

**université**  
**PARIS-SACLAY**

**FACULTÉ DE**  
**PHARMACIE**

**UNIVERSITE PARIS-SACLAY**

**U.F.R DE PHARMACIE**

**DFGSP2 UE5**  
**Sciences Analytiques**

**Chimie des Solutions (UE5A)**

**FASCICULE ED**

**2024-2025**

**Enseignants intervenant dans les séances ED UE5A :**  
**Eric CAUDRON ; Cécile LAUGEL ; Sara KAROLAK ; Antoine DOWEK ; Jiangyan ZHOU**

Pour les contacter : [prenom.nom@universite-paris-saclay.fr](mailto:prenom.nom@universite-paris-saclay.fr)

Les ED se déroulent sur 4 séances et ils traiteront des thèmes suivants :

- Séance 1 : Le calcul du pH et de la force ionique d'une solution aqueuse
- Séance 2 : Les solutions tampons, la réaction acide-base en milieu aqueux
- Séance 3 : L'échange d'électrons, le dosage Redox, l'extraction Liquide/Liquide (partie 1)
- Séance 4 : L'extraction Liquide/Liquide (partie 2), Bilan (contrôle continu)

La préparation des ED est un élément essentiel à leur compréhension.

Avant chaque séance ED, il vous est demandé :

- de revoir les cours correspondant aux ED,
- de préparer les exercices.

Les exercices préparatoires corrigés doivent vous aider à préparer les exercices que vous approfondirez en présentiel.

Au cours des ED, vous pourrez évaluer vos connaissances en vous connectant sur wooclap à l'adresse suivante : [www.wooclap.com](http://www.wooclap.com) et renseigner le code de 6 lettres fourni par l'enseignant pour participer au test.

### Valeurs de constantes à utiliser pour les ED

#### Valeurs de pK<sub>a</sub>

Composé	Formule	pK <sub>a</sub>
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH/ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,7
Acide formique	HCOOH/ HCOO <sup>-</sup>	3,8
Acide carbonique	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,1 ; 10,3
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,12 ; 7,21 ; 12,67
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	9,2
Triméthylamine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	9,9

#### Rayon de l'ion solvaté (nm)

a (nm)	Charge = ± 1	Charge = ± 3
0,45	Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
0,4	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

#### Potentiels redox normaux E<sup>0</sup> (en volts).

Couple redox	Potentiel normal E <sup>0</sup> (V)
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	+1,50
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	-0,37
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	+0,77
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	+0,15
Ag <sup>+</sup> /Ag <sup>0</sup>	+0,80

# Séance 1

## Le calcul du pH et de la force ionique d'une solution aqueuse

### Exercice préparatoire corrigé

Quel est le pH

- d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl)  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- d'une solution de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- d'une solution de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?

### Réponse

Pour déterminer le pH de la solution, il est important d'identifier les différentes espèces chimiques en solution, d'en déterminer leur caractère acide ou basique, faible ou fort.

- HCl est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

L'acide Chlorhydrique est un acide fort

$$\text{pH} = -\log C_a$$

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-3} = 2,7$$

-  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau en  $2\text{Na}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

$\text{Na}^+$  est une espèce de force nulle

$\text{CO}_3^{2-}$  est une base faible et  $\text{HCO}_3^-$  est son acide conjugué. Le pKa de ce couple acide base est de 10,3.

Le pH est imposé par la base faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a + \log C)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 10,3 + \log 2 \cdot 10^{-3}) = 10,8$$

-  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .

2 couples acide-base sont impliqués :

-  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  ( $\text{pK}_a = 9,2$ )

$\text{NH}_4^+$  est un acide faible et  $\text{NH}_3$  est la base faible conjuguée

-  $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$

$\text{HNO}_3$  est un acide fort, la base conjuguée  $\text{NO}_3^-$  est très faible (sa force est considérée comme nulle), il s'agit d'une espèce spectatrice.

En solution, nous retrouvons :

-  $\text{NH}_4^+$  : acide faible

-  $\text{NO}_3^-$  : espèce spectatrice qui n'intervient pas sur le pH.

Le pH est alors imposé par l'acide faible  $\text{NH}_4^+$  qui est à la concentration de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

En appliquant la formule simplifiée pour une solution d'acide faible peu dissocié,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,2 - \log 3 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 5,9$$

Dans les exercices suivants, vous considérerez que les solutions sont diluées. Les valeurs de pH seront présentées avec une décimale.

