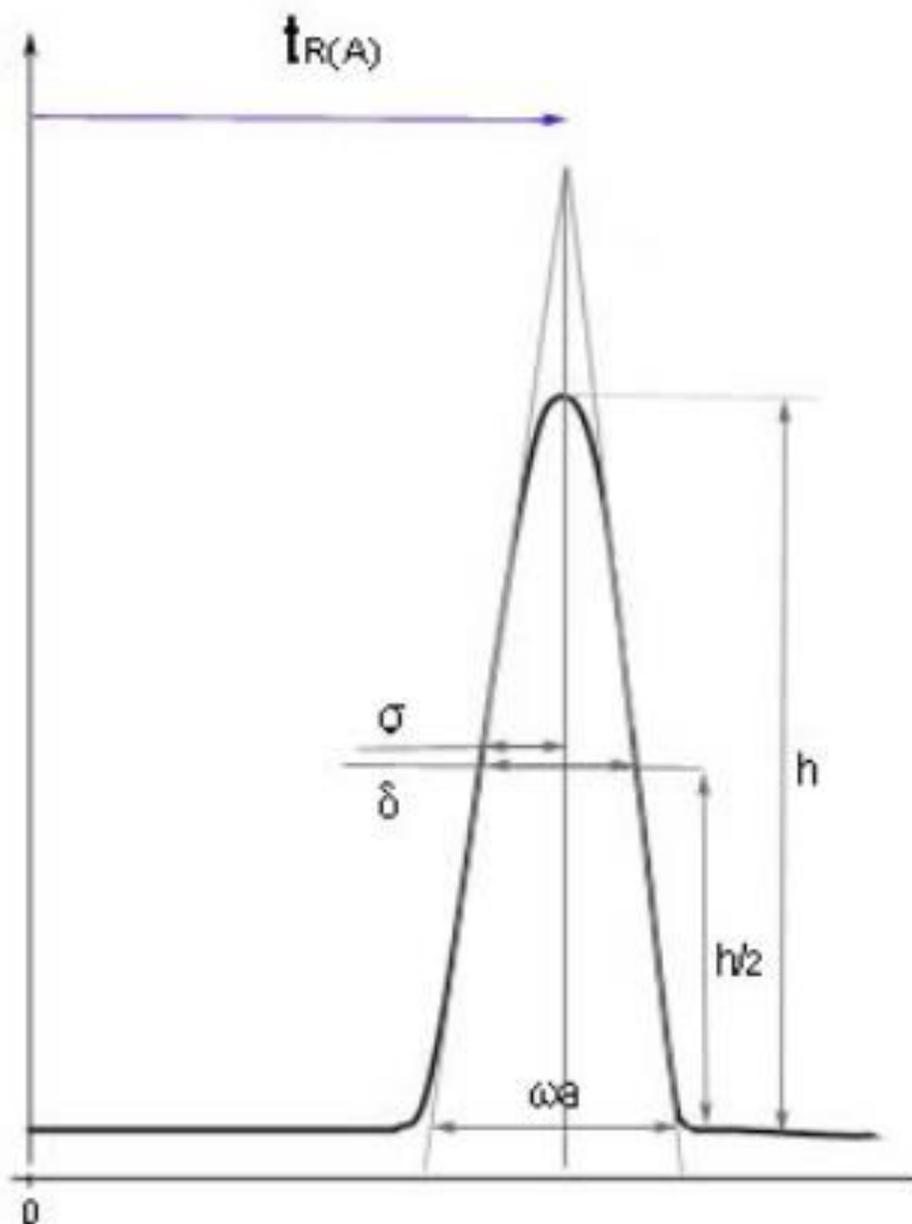
Le chromatogramme 1 a été obtenu dans les conditions suivantes :

- Phase stationnaire : Silice C18 (150mmx4,6mm)
- Diamètre des particules : 5mm
- Porosité  $\varepsilon$  : 0,274
- Phase mobile : Méthanol 100%
- Débit :  $D = 1,0 \text{ mL/min}$

Pour la suite de l'exercice, vous appellerez le triphénylène le composé A et l'anthracène le composé B.

1. De quel type de chromatographie s'agit-il?
2. Déterminer l'efficacité pour chaque composé
3. En déduire l'efficacité moyenne de la colonne
4. Calculer le volume mort de la colonne et en déduire le temps mort
5. Déterminer le volume de la phase stationnaire
6. Déterminer les facteurs de rétention des deux composés
7. Déterminer les constantes d'équilibre de partition  $K$  des deux composés.
8. Déterminer la sélectivité  $\alpha$  de la séparation.
9. Déterminer la résolution  $R$  de la séparation.
10. Déterminer la résolution de Purnel RP de la séparation.





$\omega$  largeur à la base

$$\omega = 4\sigma = 1,7\delta$$

$\delta$  largeur à mi-hauteur

$$\delta = 2,35\sigma$$

$\sigma$  écart type

$$\sigma = \frac{t_r}{\sqrt{N}}$$

# Exercice n°2

1. Chromatographie de partage en phase inverse:
  - Phase mobile ou éluant: Polaire (Méthanol 100%)
  - Phase stationnaire: Apolaire (Silice C18)
2. Déterminer l'efficacité pour chaque composé

$$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{\delta} \right)^2$$

<b>Composé A</b>	$N_A = 5,54 \left( \frac{t_{RA}}{\delta_A} \right)^2 = 5,54 * \left( \frac{4,19}{0,1111} \right)^2 = 7879,7$
<b>Composé B</b>	$N_B = 5,54 \left( \frac{t_{RB}}{\delta_B} \right)^2 = 5,54 * \left( \frac{3,39}{0,0926} \right)^2 = 7424,8$

3. En déduire l'efficacité moyenne de la colonne

$$N = \frac{N_A + N_B}{2} = \frac{7879,7 + 7424,8}{2} = 7652,25$$

⇒ La colonne présente en moyenne 7652 plateaux théoriques

$$V_m = \varepsilon L \pi r^2 = t_m D = \varepsilon V_{colone}$$

avec

$\varepsilon$  porosité

L longueur de la colonne en dm

R : rayon de la colonne en dm

D le debit en L min<sup>-1</sup>

$t_m$  temps mort en minute

$$V_{colons} = \pi r^2 h$$

H : hauteur de la colonne en dm

# Exercice n°2

4. Calculer le volume mort  $V_m$  de la colonne et en déduire le temps mort  $t_m$

- On détermine d'abord le volume interne de la colonne  $V_{int}$

$$V_{int} = \frac{\pi * d_{int}^2}{4} * L$$

$$- V_{int} = \frac{\pi * 0,46^2}{4} * 15 = 2,493 \text{ cm}^3 = 2,493 \text{ mL}$$

- Le volume mort  $V_m$  est:

$$V_m = \varepsilon * V_{int}$$

$$- V_m = 0,274 * 2,493 = 0,683 \text{ mL}$$

- Le temps mort est:

$$t_m = \frac{V_m}{D}$$

$$- t_m = \frac{V_m}{D} = \frac{0,683}{1} = 0,683 \text{ min}$$

5. Déterminer le volume de la phase stationnaire  $V_S$

$$V_S = V_{int} - V_m$$

- $V_S = 2,493 - 0,683 = 1,81 \text{ mL}$

$$k' = \frac{m_s}{m_m} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_s}{t_m} = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

$m_s$  masse du produit dans la phase stationnaire

$$V_s = V_{colonne} - V_m = (1 - \varepsilon) V_{Colonne}$$

$t_s$  temps de « séjour » du composé dans la

$m_m$  masse du produit dans la phase mobile

phase stationnaire =  $t_r - t_m$

$C_s$  concentration du produit dans la phase stationnaire

$t_0 = t_m$  temps mort

$C_m$  concentration du produit dans la phase mobile

K facteur de distribution du composé

# Exercice n°2

6. Déterminer les facteurs de rétention des deux composés

$$k = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

<b>Composé A</b>	$k_A = \frac{t_{RA} - t_m}{t_m} = \frac{4,19 - 0,683}{0,683} = 5,135$
<b>Composé B</b>	$k_B = \frac{t_{RB} - t_m}{t_m} = \frac{3,39 - 0,683}{0,683} = 3,963$

7. Déterminer les constantes d'équilibre de partition K des deux composés.

$$K = k * \frac{V_m}{V_s}$$

<b>Composé A</b>	$K_A = k_A * \frac{V_m}{V_s} = 5,135 * \frac{0,683}{1,81} = 1,938$
<b>Composé B</b>	$K_B = k_B * \frac{V_m}{V_s} = 3,963 * \frac{0,683}{1,81} = 1,495$

8. Déterminer la sélectivité  $\alpha$  de la séparation.

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\alpha = \frac{k_A}{k_B} = \frac{5,135}{3,963} = 1,296$$

$$R_s = 2 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\omega_2 + \omega_1} = \frac{\sqrt{N_b} (t_{r2} - t_{r1})}{2(t_{r2} + t_{r1})} = 1,18 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\delta_2 + \delta_1} = 2 \frac{\Delta Z}{\omega_2 + \omega_1}$$

$\omega$  largeur à la base

$\delta$  largeur à mi-hauteur

$\sigma$  écart type

$\Delta Z$  distance entre les deux pics

PURNELL

$$R_s = \frac{\sqrt{N_b}}{4} * \frac{\alpha - 1}{\alpha} * \frac{k'_2}{k'_2 + 1} = \frac{\sqrt{\bar{N}}}{2} * \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} * \frac{\bar{k}}{\bar{k} + 1}$$

On prend les valeurs de  $k'$  et  $N$  du composé ayant le  $T_r$  le plus élevée

$$\bar{N} = \frac{N_a + N_b}{2} \quad \text{et} \quad \bar{k}' = \frac{k'_a + k'_b}{2} \quad |$$

$R_s \geq 1,5$  bonne séparation

# Exercice n°2

9. Déterminer la résolution R de la séparation.

$$R = 2 * \frac{t_{RA} - t_{RB}}{\omega_A + \omega_B} = \frac{1}{2} * \frac{t_{RA} - t_{RB}}{\sigma_A + \sigma_B}$$

Calcul de  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$

$$\sigma = \frac{\delta}{2,35}$$
$$\sigma_A = \frac{\delta_A}{2,35} = \frac{0,1111}{2,35} = 0,0473$$
$$\sigma_B = \frac{\delta_B}{2,35} = \frac{0,0926}{2,35} = 0,0394$$

La résolution est de:

$$R = \frac{1}{2} * \frac{4,19 - 3,39}{0,0473 + 0,0394} = \mathbf{4,61}$$

10. Déterminer la résolution de Purnell RP de la séparation.

$$R_P = \frac{1}{4} * \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) * \left( \frac{k_2}{k_2 + 1} \right) * \sqrt{N_2}$$

$$R_P = \frac{1}{4} * \left( \frac{1,296 - 1}{1,296} \right) * \left( \frac{5,135}{5,135 + 1} \right) * \sqrt{7879,7} = \mathbf{4,24}$$

# Exercice n°3

2 espèces A et B sont séparées en EC de Zone, dans les conditions opératoires suivantes:

- Longueur totale du capillaire:  $L = 57\text{cm}$
- Longueur jusqu'à la fenêtre de détection:  $l = 50\text{cm}$
- Tension appliquée:  $V = +30\text{kV}$
- Electrolyte tampon:  $\text{pH} = 9.2$
- Temps de migration de A et B:  $T_m(\text{A}) = 400\text{s}$ ;  $T_m(\text{B}) = 700\text{s}$
- $T_m(\text{féo}) = 600\text{s}$  après injection d'un composé neutre

1. Expliquer de façon brève cette méthode
2. Calculer la  $T_m$  de A et B.
3. A et B sont-ils des anions ou des cations?
4. Donnez l'ordre de migration de A, féo et B.

# Exercice n°3

## Question 1

Méthode d'analyse basée sur la migration différentielle des espèces chargées ou neutre sous l'effet d'un champ électrique continu dans un tube capillaire (silice) rempli d'une solution d'électrolytes.

On y définit:

- **Mouvements électrophorétiques**
  - migration des ions sous l'influence du champ électrique ( $E = V/L$ ) avec  $V =$  tension et  $L =$  longueur
  - La mobilité électrophoretique qui dépende de :
    - La charge de l'ion
    - La taille de l'ion
    - Vitesse de migration électrophorétique :  $V_e = \mu_e \times E$
- **Mouvements électro-osmotique**
  - Mouvement de la solution d'électrolyte sous l'action du champ électrique appliqué .Il est due à l'ionisation de la paroi interne du capillaire

# Exercice n°3

## Question 2

Rapellons la formule pour toutes molecules en electrophorese capillaire

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app}$$

Pour une molécule chargée  $\mu_{ep}$  et  $\mu_{eos}$  ne sont pas nulles

Pour une molécule neutre la mobilité apparente ne dépend que de la vitesse électro-osmotique

Pour une molécule neutre on a donc:

$$\begin{aligned} V_{app} &= V_{eos} = \mu_{eos} E \\ V_{app} &= \frac{L}{Tm} \text{ avec } l \text{ la longueur du capillaire} \\ V_{app} &= 0,083 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{V_{app}}{E} &= \mu_{eos} \leftrightarrow \mu_{eos} = \frac{V_{app} L}{V} \\ \mu_{eos} &= \frac{0,083 * 57}{30000} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

# Exercice n°3

Composé A

$$V_{app} = \frac{L}{Tm_a} \text{ et } \mu_{app} = \frac{V_{app}}{E} \text{ donc } \mu_{app} = \frac{L}{Tm_a E}$$

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app}$$

$$\text{Donc } \mu_{eos} = \mu_{app} - \mu_{ep}$$

AN

$$\mu_{eos} = \frac{L \cdot L_T}{Tm_a V} - 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ donc } \mu_{eos} = \frac{50 \cdot 57}{400 \cdot 30\,000} - 1,58 \cdot 10^{-4} = 0,80 \cdot 10^{-4} \text{ donc } \mu$$

positif donc c'est un cation

Composé B

$$\mu_{eos} = \frac{L \cdot L_T}{Tm_b V} - 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ donc } \mu_{eos} = \frac{50 \cdot 57}{7000 \cdot 30\,000} - 1,58 \cdot 10^{-4} = -2,22 \cdot 10^{-5} \text{ donc } \mu$$

mu négatif donc c'est un anion

$$\mu_{eos} = 1,58.10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1} \longrightarrow$$

$$\mu_{eA} = 0,8.10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1} \longrightarrow$$

$$\mu_{appA} = 2,38.10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1} \longrightarrow$$

$$\mu_{eB} = -2,22.10^{-6} cm^2.V^{-1}.s^{-1} \longleftarrow$$

$$\mu_{appB} = 1,25.10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1} \longrightarrow$$

➔ ordre de sortie : A , féo , B

# Exercice n°4

Contrôle de la concentration d'une eau oxygénée

L'eau oxygénée,  $H_2O_2(aq)$ , a une action bactériostatique. Elle peut inactiver certains virus comme celui de la poliomyélite. Une solution d'eau oxygénée de concentration élevée peut provoquer des brûlures graves et l'irritation des muqueuses et de la peau si les applications sont répétées.

L'étiquette d'une eau oxygénée vendue en pharmacie est:

On désire contrôler cette eau oxygénée en effectuant un dosage d'oxydo-réduction.

Expérience:

- La solution d'eau oxygénée C est diluée afin de disposer d'une solution S, quarante fois moins concentrée, de concentration  $C'$
- On dose  $V' = 10\text{mL}$  de solution S additionnée de  $5\text{mL}$  d'acide sulfurique par une solution de permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ) à  $C_0 = 6\text{mM}$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_{eq} = 15\text{mL}$

1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$
2. Préciser l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur de ce mécanisme. Justifier
3. En déduire l'équation-bilan de la réaction
4. Justifier l'ajout d'une solution d'acide sulfurique
5. (Question optionnelle) Expliquer comment détecte-t-on le point d'équivalence
6. Calculer la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution S
7. En déduire la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution commerciale
8. En déduire le titre de la solution commerciale.

*Potentiel standard d'oxydoréduction:*

$$E^\circ(O_2/H_2O_2) = +0,68V$$

$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51V$$

*L'eau oxygénée est incolore*

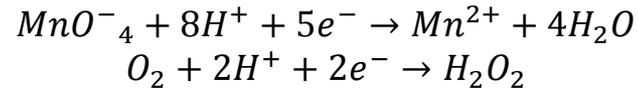
*L'ion manganèse est rose pale*

*L'ion permanganate est violet*

*L'ion potassium est incolore*

# Exercice n°4

1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$



2. Préciser l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur de ce mécanisme. Justifier

Dans une réaction d'oxydoréduction :

L'élément qui cède un ou des électron(s) est appelé « réducteur » ;

L'élément qui capte un ou des électron(s) est appelé « oxydant ».

NB: Moyen mnémotechnique : Réducteur=Donneur; Oxydant=Gagnant.)

Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction).

Par définition la réaction d'oxydoréduction est la réaction de l'oxydant du couple ayant le potentiel standard  $E^\circ$  le plus élevé avec le réducteur du couple ayant le potentiel standard  $E^\circ$  le plus faible

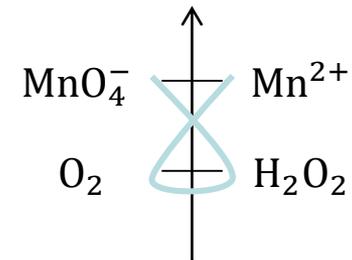
Dans l'exercice:

Oxydant:  $MnO_4^-$

Réducteur:  $H_2O_2$

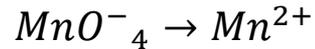
Réaction d'oxydation:  $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Réaction de réduction:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$



# Exercice n°4

On commence part écrire le couple

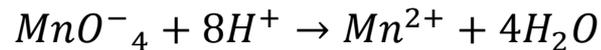


On équilibre les atomes différents de O et H .Ici il y a 1 atome de Mn de chaque coté

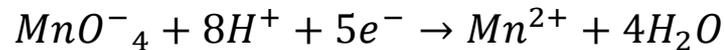
On équilibre les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau



On équilibre les ions H

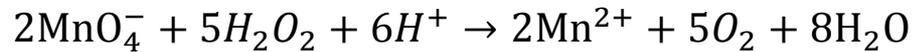
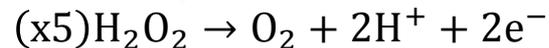
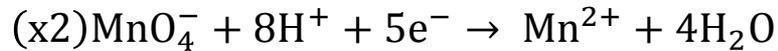


On équilibre les charges electriques il y a 7 charges positives d'un côté et 2 de l'autre donc on équilibre avec des électrons



# Exercice n°4

3. En déduire l'équation-bilan de la réaction



4. Justifier l'ajout d'une solution d'acide sulfurique

On ajoute une solution d'acide sulfurique car la réaction nécessite la présence d'ions oxonium  $\text{H}^+(\text{aq})$  pour avoir lieu. Ces ions  $\text{H}^+$  sont apportés par l'acide sulfurique et la réaction se déroulera donc en milieu acide

5. (Question optionnelle) Expliquer comment détecte t-on le point d'équivalence

A l'équivalence, les ions permanganate sont introduits dans l'exacte proportion permettant la consommation totale du peroxyde d'hydrogène.

