



11 bis quai de Turenne
44000 Nantes
02 40 20 33 20

Site internet : www.cours-galien.fr



"Le hasard ne favorise que les esprits préparés" Louis Pasteur

NOM :

VILLE :

Prénom :

Note sur : / 40

INTERNAT PHARMACIE

EXERCICE N°1

40 POINTS

Date : Samedi 3 Juin 2006 & Dimanche 4 Juin 2006



Exercice n°1

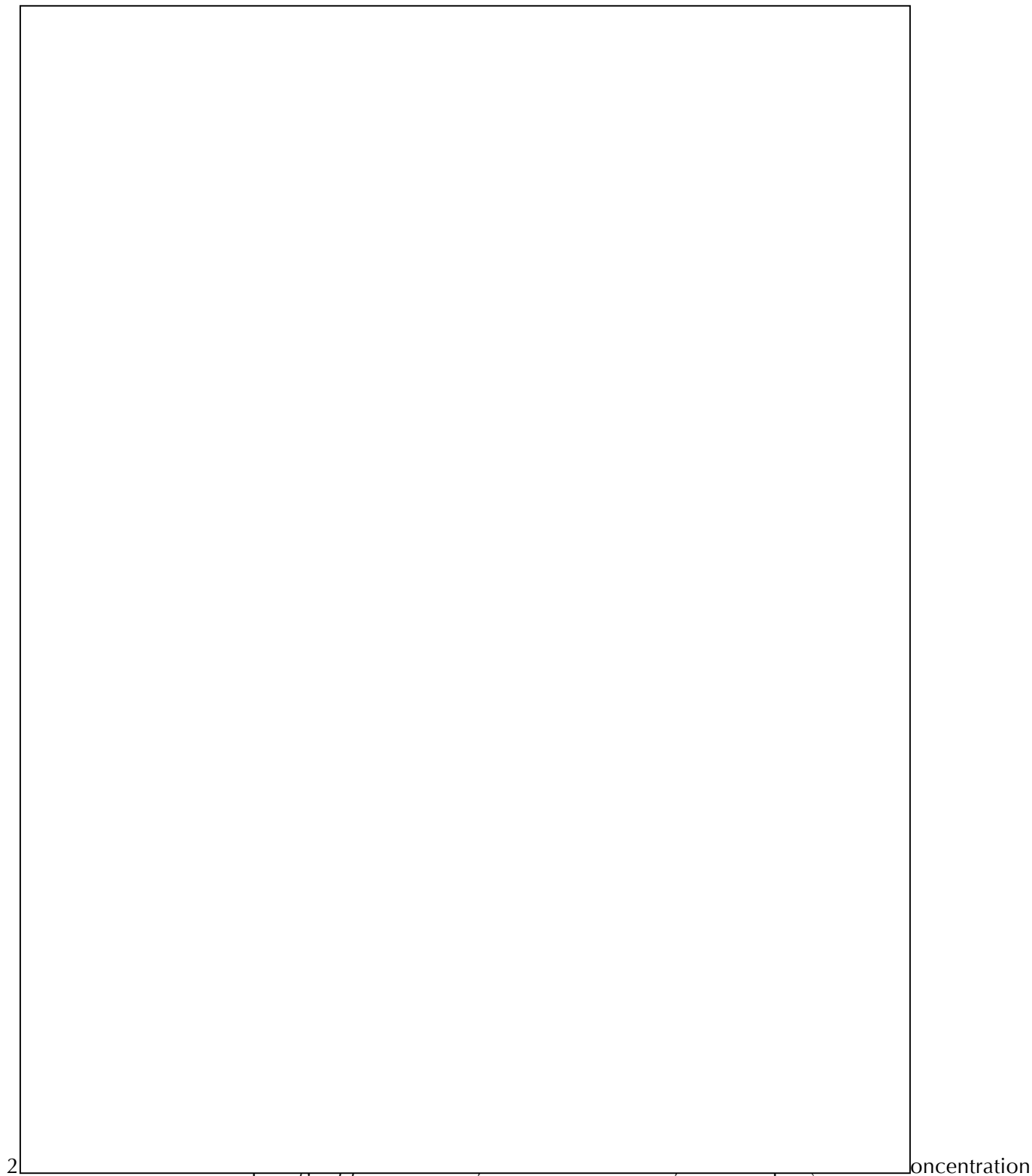
- 1 -



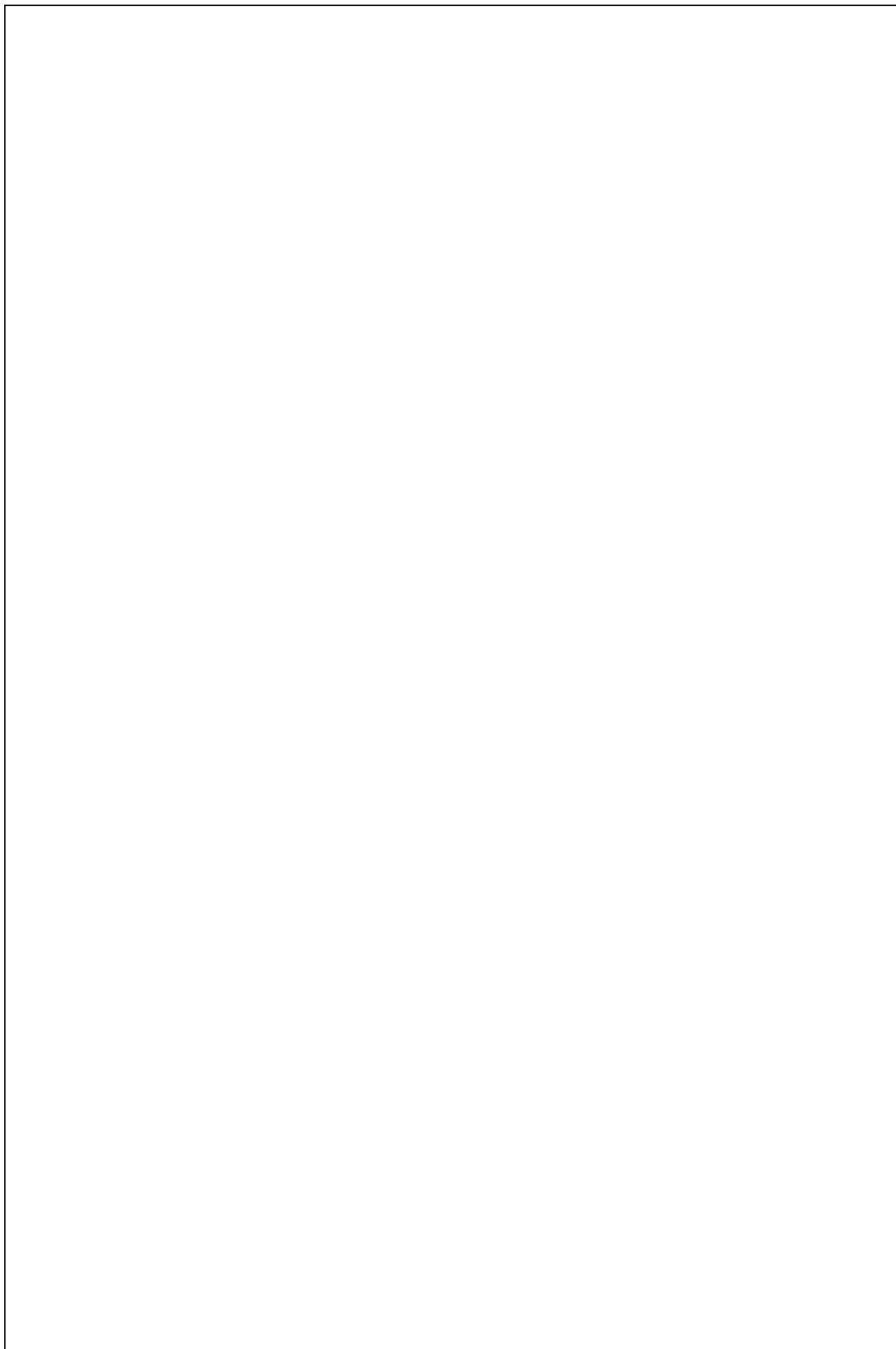
On se propose de réaliser l'extraction d'une molécule ionisable (NH_3) d'un liquide aqueux vers un liquide organique.

