

# **Sciences analytiques 1**

# **Examen du 6 janvier 2025**

**DFGSP 2<sup>ème</sup> année**

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1**

**Pr K. GAUDIN**

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés**

**Attention :**

- Les réponses doivent être courtes, synthétiques et justifiées
- L'utilisation des calculatrices simples (sans mémoire) est autorisée selon la liste approuvée en commission pédagogique de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques

On veut vérifier la teneur en  $MgSO_4$  d'une solution pour nutrition parentérale. Les ampoules, dont le volume de solution est de 10 mL, doivent contenir une concentration en  $MgSO_4$  de 150 mg/mL à +/- 5% près pour être considéré comme conforme.

On titre  $Mg^{2+}$  contenu dans cette solution par de l'EDTA à 0,080 M. On prélève 1,0 mL de solution d'une ampoule auquel on ajoute 50 mL d'eau. Le volume à l'équivalence est observé à 15,5 mL grâce au changement de couleur du NET.

**1) Ecrire l'équation de la réaction.**

**2) Calculer la masse de  $MgSO_4$  trouvée par le dosage dans 1 mL de solution prélevé.**

**3) Est-ce que la teneur dans l'ampoule est conforme ?**

**4) Quelle est la couleur du milieu réactionnel avant et après l'équivalence ?**

**5) Quelles sont les concentrations molaires en  $Mg^{2+}$  libre et d'EDTA non complexés à l'équivalence ?**

**6) Le dosage est fait à un pH de 10 ? sous quelle(s) forme(s) se trouvent l'EDTA à ce pH ? Si le dosage est réalisé à un pH supérieur à 10, quelle est la conséquence sur  $Mg^{2+}$  et son dosage ?**

**7) Pour préparer un litre de solution pour remplir des ampoules, quelle est la valeur (en g) de sulfate de magnésium heptahydraté faut-il peser ?**

## Données

$$pK_c [Mg(EDTA)]^{2-} = 8,7$$

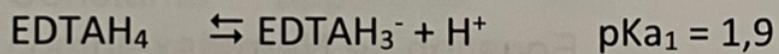
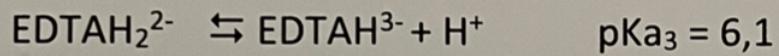
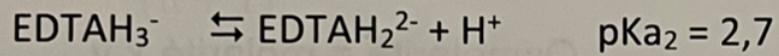
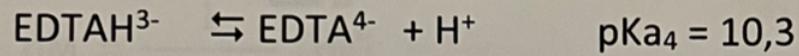
$$pK_c [Mg(NET)]^{2+} = 7,2 \text{ rose complexé / bleu non complexé}$$

$$MM Mg = 24,3 \text{ g/mol}$$

$$MM (MgSO_4, 7H_2O) = 246,4 \text{ g/mol}$$

$$MM (MgSO_4) = 120,4 \text{ g/mol}$$

$$pK_s Mg(OH)_2 = 10,8$$



## FORMULES

Constante d'acidité

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

pH mono espèce

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log C$$

$$pH = 14 + \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} + \frac{1}{2} pK_{a2}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Pouvoir tampon

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1 - z))$$

Force ionique

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Osmolarité = molarité  $\times v$

Osmolarité = molarité  $\times v$

Equation de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Potentiel équivalent

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

Capacité tampon acide

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

Capacité tampon basique

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

Constante de complexation

$$K_c = \frac{[M].[L]^n}{[ML_n]}$$

$$pK_c = -\log K_c$$

## Constante de formation

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M].[L]^n} = 1/K_c$$

$$pK_f = -\log K_f$$

$$pL = \frac{1}{(n+1)} (pK_c - \log nC)$$

$$pM = \frac{1}{(n+1)} (pK_c - \log \frac{C}{n^n})$$

$$[\text{produit}] = [\text{titrant}]$$

Dosage mono acide faible /  
mono base forte

$$pKa = pH - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

Dosage mono base faible /  
mono acide fort

$$pKa = pH - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

## Constante apparente de complexation

$$K'_c = K_c \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

## Produit de solubilité

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

$$K_s = (n s)^n (m s)^m$$

$$\text{Solubilité } s = \frac{[A^{m+}]}{n} = \frac{[B^{n-}]}{m}$$

En mélangeant 25,0 mL d'une solution à 0,05 M de NaOH et 100,0 mL d'une solution contenant 0,002 mol d'un mono acide faible AH, on obtient une solution de pH 8,00.