Avant l'équivalence: Tous les ions  $\text{MnO}_4^-$  « violets » sont immédiatement consommés par la réaction, et leur coloration violette disparaît immédiatement dans l'erenmeyer

Après l'équivalence: Les ions  $\text{MnO}_4^-$  « violets » ne sont plus consommés, et une coloration violette devient persistante.

⇒ C'est à l'apparition de cette coloration que l'on repère l'équivalence.

# Exercice n°4

6. Calculer la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution S  
2 moles de  $MnO_4^-$  dosent 5 moles de  $H_2O_2$   
 $\Rightarrow$  1 mole de  $MnO_4^-$  dose  $5/2$  de  $H_2O_2$

*Nombre de mole de permanganate*

$$n_{eq\ MnO_4^-} = [MnO_4^-] * V_{eq\ MnO_4^-} = 0,006 * 15 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-5}\ mol$$

*Nombre de mole d'eau oxygénée dosée*

$$n_{H_2O_2} = n_{eq\ MnO_4^-} * \frac{5}{2} = 9 \cdot 10^{-5} * \frac{5}{2} = 2,25 \cdot 10^{-4}\ mol$$

$\Rightarrow$  Il y a  $2,25 \cdot 10^{-4}$  mol d'eau oxygénée dans la prise d'essai de 10mL

*Concentration  $C'$  de l'eau oxygénée dosée (solution S):*

$$C'_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{H_2O_2}} = \frac{2,25 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,0225M = 22,5mM}$$

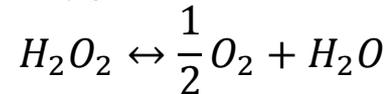
7. En déduire la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution commerciale  
La solution commerciale ayant été diluée 40 fois, sa concentration est de:

$$C_{H_2O_2} = C'_{H_2O_2} * 40 = 0,0225 * 40 = \mathbf{0,9M}$$

# Exercice n°4

8. En déduire le titre de la solution commerciale. Comparer avec le titre donné par l'étiquette

L'équation de dismutation de l'eau oxygénée est:



*Rappel:*

Le **volume molaire d'un gaz parfait est de 22,4 litre par mole** dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 101 325 Pa), et de 24 L·mol<sup>-1</sup> à 20 °C sous une atmosphère (1 atm = 1 013,25 hPa)

⇒ 1 mole d'  $H_2O_2$  libère 1/2 mole d'  $O_2$  soit:

$$V_{O_2} = \frac{1}{2} * V_m = \frac{1}{2} * 22,4 = 11,2L$$

*Nombre de mole d'oxygène libéré dans 1L de solution commerciale:*

$$n_{O_2} = \frac{1}{2} * n_{H_2O_2} = \frac{1}{2} * 0,9 = 0,45mol$$

*Volume de l'eau oxygénée dosée:*

$$V_{O_2} = n_{O_2} * V_m = 0,45 * 22,4 = 10,08 \text{ volumes}$$

# Exercice n°5

Une distillation de l'alcool est réalisée sur une prise d'essai de 10mL de sang, en présence de 50mL d'acide picrique. On recueille environ 30mL de distillat dans une fiole jaugée de volume  $U=50\text{mL}$  et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Dans un erlen, on introduit :

- Distillat  $E=20\text{ml}$
- Dichromate de potassium + acide nitrique 20mL

Après 30 minutes d'obscurité, on ajoute

- Eau distillée 50mL
- Iodure de potassium 10mL

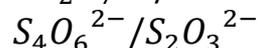
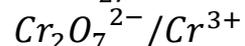
Après 1 minute à l'obscurité, on verse du thiosulfate de sodium de concentration molaire exactement connue ( $C = 0,051\text{M}$ ). Soit  $V_e$  le volume versé. On réalise un témoin ; soit  $V_t$  le volume versé.

1. Quel est le nom de la méthode utilisée ? En décrire le principe et donner les différentes équations bilan.
2. Etablir l'expression littérale permettant de calculer l'alcoolémie (en g/L) en fonction de  $C, V_e$  et  $V_t$  (unités précisées).
3. Sachant que pour une alcoolémie de  $0,75\text{g/L}$ , on a trouvé  $V_t=19,95\text{mL}$ , quelle est la valeur de la chute de burette  $V_e$ .
4. Quelle est la valeur maximale de l'alcoolémie que l'on peut déterminer avec ce protocole ?
5. Comment le modifier pour doser un échantillon plus concentré en alcool ?

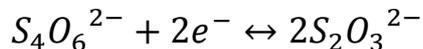
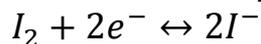
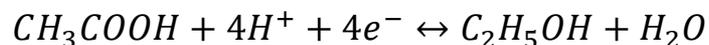
# Exercice n°5

La méthode utilisée est la méthode officielle avec oxydation nitrochromique dite Méthode de Cordebar : Elle consiste en une séparation de l'éthanol par distillation en présence d'acide picrique et recueil du distillat. Ensuite, l'éthanol est dosé en utilisant ses propriétés réductrices vis-à-vis d'une solution nitrochromique à froid et en excès. L'excès d'oxydant est dosé en retour par iodométrie. Un essai à blanc doit être pratiqué en parallèle (remplacement du distillat par de l'eau distillée)

Différent couples



Les demi-équations sont



\_\_\_\_\_ | CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

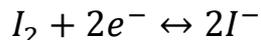
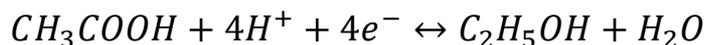
\_\_\_\_\_ | n Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> En Excès comme solution  
titrée

\_\_\_\_\_ | I<sub>2</sub>

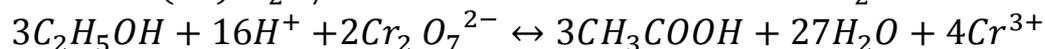
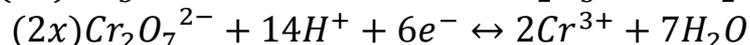
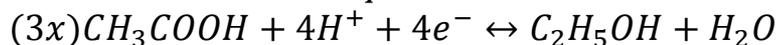
← \_\_\_\_\_ | n' S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

# Exercice n°5

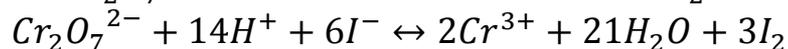
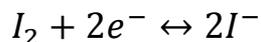
*Les demi-équations sont*



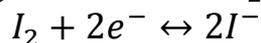
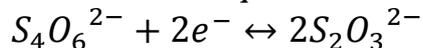
*1<sup>er</sup> étape réaction entre l'éthanol et le bicromate de potassium*



*2<sup>sd</sup> étape réaction du bicromate restant avec l'iode*



*3<sup>ème</sup> étape dosage de l'ion iode restant avec réaction par le thiosulfate*



# Exercice n°5

1. L'étape 1 nous donne que pour une mole d'alcool qui a réagi il y a 1,5 mole de dicromate de potassium qui ont réagi donc  $n_{ethanol} = 1,5n_{cromate\ reagit}$

on obtient la relation suivante  $n_{cromate\ restant} = n_{cromate\ initiale} - n_{cromate\ reagit}$  donc

$$(1) n_{cromate\ restant} = n_{cromate\ initiale} - \frac{n_{ethanol}}{1,5}$$

2. L'étape 2 nous donne la relation entre la quantité de matière de diiode formé et la quantité de matière d'ions dichromate introduite en excès (ions dichromate n'ayant pas réagi avec l'éthanol)

Donc  $n_{I_2} = 3n_{cromate\ excès}$  avec l'équation 1 on a

$$(2) n_{iode\ formé} = 3n_{cromate\ initiale} - 2n_{ethanol}$$

L'étape 3 nous donne que pour chaque mole de diiode en solution 1/2 mole de thiosulfate réagit

$$n_{I_2} = 0,5n_{thiosulfate}$$

Donc on a la relation suivante avec la réaction 2

$$n_{thiosulfate} = 6n_{cromate\ initiale} - 4n_{ethanol}$$

$$\text{Donc } n_{ethanol} = \frac{6n_{cromate\ initiale} - n_{thiosulfate}}{4}$$

On obtient aussi que 1 mole de  $S_2O_4^{2-}$  libère 1 électron donc correspond à 1 équivalent et que 1 mole d'éthanol libère 4 électrons donc 1 mole éthanol correspond à 4 équivalent

# Exercice n°5

On obtient aussi que 1 mole de  $S_2O_4$  libère 1 électron donc correspond à 1 équivalent et que 1 mole d'éthanol libère 4 électrons donc 1 mole éthanol correspond à 4 équivalent.

On va raisonner en équivalent pour de simplicité. On considère plus les moles de produit mais les moles d'électrons qui sont libérées ou captées à chaque réaction.

$V_t$  est le volume qui dose l'ensemble du bicromate donc le volume pour doser l'ensemble des électrons produit par le bicromate.

$V_e$  est le volume qui dose les électrons produit par le restant de bicromate.

La différence entre les deux volumes correspond donc volume de thiosulfate utilisé pour doser électrons libéré par l'éthanol.

Comme une mole d'éthanol libère 4 mole d'électrons  $\frac{V_t - V_e}{4}$  correspond au volume pour doser l'éthanol.

Comme 1 mole de thiosulfate libère 1 mole d'électron on peut écrire que  $n_{\text{ethanol}} = C_{\text{thiosulfate}} \frac{V_t - V_e}{4}$

# Le tableau périodique

## Par période

II : **Lili Bese Bien Confortablement Notre Oncle François Nesto**

III : **Napoléon Mangea Allègrement Six Poulets (ou Perdrix) Sans Claquer d' Argent**

IV : **Katre Cavaliers Scandinaves Tirèrent Vaillement Conte la Montagne Fe Co Ni Cu Zn. la Gare de Genève As Ses Briques Kreuse**

Masse molaire : c'est la position de l'atome \*2

Exemple : Oxygene 16ème atome de la classification donc MM 32

# Exercice n°5

L'acoolémie s'exprime en gramme d'alcool par litre de sang on a  $M_{ethanol} = C_{thiosulfate} \frac{V_t - V_e}{4} MM_{ethanol}$

Avec la différente dilution on a

$$Alcoolemie = \frac{\left[ C_{thiosulfate} \frac{V_t - V_e}{4} MM_{ethanol} \right] * U}{Volume_{sang} * E}$$

Question 5

On applique la formule au dessus on a

$$V_e = V_t - \frac{4 * Alco * V_{sang} * E}{U * C_{thiosul} * MM_{ethanol}}$$

$V_e = 14,85ml$

Question 6

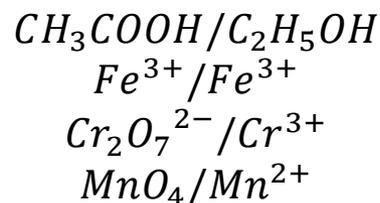
L'alcolémie maximale est lorsque  $V_e=0$  donc Alcoolémie maximale est 2,93mg/L

Utiliser des solution de thiosulfate plus concentré ou diminuer la prise initiale de sang (si on prend 5ml plutôt que 10 ml la limite maximale devient 5,85 mg/L)

# Exercice n°5

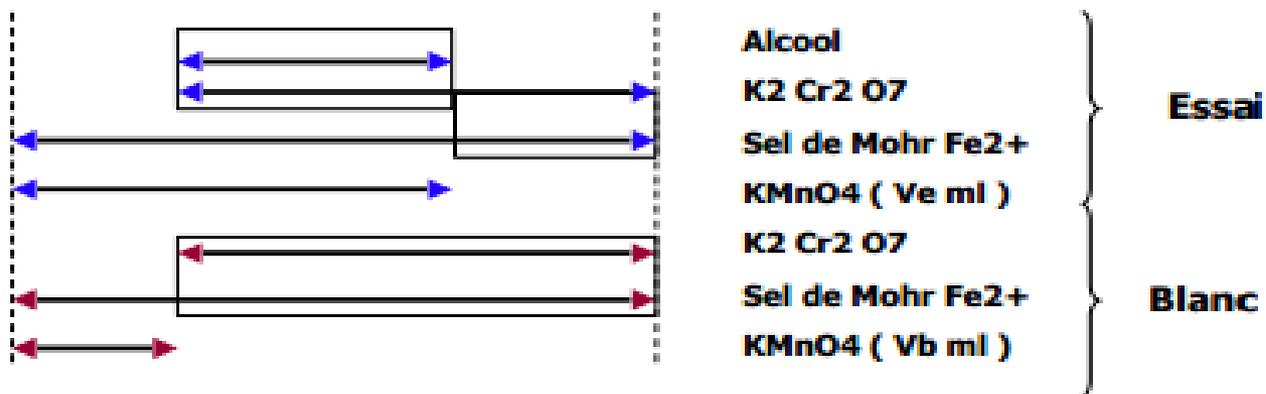
Bonus la methode de nieloux

Dosage de l'ethanol de la même maniere que Cordebard mais dosage par retour mais les couples sont differents



On oxyde toujours l'ethanol avec le bichromate de potassium. On ajoute une quantite connue de sel de Mohr (couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ). Le bichromate de potassium en excès reagit avec le  $Fe^{2+}$ .

On dose le  $Fe^{2+}$  restant avec le permanganate de potassium



$$n_{ethanol} = \frac{C_{perman}V_{equi} - 5n_{sel\ de\ mohr\ totale} + 30n_{bicromate\ totale}}{20}$$

# Exercice n°6

Un échantillon de masse  $m=0,20\text{g}$ , d'un solide réduit en poudre, supposé ne contenir que du soufre S, est enflammé puis introduit dans un flacon contenant un volume de  $1,0\text{ L}$  de dioxygène et un volume  $V=50\text{mL}$  d'eau distillée. La réaction de combustion du soufre a pour équation:  $S + O_2 \rightarrow SO_2$ . Lorsque la réaction est terminée, le flacon est agité pour que tout le dioxyde de soufre formé se dissolve. Soit S la solution obtenue.

- 1. Déterminer la concentration théorique  $C_{th}$  en dioxyde de soufre de la solution obtenue après l'agitation.

Pour déterminer la concentration C de la solution S, on en prélève, avec précision, un volume  $V=10,0\text{mL}$  que l'on introduit dans un erlenmeyer. On ajoute environ  $10\text{mL}$  d'eau distillée. Un système d'agitation est mis en place et on dose par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_{MnO_4^-}=0,02\text{ mol/L}$ . Le volume versé de S pour atteindre l'équivalence est  $V_e=13\text{mL}$ .

- 2. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux 2 couples mis en jeu
- 3. En déduire l'équation-bilan de la réaction
- 4. Trouver la concentration C de la solution S
- 5. En comparant les concentrations  $C_{th}$  et C, calculer le pourcentage en soufre de l'échantillon de masse m.

# Exercice n°6

1. Déterminer la concentration théorique  $C_{th}$  en dioxyde de soufre de la solution obtenue après l'agitation.

- *Nombre de moles de soufre initial*

$$n_s = \frac{m_s}{MM_s} = \frac{0,2}{32} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- *Nombre de moles de dioxygène initial*

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m} = \frac{1}{22,4} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

⇒ Le soufre est le réactif limitant

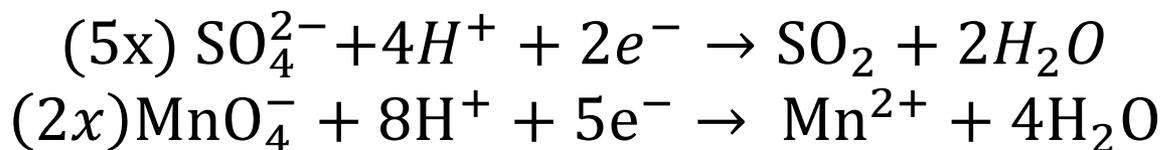
- *Concentration théorique de dioxyde de soufre*

$$n_{SO_2} = n_s$$

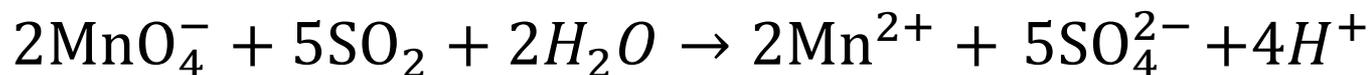
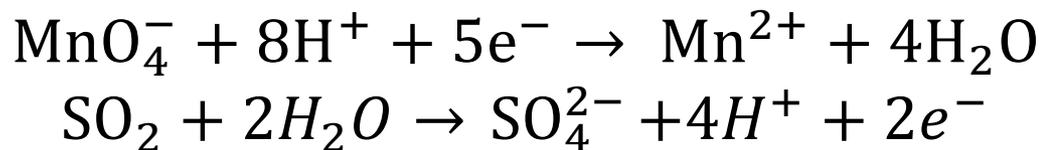
$$C_{th} = \frac{n_{SO_2}}{V} = \frac{6,25 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,125 \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

# Exercice n°6

2. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux 2 couples mis en jeu



3. En déduire l'équation-bilan de la réaction



# Exercice n°6

4. Trouver la concentration C de la solution S

- 2 moles de  $MnO_4^-$  dosent 5 moles de  $SO_2$  dosent 1 moles de  $MnO_4^-$  dose 5/2 de  $SO_2$

- *Nombre de mole de permanganate*

$$n_{eq\ MnO_4^-} = [MnO_4^-] * V_{eq\ MnO_4^-} = 0,02 * 13.10^{-3} = 2,6.10^{-4}\ mol$$

- *Nombre de mole de dioxyde de soufre dosée*

$$n_{SO_2} = n_{eq\ MnO_4^-} * \frac{5}{2} = 2,6.10^{-4} * \frac{5}{2} = 6,5.10^{-4}\ mol$$

- *Concentration C de la solution S:*

$$C_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{V_{SO_2}} = \frac{6,5.10^{-4}}{10.10^{-3}} = \mathbf{0,065\ mol.L^{-1} = 65\ mM}$$

5. En comparant les concentrations  $C_{th}$  et C, calculer le pourcentage en soufre de l'échantillon de masse m.

$$\%m_S = \frac{C_{SO_2}}{C_{th}} = \frac{0,065}{0,125} = \mathbf{0,52}$$

⇒ Il n'y a que 52% de soufre dans l'échantillon

# Exercice n°7

On dispose de 100ml d'une solution S d'acide faible AH de concentration  $c=200$  mM et de coefficient de dissociation  $\alpha = 1,25 \cdot 10^{-2}$

Question 1

Quel est le pH de la solution

Question 2

Quelle est la constante d'équilibre de cet acide ?