- $\text{pK}_a(\text{NH}_3) = 9,2$
- le coefficient de partage de B entre l'eau et la phase organique est $K_D = 6$

1. Réalisez un schéma de l'extraction en faisant apparaître les espèces présentes dans les différentes phases au tout début de l'extraction, et après l'agitation. Que représente le K_a ? Quel équilibre décrit-il ?

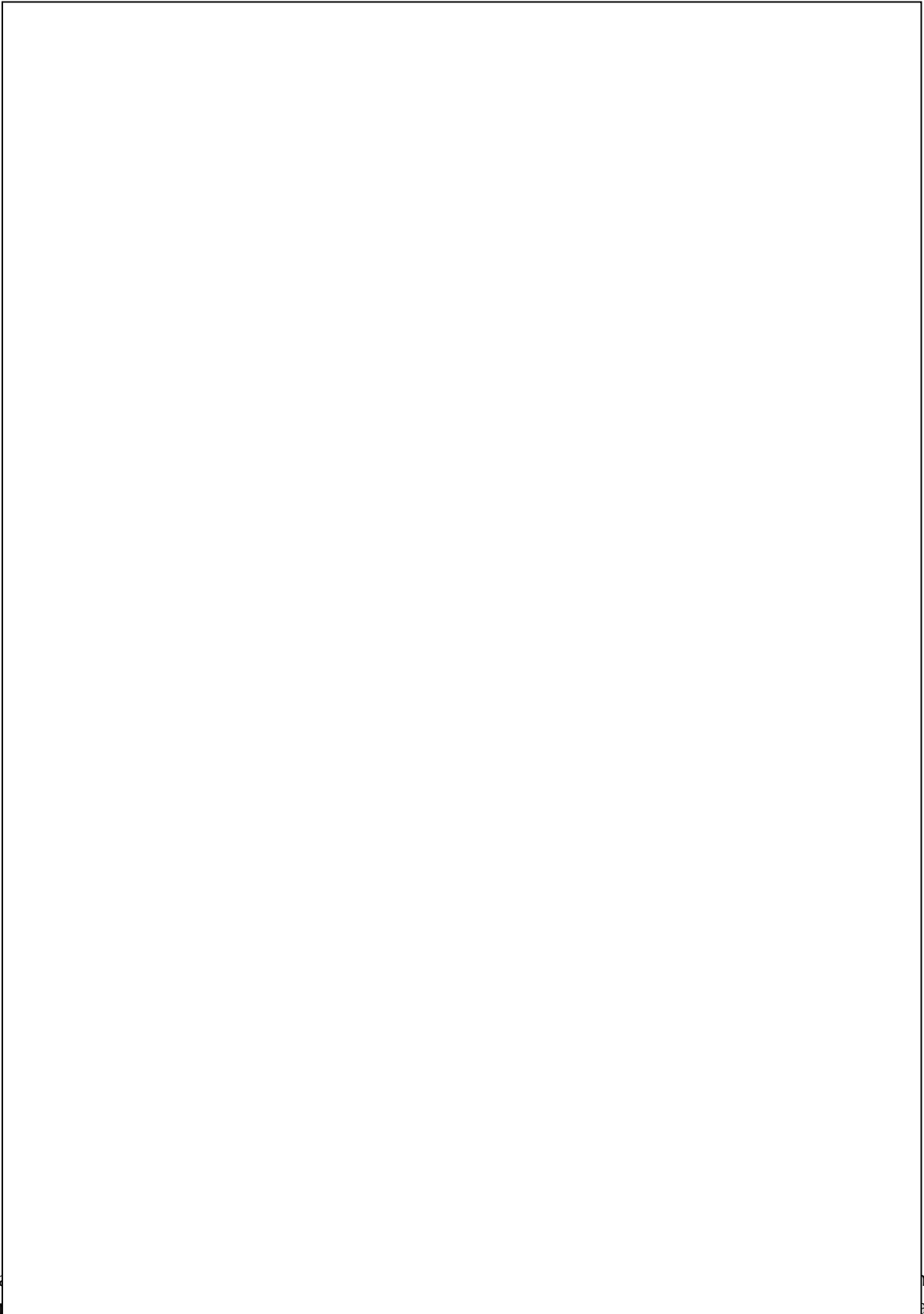


en cations oxonium).