### Exercice 1

Quels sont les pH des solutions suivantes ?

- Hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Formiate d'ammonium ( $\text{HCOONH}_4$ )  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Carbonate acide de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ )  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### Exercice 2

Mélange de 2 espèces en solution.

Déterminer les espèces chimiques en solution lorsque l'équilibre est atteint. Lorsque les deux espèces en solution réagissent entre elles, calculer la constante d'équilibre de la réaction. Quels sont les pH des solutions obtenues par mélange de volumes égaux des solutions  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  suivantes :

- Acide perchlorique + acétate de sodium ( $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa}$ )
- Acide acétique + acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )
- Hydroxyde de potassium + triméthylamine ( $\text{KOH} + (\text{CH}_3)_3\text{N}$ )

### Exercice 3

Calculer la force ionique de la solution A obtenue par mélange de volumes égaux d'une solution de sulfate disodique  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution de chlorure de potassium  $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Exercice 4

Calculer la force ionique d'une solution de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $0,0100 \text{ mol.L}^{-1}$  et des coefficients d'activité des différents ions dans cette solution.

## Séance 2 Solutions tampons et réaction acide-base

### Exercice 1

Pour préparer 500 mL d'une solution tampon  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de pH 3,6 ; vous disposez des réactifs suivants :

Solutions d'espèces faibles

Acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

Solutions d'espèces fortes

Acide chlorhydrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Hydroxyde de sodium à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

La solution tampon est réalisée par le mélange d'une espèce faible et d'une espèce forte.

- Quels sont les pH des solutions d'acide formique et d'acide acétique ? (Utilisez la formule simplifiée)
- Quelle est la solution d'espèce faible que vous allez utiliser pour préparer solution tampon et à quelle concentration ? Justifiez vos choix.
- Quel est le volume d'espèce faible à prélever pour préparer 500mL d'une solution tampon  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de pH = 3,6 ?
- Quel est le volume d'espèce forte à ajouter pour obtenir la solution tampon et déduisez-en le volume d'eau distillée à ajouter pour un volume final de 500 mL ?

### Exercice 2

On mélange 25,0 mL de solution d'acide acétique  $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$  avec 25,0 mL de solution d'acétate de sodium  $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$  (solution A).

- Quel est le pH de la solution A ?
- Quel est le pH de la solution obtenue après ajout à 25,0 mL de la solution A, de 0,50 mL d'acide chlorhydrique  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- Quel est le pH de la solution obtenue après ajout à 25,0 mL de la solution A, de 0,50 mL d'hydroxyde de sodium  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  ?
- Comparer les variations de pH obtenues (en b) et c) par rapport à a)) à celles que l'on obtiendrait en ajoutant 25,0 mL d'eau distillée :
  - 0,50 mL d'acide chlorhydrique  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$
  - 0,50 mL d'hydroxyde de sodium  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

### Exercice 3

On prépare une solution aqueuse d'oxalate disodique par dissolution de 8,04 g de ce sel dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume final de 500 mL (solution A)

a) Quel est le pH de la solution A ?

A 50 mL de solution A on ajoute 12,5 mL d'acide chlorhydrique  $0,240 \text{ mol.L}^{-1}$

b) Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

c) Quel volume (en mL) de ce même acide faut-il ajouter à 25 mL de solution A pour obtenir un pH de 2,8

A 30 mL de solution A on ajoute 35 mL d'acide chlorhydrique  $0,240 \text{ mol.L}^{-1}$

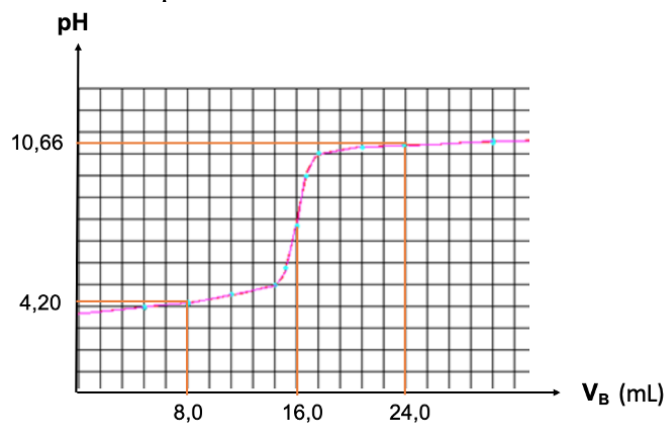
d) Quelles sont les espèces présentes dans la solution ainsi obtenue ?