On ajoute 20mL de soude de concentration  $c=500$  mM à cette solution S et on obtient une solution T au pouvoir tampon maximal de  $\text{pH}= 4,5$

Question n°3 : Quel est le pKa de AH ?

Question n°4 :

Si on ajoute 50mL de HCl de concentration  $c=0,2$  M à cette solution tampon quel est le pH de la solution obtenue ?

Question n°5 : Si, à la solution T, on ajoute 60mL de AH à la même concentration que la solution S quel est le pH de la solution obtenue ?

# Exercice n°7

## Question 1

Acide faible.

Réaction partielle/Equilibre

	AH	+	H <sub>2</sub> O	↔	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Etat initial	C		0		0		0
Etat final	C(1- α)				Cα		Cα

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C * \alpha^2}{1-\alpha}$$

On a [H<sup>+</sup>]=Cα donc

$$pH = -\log(C\alpha)$$

pH=2,6

# Exercice n°7

## Question 2

Acide faible.

Réaction partielle/Equilibre

	AH	+	H <sub>2</sub> O	↔	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Etat initial	C		0		0		0
Etat final	C(1- α)				Cα		Cα

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C * \alpha^2}{1-\alpha} = 3,16 \cdot 10^{-5}$$

Donc pKa = -log Ka = 4,5

# Exercice n°7

## Question 3

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} * V_{NaOH} = 0,01mol$$

$$n_{AH} = C_{AH} * V_{AH} = 0,02mol$$

Réaction entre un acide faible et une base forte : Réaction totale/complète

	AH	+ NaOH	→	A <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O
Etat initial mol	0,02	0,01		0	0
Etat final mol	<b>0,01</b>	0		<b>0,01</b>	0,01

La réaction est limitée par la soude : NaOH = facteur limitant de la réaction. On obtient donc une solution tampon correspondant au couple AH/A- contenant 0,01mol de AH et 0,01 mol de A. Le point particulier où AH=A- est appelé point de demi-équivalence.

$$pH=pKa=4,5$$

Le pouvoir tampon maximal est donc obtenu pour un mélange équimolaire entre l'acide faible HA et son anion correspondant A. Et dans ce cas pH=pKa.

# Exercice n°7

## Question 4

$$n_{HCl} = C_{HCl} * V_{HCl} = 0,01mol$$

$$n_{AH} = n_A = 0,01mol$$

Neutralisation base faible par acide fort : réaction totale/complète.

	$A^-$	+	HCl	→	AH	+	$Cl^-$
Etat initial mol	0,01		0,01		0,01		0
Etat final mol	0		0		<b>0,02</b>		0,01

On obtient donc une solution contenant seulement la forme acide du couple AH/A.

$$C_{AH} = \frac{n_{AH}}{V_t} = \frac{0,02}{0,1 + 0,02 + 0,05} = 0,1176M$$

On a  $\frac{Ka}{c} = \frac{3,125 \cdot 10^{-5}}{0,1176} = 2,65 \cdot 10^{-4} < 0,008$  donc acide faiblement dissocié donc  $pH =$

$$\frac{1}{2}(pKa - \log c)$$

$$pH=2,71$$

# Exercice n°7

## Question 4

$$n_{HCl} = C_{HCl} * V_{HCl} = 0,01mol$$

$$n_{AH} = n_A = 0,01mol$$

Neutralisation base faible par acide fort : réaction totale/complète.

	$A^-$	+	HCl	→	AH	+	$Cl^-$
Etat initial mol	0,01		0,01		0,01		0
Etat final mol	0		0		<b>0,02</b>		0,01

On obtient donc une solution contenant seulement la forme acide du couple AH/A.

$$C_{AH} = \frac{n_{AH}}{V_t} = \frac{0,02}{0,1 + 0,02 + 0,05} = 0,1176M$$

On a  $\frac{Ka}{c} = \frac{3,125 \cdot 10^{-5}}{0,1176} = 2,65 \cdot 10^{-4} < 0,008$  donc acide faiblement dissocié donc  $pH =$

$$\frac{1}{2}(pKa - \log c)$$

$$pH=2,71$$

# Exercice n°7

Question 5

Bilan des matières

Dans la solution T :  $n_{AH}=0,01\text{mol}$  et  $n_A= 0,01\text{mol}$

Quantite de AH ajoute :

$$n_{AH\text{ ajoute}} = C_{AH} * V_{AH\text{ ajout}} = 0,012\text{ mol}$$

On obtient donc une solution contenant les deux formes du couple AH/A donc solution tampon

$$pH = pKa + \log \frac{A}{AH}$$

$$\text{Avec } C_a = \frac{n_a}{Vt} = \frac{0,01}{0,1+0,02+0,06} = 0,055\text{ M et } C_{AH} = \frac{n_{AH}}{Vt} = \frac{0,01+0,012}{0,1+0,02+0,06} = 0,066\text{ M}$$

$$pH = 4,5 + \log \frac{0,055}{0,066} = 4,2$$

# Exercice n°8

Question n°1: Calculer le pH exact de la solution de ce mélange d'acides (3 chiffres après la virgule)  $200 \text{ cm}^3$  HCl 0,1M +  $100 \text{ cm}^3$  CH<sub>3</sub>COOH 0,2M (pK<sub>a</sub> = 4,75)

Démontrer la formule utilisée et l'exprimer sous forme littérale avec :

- $C_A$  = Concentration en acide chlorhydrique
- $C_a$  = Concentration en acide acétique

On prépare une solution aqueuse d'oxalate disodique par dissolution de 8040mg de ce sel dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume final de  $500 \text{ cm}^3$  (Solution A).

On donne : pka<sub>1</sub> = 4,3, pK<sub>a2</sub> = 1,3 et MM=134  $g \cdot mol^{-1}$

Question n°2 : Ecrivez la formule chimique de ce sel.

Question n°3 : Quel est le pH de la solution A ? A  $50,0 \text{ cm}^3$  de la solution A on ajoute  $12,5 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique 0,240 M

Question n°4 : Quel est le pH de la solution obtenue ? Quel nom donne t'on à cette solution ? Pourquoi ?

Question n°5 : Quelle est la définition d'un ampholyte ?

Question n°6 : Quel volume de ce même acide faut-il rajouter à  $25 \text{ cm}^3$  de solution A pour obtenir un pH de 2,8 ?

Question n°7 : A  $30 \text{ cm}^3$  de la solution A, on ajoute  $35 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique 0,24M. Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

# Exercice n°8

## Question n°1:

Mélange Acide Fort (HCl) et Acide Faible (CH<sub>3</sub>COOH, pK<sub>a</sub> = 4,75)

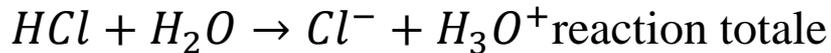
Calcul des nouvelles concentrations en acides du mélange :

$$C_A = \frac{C_{A0}V_{A0}}{V_t} = 0,0667 \text{ M} \quad C_a = \frac{C_{a0}V_{a0}}{V_t} = 0,0667 \text{ M}$$

Calcul de la dissociation de l'acide faible (coefficient de dissociation  $\alpha$ ) :

$$\frac{K_a}{C_a} = \frac{10^{-4,75}}{0,0667} = 0,00026674 \lll 0,008 \text{ donc faiblement acide faiblement dissocié}$$

Equation des réaction



!! La plupart du temps, pour calculer le pH, on part du principe que l'acidité est gouvernée par l'acide fort en solution d'un mélange d'acides. Dans ce cas, le pH s'obtient simplement grâce à la formule classique  $\text{pH} = -\log C_A$ , sans tenir compte de l'acidité (très faible) libérée par l'acide faible (ici l'acide acétique) !!

# Exercice n°8

Question n°1:

	CH <sub>3</sub> COOH +	H <sub>2</sub> O	↔	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> +	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Etat initial	C <sub>a</sub>	Excès		0	0
Etat final	C <sub>a</sub> (1-α)	Excès		C <sub>a</sub> α	C <sub>a</sub> α
Etat final + HCl	C <sub>a</sub> (1-α)	Excès		C <sub>a</sub> α	C <sub>a</sub> α + C <sub>A</sub>

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(C_a\alpha)(C_a\alpha + C_A)}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha(C_a\alpha + C_A)}{(1-\alpha)}$$

On développe l'équation et on obtient

$$C_a\alpha^2 + (C_A + K_a)\alpha - K_a = 0$$

Donc équation du second degré on résoud le binôme du second degré

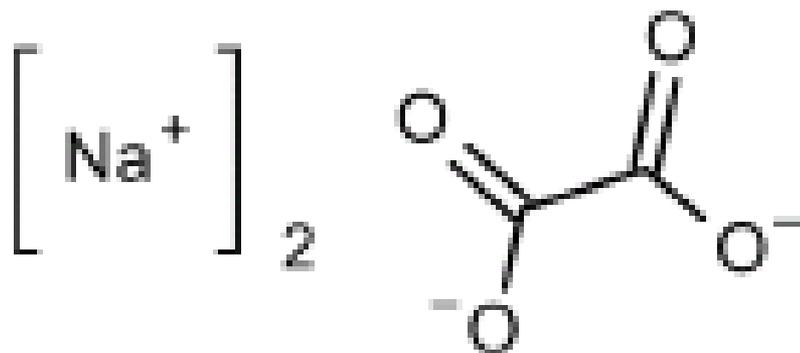
$$\alpha = \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a}$$

$$\text{Donc pH} = -\log\left(C_a \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a} + C_A\right) \text{ pH} = 1,176$$

# Exercice n°8

## Question n°2:

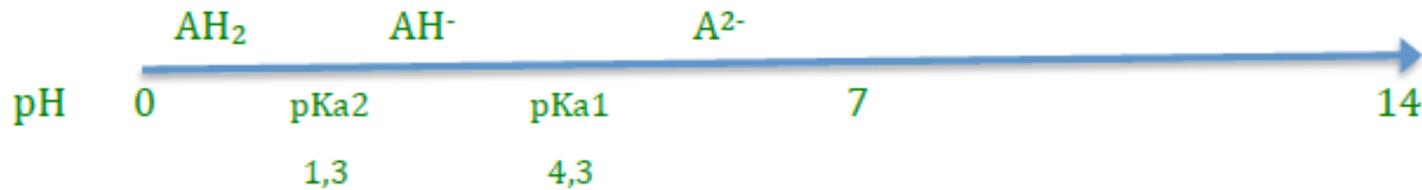
Question « Sélection ». Il faut connaître quelques formules de courantes (formiate, oxalate, acétate....) puisque le programme de chimie orga de l'Internat demande de les connaître (Section I Item 10). Conseil : Ne pas tout apprendre par cœur, mais essayer de retenir les plus « tombables » à chaque fois que vous en voyez une dans les exos (Annales ++++)



# Exercice n°8

## Question n°3:

Piège n°1 : Oxalate disodique = BASE, donc pH basique, donc formule de base ! Piège n°2 : Ne pas se fier aux numérotations des pKa : Toujours faire une échelle d'acidité/basicité pour bien situer la question :



Si  $\text{pH} < \text{pKa}_2$ , forme di--acide (Acide Oxalique) majoritaire AH<sub>2</sub>.

Si  $\text{pKa}_2 < \text{pH} < \text{pKa}_1$ , forme mono-acide majoritaire AH<sup>-</sup>

Si  $\text{pH} > \text{pKa}_1$ , forme oxalate majoritaire A<sup>2-</sup>. Attention : Majoritaire ne veut pas dire exclusive. Si les pKa sont proches  $\Delta\text{pKa} < 3$ , on ne peut pas négliger les autres formes du composé. On utilise alors le coefficient de Schwarzenbach (voir exo de complexo) pour calculer les concentrations.

Oxalate disodique = base faible  $\Delta\text{pKa} \geq 3$  donc on peut négliger les autres formes du composé.

# Exercice n°8

Question n°3:

pH d'une base faible  $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C)$

Calcule de C

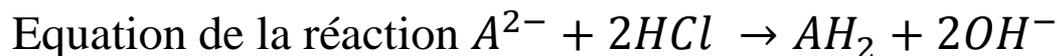
$$C = \frac{m}{MM * V} = \frac{8,040 * 1000}{134 * 500} = 0,120 M$$

On vérifie que  $\frac{K_b}{C} = \frac{10^{14-4,3}}{0,120} \ll 0,008$

Donc pH=8,69

# Exercice n°8

## Question n°4:



Acide fort + base faible : Réactions totales/Complètes

1 mole d'oxalate libère 2 moles d' $OH^-$

Pour neutraliser une mole d'oxalate, il faut 2 moles d'HCl. Autrement dit : 1 équivalent d'oxalate = 2 équivalents  $OH^-$

Calcul des quantités de matière (équivalents)

- $50 \text{ cm}^3$  de solution A à  $0,12 \text{ mol. l}^{-1}$  soit 0,006 moles d'oxalate (0,012 équivalents  $OH^-$ )
- $12,5 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique à  $0,24 \text{ mol. l}^{-1}$  soit 0,003 moles d'HCl (0,003 équivalents  $H_3O^+$ ).
- Tableau d'avancement

	$A^{2-}$	+ HCl	→	$AH^-$	+ $Cl^-$
<b>Etat initial</b>	0,006mol	0,003mol		0	0
<b>Etat final</b>	0,003mol	0		0,003mol	0,003mol

# Exercice n°8

## Question n°4:

La réaction est limitée par HCl qui est entièrement consommé

A la fin de la réaction, il reste :

- 0,003mol de  $A^{2-}$
- 0,003mol de  $AH^-$
- 0,003mol de  $Cl^-$  (ion spectateur)

On obtient alors une SOLUTION TAMPON = Solution dans laquelle on trouve un acide (ou une base) faible ET sa base (son acide) conjugué. Le pH d'une solution tampon s'exprime ici :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}\right)$$

Calcule des quantites

$$[A^{2-}] = \frac{n_{A^{2-}}}{V_t} = \frac{0,003}{62,5 \cdot 10^{-3}} = 0,048 \text{ M} \text{ et } [AH^-] = \frac{n_{AH^-}}{V_t} = \frac{0,003}{62,5 \cdot 10^{-3}} = 0,048 \text{ M}$$

$$\text{Donc le rapport } \left(\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}\right) = 1$$

$$\text{Donc } pH = pK_a = 4,3$$

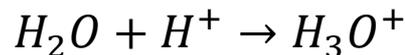
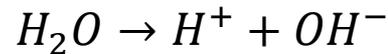
# Exercice n°8

## Question n°5:

Un ampholyte est une espèce qui, en solution, est capable A LA FOIS de céder et de capter un ion hydrogène  $H^+$ .

C'est une espèce qui se comporte à la fois comme un acide et comme une base.

L'eau est l'exemple type de l'espèce ampholyte :



## Question n°6:

Un pH « cible » est rarement donné au hasard... Il correspond souvent à un pH remarquable de la réaction !!!

Très étonnement  $\frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = 2,8$  ... étonnant non?

C'est le point de équivalence Il correspond à la neutralisation de la première fonction basique de l'oxalate, c'est à dire au moment où TOUT l'oxalate disodique ( $A^{2-}$ ) est passé sous la forme  $AH^-$  = Espèce amphotère.

On cherche à trouver le volume d'HCl à 0,24M nécessaire pour neutraliser 0,003 moles de  $A^{2-}$  en  $AH^-$ . Il faut donc 0,003 moles de HCl puisqu'une mole d'HCl donne une mole de  $H_3O^+$ , qui neutralise une mole de  $A^{2-}$  en  $AH^-$ .

# Exercice n°8

Question n°6:

$$\text{Donc } V = \frac{n}{c} = \frac{0,003}{0,24} = 12,5 \text{ ml}$$

Question n°7:

Quantité d'oxalate disodique mis en jeu de la solution A : 30ml à 0,12M  $\rightarrow$  0,0036moles soit 3,6mmoles.

Quantité d'HCl mis en jeu : 35ml à 0,24M  $\rightarrow$  0,0084moles soit 8,4mmoles.

Volume total du mélange :  $V=30+35=65\text{ml}$

Rappel : 2moles d'HCl sont nécessaires pour neutraliser 1 mole d'oxalate disodique !!!

On remarque que la quantité d'HCl est plus de deux fois supérieure à la quantité d'oxalate, indiquant que tout l'oxalate est transformé en acide oxalique et que l'acide chlorhydrique est en excès. Autrement dit :  $A^{2-}$  en  $AH^-$

3,6mmoles de  $A^{2-}$  + 8,4mmoles de HCl  $\rightarrow$  3,6mmoles de  $AH^-$  + 4,8mmoles de HCl

3,6mmoles de  $AH^-$  + 4,8mmoles de HCl  $\rightarrow$  3,6mmoles de  $AH_2$  + 1,2mmoles de HCl

Bilan de la réaction :

- 3,6mmoles de  $AH_2$
- 1,2mmoles de HCl

# Exercice n°8

Question n°7:

Calcul des concentrations

$$[AH_2] = \frac{3,6}{65 \cdot 10^{-3}} = 5,538 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad [HCl] = \frac{1,2}{65 \cdot 10^{-3}} = 1,846 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Pour calculer le pH on calcule le rapport

$$\frac{k_a}{[AH_2]} = \frac{10^{-1,2}}{5,538 \cdot 10^{-2}} = 0,9 \text{ donc acide moyennement dissocié}$$

Ce qui implique que l'acidité de l'acide oxalique doit--être prise en compte pour le calcul du pH.