3. Exprimez D en fonction de K_D , puis calculez D pour des conditions expérimentales de $\text{pH}=7$; $\text{pH}= 9$; $\text{pH}=12$.

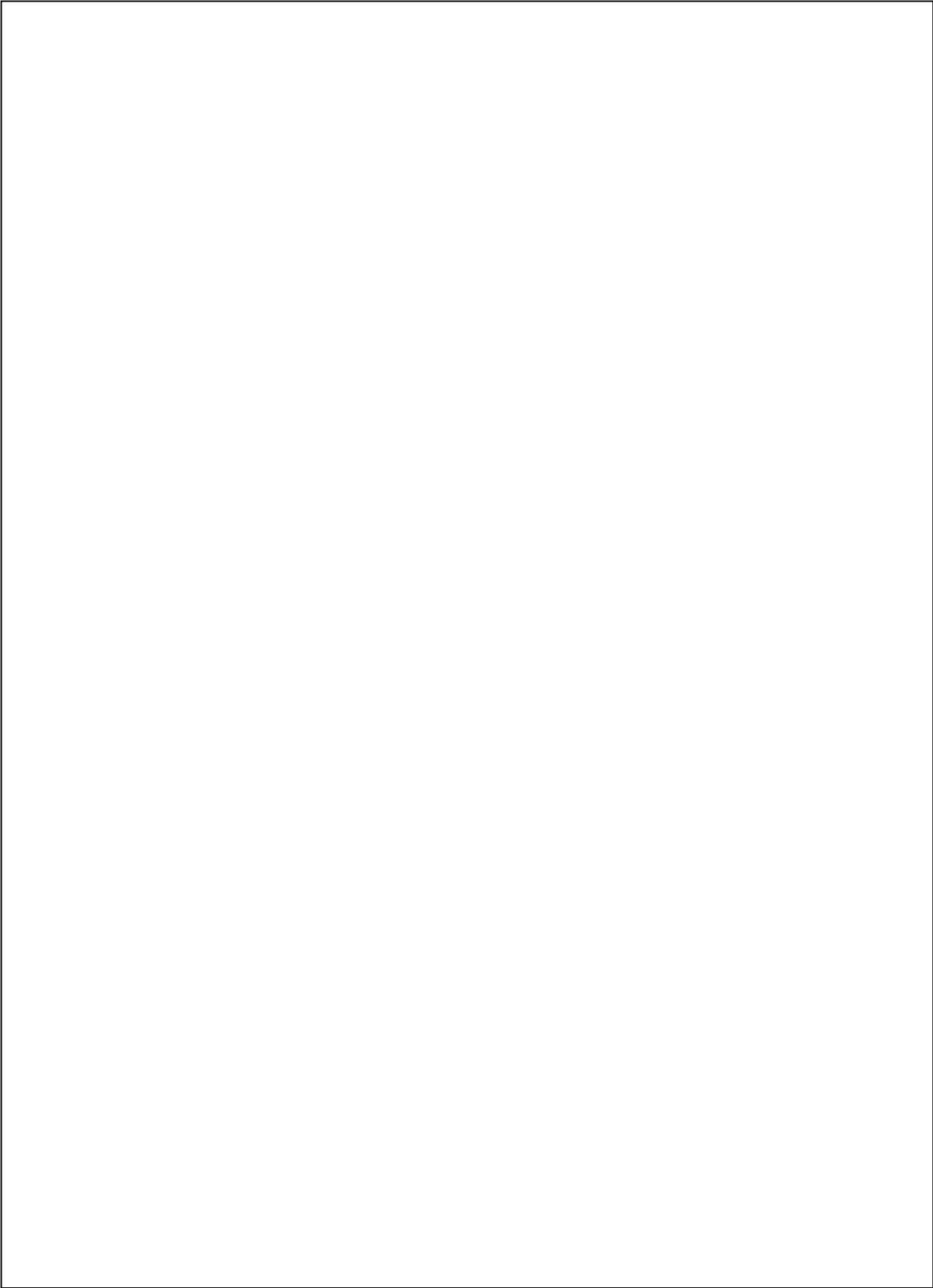
Dans quelles conditions acido-basiques allez vous vous placer pour réaliser l'extraction ?