(Masse molaire d'oxalate disodique :  $134,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ; Acide oxalique :  $\text{pK}_{a1} = 1,3$ ,  $\text{pK}_{a2} = 4,3$ )

### Exercice 4

#### Dosage potentiométrique d'un acide faible (aH) par une base forte (B)

On dose 20,0 mL d'une solution aqueuse de l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration exacte de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par la pH-métrie, les résultats permettent de tracer la courbe suivante :



- D'après les données du schéma, calculer la concentration en  $\text{mg.L}^{-1}$  de la solution d'acide benzoïque ( $\text{MM} = 122 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- D'après le schéma, déterminer le  $\text{pK}_a$  de cet acide

Pour la suite de l'exercice, on tiendra compte des variations de volume.

- Calculer le pH pour  $V_B = 0 \text{ mL}$  et  $V_B = V_{\text{eq}} / 4$
- Calculer le pH pour  $V_B = V_{\text{eq}}$
- A  $V_B = 2V_{\text{eq}}$ , la solution est constituée d'un mélange de 2 bases :  $\text{OH}^-$  restant et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  formé lors du dosage. Calculer en  $\text{mol.L}^{-1}$  la concentration de ces deux espèces.
- Calculer le pH pour  $V_B = 2V_{\text{eq}}$  en négligeant la contribution de la base faible.

## Séance 3 : L'échange d'électrons, le dosage Redox et l'extraction Liquide/Liquide

### - L'échange d'électrons et le dosage Redox

#### Exercices préparatoires corrigés

##### Exercice 1

On dose 10,0 mL d'une solution aqueuse de  $FeCl_3$  10-1 mol.L-1 par une solution aqueuse de chrome (II) 0,05 mol.L-1.

Écrire l'équation bilan de la réaction.

Donner l'expression littérale du logarithme de la constante de réaction ( $\log K$ ) et sa valeur numérique. (3 C.S.)

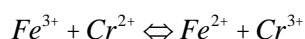
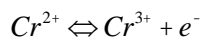
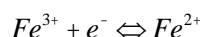
Calculer les concentrations en tenant compte des variations de volumes, en mol.L-1, des espèces présentes dans la solution obtenue après ajout de 5,0 mL de solution de chrome II. (3 C.S.)

Quel volume, en mL, faut-il ajouter pour atteindre le point d'équivalence ? (3 C.S.)

Calculer le potentiel initial de la solution, à la demi-équivalence, à l'équivalence et au double de l'équivalence. (On tiendra compte des variations de volume).

##### Réponses

a)



b)

$$K = \frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]}{[Fe^{3+}][Cr^{2+}]}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$$

A l'équilibre  $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0,059 \log \frac{[Cr^{3+}][Fe^{2+}]}{[Cr^{2+}][Fe^{3+}]} = 0,059 \log K$$

$$\log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,059}$$

$$\log K = 19,3$$

$$K = 10^{19,3} \quad \text{La réaction est quantitative } (\log K > 4)$$

c)  $V_{Cr^{2+}} \rightarrow 5 \text{ mL}$  et  $V_{Fe^{3+}} \rightarrow 10 \text{ mL}$

	$Fe^{3+}$	$+ Cr^{2+}$	$\Leftrightarrow$	$Fe^{2+}$	$+ Cr^{3+}$
$T_0$	1mmol	0,25mmol		0	0
$T_{\text{éq}}$	0,75mmol	0		0,25mmol	0,25mmol

Au total, la solution a un volume de 15 mL.