Puisque  $\Delta pK_a \leq 3$ , on néglige la concentration de  $AH^-$  résiduelle (très faible mais toujours présente). Si ça n'avait pas été le cas, il aurait fallu calculer toutes les concentrations en utilisant la relation de Schwarzenbach

pH d'un mélange d'acide fort et d'acide faible moyennement dissocié (démontre à la premier question):

$$\text{pH} = -\log\left(C_a \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a} + C_A\right)$$

$$C_a = 5,538 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_A = 1,846 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = 10^{-1,3}$$

$$\text{pH} = 1,33$$

Merci pour votre attention

Si vous avez des questions ne pas hesiter pas à me contacter a [marcuccicharles84@gmail.com](mailto:marcuccicharles84@gmail.com)

# Correction Piquage

## Chimie analytique 1

MARCUCCI Charles – 4<sup>é</sup>me semestre  
marcuccicharles84@gmail.com

# Exercice n°1

## Question n°1

Calculer le pH exact de la solution de ce mélange d'acides (3 chiffres après la virgule)  $200 \text{ cm}^3$  HCl  $0,1\text{M}$  +  $100 \text{ cm}^3$  CH<sub>3</sub>COOH  $0,2\text{M}$  ( $pK_a = 4,75$ )

Démontrer la formule utilisée et l'exprimer sous forme littérale avec :

$C_A$  = Concentration en acide chlorhydrique

$C_a$  = Concentration en acide acétique

On prépare une solution aqueuse d'oxalate disodique par dissolution de  $8040\text{mg}$  de ce sel dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume final de  $500 \text{ cm}^3$  (Solution A). On donne :  $pK_{a1} = 4,3$ ,  $pK_{a2} = 1,3$  et  $MM = 134 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Question n°2 :

Ecrivez la formule chimique de ce sel.

## Question n°3 :

Quel est le pH de la solution A ?

## Question n°4 :

A  $50,0 \text{ cm}^3$  de la solution A on ajoute  $12,5 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique  $0,240 \text{ M}$

Quel est le pH de la solution obtenue ? Quel nom donne t'on à cette solution ? Pourquoi ?

# Exercice n°1

## Question n°1

Mélange acide fort et acide faible

Calcule des nouvelles concentrations en acide du mélange

$$C_A = \frac{C_{A0}}{V_t} \cdot V_{A0} \Rightarrow C_A = \frac{0,1}{0,3} \cdot 0,2 = 0,0667 \text{ M}$$

$$C_a = \frac{C_{a0}}{V_t} \cdot V_{a0} \Rightarrow C_a = \frac{0,1}{0,3} \cdot 0,2 = 0,0667 \text{ M}$$

On calcule le coef de dissociation de l'acide faible

$$\frac{k_a}{C_a} = 0,000266742 \text{ donc acide faiblement dissocié}$$

on va tenir compte de l'acidité libérée par les DEUX réactions, puisqu'on nous demande le pH EXACT de la Solution.

La plupart du temps, pour calculer le pH, on part du principe que l'acidité est gouvernée par l'acide fort en solution d'un mélange d'acides. Dans ce cas, le pH s'obtient simplement grâce à la formule classique sans tenir compte de l'acidité (très faible) libérée par l'acide faible (ici l'acide acétique)

Tableau d'avancement de la réaction

# Exercice n°1

## Question n°1

	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
EI	$C_\alpha$	Exces	0	0
EF	$C_\alpha(1-\alpha)$	Exces	$C_\alpha\alpha$	$C_\alpha\alpha$
EF + HCl	$C_\alpha(1-\alpha)$	Exces	$C_\alpha\alpha$	$C_\alpha\alpha + C_A$

Donc on a comme équation

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha(C_a\alpha + C_A)}{(1-\alpha)}$$

En développant on obtient une équation du seconde degre

$$C_a \alpha^2 + (C_A + K_a)\alpha - K_a = 0$$

On calcule le discriminant

$$\Delta = C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)$$

Donc alpha ne peut etre que positif :

$$\alpha = \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{\Delta}}{2C_a} = \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a}$$

# Exercice n°1

## Question n°1

On a donc la formule suivante

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( C_a * \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a} + C_A \right)$$

Avec l'application numérique on a :

$$\text{pH} = 1,176$$

# Exercice n°1

## Question n°2

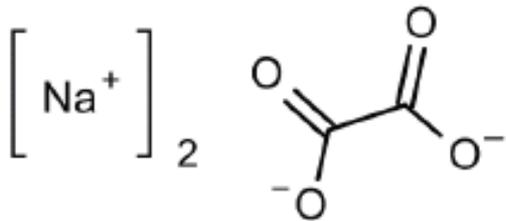
Question « Sélection ».

Il faut connaître quelques formules de courantes (formiate, oxalate, acétate....) puisque le programme de chimie orga de l'Internat demande de les connaître (Section I Item 10).

Conseil : Ne pas tout apprendre par cœur, mais essayer de retenir les plus « tombables » à chaque fois que vous en voyez une dans les exos (Annales ++++)

Oxalate disodique = sel de l'acide oxalique

Formule chimique :

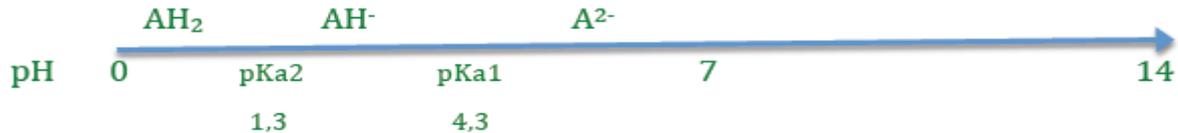


# Exercice n°1

## Question n°3

Piège n°1 : Oxalate disodique = BASE, donc pH basique, donc formule de base !

Piège n°2 : Ne pas se fier aux numérotations des pKa : Toujours faire une échelle d'acidité/basicité pour bien situer la question :



Si  $\text{pH} < \text{pKa}_2$ , forme di-acide (Acide Oxalique) majoritaire AH<sub>2</sub>.

Si  $\text{pKa}_2 < \text{pH} < \text{pKa}_1$ , forme mono-acide majoritaire AH<sup>-</sup>.

Si  $\text{pH} > \text{pKa}_1$ , forme oxalate majoritaire A<sup>2-</sup>.

Attention : Majoritaire ne veut pas dire exclusive. Si les pKa sont proches  $\Delta\text{pKa} < 3$ , on ne peut pas négliger les autres formes du composé. On utilise alors le coefficient de Schwarzenbach (voir exo de complexo) pour calculer les concentrations.

Oxalate disodique = base faible

$\Delta\text{pKa} \geq 3$  donc on peut négliger les autres formes du composé.

pH d'une base faible :  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{pKa} + \frac{1}{2}\log_{10} C$  Avec  $\text{pKa} = \text{pKa}_1 = 4,3$

C = concentration en oxalate ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

# Exercice n°1

## Question n°3

Calcul de C :

$$[C] = \frac{\text{masse} \cdot 1000}{\text{MM} \cdot \text{Volume}}$$

Avec : masse = 8,040 grammes

$$\text{MM} = 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Volume} = 500 \text{ cm}^3$$

$$[C] = \frac{8,04 \cdot 1000}{134 \cdot 500} = 0,120 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (On vérifie que } \frac{k_b}{c} < 0,008 \text{)}$$

Détermination du pH :

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,3}{2} + \frac{1}{2} \log_{10} 0,120$$

$$\text{pH} = 8,69$$

Le pH de la solution A est de 8,69

# Exercice n°1

## Question n°4

- Equations de la réaction :



Acide fort + base faible : Réactions totales/Complètes.

1 mole d'oxalate libère 2moles d'OH<sup>-</sup>

Pour neutraliser une mole d'oxalate, il faut 2moles d'HCl.

Autrement dit : 1équivalent d'oxalate = 2équivalents OH<sup>-</sup>.

2équivalents H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sont nécessaires pour neutraliser 1équivalent d'oxalate.

- Calcul des quantités de matière (équivalents).

-50cm<sup>3</sup> de solution A à 0,12mol.l<sup>-1</sup> soit 0,006 moles d'oxalate (0,012 équivalents OH<sup>-</sup>)

-12,5cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 0,24 mol.l<sup>-1</sup> soit 0,003 moles d'HCl (0,003 équivalents H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

# Exercice n°1

## Question n°4

- Bilan de la réaction :

	$A^{2-}$	+ HCl	→	$AH^-$	+ $Cl^-$
<b>Etat initial</b>	0,006mol	0,003mol		0	0
<b>Etat final</b>	0,003mol	0		0,003mol	0,003mol

La réaction est limitée par HCl qui est entièrement consommé. A la fin de la réaction, il reste :

0,003mol de  $A^{2-}$

0,003mol de  $AH^-$

0,003mol de  $Cl^-$  (ion spectateur)

On obtient alors une SOLUTION TAMPON = Solution dans laquelle on trouve un acide (ou une base) faible ET sa base (son acide) conjugué.

Le pH d'une solution tampon s'exprime :

$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[Base]}{[Acide]}$$

Ici,  $[Base] = [A^{2-}]$

$[Acide] = [AH^-]$

# Exercice n°1

## Question n°4

Détermination des concentrations des espèces restantes en solution :

Volume total de la solution  $v_t = 50 + 12,5 = 62,5 \text{ ml}$

$$[A^{2-}] = \frac{n_{A^{2-}}}{v_t} = \frac{0,003}{62,5 \cdot 10^{-3}} = 0,048 \text{ M}$$

$$[AH^-] = \frac{n_{AH^-}}{v_t} = \frac{0,003}{62,5 \cdot 10^{-3}} = 0,048 \text{ M}$$

$[A^{2-}] = [AH^-]$  d'où :

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log_{10} \frac{[A^{2-}]}{[AH^-]} = \text{pKa}_1$$

$$\underline{\text{pH} = 4,3}$$

Le pH du mélange tampon est égal à 4,3.

# Exercice n°1

## **Question n°5 :**

Quelle est la définition d'un ampholyte ?

## **Question n°6 :**

Quel volume de ce même acide faut-il rajouter à 25cm<sup>3</sup> de solution A pour obtenir un pH de 2,8 ?

## **Question n°7 :**

A 30cm<sup>3</sup> de la solution A, on ajoute 35cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 0,24M.

Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

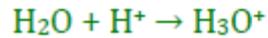
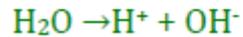
# Exercice n°1

## Question n°5

Un ampholyte est une espèce qui, en solution, est capable A LA FOIS de céder et de capter un ion hydrogène  $H^+$ .

C'est une espèce qui se comporte à la fois comme un acide et comme une base.

L'eau est l'exemple type de l'espèce ampholyte :



# Exercice n°1

## Question n°6

Un pH « cible » est rarement donné au hasard.... Il correspond souvent à un pH remarquable de la réaction !!!

$$\text{On pose : } \frac{pKa_1+pKa_2}{2} = \frac{4,3+1,3}{2} = 2,8$$

On cherche à déterminer le pH particulier pour lequel  $pH = \frac{pKa_1+pKa_2}{2}$

Il correspond à la neutralisation de la première fonction basique de l'oxalate, c'est à dire au moment où TOUT l'oxalate disodique ( $A^{2-}$ ) est passé sous la forme  $AH^-$  = Espèce amphotère.

(Remarque : En réalité il reste toujours un peu des autres espèces, que l'on néglige. Voir question 3)

Bilan des espèces en présence :

Dans 25ml de solution A d'oxalate disodique à 0,12M, on a :  $n=C.V=0,003$  moles d'oxalate disodique.

On cherche à trouver le volume d'HCl à 0,24M nécessaire pour neutraliser 0,003 moles de  $A^{2-}$  en  $AH^-$ .

Il faut donc 0,003 moles de HCl puisqu'une mole d'HCl donne une mole de  $H_3O^+$ , qui neutralise une mole de  $A^{2-}$  en  $AH^-$ .

$$\text{D'où : } V = \frac{n}{c} = \frac{0,003}{0,24} = \underline{12,5\text{ml}}$$

Il faudra 12,5ml d'acide chlorhydrique à 0,24M pour neutraliser tout le  $A^{2-}$  et donc obtenir un  $pH=pKa = 2,8$ , avec un ampholyte en solution.

# Exercice n°1

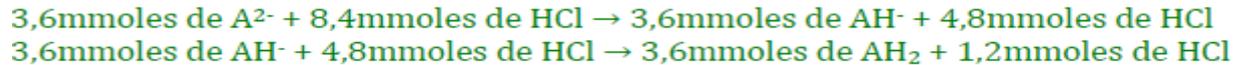
## Question n°7

- Quantité d'oxalate disodique mis en jeu de la solution A :  
30ml à 0,12M → 0,0036moles soit **3,6mmoles**.
- Quantité d'HCl mis en jeu :  
35ml à 0,24M → 0,0084moles soit **8,4mmoles**.
- Volume total du mélange :  $V=30+35=65\text{ml}$

Rappel : 2moles d'HCl sont nécessaires pour neutraliser 1 mole d'oxalate disodique !!!

On remarque que la quantité d'HCl est plus de deux fois supérieure à la quantité d'oxalate, indiquant que tout l'oxalate est transformé en acide oxalique et que l'acide chlorhydrique est en excès.

Autrement dit :



Bilan de la réaction : -3,6mmoles de  $AH_2$   
-1,2mmoles de HCl

Calcul des concentrations :

$$[AH_2] = \frac{n}{V} = \frac{3,6}{65} \approx 5,538 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[HCl] = \frac{n}{V} = \frac{1,2}{65} \approx 1,846 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Pour le calcul du pH de ce mélange d'acide fort et d'acide faible, on vérifie :

$$\frac{k_a}{[AH_2]} = \frac{10^{-1,3}}{5,538 \cdot 10^{-2}} = 0,9 \gg 0,008 \rightarrow \text{Acide MOYENNEMENT dissocié.}$$

Ce qui implique que l'acidité de l'acide oxalique doit-être prise en compte pour le calcul du pH.

# Exercice n°1

## Question n°7

Remarque : Si l'acide faible est faiblement dissocié, on néglige son acidité et le pH est donné par l'acidité de l'acide fort par la formule  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{Acide fort}]$ .

Puisque  $\Delta\text{p}K_a \leq 3$ , on néglige la concentration de  $\text{AH}^-$  résiduelle (très faible mais toujours présente).

Si ça n'avait pas été le cas, il aurait fallu calculer toutes les concentrations en utilisant la relation de Schwarzenbach (cf. Complexo).

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( C_a \cdot \frac{-(C_A + K_a) + \sqrt{C_A^2 + 2(C_A K_a) + K_a^2 + 4(C_a K_a)}}{2C_a} + C_A \right)$$

(formule démontrée à la première question)

$$C_a = 5,538 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_A = 1,846 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_a = 10^{-1,3} \text{ M}$$

Soit  $\text{pH} \approx 1,33$

Le pH calculé en ne tenant compte QUE de l'acidité de l'acide fort HCl est très proche mais lorsqu'un acide faible est moyennement dissocié, on ne peut pas le négliger.

# Exercice n°2

- Quel est, dans chaque cas, le pH des solutions 1 à 5 et le pH des solutions 1 à 5 obtenues apres addition de 100 ml de solution d'acide sulfurique 0,1M?
- 1°) 100ml de NaOH 0,1M
- 2°) 300ml de NaOH 0,1M
- 3°) 300 ml de  $C_6H_5NH_2$  0,1M  
 $pK_a_{(C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2)} = 4,6$
- 4°) 300ml de  $C_6H_5NH_3^+, Cl^-$
- 5°) 400ml de  $CH_3CO_2^-, Na^+$  0,1M  
 $pK_a_{CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-} = 4,7$

# Exercice n°2

## **Solution 1**

### Solution seul

pH d'une solution d'une base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

$$\text{pH} = 13$$

### Solution avec acide sulfurique

Attention C'est un diacide

Donc 1 mole de diacide réagit avec 2 mole de soude

Il reste donc 0,005 moles d'acide sulfurique dans 200ml de solution soit 0,025 M

$$\text{pH} = -\log(2 * C_a)$$

$$\text{pH} = 1,3$$

# Exercice n°2

## Solution 2

### Solution seul

pH d'une solution d'une base forte

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

$$\text{pH} = 13$$

### Solution avec acide sulfurique

Donc 1 mole de diacide réagit avec 2 mole de soude

Il y a donc 0,03mol de soude et 0,01mol d'acide.

$H_2SO_4$	$2NaOH$	$\rightarrow$	$SO_4^{2-}$	$H_2O$
X	Y		0	0
X- $\alpha$	Y-2 $\alpha$		$\alpha$	$\alpha$

Donc il reste 0,01 mol de soude dans 400ml de solution donc

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{0,01}{0,4} = 12,4$$

# Exercice n°2

Solution 3

Solution seul

C'est une acide faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_b}{C_b}$  avec

$K_b = 10^{-pK_b}$  et  $pK_b = 14 - pK_a$  donc  $\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{pK_a-14}}{0,1} = 3,9810^{-9}$  donc largement

inferieur a 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log Cb)$$

pH=8,8

# Exercice n°2

## Solution 3

### Solution avec acide sulfurique

Excès base faible  $C_6H_5NH_2$  : 0,01 moles acide sulfurique consommées et reste 0,01mole de  $C_6H_5NH_2$  dans les 400ml.

Reste également 0,02moles de  $C_6H_5NH_3^+$  produites lors de la réaction.

Donc pH d'une solution tampon

$$pH = pKa + \log \frac{[C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]} \quad pH = 9,4 + \log \frac{0,025}{0,05} = 4,3$$

# Exercice n°2

## Solution 4

### Solution seul

C'est une base faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_a}{C_a}$  avec

$K_a = 10^{-pKa}$  donc  $\frac{K_a}{C_a} = \frac{10^{-pKa}}{0,1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  donc largement inférieur à 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_a)$$

pH=2,8

# Exercice n°2

## Solution 4

### Solution avec acide sulfurique

Mélange acide faible et acide fort.