**QUESTION 1**

Quelle est la concentration de l'acide faible AH avant et après l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium ?

**QUESTION 2**

Quelles sont les espèces présentes en solution après le mélange des deux solutions ?

**QUESTION 3**

Quelle est la valeur du  $pK_a$  du couple de la mono base B ?

**QUESTION 4**

Est-ce que la solution est tamponnée ? Si, oui donner le domaine tampon.

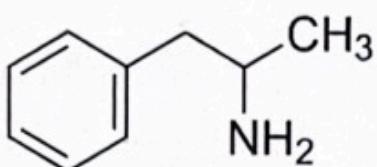
**QUESTION 5**

On souhaite désormais ajuster la solution étudiée ci-dessus à pH 8,65. Quel volume de la solution d'hydroxyde de sodium doit-on ajouter en plus des 25,0 mL ?

**QUESTION 6**

Quels sont les pH des solutions d'AH et NaOH initiales ?

L'amphétamine (AM) est un produit dopant interdit (structure figure ci-dessous).



Il peut être administré sous forme de sulfate  $(\text{AMH}^+)_2 \text{SO}_4^{2-}$ .

On veut déterminer son pKa par potentiométrie en opérant de la manière suivante : on dissout 0,1842 g de  $(\text{AMH}^+)_2 \text{SO}_4^{2-}$  dans 100 mL d'eau et on dose cette solution par de la soude 0,05 M.

Le pH vaut 9,79 après ajout de 10 mL de la solution de NaOH.

### Question 1

Donner l'équation bilan du dosage.

### Question 2

Combien a-t-on fait réagir de mol de sulfate d'amine lorsqu'on a versé 10 mL de NaOH ?

### Question 3

Quelle est la valeur du pKa du couple  $(\text{AMH}^+/\text{AM})$  ?

### Question 4

Quelle serait la valeur du pH du milieu réactionnel après l'ajout de 30 mL de la solution de NaOH ?

### Question 5

Quelles sont les valeurs du pH des solutions initiales de sulfate d'amphétamine et de NaOH ?

### Question 6

Quelle est la concentration en  $\text{AMH}^+$  en g/L de la solution avant le dosage ?

### Données

$$\text{MM (AM)} = 135,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{MM } (\text{AMH}^+)_2 \text{SO}_4^{2-} = 368,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

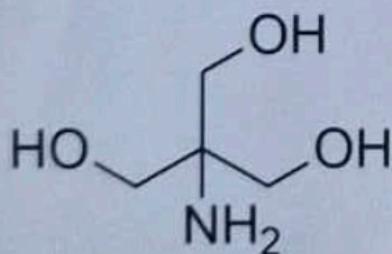
Dissolvez 0,950 g de trométamol dans 50 mL d'eau. Titrez par l'acide sulfurique 0,5 M. Déterminez le point de fin de titrage par potentiométrie ou en présence de 0,1 mL de solution de méthylorange.

- 1- Écrire l'équation bilan correspondant à ce dosage.
- 2- Pour la détermination du point de fin de titrage par potentiométrie de ce dosage, quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser ?
- 3- En fonction de quoi choisit-on l'indicateur coloré ?
- 4- Préciser le changement de couleur de la solution de méthylorange observable au point de fin de titrage.
- 5- Quelle fonction du trométamol est dosée ?
- 6- Calculer le volume de solution d'acide sulfurique 0,5 M utilisé au point de fin de titrage.
- 7- Quel est le pH au point équivalent ?

**Acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : masse molaire = 98,1 g.mol<sup>-1</sup>

**Trométamol, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>** : Masse molaire = 121,1 g.mol<sup>-1</sup>

pKa = 8,07



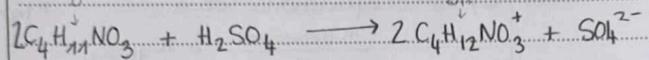
**Méthylorange :**

pKa = 3,4

pH ≤ 3,0 Rouge

pH ≥ 4,4 Jaune

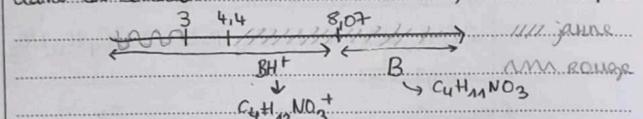
1) on a :

trométamol = base faible : accepteur de  $H^+$  ( $NH_2 \rightarrow NH_3^+$ )acide sulfurique = acide fort : donneur de  $H^+$  $\hookrightarrow$  di-acide  $2H^+$   $\hookrightarrow$  se dissocie dans l'eau $BH^+$ 

2) on utilise une électrode membrane de verre

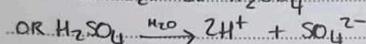
OR sensible aux  $H^+$ 

3) on choisit l'indicateur coloré en fonction du pH à l'équivalence. Il faut que la zone de virage soit proche +/- du pH à l'équivalence.

4) avant titrage on a :  $C_4H_{11}NO_3$  et  $H_2O$   
dans la solution  $\hookrightarrow$   $BH^+$  = base avec  $pK_a = 8,07$ 

avant le titrage on est donc dans la couleur jaune

après le titrage on a dans la solution

 $BH^+$  et  $H_2O$  et  $H_2SO_4$ on a donc un pH acide  $\rightarrow$  couleur rougesi on va en dessous de  $pH=3$  OR  $pH_{eq} = 4,7$ 

donc on reste jaune cf)

5) on donne la fonction  $NH_2 \rightarrow NH_3^+$ 

6) à l'équivalence on a

$$\frac{n_{\text{trométamol}}}{2} = \frac{n_{H_2SO_4}}{2}$$

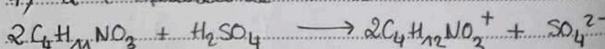
$$\frac{n_{\text{trom}}}{2} = \frac{C \times V_{eq}}{2}$$

$$V_{eq} = \frac{n_{\text{trométamol}}}{2 \times C_{H_2SO_4}} = \frac{7,8 \times 10^{-3}}{2 \times 0,15} = 7,8 \times 10^{-3} L$$

$$V_{eq} = 7,8 \text{ ml.}$$

à l'équivalence on a versé 7,8ml de  $H_2SO_4$ 

7) à l'équivalence on a :



$$t_i: n = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$t_{eq}: 0 \quad 0$$

$$2x \quad 2x$$

$$n - 2x = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$2x = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$2x = \frac{n}{2} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

à l'équivalence, il nous reste  $C_4H_{12}NO_3^+$  et  $SO_4^{2-}$  et  $H_2O$   
 $BH^+$  : acide faible

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c$$

$$pH = \frac{1}{2} 8,07 - \frac{1}{2} \log \left( \frac{7,8 \times 10^{-3}}{(50+1+7,8) \times 10^{-3}} \right)$$