$$[Cr^{2+}] \sim 0 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Cr^{3+}] = [Fe^{2+}] = \frac{0,25}{15} = 0,0167 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{0,75}{15} = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

d) Le point d'équivalence est atteint lorsque  $n_{Cr^{2+}} = n_{Fe^{3+}}$

$$[Fe^{3+}] \cdot V_{Fe^{3+}} = [Cr^{2+}] \cdot V_{Eq}$$

$$V_{Eq} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot V_{Fe^{3+}}}{[Cr^{2+}]} = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{5 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ mL}$$

e) Potentiel initial  $E_0$

En solution, il n'y a que du  $Fe^{3+}$  et le potentiel est indéterminé

$V \text{ } \frac{1}{2} \text{ équivalence} = 10 \text{ mL}$

	$Fe^{3+}$	$+ Cr^{2+}$	$\Leftrightarrow$	$Fe^{2+}$	$+ Cr^{3+}$
$T_0$	1mmol	0,5mmol		0	0
$T_{\text{éq}}$	0,5mmol	0		0,5mmol	0,5mmol

Avant l'équivalence, c'est le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui impose le potentiel et les concentrations en  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  sont égales.

$$E = E_0^1 = 0,77V$$

$V \text{ équivalence} = 20 \text{ mL}$

	$Fe^{3+}$	$+ Cr^{2+}$	$\Leftrightarrow$	$Fe^{2+}$	$+ Cr^{3+}$
$T_0$	1mmol	1mmol			
$T_{\text{éq}}$	0	0		1mmol	1mmol

$$[Cr^{3+}] = [Fe^{2+}] \text{ et } [Cr^{2+}] = [Fe^{3+}]$$

$$E_{\text{éq}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0,77 - 0,37}{2} = +0,20V$$

$2V \text{ équivalence} = 40 \text{ mL}$

	$Fe^{3+}$	$+ Cr^{2+}$	$\Leftrightarrow$	$Fe^{2+}$	$+ Cr^{3+}$
$T_0$	1mmol	2mmol			
$T_{\text{éq}}$	0	1mmol		1mmol	1mmol

Après l'équivalence, c'est le couple  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  qui impose le potentiel et les concentrations en  $Cr^{3+}$  et  $Cr^{2+}$  sont égales.

$$E = E_0^2 = -0,37V$$



## Exercice 2

A 10 mL de solution d'ions ferriques  $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$  (sol A), on ajoute progressivement une solution d'ions stanneux  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Écrire l'équation chimique de la réaction

b) Calculer la constante d'équilibre  $K$  (2CS\*)

c) Calculer les concentrations des différentes espèces en solution lorsque l'on a ajouté 10 mL de la solution stanneuse à la solution A (sol B) (3CS)

d) Quel est le potentiel de la solution B ?

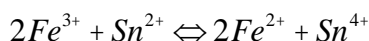
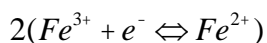
e) Quel volume en (mL) de solution stanneuse faut-il ajouter à la solution A pour atteindre le point d'équivalence ?

f) Quel est le potentiel, en V, au point d'équivalence ?

CS\*: Chiffres significatifs

## Réponses

a)



b)  $K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{Sn}^{2+}]}$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

A l'équilibre  $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$2(E_1^0 - E_2^0) = 0,059 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2} = 0,059 \log K$$

$$\log K = \frac{2(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$

$$\text{Log} K = 21$$

$$K = 10^{21} \quad \text{La réaction est quantitative (log} K \gg \gg 4)$$

c)



T<sub>0</sub>      2mmol   0,5mmol      0      0

T<sub>éq</sub>      1mmol   0      1mmol   0,5mmol

Au total, la solution B a un volume de 20 mL.

$$[\text{Sn}^{2+}] \sim 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{20} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Sn^{4+}] = \frac{0,5}{20} = 0,025 \text{ mol. L}^{-1}$$

d) Avant l'équivalence, les espèces majoritaires en solution sont  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Sn^{4+}$ . C'est le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui impose le potentiel. Après l'équivalence, les espèces majoritaires en solution sont  $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  et  $Sn^{4+}$ . C'est le couple  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  qui impose le potentiel.