Si  $\frac{K_a}{C_a}$  de l'acide fort est inférieur à 0,008 (donc acide faiblement dissocié) on néglige l'acidité de l'acide faible et le pH est gouverné par l'acide fort seul, avec la formule du pH d'un acide fort

Nouvelle concentration en acide fort  $C'=0,075\text{M}$  donc  $\frac{K_a}{C_a} = 3,35 \cdot 10^{-4}$

Donc  $pH = -\log(2 * C_a)=1,3$

# Exercice n°2

## Solution 5

### Solution seul

C'est une base faible

Nous devons tout d'abord calculer le rapport  $\frac{K_b}{C_b}$  avec

$K_b = 10^{-pK_b}$  et  $pK_b = 14 - pK_a$  donc  $\frac{K_b}{C_b} = \frac{10^{pK_a-14}}{0,1} = 5,01 \cdot 10^{-9}$  donc largement inférieur à 0,008 le composé est donc faiblement dissocié on peut utiliser l'équation suivante

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_b)$$

pH=8,85

# Exercice n°2

## Solution 5

### Solution avec acide sulfurique

Mélange acide fort et base faible : réaction totale/complète

Bilan des espèces en solution :

$CH_3CO_2^-$ :  $n=C.V = 0,04$  moles

$H_2SO_4$  :  $n=C.V = 0,01$  mole (0,02 équivalents  $H_3O^+$ )

Excès de base faible. Tout l'acide sulfurique est consommé. Solution tampon.

$$[CH_3CO_2^-] = 0,04M$$

$$[CH_3CO_2H] = 0,04M$$

Donc point de demi-équivalence atteint  $pH=pK_a=4,7$

# Exercice n°3

On se propose de contrôler par complexométrie un lot de comprimés de chlorure de magnésium de formule :

- Chlorure de magnésium. ....0,1g
- Excipient.....0,1g

Pour cela, 10 comprimés pris au hasard dans ce lot sont pesés (poids= 2,04g) et pulvérisés.

On prélève une prise d'essai de 0,24g à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique pour mineraliser l'échantillon.

On ajoute de l'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  jusqu'à  $\text{pH}=10,0$ , on ajuste le volume à 10mL. On titre par une solution d'EDTA 0,05M en présence de noir ériochrome.

Le changement de couleur de l'indicateur intervient pour 20,6mL d'EDTA versés.

$\text{Mg}=24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{Cl}=35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{pKMgY}^{2-}=8,70$

$\text{pKa de l'EDTA}= 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3$

En supposant que à  $\text{pH}=10,0$  le changement de couleur de l'indicateur a lieu au point d'équivalence, juste théorique.

**Question n°1 :**

Quelle est la valeur de  $\text{pMg} = -\log [\text{Mg}^{2-}]$  ?

**Question n°2 :**

Quelle erreur ferait-on sur le dosage si on opérait à  $\text{pH} = 7$  (on considèrera le volume Identique et l'utilisation du même indicateur) ?

# Exercice n°3

Equation de la réaction de complexation du magnésium avec l'EDTA :

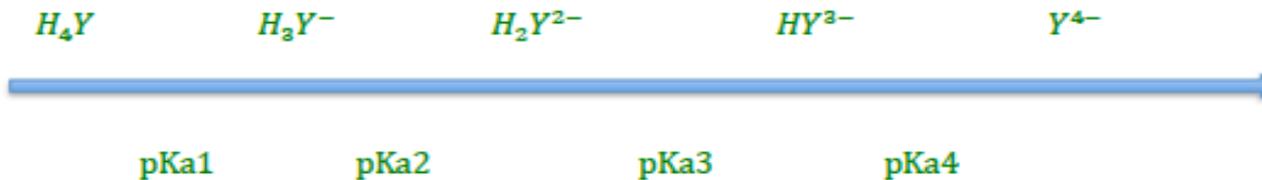
Question 1



4 formes de l'EDTA entrent en jeu en fonction du pH :



Diagramme de prédominance des espèces :



$H_4Y + H_2O \leftrightarrow H_3Y^{-} + H_3O^{+}$	(1) $Ka_1 = \frac{[H_3Y^{-}][H_3O^{+}]}{[H_4Y]} = 10^{-2}$
$H_3Y^{-} + H_2O \leftrightarrow H_2Y^{2-} + H_3O^{+}$	(2) $Ka_2 = \frac{[H_2Y^{2-}][H_3O^{+}]}{[H_3Y^{-}]} = 10^{-2,7}$
$H_2Y^{2-} + H_2O \leftrightarrow HY^{3-} + H_3O^{+}$	(3) $Ka_3 = \frac{[HY^{3-}][H_3O^{+}]}{[H_2Y^{2-}]} = 10^{-6,2}$
$HY^{3-} + H_2O \leftrightarrow Y^{4-} + H_3O^{+}$	(4) $Ka_4 = \frac{[Y^{4-}][H_3O^{+}]}{[HY^{3-}]} = 10^{-10,3}$

# Exercice n°3

Détermination du coefficient de Schwarzenbach  $\alpha_H$

$$\alpha_H = \frac{Y_{total}}{Y^{4-}} \quad Y_{total} = \alpha_H Y^{4-} \quad (5)$$

Avec  $Y_{total} = Y^{4-} + HY^{3-} + H_2Y^{2-} + H_3Y^{-} + H_4Y$  (Toutes les formes autres que complexées à l'EDTA)

$$\text{Avec } K_c = \frac{[Y^{4-}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]} \text{ constante de complexation } (6)$$

$$\text{Et avec } K_c' = \frac{[Y_{total}][Mg^{2+}]}{[MgY_{total}]}$$

= constante conditionnelle de complexation car complexation dépend du pH (7).

D'après (5), (6), (7) on a :

$$K_c' = \alpha_H K_c$$

# Exercice n°3

D'après (1),(2),(3),(4) on a :

$$[HY^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H_2O^+]}{Ka_4}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[Y^{4-}][H_2O^+]^2}{Ka_3Ka_4}$$

$$[H_3Y^-] = \frac{[Y^{4-}][H_2O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4}$$

$$[H_4Y] = \frac{[Y^{4-}][H_2O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4}$$

$$Y_{total} = Y^{4-} + HY^{3-} + H_2Y^{2-} + H_3Y^- + H_4Y$$

$$Y_{total} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_2O^+]}{Ka_4} + \frac{[H_2O^+]^2}{Ka_3Ka_4} + \frac{[H_2O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4} + \frac{[H_2O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4} \right)$$



$$\alpha_H = 3$$

$$Y_{total} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-10})^2}{(10^{-10,3}) + (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-10})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-10})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{total} = 3Y^{4-}$$

$$Kc' = 3Kc$$

$$pKc' = -\log 3 + pKc$$

$$pKc' = -\log 3 + 8,70$$

$$\mathbf{pKc' = 8,22}$$

# Exercice n°3

$$Kc' = \frac{[Y_{total}][Mg^{2+}]}{[MgY_{total}]}$$

On considère que  $[Y_{total}] = [Mg^{2+}]$

$$\text{Pour } [MgY_{total}] = \frac{\text{Volume EDTA versé} \cdot \text{Concentration EDTA}}{\text{Volume total}} = \frac{20,6 \text{ ml} \cdot 0,05 \text{ M}}{30,6 \text{ ml}}$$

$$[MgY_{total}] = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[Mg^{2+}]^2 = Kc' [MgY_{total}]$$

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{Kc' \cdot [MgY_{total}]}$$

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{10^{-8,22} \cdot 3,37 \cdot 10^{-2}}$$

$$[Mg^{2+}] = 1,425 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$P_{Mg} = -\log(1,425 \cdot 10^{-5})$$

$$P_{Mg} = 4,85$$

La valeur de ( $p_{Mg} = -\log[Mg^{2+}]$ ) au point d'équivalence est de 4,85.

# Exercice n°3

On se place a pH=7 donc  $[H_3O^+] = 10^{-7}M$

-A l'état initial (pH=10) nous avons une concentration en Y =  $3,37 \cdot 10^{-2}M$

-Cette concentration correspond au Y complexé dans la solution  $[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2}M$

On recherche Y ajouté qui correspond à la concentration de Y à apporter pour obtenir un pH =7

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^3}{Ka_2Ka_3Ka_4} + \frac{[H_3O^+]^4}{Ka_1Ka_2Ka_3Ka_4} \right)$$

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-10,3}) * (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-7})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-7})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{ajouté} = 2311Y^{4-}$$

$$Kc' = 2311Kc$$

$$\text{Avec } Kc = 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 2311 \cdot 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 10^{-5,33}$$

$$Kc' = \frac{[Y_{ajouté}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]}$$

# Exercice n°3

- Question 2

On se place a pH=7 donc  $[H_3O^+] = 10^{-7}M$

-A l'état initial (pH=10) nous avons une concentration en Y =  $3,37 \cdot 10^{-2}M$

-Cette concentration correspond au Y complexé dans la solution  $[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2}M$

On recherche Y ajouté qui correspond à la concentration de Y à apporter pour obtenir un pH =7

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$Y_{ajouté} = Y^{4-} \left( 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-10,3}} + \frac{(10^{-7})^2}{(10^{-10,3}) * (10^{-6,2})} + \frac{(10^{-7})^3}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})} + \frac{(10^{-7})^4}{(10^{-10,3})(10^{-6,2})(10^{-2,7})(10^{-2})} \right)$$

$$Y_{ajouté} = 2311Y^{4-}$$

$$Kc' = 2311Kc$$

$$\text{Avec } Kc = 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 2311 \cdot 10^{-8,70}$$

$$Kc' = 10^{-5,33}$$

$$Kc' = \frac{[Y_{ajouté}][Mg^{2+}]}{[MgY^{2-}]}$$

# Exercice n°3

$$[Y_{ajouté}] = \frac{Kc' [MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]}$$

Avec  $Kc' = 10^{-5,33}$

$[Mg^{2+}] = 10^{-4,85}$  (trouvé question précédente)

$[MgY^{2-}] = 3,37 \cdot 10^{-2} M$  (concentration de Y complexé à pH=10)

$$[Y_{ajouté}] = \frac{10^{-5,33} \cdot 3,37 \cdot 10^{-2}}{10^{-4,85}}$$

$$[Y_{ajouté}] = 1,01 \cdot 10^{-2} M$$

Il faut augmenter la concentration en Y de  $1,01 \cdot 10^{-2} M$  par rapport à la concentration initiale  $3,37 \cdot 10^{-2} M$  en Y pour obtenir un pH=7

$$[Y_{total}] = [Y_{ajouté}] + [MgY] = 1,01 \cdot 10^{-2} M + 3,37 \cdot 10^{-2} M = \underline{4,47 \cdot 10^{-2} M}$$

$$\% \text{ d'erreur} = \frac{1,01 \cdot 10^{-2} M}{4,47 \cdot 10^{-2} M} \cdot 100 = \underline{32,75\%}$$

Soit une erreur par excès de 32,75%.

# Exercice n°4

Dans une solution d'hexacyanoferrate II de potassium  $K_4Fe(CN)_6$  de concentration 1M, la teneur en ion  $CN^-$  libre est de  $4,7 \cdot 10^{-4}M$ .

Calculer la constante de dissociation du complexe  $Fe(CN)_6$

Donnée :  $K_aHCN/CN^- = 9,30$

# Exercice n°4

Equation de la réaction

$Fe(CN)_6^{4-}$	$\Rightarrow$	$6CN^-$	$Fe^{2+}$
C		0	0
C-x		6X	X

Avec  $6X = [CN] = 4,7 \cdot 10^{-4} M$  donc  $x = 7,83 \cdot 10^{-5} M$

Et  $C = 1 M$

$$Kd = \frac{[CN^-]^6 * [Fe^{2+}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]^6 * \frac{[CN^-]}{6}}{c - \frac{[CN^-]}{6}} = \frac{6x^6 * x}{c - x}$$

$Kd = 8,44 \cdot 10^{-25}$  donc  $pKd = 24,07$

# Exercice n°5

Le coefficient de partage entre  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  pour  $\text{I}_2$  est  $P = 132$

Question 1 :

Quel pourcentage de l' $\text{I}_2$  dissout dans 100 mL d'eau restera-t-il dans la phase aqueuse après une extraction avec 50mL de  $\text{CHCl}_3$

Question 2 :

Quel pourcentage restera-t-il après 5 extractions successives avec 10 mL de  $\text{CHCl}_3$

# Exercice n°5

Question 1 :

Pourcentage restant en phase aqueuse :  $\frac{Q_a}{Q_0} = \left(\frac{1}{\alpha+1}\right)$

$$\text{Avec : } \alpha = P \cdot \frac{V_b}{V_a} = 132 \times \frac{50}{100} = 66$$

Il restera  $1/67 = 0,0149 = 1,49 \%$

Question 2 :

$$\frac{Q_a}{Q_0} = \left(\frac{1}{\alpha+1}\right)^5 \quad \text{avec} \quad \alpha = P \cdot \frac{V_b}{V_a} = 132 \times \frac{10}{100} = 13,2$$

Il restera  $(1/14,2)^5 = 1,73 \cdot 10^{-6} = 1,73 \cdot 10^{-4} \%$

Remarque : pour ces 2 questions, on peut aussi calculer le rendement, [1-R] représente ce qu'il reste en phase aqueuse à l'équilibre (en pourcentage de Q<sub>0</sub>)

# Exercice n°6

On se propose d'extraire une solution aqueuse de 20mL d'érythromycine par 10mL d'un solvant organique non miscible.

La solution de départ contient 12mg du médicament.

Le laboratoire est en rupture de stock de solutions tampon, l'extraction a lieu à pH 7.

$$pK_{a_{\text{médicament}}} = 8,9$$

A l'équilibre, il reste 10,38mg dans la phase aqueuse

## **Question 1 :**

Démontrez la formule utilisée pour calculer le coefficient de distribution d'une base faible

## **Question 2 :**

A l'aide de cette formule, déterminez le coefficient de partage

## **Question 3 :**

Calculez le pH minimal pour obtenir un rendement supérieur à 90%

## **Question 4 :**

Quel rendement maximum peut-on obtenir avec une seule extraction (dans des conditions optimales)? Que proposez-vous pour améliorer ce rendement?

# Exercice n°6

Question 1 :

$$D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} + [BH^+]_{aq}} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{K_a}$$

$$\Rightarrow [BH^+] = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{K_a}$$

Donc :

$$D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} + \frac{[H_3O^+] \cdot [B]_{aq}}{K_a}} = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)} = \frac{P}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)}$$

## Exercice n°6

Question 2 :

$$\text{Calcul de } D \text{ à pH7 : } D = \frac{\sum C_b}{\sum C_a} = \frac{1,62/10}{10,38/20} = 0,312$$

$$D = \frac{P}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)}$$

$$P = D \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right) = 0,312 \times \left(1 + \frac{10^{-7}}{10^{-8,9}}\right) = 25,1$$

## Exercice n°6

Question 3 :

$$R = \frac{\alpha}{\alpha+1} = \frac{0,5D}{0,5D+1} \geq 0,90$$

On résout l'équation :  $D \geq 18$

$$D = \frac{P}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)} \Rightarrow 18 = \frac{25,1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{10^{-8,9}}}$$

$$[H_3O^+] = \left(\frac{25,1}{18} - 1\right) \times 10^{-8,9} = 4,97 \cdot 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$pH = -\log([H_3O^+]) = 9,30$$

# Exercice n°6

Question 4 :

Le rendement maximal est obtenu lorsque  $D = P = 25,1$

$$\text{Alors } R = \frac{\alpha}{\alpha+1} = \frac{0,5 \times 25,1}{0,5 \times 25,1 + 1} = 0,926$$

Pour augmenter le rendement d'une extraction, on peut :

- ✓ Faire des extractions multiples
- ✓ Augmenter le volume de la phase organique
- ✓ Changer de solvant

# Exercice n°7

Pour le contrôle de fabrication de comprimés contenant du Diazépam, on effectue le dosage de ce principe actif. Pour cela on prélève 5 comprimés pesant chacun 0,12g. On les réduit en poudre. On prélève exactement pesés 500mg de cette poudre. On ajoute 20mL de tampon pH 8,1. On extrait par 3 fois 10mL d'éther. L'éther est évaporé et le résidu sec repris par 50mL de HCl molaire.

Après dilution au 1/200e avec le même acide, on effectue une mesure au spectrophotomètre en UV à 278nm en cuve de 1cm. L'absorbance obtenue est égale à 0,59.

## **Question 1 :**

Quelle est la teneur en Diazépam exprimée en mg par comprimé?

Rendement totale de l'extraction : 96,5%

$$E_{1cm1\%} = 1470$$

## **Question 2 :**

Combien d'extraction auraient été nécessaires pour obtenir un rendement supérieur à 99% ?

Coefficient de partage  $P = 4,12$

# Exercice n°7

On applique la lois de Berr-lambert  $A = \varepsilon Lc$  avec

- A l'absorbance de la solution
- E coefficient d'absorption molaire en  $g^{-1} \cdot 100ml \cdot cm^{-1}$
- C la concentration de la solution en  $g \cdot 100mL^{-1}$
- L la longueur de la cuve en cm

L'application numérique avec

- A = 0,59
- E = 1470
- L = 1 cm

$$C = \frac{0,59}{1470 * 1} = 4,014 \cdot 10^{-4} g \cdot 100ml^{-1} = 4,014 mg \cdot l^{-1}$$

La concentration dans les 500ml d'ether est donc de  $C=4,014*200=0,803 g \cdot l^{-1}$  soit en gramme  $m=CV$  avec

M la masse en gramme

C la concentration en  $g \cdot l^{-1}$

V le volume en litre

L'application numérique nous donc

$$M=0,803*0,050=40,1 \text{ mg}$$

# Exercice n°7

Cette masse est la masse contenue dans la phase organique. La formule du rendement nous donne

$$\rho = \frac{m_{org}}{m_{totale}} \text{ avec}$$

- $\rho$  le rendement sans unité
- $m_{org}$  la masse contenue dans la phase organique
- $m_{totale}$  la masse contenue dans la phase organique et phase aqueuse

Donc  $m_{totale} = \frac{m_{org}}{\rho}$  l'application numérique nous donne

$$m_{totale} = \frac{40,1}{0,965} = 41,55mg$$

La masse de produit actif présent dans les 500mg de poudre de comprimés est de 41,55mg

Grâce à une règle de trois on a que la quantité de produit compris dans les 6 comprimés est de

$$m_{pa} = \frac{600 * 41,55}{500} = 49,86$$

La masse de PA par comprimé est donc de 9,97 mg .