$\hookrightarrow$  7,8ml  $H_2SO_4$   
50ml  $H_2O$

$$pH = 4,47$$

 $\hookrightarrow$  on est toujours dans la couleur jaune

# **Examen du 5 janvier 2023**

DFGSP 2<sup>ème</sup> année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

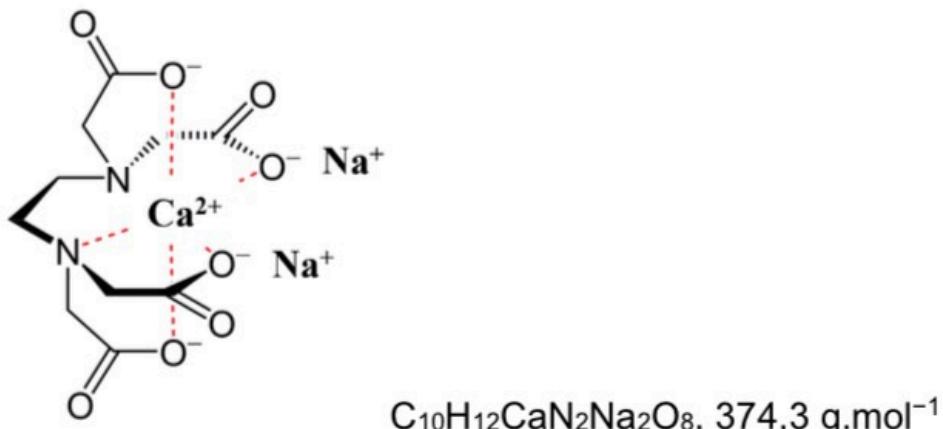
Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

***Toute réponse doit être justifiée.***

On souhaite soigner un individu atteint de Saturnisme dont la concentration plasmatique en  $\text{Pb}^{2+}$  est de 10  $\mu\text{M}$ . Le volume de distribution (volume de dilution du médicament dans l'organisme) de ce patient est de 55 L. Pour cela on utilise en injectable du calcium sodium EDTA (structure ci-dessous). On considère que tout l'EDTA disponible va réagir avec le  $\text{Pb}^{2+}$ .



### Données

$$\text{pKc PbY}^{2-} = 18 \text{ où Y = EDTA}$$

$$\text{pKc CaY}^{2-} = 10$$

$$\text{MM Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{MM NaH}_2\text{PO}_4 = 120,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

pKa de l'acide phosphorique sont : 2,2 ; 7,2 ; 12,3 pour les couples acide base  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  ,  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$  , respectivement.

### Question 1

Quel est le type de réaction mise en jeu dans ce traitement ? Faire le bilan de la réaction.

### Question 2

- a- Quelle est la masse minimale de sodium calcium EDTA (en mg) à donner à ce patient pour que la concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  libre soit inférieure à 450 nM ?
  
- b- Les ampoules de ce médicament sont conditionnées à 500 mg en substance active pour 10 mL. Quel volume de cette ampoule doit-on prélever ?

### Question 3

Pour tester la réaction au laboratoire nous voulons préparer un litre de tampon phosphate 0,05 M à pH 7,4 en utilisant du monohydrogénophosphate de sodium et du dihydrogénophosphate de sodium, quelles masses en g de ces réactifs doit-on peser ?

# **Examen du 4 janvier 2022**

DFGSP 2<sup>ème</sup> année

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1**

**Pr K. GAUDIN**

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés**

**Toute réponse doit être justifiée.**

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

En mélangeant 50,0 mL d'une solution à 0,01 M d'HCl et 100,0 mL d'une solution contenant 0,002 mol d'une mono base faible B, on obtient une solution de pH 9.

### QUESTION 1

Quelle est la concentration de la base faible B avant et après l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique ?

### QUESTION 2

Dans la solution à pH 9, quelles sont les espèces présentes en solution ?

### QUESTION 3

Quelle est la valeur du  $pK_a$  du couple de la mono base B ?

### QUESTION 4

Est-ce que la solution est tamponnée ?

### QUESTION 5

On souhaite désormais ajuster la solution étudiée ci-dessus à pH 8,5. Quel volume d'acide chlorhydrique doit-on ajouter ?

$$pH = -\log C$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$pH = 14 + \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} pK_{a_2}$$

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[AH]$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

$$K_c = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

$$K_a = \frac{[\text{BASE}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ACIDE}]}$$

$$pL = \frac{1}{2} (pK_c - \log C)$$

$$pM = \frac{1}{2} (pK_c - \log C)$$

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

$$pKa = pH - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1-z))$$

$$pKa = pH - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Osmolarité = molarité de la solution x v