Dans la solution B, c'est le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui impose le potentiel par le point d'équivalence n'est pas atteint.

$$E = E_1^0 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{0,05}{0,05}$$

$E = +0,77V$  (potentiel à la demi-équivalence)

e) Le point d'équivalence est atteint lorsque  $n_{Sn^{2+}} = \frac{n_{Fe^{3+}}}{2} = \frac{10 \cdot 0,2}{2} = 1 \text{ mmol}$

(Attention à la stœchiométrie)

$$n_{Sn^{2+}} = [Sn^{2+}] \cdot V_{eq}$$

$$V_{eq} = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,0200 \text{ L soit } 20 \text{ mL}$$

$$f) E_{eq} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

$$E_{eq} = \frac{E_1^0 + 2E_2^0}{1 + 2}$$

$$E_{eq} = \frac{0,77 + 2 \cdot 0,15}{1 + 2}$$

$$E_{eq} = 0,36V$$

## Exercice 1

Le dosage oxydo-réductimétrique à  $pH = 0,0$  de  $10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ions  $Ce^{4+}$  est effectué par une solution d'ions  $Fe^{2+}$  de concentration  $0,121 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue après addition de  $11,4 \text{ mL}$  de la solution de  $Fe^{2+}$ .

- Écrire la réaction bilan de réduction des ions  $Ce^{4+}$  par les ions  $Fe^{2+}$ .
- Déterminer la concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$  de la solution de  $Ce^{4+}$ .
- Quelle est la valeur du potentiel de la solution lorsque l'on a ajouté  $5,7 \text{ mL}$  de  $Fe^{2+}$  ?
- Quelle est la valeur du potentiel de la solution lorsque l'on a ajouté  $11,4 \text{ mL}$  de  $Fe^{2+}$  ?
- Quelle est la valeur du potentiel de la solution lorsque l'on a ajouté  $20,0 \text{ mL}$  de  $Fe^{2+}$  ?
- Quel volume, en  $\text{mL}$ , de  $Fe^{2+}$  devrait-on ajouter à la solution pour que la valeur de son potentiel soit égale à  $+0,76 \text{ V}$  ?

## Exercice 2

A 10,0 mL de solution d'ions stanneux  $\text{Sn}^{2+}$  0,100 mol.L<sup>-1</sup> (solution A), on ajoute progressivement une solution d'ions argent  $\text{Ag}^+$  également 0,100 mol.L<sup>-1</sup>.

- Écrire la réaction bilan d'oxydation des ions  $\text{Sn}^{2+}$  par les ions  $\text{Ag}^+$ .
- Calculer la constante d'équilibre K.
- Calculer les concentrations des différentes espèces dans la solution obtenue après ajout de 5,0 mL de la solution d'argent à la solution A (solution B).
- Quelle est la valeur du potentiel de la solution B ?
- Quel volume (en mL) de la solution d'argent faut-il ajouter à la solution A pour atteindre le point équivalent ?
- Quelle est la valeur du potentiel au point équivalent ?

## - L'extraction Liquide/Liquide

### Exercices préparatoires corrigés

#### Exercice 1

Quelle est la valeur minimale du coefficient de partage  $\lambda$  qui permet d'éliminer 99% d'un produit X à partir de 50 mL d'une solution aqueuse avec :

- 1 fois 50mL de toluène
- 2 fois 25 mL de toluène
- 5 fois 10 mL de toluène

#### Réponses

Dans cet exercice, le rendement d'extraction  $\rho$  est constant, il est égal à 99% ou  $\rho = 0,99$ . On suppose que le produit X ne présente pas de propriété acido-basique, la formule suivante peut alors être appliquée.

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

$$\left(1 + \lambda \frac{V_B}{V_A}\right) = \frac{1}{\sqrt[n]{1 - \rho}}$$

$$\lambda = \left(\frac{1}{\sqrt[n]{1 - \rho}} - 1\right) \frac{V_A}{V_B}$$

- a)  $V_A = 50\text{mL}$ ,  $V_B = 50\text{mL}$ ,  $n = 1$        $\lambda = 99$   
b)  $V_A = 50\text{mL}$ ,  $V_B = 25\text{mL}$ ,  $n = 2$        $\lambda = 18$   
c)  $V_A = 50\text{mL}$ ,  $V_B = 10\text{mL}$ ,  $n = 5$        $\lambda = 7,56$

Le volume total de solvant organique utilisé est toujours le même (50mL) et le nombre d'extractions successives augmente. On constate que pour obtenir le même rendement d'extraction, le coefficient de partage diminue lorsque n augmente.