# Exercice n°7

## Question 2

On calcule  $\alpha$

$$\alpha = P * \frac{V_{org}}{V_{aq}} \text{ avec}$$

- P le coefficient de partage 4,12
- $V_{org}$  le volume de phase organique soit 10 ml
- $V_{aq}$  le volume de phase aqueuse soit 20 ml

$$\alpha = 4,12 * \frac{10}{20} = 2,06$$

On souhaite que  $\rho > 0,99$  on utilise la formule suivante

$$\rho = 1 - \left(\frac{1}{\alpha + 1}\right)^n$$
$$n = \frac{\log 1 - 0,99}{\log \frac{1}{2,06 + 1}} = 4,12$$

Il faut donc 5 extraction succesives de 20ml de phase aqueuse avec 10ml d'ether pour avoir un rendement superieur a 0,99

# Exercice n°8

On se propose de doser le métabolite urinaire M d'un médicament à partir d'un échantillon d'urine d'un patient. Le dosage est effectué par spectrophotométrie selon le protocole suivant :

	D'0	D'1	D'2	D'3	D'4
Echantillon d'urine (mL)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Solution étalon de M à 84mg/L (mL)	0	1	2	4	6
Réactif (mL)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Eau (mL)	7	6	5	3	1
Absorbance à 520 nm	0,26	0,42	0,58	0,84	1,03

Question 1 :

Comment s'appelle cette méthode de dosage, et quels en sont les principaux intérêts et quelles sont les conditions permettant de l'utiliser?

Question 2 :

Quelle est la concentration urinaire du métabolite à doser?

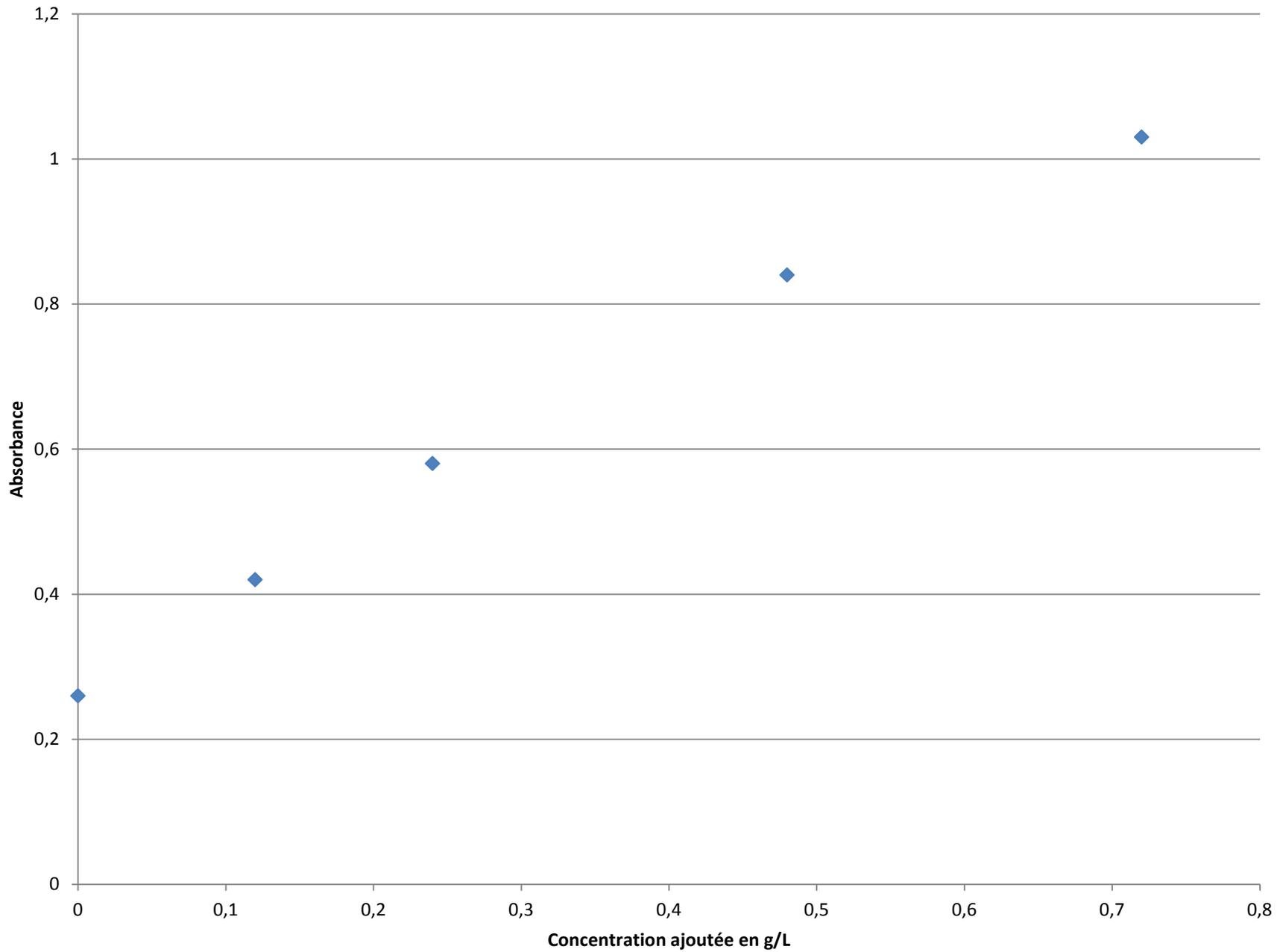
# Exercice n°8

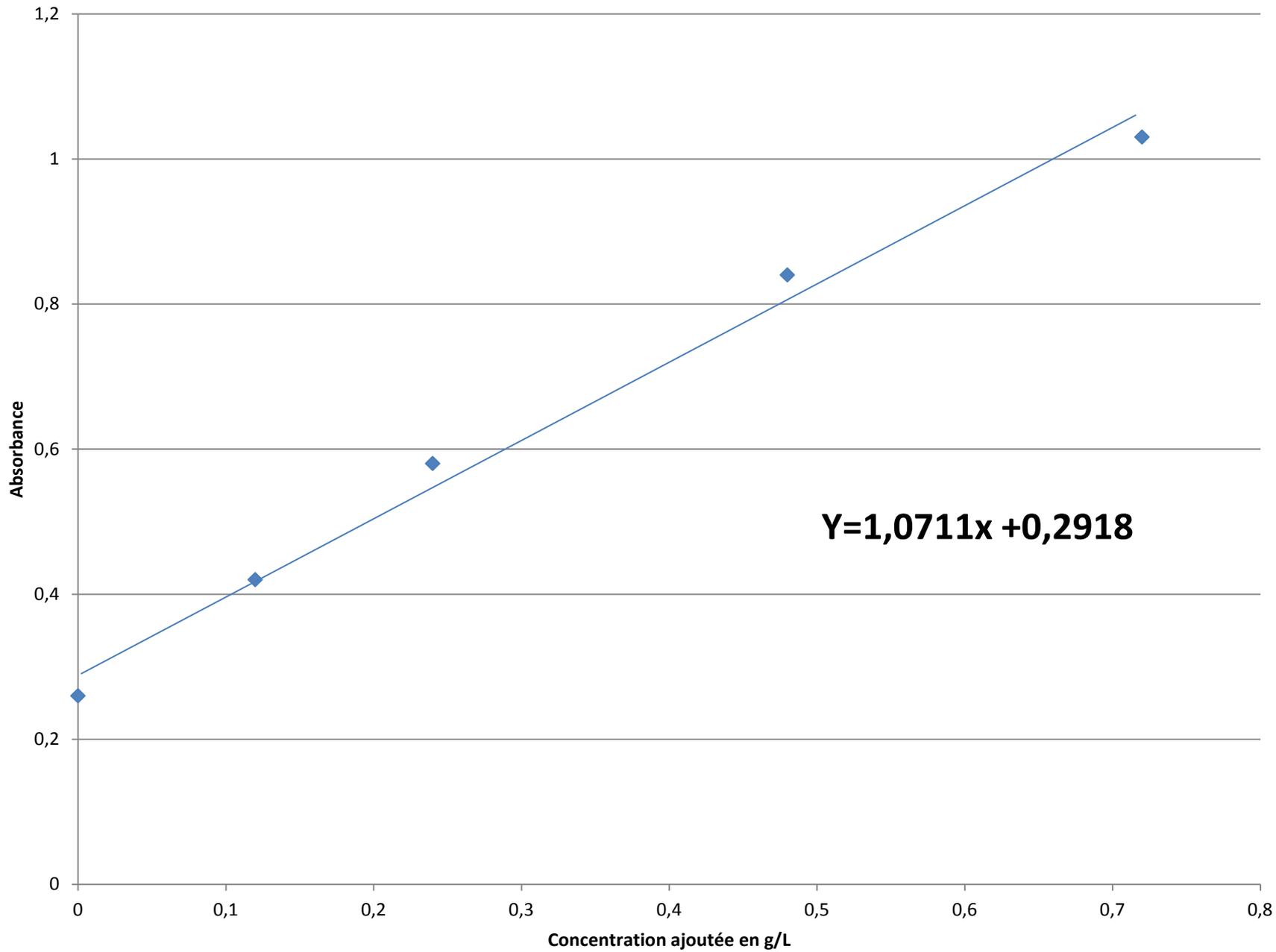
Question 1:

Cette méthode est la méthode des ajouts dosés, elle permet de s'affranchir des effets de matrice.

Elle peut être appliquée si :

- Le signal mesuré est proportionnel à la concentration
- Il n'existe pas d'erreur de zéro





# Exercice n°8

Question 2 :

On trouve l'équation de la droite  $A = aC + b$

$$A = 1,0711 \cdot C + 0,2918$$

On résout l'équation  $A=0$

$$- C = - b/a = - 0,272 \text{ g/L}$$

On peut aussi travailler directement avec les quantités auquel cas on trouve :

$$A = 1,53 \cdot Q + 0,2918$$

$Q = 0,191 \text{ mg}$  dans  $0,7\text{mL}$

Donc  $C = 0,272 \text{ g/L}$

	Quantité ajoutée (mg)	Concentration ajoutée (g/L)	A
D0	0	0	0,26
D1	0,084	0,12	0,42
D2	0,168	0,24	0,58
D3	0,336	0,48	0,84
D4	0,504	0,72	1,03

# Correction Piquage

## Chimie analytique 2

MARCUCCI Charles – 4<sup>é</sup>me semestre  
marcuccicharles84@gmail.com

# Exercice n°1

On veut séparer 3 acides-aminés : l'acide L-glutamique, la L-leucine et la L-lysine par chromatographie sur une résine polystyrénique substituée par des groupements sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ).

Les pH isoélectriques de l'acide L-glutamique, de la L-leucine et de la L-lysine sont respectivement : 3,22 ; 5,98 ; 9,74, à 25 °C.

On dépose ces 3 acides aminés sur la colonne, à pH 2, puis on élue en amenant progressivement le pH à 7.

1. Quels acides aminés sont élués et dans quel ordre ? (On considérera que les interactions acide aminé-résine sont uniquement d'ordre électrostatiques).

# Exercice n°1

Il s'agit d'une chromatographie échangeuse d'ions → Résine chargée – donc Résine échangeuse de cations.

Lorsque le pH est supérieur au pHi ( $\text{pH} > \text{pHi}$ ) → Acide aminé chargé – (forme anionique)

Lorsque le pH est inférieur au pHi ( $\text{pH} < \text{pHi}$ ) → Acide aminé chargé + (forme cationique)

Charge des 3AA à pH=2 (début de la séparation) et à pH=7 (fin de la séparation)

ACIDE AMINE	pHi	CHARGE A pH=2	CHARGE A pH=7
Acide L-Glutamique (Glu)	3,22	+	-
L-Leucine	5,98	+	-
L-lysine	9,74	+	+

A pH = 2:

les 3 AA chargés + → Retenus lors du passage sur la colonne.

A pH = 7:

Glu et Leu chargés - → Elués

Lys chargé + → Reste fixé à la colonne.

pHi Glu < pHi Leu

Glu chargé - avant Leu

⇒ Ordre d'élution: Glu puis Leu puis Lys (si on augmente le pH de la PM à  $\text{pH} > \text{pHi}$ )

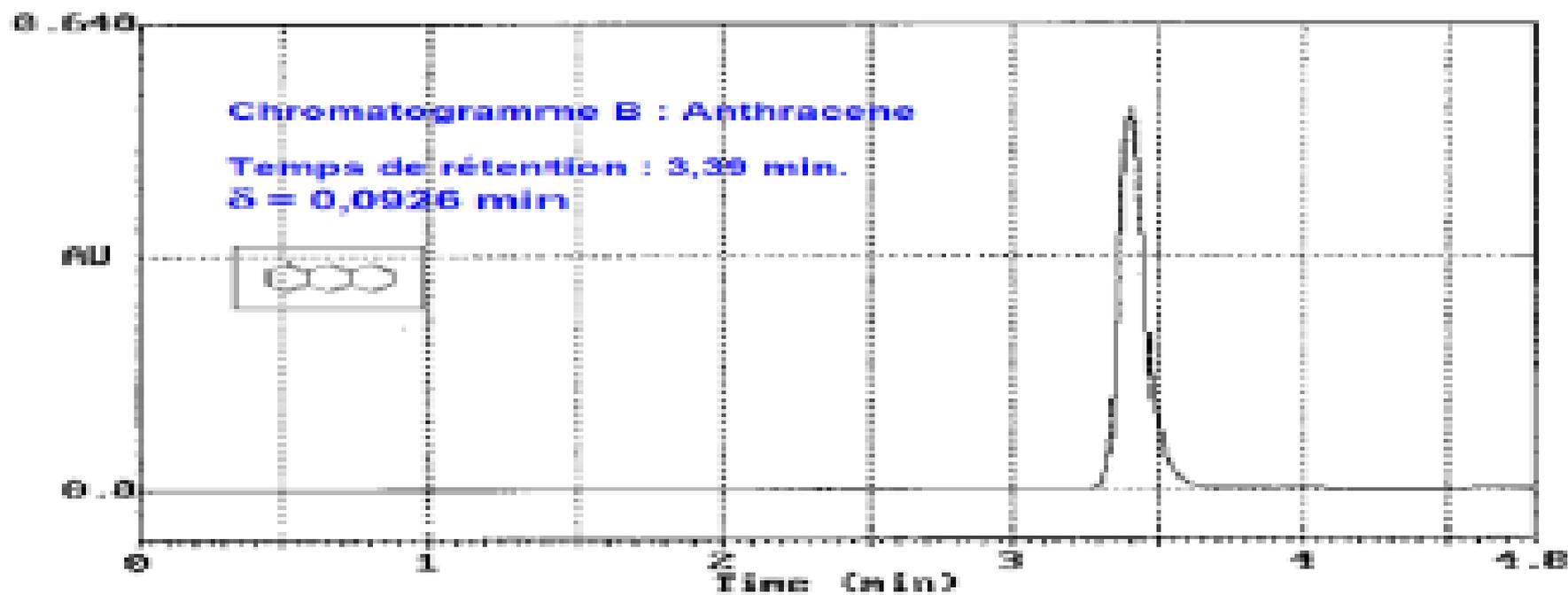
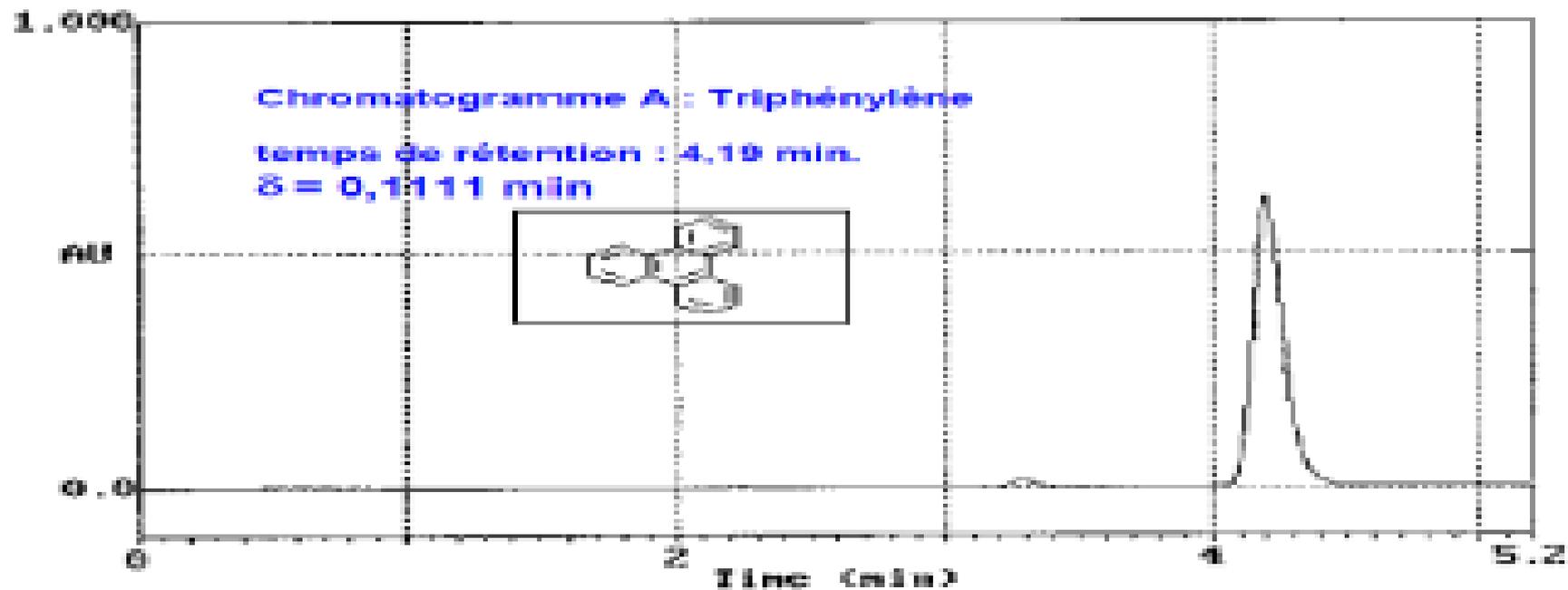
# Exercice n°2

Le chromatogramme 1 a été obtenu dans les conditions suivantes :

- Phase stationnaire : Silice C18 (150mmx4,6mm)
- Diamètre des particules : 5mm
- Porosité  $\varepsilon$  : 0,274
- Phase mobile : Méthanol 100%
- Débit :  $D = 1,0 \text{ mL/min}$

Pour la suite de l'exercice, vous appellerez le triphénylène le composé A et l'anthracène le composé B.