4. On ré
pour 10
les 95% ?

nique,
assant







11 bis quai de Turenne

44000 Nantes

02 40 20 33 20

Site internet : www.cours-galien.fr



"Le hasard ne favorise que les esprits préparés" Louis Pasteur

CORRECTION

INTERNAT PHARMACIE

EXERCICE N°1

CHIMIE ANALYTIQUE

Date : Samedi 3 Juin 2006 & Dimanche 4 Juin 2006



Correction exercice n°1 : chimie analytique

- 1 -



On se propose de réaliser l'extraction d'une molécule ionisable (NH_3) d'un liquide aqueux vers un liquide organique.

$\text{pK}_a(\text{NH}_3) = 9,2$

le coefficient de partage de B entre l'eau et la phase organique est $K_D = 6$,

1. Réalisez un schéma de l'extraction en faisant apparaître les espèces présentes dans les différentes phases au tout début de l'extraction, et après l'agitation. Que représente le K_a ? Quel équilibre décrit-il ?

phase organique	rien
phase aqueuse	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

$T = 0$

NH_3
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

après agitation

Le K_a est la cte d'acidité, et puisqu'à un acide correspond toujours une base associée on peut écrire :

K_a : NH_4^+ donne $\text{NH}_3 + \text{H}^+$

donc

$K_a / [\text{H}^+] = [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$ ceci étant vrai en phase aqueuse, puisque de toute façon les molécules ionisables ne passent pas dans la phase organique.



2. Écrire le coefficient de partage *apparent* « D », en fonction de K_D , K_a et du pH (ou de la concentration en cations oxonium).

- Le coefficient de partage apparent $D = [\text{Base totale}]_{\text{organique}} / [\text{Base totale}]_{\text{aqueuse}}$

Or $[\text{Base totale}]_{\text{aqueuse}} = [\text{NH}_3]_{\text{aqueuse}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{aqueuse}}$

- En reprenant l'expression D et en divisant numérateur et dénominateur par « $[\text{NH}_3]_{\text{aqueuse}}$ », on obtient :

$$D = K_D / (1 + [\text{NH}_4^+]_{\text{aqueuse}} / [\text{NH}_3]_{\text{aqueuse}})$$

Or le rapport $K_a/[\text{H}^+]$ vaut précisément $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ (cf question 1)

- En définitive, on peut exprimer D ainsi :

$$D = K_D / (1 + [\text{OXONIUM}]/K_a)$$

3. Exprimez D en fonction de K_D , puis calculez D pour des conditions expérimentales de pH=7 ; pH= 9 ; pH=12.

Dans quelles conditions acido-basiques allez vous vous placer pour réaliser l'extraction ?

$$\cdot K_a = 10^{-9,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Pour pH = 7, le rapport $[\text{oxonium}]/K_a$ est de $1000/6,3$ soit environ 159.
donc $D = K_D / 160 = 0,0375$

Pour pH = 9, le rapport $[\text{oxonium}]/K_a$ est de $10/6,3$ soit 1,59.
donc $D = K_D / 2,59 = 2,32$

Pour pH = 12, le rapport $[\text{oxonium}]/K_a$ est de $1/630$ soit 0,00159.
donc $D = K_D / (1+\epsilon) = K_D = 6$

- On se placera à pH 12 , ou à 9, 2 plus 2 unités (ie 11,2) pour réaliser l'extraction.



4. On réalise, à $\text{pH} = 11,5$; n extractions successives en utilisant à chaque fois 20 ml de phase organique, pour 10 ml de phase aqueuse. Combien d'extractions doit-on réaliser pour obtenir un rendement dépassant les 95% ?

à $\text{pH} > 11,2$ on peut considérer $D = KD$.

Il reste à corriger le coefficient de partage par le rapport des volumes, ici de 2 pour 1
soit $\alpha = 6 \cdot 2 = 12$

pour n extractions,

$$R = 1 - 1 / (1 + \alpha)^n$$

AN :

$$0,95 = 1 - 1 / (13)^n$$

$$0,05 = 1 / (13)^n$$

$$(13)^n = 20$$

$$\text{soit } n \ln 13 = \ln 20$$

$$\text{soit } n = \ln 20 / \ln 13 = 1,16$$

soit dès la 2^e extraction

Rq : une méthode empirique est également acceptée.