## Exercice 2

Un candidat médicament très prometteur pour le traitement de la maladie d'Alzheimer présente un caractère acide faible. Ce candidat médicament, que l'on notera aH, possède un  $pK_a$  de 7,4. Donner la valeur du taux de distribution de candidat médicament à  $pH = 1,0$  ;  $pH = 7,4$  et à  $pH = 13,0$ . Le coefficient de partage  $\lambda$  de aH entre le dichlorométhane et l'eau est égal à 10. Comment pouvez-vous affirmer que vos résultats sont justes ?

## Réponses

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

A  $pH = 1$

$$D = \frac{10}{\left(1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-1}}\right)} = 10 = \lambda$$

A  $pH = 7,4$

$$D = \frac{10}{\left(1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-7,4}}\right)} = 5$$

A  $pH = 13$

$$D = \frac{10}{\left(1 + \frac{10^{-7,4}}{10^{-13}}\right)} = 10^{-4,6}$$

Quand le pH augmente, D diminue et le rendement d'extraction diminue

## Exercice 3

10 mL d'une solution aqueuse de pénicilline à  $pH = 2,2$  et renfermant 1 000 UI/mL sont extraits par de l'acétate d'amyle. Le coefficient de partage  $\lambda$  est égal à 15.

- a) - Calculer le rendement d'extraction ( $\rho$ ) et la quantité de pénicilline restant dans la phase aqueuse ( $Q_A$ ), la quantité de pénicilline dans la phase organique ( $Q_B$ ) dans les trois cas suivant où le volume d'extraction est de :
- 1,0 mL
  - 5,0 mL
  - 10,0 mL
- b) On dispose d'un volume total de 6,0 mL d'acétate d'amyle. Quel sera le rendement d'extraction en utilisant des volumes égaux de solvant avec les deux modes opératoires suivants :
- Extraction répétée 2 fois
  - Extraction répétée 3 fois

## Séance 4 : Extraction liquide/liquide

### Exercice 1

Soit Y, une amine dont la solubilité dans l'eau est de 1,2 g pour 100 mL et la solubilité dans le toluène est de 18 g pour 100 mL. Si à  $\text{pH} = 8,5$ , 20 mL d'une solution aqueuse de Y sont extraits par 20 mL de toluène et que cette extraction est répétée 2 fois, le rendement total de l'extraction est de 52,7%. Quelle est la valeur de  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{YH}^+ / \text{Y}$  ?

### Exercice 2

On souhaite étudier les propriétés physico-chimiques d'un candidat médicament SH qui présente un caractère acide faible et dont le  $\text{pK}_a$  est inconnu. L'extraction liquide-liquide est utilisée pour déterminer le  $\text{pK}_a$  de SH.

- On prépare une solution aqueuse à  $\text{pH} = 1,0$  de SH de concentration  $2,2 \text{ g.L}^{-1}$ . On souhaite extraire cette solution aqueuse par du toluène de coefficient de partage  $\lambda_{\text{eau/toluène}} = 18$ . Les volumes de la phase aqueuse et de la phase organique sont respectivement de 20 mL et de 10 mL. En considérant que le  $\text{pH}$  de l'extraction est optimal, calculer le rendement de cette extraction.
- Afin de déterminer le  $\text{pK}_a$  de cet acide SH, on souhaite réaliser une solution tampon A de  $\text{pH} 5,0$  et de molarité  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela, on dispose d'eau ultrapure et de 3 réactifs :
  - réactif 1 : solution aqueuse d'acide acétique à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
  - réactif 2 : solution d'acide chlorhydrique à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
  - réactif 3 : solution d'hydroxyde de potassium à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$Quel est le volume du réactif 1 à ajouter pour préparer 100 mL de la solution tampon A
- Parmi les réactifs 2 et 3, le quel choisirez-vous pour préparer la solution tampon A ? Justifiez votre réponse.
- Quel volume de réactif 2 ou 3 est-il nécessaire de prélever pour réaliser 100 mL de la solution tampon A ?
- En déduire le volume d'eau ultrapure à ajouter pour réaliser 100 mL de la solution tampon A.
- A partir de la solution tampon A, on prépare 20 mL d'une solution aqueuse à  $\text{pH} = 5,0$  de SH de concentration  $2,2 \text{ g.L}^{-1}$ . On réalise l'extraction de cette solution aqueuse par 10 mL de toluène. Le rendement de cette extraction est de 33,3%. Le taux de distribution  $D = 1$ . Calculer le  $\text{pK}_a$  de SH.

## Contrôle continu