1. De quel type de chromatographie s'agit-il?
2. Déterminer l'efficacité pour chaque composé
3. En déduire l'efficacité moyenne de la colonne
4. Calculer le volume mort de la colonne et en déduire le temps mort
5. Déterminer le volume de la phase stationnaire
6. Déterminer les facteurs de rétention des deux composés
7. Déterminer les constantes d'équilibre de partition  $K$  des deux composés.
8. Déterminer la sélectivité  $\alpha$  de la séparation.
9. Déterminer la résolution  $R$  de la séparation.
10. Déterminer la résolution de Purnel RP de la séparation.



# Exercice n°2

1. Chromatographie de partage en phase inverse:
  - Phase mobile ou éluant : Polaire (Méthanol 100%)
  - Phase stationnaire : Apolaire (Silice C18)
2. Déterminer l'efficacité pour chaque composé

$$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{\delta} \right)^2$$

<b>Composé A</b>	$N_A = 5,54 \left( \frac{t_{RA}}{\delta_A} \right)^2 = 5,54 * \left( \frac{4,19}{0,1111} \right)^2 = \mathbf{7879,7}$
<b>Composé B</b>	$N_B = 5,54 \left( \frac{t_{RB}}{B} \right)^2 = 5,54 * \left( \frac{3,39}{0,0926} \right)^2 = \mathbf{7424,8}$

3. En déduire l'efficacité moyenne de la colonne

$$N = \frac{N_A + N_B}{2} = \frac{7879,7 + 7424,8}{2} = \mathbf{7652,25}$$

⇒ La colonne présente en moyenne 7652 plateaux théoriques

# Exercice n°2

4. Calculer le volume mort  $V_m$  de la colonne et en déduire le temps mort  $t_m$

- On détermine d'abord le volume interne de la colonne  $V_{int}$

$$V_{int} = \frac{\pi * d_{int}^2}{4} * L$$

$$- V_{int} = \frac{\pi * 0,46^2}{4} * 15 = 2,493 \text{ cm}^3 = 2,493 \text{ mL}$$

- Le volume mort  $V_m$  est:

$$V_m = \varepsilon * V_{int}$$

$$- V_m = 0,274 * 2,493 = 0,683 \text{ mL}$$

- Le temps mort est:

$$t_m = \frac{V_m}{D}$$

$$- t_m = \frac{V_m}{D} = \frac{0,683}{1} = 0,683 \text{ min}$$

5. Déterminer le volume de la phase stationnaire  $V_S$

$$V_S = V_{int} - V_m$$

- $V_S = 2,493 - 0,683 = 1,81 \text{ mL}$

# Exercice n°2

6. Déterminer les facteurs de rétention des deux composés

$$k = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

<b>Composé A</b>	$k_A = \frac{t_{RA} - t_m}{t_m} = \frac{4,19 - 0,683}{0,683} = 5,135$
<b>Composé B</b>	$k_B = \frac{t_{RB} - t_m}{t_m} = \frac{3,39 - 0,683}{0,683} = 3,963$

7. Déterminer les constantes d'équilibre de partition K des deux composés.

$$K = k * \frac{V_m}{V_s}$$

<b>Composé A</b>	$K_A = k_A * \frac{V_m}{V_s} = 5,135 * \frac{0,683}{1,81} = 1,938$
<b>Composé B</b>	$K_B = k_B * \frac{V_m}{V_s} = 3,963 * \frac{0,683}{1,81} = 1,495$

8. Déterminer la sélectivité  $\alpha$  de la séparation.

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\alpha = \frac{k_A}{k_B} = \frac{5,135}{3,963} = 1,296$$

# Exercice n°2

9. Déterminer la résolution R de la séparation.

$$R = 2 * \frac{t_{RA} - t_{RB}}{\omega_A + \omega_B} = \frac{1}{2} * \frac{t_{RA} - t_{RB}}{\sigma_A + \sigma_B}$$

Calcul de  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$

$$\sigma = \frac{\delta}{2,35}$$
$$\sigma_A = \frac{\delta_A}{2,35} = \frac{0,1111}{2,35} = 0,0473$$
$$\sigma_B = \frac{\delta_B}{2,35} = \frac{0,0926}{2,35} = 0,0394$$

La résolution est de:

$$R = \frac{1}{2} * \frac{4,19 - 3,39}{0,0473 + 0,0394} = \mathbf{4,61}$$

10. Déterminer la résolution de Purnell  $R_P$  de la séparation.

$$R_P = \frac{1}{4} * \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) * \left( \frac{k_2}{k_2 + 1} \right) * \sqrt{N_2}$$

$$R_P = \frac{1}{4} * \left( \frac{1,296 - 1}{1,296} \right) * \left( \frac{5,135}{5,135 + 1} \right) * \sqrt{7879,7} = \mathbf{4,24}$$

# Exercice n°3

2 espèces A et B sont séparées en EC de Zone, dans les conditions opératoires suivantes:

- Longueur totale du capillaire:  $L = 57\text{cm}$
- Longueur jusqu'à la fenêtre de détection:  $l = 50\text{cm}$
- Tension appliquée:  $V = +30\text{kV}$
- Electrolyte tampon:  $\text{pH} = 9.2$
- Temps de migration de A et B:  $T_m(\text{A}) = 400\text{s}$ ;  $T_m(\text{B}) = 700\text{s}$
- $T_m(\text{féo}) = 600\text{s}$  après injection d'un composé neutre

1. Expliquer de façon brève cette méthode
2. Calculer la  $T_m$  de A et B.
3. A et B sont-ils des anions ou des cations?
4. Donnez l'ordre de migration de A, féo et B.

# Exercice n°3

## Question 1

Méthode d'analyse basée sur la migration différentielle des espèces chargées ou neutre sous l'effet d'un champ électrique continu dans un tube capillaire (silice) rempli d'une solution d'électrolytes.

On y définit:

- **Mouvements électrophorétiques**
  - migration des ions sous l'influence du champ électrique ( $E = V/L$ ) avec  $V =$  tension et  $L =$  longueur
  - La mobilité électrophoretique qui dépend de :
    - La charge de l'ion
    - La taille de l'ion
    - Vitesse de migration électrophorétique :  $V_e = \mu_e \times E$
- **Mouvements électro-osmotique**
  - Mouvement de la solution d'électrolyte sous l'action du champ électrique appliqué .Il est due à l'ionisation de la paroi interne du capillaire

# Exercice n°3

## Question 2

Rappelons la formule pour toutes molécules en électrophores capillaire

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app}$$

Pour une molécule chargée  $\mu_{ep}$  et  $\mu_{eos}$  ne sont pas nulles

Pour une molécule neutre la mobilité apparente ne dépend que de la vitesse électro-osmotique

Pour une molécule neutre on a donc:

$$\begin{aligned} V_{app} &= V_{eos} = \mu_{eos} E \\ V_{app} &= \frac{L}{T_m} \text{ avec } l \text{ la longueur du capillaire} \\ V_{app} &= 0,083 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{V_{app}}{E} &= \mu_{eos} \leftrightarrow \mu_{eos} = \frac{V_{app} L}{V} \\ \mu_{eos} &= \frac{0,083 * 57}{30000} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

# Exercice n°3

Composé A

$$V_{app} = \frac{L}{Tm_a} \text{ et } \mu_{app} = \frac{V_{app}}{E} \text{ donc } \mu_{app} = \frac{L}{Tm_a E}$$

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app}$$

$$\text{Donc } \mu_{eos} = \mu_{app} - \mu_{ep}$$

AN

$$\mu_{eos} = \frac{L * L_T}{Tm_a V} - 1,58. 10^{-4} \text{ donc } \mu_{eos} = \frac{50 * 57}{400 * 30\ 000} - 1,58. 10^{-4} = 0,80. 10^{-4} \text{ donc mu positif donc c'est un cation}$$

Composé B

$$\mu_{eos} = \frac{L * L_T}{Tm_b V} - 1,58. 10^{-4} \text{ donc } \mu_{eos} = \frac{50 * 57}{7000 * 30\ 000} - 1,58. 10^{-4} = -2,22. 10^{-5} \text{ donc mu négatif donc c'est un anion}$$

$$\mu_{eos} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \longrightarrow$$

$$\mu_{eA} = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \longrightarrow$$

$$\mu_{appA} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \longrightarrow$$

$$\mu_{eB} = -2,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \longleftarrow$$

$$\mu_{appB} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \longrightarrow$$

➔ ordre de sortie : A, féo, B

# EXERCICE 4

- L'identification du glyocolle dans une solution d'acides aminés est réalisée par électrophorèse capillaire de zone en utilisant un capillaire de silice de longueur totale égale à  $L=1\text{m}$  et de longueur utile de  $l=90\text{cm}$ . La différence de potentiel appliquée aux bornes du capillaire est de  $20\text{kV}$ . Le détecteur est situé vers l'extrémité cathodique du capillaire. La solution d'électrolyte de migration est une solution tampon ammoniacale de  $\text{pH}=10$ .
1. 1 Litre de solution tampon de migration de concentration  $5.10^{-3}\text{M}$  est préparé à partir du chlorure d'ammonium.
    - A. Quelle est la quantité de chlorure d'ammonium à peser?
    - B. Quel est le volume de soude  $\text{NaOH}$   $1\text{M}$  à ajouter pour obtenir le  $\text{pH}=10$   
$$pK_{a_{\text{NH}_4/\text{NH}_3}} = 9,25$$
  2. Calculer la mobilité électrophorétique apparente  $m_{app}$  (en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ) du glyocolle sachant que son temps de migration est de  $9,2$  min.
  3. Calculer la mobilité électrophorétique  $m_{ep}$  (en  $\text{ccm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ) du glyocolle sachant qu'un marqueur neutre a un temps de migration de  $5$  min. En déduire le signe de la charge nette de la protéine.
  4. Sachant que le glyocolle ( $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ) possède deux  $\text{pK}_A$  à  $2,35$  et  $9,77$ , dessiner le diagramme de prédominance des espèces en fonction du  $\text{pH}$  et calculer le point isoélectrique  $\text{pI}$  du glyocolle.
  5. L'utilisation d'un tampon de migration de  $\text{pH}=2$  engendrait-elle une modification de l'ordre de migration du glyocolle et du marqueur neutre? Commenter.

1a) Quelle est la quantité de chlorure d'ammonium à peser?

$$\rightarrow C = \frac{c}{V}$$

C= concentration de la solution =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l

n= Nb de mole de la solution

V= volume de la solution

$$\rightarrow n = \frac{m}{MM}$$

n=nb de mole

m=masse gramme

MM=Masse molaire en g/mol

**→ Application numérique :**

$$M(NH_4Cl) = MM(N) + 4 \cdot MM(H) + MM(Cl)$$

$$M(NH_4Cl) = 53,5 \text{ g/mol}$$

$$n = C \cdot V$$

$$n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

D'où dans un litre nous avons:

$$m = n \cdot M$$

$$m = 267,5 \text{ mg}$$

1b) Quel est le volume de soude à ajouter ?

Soit mélange d'une base forte (NaOH) et d'un acide faible ( $NH_4Cl$ )

	NaOH	NH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
EI	0	$5 \cdot 10^{-3}$	0	Excès
EF	$x$	$5 \cdot 10^{-3} - x$	$x$	Excès

Equation de la solution tampon :

$$pH = pKa + \log\left(\frac{NH_3}{NH_4}\right) \quad pH = pKa + \log\left(\frac{x}{NH_4 - x}\right)$$

Application numérique

$$10 = 9,25 + \log\left(\frac{x}{5 \cdot 10^{-3} - x}\right) \Rightarrow x = 4,22 \text{ mmol}$$

Pour une solution de soude à 1 M le volume verse est de 4,24 mL

2) Calculer la mobilité électrophorétique apparente  $\mu_{app}$  (en  $cm^2 s^{-1} V^{-1}$ ) du glycolle sachant que son temps de migration est de 9,2 min.

$$\mu_{app} = \frac{L \cdot l}{V \cdot t_m}$$

$\mu_{app}$  = mobilité électrophorétique apparente en  $cm^2 s^{-1} V^{-1}$

L = longueur de migration en mètre

l = longueur du capillaire en mètre

V = tension en volt

$t_m$  = temps de migration en seconde

**Application numérique :**

$$\mu_{app} = \frac{L \cdot l}{V \cdot t_m} = \frac{100 \cdot 90}{20000 \cdot 9,2 \cdot 60}$$

$$\mu_{app} = 0,815 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

3) Calculer la mobilité électrophorétique  $\mu_{ep}$  (en  $cm^2 s^{-1} V^{-1}$ ) du glycolle sachant qu'un marqueur neutre a un temps de migration de 5 min. En déduire le signe de la charge nette de la protéine.

soit  $\mu_{ep}$  = mobilité électrophorétique  
 $\mu_{eos}$  = mobilité électroosmotique

Rappel pour toute molécule on a :

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app}$$

Pour une molécule chargée  $\mu_{ep}$  et  $\mu_{eos}$  ne sont pas nulles

Pour une molécule neutre la vitesse apparente ne dépend que de la vitesse électroosmotique donc

$\mu_{eos} = \mu_{app}$  car  $\mu_{ep}$  est nulle

$$v_{eos} = v_{app} = \mu_{eos} \cdot E$$

Sachant que

$$E = V/L$$

Donc:

$$V_{app} = \frac{L}{Tm} = \frac{90}{5.60} = 0,3 \text{ cm. s}^{-1}$$

$$V_{app} = V_{eos} = \mu_{eos} \cdot E$$

Soit:

$$\mu_{eos} = \frac{V_{app}}{E} = \frac{V_{app} \cdot L}{V} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\mu_{ep} + \mu_{eos} = \mu_{app} \Rightarrow \mu_{ep} = \mu_{app} - \mu_{eos}$$

L'application numérique nous donne donc

$$\mu_{App} = 0,815 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\mu_{eos} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$\mu_{ep} = -0,535 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Le glycofolle est sous forme majoritairement anionique car sa mobilité électrophorétique est **négative** (orientée vers l'anode), sa mobilité apparente est positive du fait de l'électroendosmose créée à pH basique et donc son temps de migration est supérieur à celui du marqueur neutre.



5) L'utilisation d'un tampon de migration de  $\text{pH}=2$  engendrait-elle une modification de l'ordre de migration du glycocole et du marqueur neutre? Commenter.

à  $\text{pH} = 2$ , le glycocole est majoritairement sous forme cationique.

De plus, l'électroendosmose est nulle (silanols non chargés).

Donc le glycocole migrera beaucoup plus rapidement que le marqueur neutre.

# Exercice n°5

Contrôle de la concentration d'une eau oxygénée

L'eau oxygénée,  $H_2O_2(aq)$ , a une action bactériostatique. Elle peut inactiver certains virus comme celui de la poliomyélite. Une solution d'eau oxygénée de concentration élevée peut provoquer des brûlures graves et l'irritation des muqueuses et de la peau si les applications sont répétées.

L'étiquette d'une eau oxygénée vendue en pharmacie est:

On désire contrôler cette eau oxygénée en effectuant un dosage d'oxydo-réduction.

Expérience:

- La solution d'eau oxygénée C est diluée afin de disposer d'une solution S, quarante fois moins concentrée, de concentration  $C'$
- On dose  $V' = 10\text{mL}$  de solution S additionnée de  $5\text{mL}$  d'acide sulfurique par une solution de permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ) à  $C_0 = 6\text{mM}$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V_{eq} = 15\text{mL}$

1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$
2. Préciser l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur de ce mécanisme. Justifier
3. En déduire l'équation-bilan de la réaction
4. Justifier l'ajout d'une solution d'acide sulfurique
5. (Question optionnelle) Expliquer comment détecte-t-on le point d'équivalence
6. Calculer la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution S
7. En déduire la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution commerciale
8. En déduire le titre de la solution commerciale.

*Potentiel standard d'oxydoréduction:*

$$E^\circ(O_2/H_2O_2) = +0,68V$$

$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51V$$

*L'eau oxygénée est incolore*

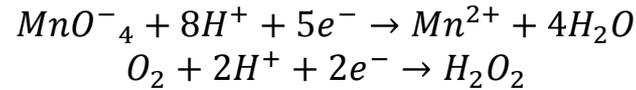
*L'ion manganèse est rose pale*

*L'ion permanganate est violet*

*L'ion potassium est incolore*

# Exercice n°5

1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$



2. Préciser l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur de ce mécanisme. Justifier

Dans une réaction d'oxydoréduction :

L'élément qui cède un ou des électron(s) est appelé « réducteur » ;

L'élément qui capte un ou des électron(s) est appelé « oxydant ».

NB: Moyen mnémotechnique : Réducteur=Donneur; Oxydant=Gagnant.)

Le réducteur s'oxyde (réaction d'oxydation), l'oxydant se réduit (réaction de réduction).

Par définition la réaction d'oxydoréduction est la réaction de l'oxydant du couple ayant le potentiel standard  $E^\circ$  le plus élevé avec le réducteur du couple ayant le potentiel standard  $E^\circ$  le plus faible

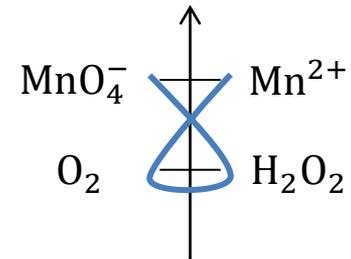
Dans l'exercice:

Oxydant:  $MnO_4^-$

Réducteur:  $H_2O_2$

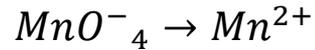
Réaction d'oxydation:  $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Réaction de réduction:  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$



# Exercice n°5

On commence part écrire le couple

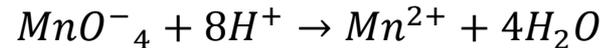


On équilibre les atomes différents de O et H .Ici il y a 1 atome de Mn de chaque coté

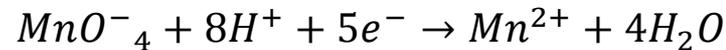
On équilibre les atomes d'oxygène avec des molécules d'eau



On équilibre les ions H

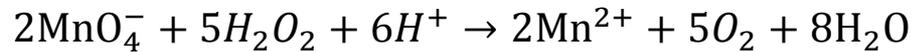


On équilibre les charges electriques il y a 7 charges positives d'un côté et 2 de l'autre donc on équilibre avec des électrons



# Exercice n°5

3. En déduire l'équation-bilan de la réaction



4. Justifier l'ajout d'une solution d'acide sulfurique

On ajoute une solution d'acide sulfurique car la réaction nécessite la présence d'ions oxonium  $\text{H}^+(\text{aq})$  pour avoir lieu. Ces ions  $\text{H}^+$  sont apportés par l'acide sulfurique et la réaction se déroulera donc en milieu acide

5. (Question optionnelle) Expliquer comment détecte t-on le point d'équivalence

A l'équivalence, les ions permanganate sont introduits dans l'exacte proportion permettant la consommation totale du peroxyde d'hydrogène.

Avant l'équivalence: Tous les ions  $\text{MnO}_4^-$  « violets » sont immédiatement consommés par la réaction, et leur coloration violette disparaît immédiatement dans l'erenmeyer

Après l'équivalence: Les ions  $\text{MnO}_4^-$  « violets » ne sont plus consommés, et une coloration violette devient persistante.

⇒ C'est à l'apparition de cette coloration que l'on repère l'équivalence.

# Exercice n°5

6. Calculer la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution S  
2 moles de  $MnO_4^-$  dosent 5 moles de  $H_2O_2$   
 $\Rightarrow$  1 mole de  $MnO_4^-$  dose  $5/2$  de  $H_2O_2$

*Nombre de mole de permanganate*

$$n_{eq\ MnO_4^-} = [MnO_4^-] * V_{eq\ MnO_4^-} = 0,006 * 15 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-5}\ mol$$

*Nombre de mole d'eau oxygénée dosée*

$$n_{H_2O_2} = n_{eq\ MnO_4^-} * \frac{5}{2} = 9 \cdot 10^{-5} * \frac{5}{2} = 2,25 \cdot 10^{-4}\ mol$$

$\Rightarrow$  Il y a  $2,25 \cdot 10^{-4}$  mol d'eau oxygénée dans la prise d'essai de 10mL

*Concentration  $C'$  de l'eau oxygénée dosée (solution S):*

$$C'_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{H_2O_2}} = \frac{2,25 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,0225M = 22,5mM}$$

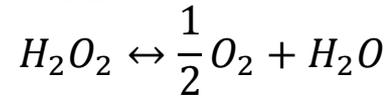
7. En déduire la concentration molaire en  $H_2O_2$  de la solution commerciale  
La solution commerciale ayant été diluée 40 fois, sa concentration est de:

$$C_{H_2O_2} = C'_{H_2O_2} * 40 = 0,0225 * 40 = \mathbf{0,9M}$$

# Exercice n°5

8. En déduire le titre de la solution commerciale. Comparer avec le titre donné par l'étiquette

L'équation de dismutation de l'eau oxygénée est:



*Rappel:*

Le **volume molaire d'un gaz parfait est de 22,4 litre par mole** dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 101 325 Pa), et de 24 L·mol<sup>-1</sup> à 20 °C sous une atmosphère (1 atm = 1 013,25 hPa)

⇒ 1 mole d'  $H_2O_2$  libère 1/2 mole d'  $O_2$  soit:

$$V_{O_2} = \frac{1}{2} * V_m = \frac{1}{2} * 22,4 = 11,2L$$

*Nombre de mole d'oxygène libéré dans 1L de solution commerciale:*

$$n_{O_2} = \frac{1}{2} * n_{H_2O_2} = \frac{1}{2} * 0,9 = 0,45mol$$

*Volume de l'eau oxygénée dosée:*

$$V_{O_2} = n_{O_2} * V_m = 0,45 * 22,4 = 10,08 \text{ volumes}$$

# Exercice n°6

On veut préparer 500 ml d'un tampon  $\text{pH} = 3,5$  avec les solutions suivantes :

A.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$10^{-1} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 4,75$
B.	$\text{HCOOH}$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 3,75$
C.	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 4,75$
D.	$\text{HCOONa}$	$10^{-1} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 3,75$
E.	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 2,90$
F.	Ac. Propionique	$10^{-1} \text{ M}$	$\text{pK}_a = 4,89$
G.	$\text{NaOH}$	$10^{-1} \text{ M}$	
H.	$\text{HCl}$	$10^{-1} \text{ M}$	

a) quels mélanges choisir pour préparer un tampon de  $\text{pH} = 3,5$  (sans mélanger de protolytes faibles de nature différentes). Justifier.

b) on mélange la solution B et la solution D pour obtenir le tampon  $\text{pH}=3.5$ . Quel volume de chaque solution doit-on préparer ?

c) calculer les capacités du tampon.

d) Proposer un procédé de préparation de 250ml de tampon acétique 0.1M  $\text{pH}=4.5$

# Exercice n°6

a)

Protolyte => acide ou base conjuguée

Ici on vous demande de réaliser des tampons avec un seul acide (et sa base conjuguée)

Ici on ne peut pas utiliser les solutions A, C et F pour réaliser le tampon car les pKa sont trop éloignés de la valeur du pH souhaité pour le tampon.

2 type de tampon préparable :

- Formique => B+D ; B+G ; D+H
- Monochloroacétique => E+G

En utilisant les solutions B+D => mélange de l'acide et de sa base conjuguée

En utilisant les solutions B+G => mélange d'un acide faible et d'une base FORTE

En utilisant les solutions D+H => mélange d'une base faible et d'un acide FORT

En utilisant les solutions E+G => mélange d'un acide faible et d'une base FORTE

# Exercice n°6

b)

Mélange d'un acide et de sa base conjuguée

Il manque une donnée mais on doit prendre

390 ml de  $HCOOH$

110 ml de  $HCOO^-$

c°)

La capacité acide est définie comme la quantité d'ion  $H_3O^+$  que le tampon peut accepter.

Pour calculer cette capacité acide on se place à  $pH=pKa-1$

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

L'application numérique nous donne

$$2,75 = 3,75 + \log \frac{0,011 - x}{0,0195 + x}$$

On obtient  $x=0,008772$  soit une capacité acide  $17,54 \text{ mmol. l}^{-1}$

# Exercice n°6

C°)

La capacité basique est définie comme la quantité d'ion  $\text{HO}^-$  que le tampon peut accepter.

Pour calculer cette capacité acide on se place à  $\text{pH}=\text{pKa}+1$

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

L'application numérique nous donne

$$4,75 = 3,75 + \log \frac{0,011 + x}{0,0195 - x}$$

On obtient  $x=0,01677$  soit une capacité basique de  $33,45 \text{ mmol. l}^{-1}$

# Exercice n°6

Proposer un procédé de préparation de 250 ml du tampon acétique 0,1 M à pH 4,50  
( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 4,75$ ) (juin 89)

- HCl  $10^{-1}$  N
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 M
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  crist. PM = 82,03
- NaOH 0,2 M

## Solution 1

On calcule la quantité totale de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pour faire le tampon  
Ici  $0,1 \cdot 0,250$  soit 0,025 mol d'acide acétique quelque soit sa forme

Cela correspond donc à  $\frac{0,025}{0,2} = 125 \text{ ml}$  de solution mère

On calcule la quantité de NaOH nécessaire pour former la forme conjugué

$$4,5 = 4,75 + \log \frac{x}{0,025 - x}$$

Donc  $x = 8,57 \text{ mmol}$  soit une volume de NaOH de 44 ml

# Exercice n°6

Proposer un procédé de préparation de 250 ml du tampon acétique 0,1 M à pH 4,50  
( $pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 4,75$ ) (juin 89)

- HCl  $10^{-1}$  N
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,2 M
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  crist. PM = 82,03
- NaOH 0,2 M

Solution 2

On pose  $x = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  et  $y = [\text{CH}_3\text{COOH}]$  on peut donc poser  
 $x + y = 0,1$  et  $pH = pK_a + \log \frac{x}{y}$

Donc on a

$$y10^{-0,25} = x \text{ et } y10^{-0,25} + y = 0,1$$
$$y = \frac{0,1}{1 + 10^{-0,25}} = 0,064$$
$$x = 0,036$$

$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,036 * 0,250 = 0,009 \text{ mol}$  en utilisation la poudre on doit donc peser 0,738 g de poudre

$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,064 * 0,250 = 0,016 \text{ mol}$  soit en utilisant la solution on doit prélever 80 ml de solution

Ajouter l'eau PPI qsp 250 ml

# Exercice n°7

Un nouvel alcaloïde A vient d'être découvert. Son pKa est de 6. On cherche à améliorer le rendement de l'extraction pour récupérer le maximum de A. L'alcaloïde est d'abord entièrement extrait dans 75 mL de chloroforme à pH = 10.

Deux protocoles sont ensuite mis en comparaison :

Protocole A : une extraction avec 100 mL d'eau à pH = 6

Protocole B : une extraction avec 100 mL d'eau à pH = 3

125 mg d'une plante X à 1,5% en teneur est utilisée pour chaque extraction.

Le protocole A permet de récupérer 1,15 mg de l'alcaloïde A.

Le protocole B permet de récupérer 1,65 mg de l'alcaloïde A.

QUESTION N°1 Quel est le rendement de chaque protocole ?

QUESTION N°2

Quel est le coefficient de partage (coefficient de distribution) de l'entité A par une extraction du chloroforme par l'eau à pH = 6 ? à pH = 3 ?

QUESTION N°3

Les différences de rendement entre les deux protocoles, vous semble-t-elle logique ? On propose de tester une extraction avec un pH encore plus faible pour améliorer le rendement ? Cela est-il nécessaire ? Justifier ?

QUESTION N°4 Quel est le coefficient de partage eau/chloroforme des formes acides et basiques de l'alcaloïde.

QUESTION N°5 Quel serait le rendement de l'extraction par l'eau si on conservait un pH = 10 ?

QUESTION N°6 Combien de fois doit-on répéter doit-on répéter le meilleur protocole pour obtenir un rendement d'au moins 98%.

On cherche à obtenir une solution aqueuse finale suffisamment concentrée à au moins 15 mg/L en A. La méthode proposée convient-elle pour remplir cette condition ?

QUESTION N°7

A pH = 3, combien d'extractions successives par l'eau pour obtenir un rendement d'au moins 98%. Le volume final en eau sera de 100mL et chaque étape d'extraction utilisera le même volume d'eau.

Dépasserons-nous la concentration finale de 15mg/L en A.

# Exercice n°7

## Question 1

Le rendement est égal au rapport de la masse récupérée de produit d'intérêt sur la masse de produit initiale contenu dans l'échantillon ;

$$r = \frac{m_f}{m_0} \quad r = \frac{m_f}{P \times m_e} \quad \text{A.N. pour le protocole A : } r_a = \frac{1,14}{0,014 \times 125} = 0,608 \quad r_a = 60,8\%$$

$$\text{A.N pour le protocole B : } r_b = \frac{1,65}{0,015 \times 125} = 0,88 \quad r_b = 88,0\%$$

## Question 2

$$r = 1 - \frac{1}{1 + K_d \left( \frac{V_b}{V_a} \right)} \quad \text{avec b la phase extractive, et a la phase à extraire.}$$

$$r + rK_d \left( \frac{V_b}{V_a} \right) = K_d \left( \frac{V_b}{V_a} \right) \quad \text{d'où } K_d = \frac{r}{\left( \frac{V_b}{V_a} \right) (1-r)} = \frac{V_a \cdot r}{V_b \cdot (1-r)}$$

$$\text{Pour pH=6} \quad \text{A.N. } K_{dpA} = \frac{75 \times 0,608}{100 \times (1 - 0,608)} \quad K_{dpA} = 1,163$$

$$\text{Pour pH=3} \quad \text{A.N. } K_{dpB} = \frac{75 \times 0,880}{100 \times (1 - 0,880)} \quad K_{dpB} = 5,500$$

# Exercice n°7

## Question 3

A pH basique un alcaloïde est sous forme de base A lipophile

A pH acide un alcaloïde est sous forme de sel  $AH^+$  et par conséquent très hydrophile

Lors d'une extraction par l'eau sur du chloroforme plus un composé est hydrophile mieux il sera extrait

Dans le cas d'un alcaloïde plus le pH sera acide, plus la forme de sels prédominera, ce qui améliorera l'extraction eau/chloroforme

A pH=3 on a  $pH - pK_a = -3$  et donc  $[AH] = 1000[A]$  la forme acide hydrophile est largement dominante. Le recul de ionisation est suffisant pour avoir un rendement optimal de l'extraction.

Il n'est donc pas nécessaire de bosser à un pH plus faible.

# Exercice n°7

## Question 4

Le coefficient de distribution de l'ensemble de l'entité A (calculé pour les deux protocoles à la question 2) correspond au rapport des concentrations suivantes :

$$K_d = \frac{C_{alc(b)}}{C_{alc(a)}} \quad \text{avec b la phase extractive, et a la phase à extraire.}$$

$$K_d = \frac{[A]_{(b)} + [AH^+]_{(b)}}{[A]_{(a)} + [AH^+]_{(a)}} \quad \frac{1}{K_d} = \frac{[A]_{(a)}}{[A]_{(b)} + [AH^+]_{(b)}} + \frac{[AH^+]_{(a)}}{[A]_{(b)} + [AH^+]_{(b)}}$$

Dans la phase aqueuse b, on a l'équilibre acido-basique suivant :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A]_{(b)}}{[AH^+]_{(a)}} \right) \quad \text{soit} \quad [A]_{(b)} = 10^{pH-pK_a} [AH^+]_{(b)} \quad \text{et} \quad [AH^+]_{(b)} = 10^{pK_a-pH} [A]_{(b)}$$

En remplaçant les valeurs de  $[A]_{(b)}$  et de  $[AH^+]_{(b)}$  de façon à faire apparaître les formules des coefficients de partage.

$$\frac{1}{K_d} = \frac{[A]_{(a)}}{[A]_{(b)} + 10^{pK_a-pH} [A]_{(b)}} + \frac{[AH^+]_{(a)}}{10^{pH-pK_a} [AH^+]_{(b)} + [AH^+]_{(b)}}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{1}{K_d} = \frac{[A]_{(a)}}{[A]_{(b)}} \frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}} + \frac{[AH^+]_{(a)}}{[AH^+]_{(b)}} \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}}$$

$$\left[ \frac{1}{K_d} = \frac{1}{K_{pA}} \frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}} + \frac{1}{K_{pAH^+}} \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}} \right] \quad \left( \text{rq} \quad \frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}} = \%A \quad \text{et} \quad \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}} = \%AH^+ \right)$$

A pH = 3, la forme acide est prédominante (recul ionique)

On peut donc considérer  $K_{pAH^+} = K_{dpB} = 5,50$

(ceci correspond à  $\frac{1}{K_{pA}} \frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}}$  négligeable dans la formule démontrée)

A pH = 6, il y a autant de forme basique que de forme acide dans la phase aqueuse. En appliquant la formule on obtient :

$$\frac{1}{K_{dpA}} = \frac{1}{K_{pA}} \frac{1}{2} + \frac{1}{K_{pAH^+}} \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{K_{pA}} = \frac{2}{K_{dpA}} - \frac{1}{K_{pAH^+}}$$

$$\text{A.N.} \quad \frac{1}{K_{pA}} = \frac{2}{1,163} - \frac{1}{5,50} = 1,5379 \quad \text{Ainsi} \quad K_{pA} = 0,650$$

Le coefficient de partage eau/chloroforme de la forme acide est donc  $K_{pAH^+} = 5,50$  et celui de la forme basique est  $K_{pA} = 0,650$

# Exercice n°7

## Question 5

A pH = 10, pH-pKa > 2 ; par conséquent, la forme basique A prédomine à l'équilibre. On peut donc considérer que le coefficient de distribution  $K_{d10}$  d'une telle extraction, est équivalent au coefficient de partage de A.

D'où le rendement de cette extraction :

$$r_{pH10} = 1 - \frac{1}{1 + K_{pA} \left( \frac{V_b}{V_a} \right)} \quad \text{A.N. } r_{pH10} = 1 - \frac{1}{1 + 0,650 \left( \frac{100}{75} \right)} = 0,464 \quad \text{soit } r_{pH10} = 46,4\%$$

# Exercice n°7

## Question 6

Le protocole avec le meilleur rendement est le protocole B.

En répétant plusieurs fois le protocole B, le rendement devient :

$$r_n = 1 - \frac{1}{\left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)^n} \quad \left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)^{-n} = 1-r \quad \ln \left( \left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)^{-n} \right) = \ln(1-r)$$

$$-n \ln \left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right) = \ln(1-r) \quad \text{d'où } n = - \frac{\ln(1-r)}{\ln \left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)}$$

$$\text{A.N. } n = - \frac{\ln(0,02)}{\ln \left(1 + 5,50 \left(\frac{100}{75}\right)\right)} \quad n = 1,845$$

(rq : il est aussi possible de calculer la valeur de r, si n=2)

Comme  $r_n$  est croissant avec n, et que n est un entier positif, il faut donc répéter **au moins 2 fois le protocole B** pour obtenir un rendement supérieur à 98%

$$r_{B2} = 1 - \frac{1}{\left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)^2} \quad \text{A.N. } r_{B2} = 1 - \frac{1}{\left(1 + 5,50 \left(\frac{100}{75}\right)\right)^2} = 0,9856$$

On récupère donc  $0,9856 \times 125 \times 0,015 = 1,848$  mg dissous dans deux fois 100mL d'eau.

$$\text{La concentration finale en A sera alors de : } C_{f2B} = \frac{m_{f2B}}{V_{F2B}} \quad \text{A.N. } C_{f2B} = \frac{m_{f2B}}{V_{F2B}} = \frac{1,848}{200} = 0,00924 \text{g.L}^{-1}$$

Soit 9,24mg. L<sup>-1</sup>

La méthode proposée ne convient donc pas pour remplir la condition en concentration.

# Exercice n°7

## Question 7

Le rendement en fonction de N le nombre d'extractions successives sera :

$$r_N = 1 - \frac{1}{\left(1 + K_{pA} \left(\frac{V_b}{V_a \cdot N}\right)\right)^N}$$

$$r_N = 1 - \frac{1}{\left(1 + 5,50 \left(\frac{100}{75 \cdot N}\right)\right)^N}$$

Pour N = 2      $r_2 = 0,954$

Pour N = 3      $r_3 = 0,976$

Pour N = 4      $r_3 = 0,984$

Il faut donc réaliser au moins 4 extractions successives de  $100/4 = 25\text{mL}$  d'eau pour obtenir un rendement d'au moins 98%.

Dans ce cas on récupère  $0,984 \times 125 \times 0,015 = 1,845$  mg dissous dans 100mL d'eau.

La concentration finale en alcaloïde sera alors de  $C_{f4} = 18,45 \text{ mg.L}^{-1}$

Cette méthode convient pour obtenir une concentration finale supérieure à  $15 \text{ mg.L}^{-1}$