# **Examen du 5 janvier 2021**

**DFGSP 2<sup>ème</sup> année**

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1**

**Pr K. GAUDIN**

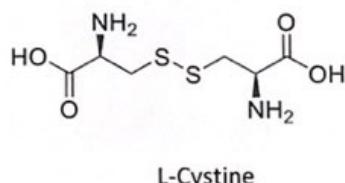
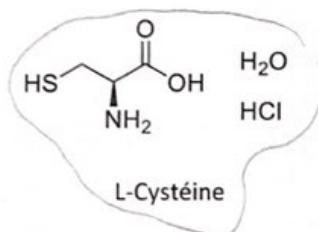
**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés**

**Toute réponse doit être justifiée.**

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

Le chlorhydrate de cystéine monohydraté,  $C_3H_8ClNO_2S \cdot H_2O$  (MM = 175,6 g.mol<sup>-1</sup>) est une substance active dont la teneur en %m/m est contrôlée par la Pharmacopée Européenne selon le protocole suivant :



Des masses de chlorhydrate de cystéine monohydraté (0,302 g) et d'iodure de potassium (4 g) sont placées dans un flacon à bouchon rodé. 20 mL d'eau sont ajoutés. La solution est refroidie avec de l'eau glacée. 3 mL d'acide chlorhydrique à 5 M et 25,0 mL de diiode à 0,05 M sont ajoutés. Le flacon est bouché et laissé à l'obscurité pendant 20 min. Un titrage par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 M est effectué en présence de 3 mL de solution d'embois d'amidon. Il est recommandé d'effectuer un titrage à blanc conduisant à un volume de thiosulfate de sodium à 0,1 M de 25,0 mL.

Lors du titrage de l'échantillon, le volume versé de thiosulfate de sodium à 0,1 M à l'équivalence est de 8,0 mL.

La teneur est conforme si elle est comprise dans l'intervalle 98,5% et 101,0% m/m.

1. Quel type de réaction est mise en jeu dans ce dosage ? (2 points)
2. Quel est le principe de ce dosage ? Et quel en est l'intérêt ? (2 points)
3. La réaction est-elle totale et pourquoi ? (2 points)
4. Donner les équations de la réaction entre la cystéine et le diiode d'une part et la réaction du titrage entre le diiode et le thiosulfate de sodium d'autre part. Les justifier par les demi-équations. (4 points)
5. Quelles sont les couleurs du milieu réactionnel au début du titrage et en fin de titrage ? (2 points)
6. Quel est le rôle de l'embois d'amidon ? (1 point)
7. Quel est le principe et le rôle d'un titrage à blanc. (1 point)
8. Déterminer le pourcentage de pureté %m/m de l'échantillon de chlorhydrate de cystéine. Conclure. (4 points)
9. Dans la Pharmacopée Européenne il est dit que « 1 mL d'iode 0,05 M correspond à 15,76 mg de  $C_3H_8ClNO_2S$ . » (iode pour  $I_2$ ). Expliquer la phrase. (2 points)

Données :

cystine / cystéine,  $E^\circ = -0,22$  V

$I_2/I^-$ ,  $E^\circ = 0,62$  V

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ,  $E^\circ = 0,09$  V

$C_3H_8ClNO_2S$ , MM = 157,6 g.mol<sup>-1</sup>

## FORMULES

$$pH = -\log C$$

$$pH = 14 + \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} pK_{a_2}$$

$$pH = pK_a + \log [A^-]/[AH]$$

$$K_a = \frac{[\text{BASE}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ACIDE}]}$$

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

$$K_c = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1-z))$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

Osmolarité = molarité de la solution  $\times v$

$$pK_a = pH - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

## **Examen du 7 janvier 2020**

DFGSP 2<sup>ème</sup> année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

***Toute réponse doit être justifiée.***

L'utilisation des calculatrices simples (sans mémoire) est autorisée (se référer à la liste de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques)

## Dosage du calcium dans une solution parentérale pour le traitement de l'hypocalcémie

On dilue 1,0 mL de la solution parentérale dans une fiole de 100,0 mL complétée par un tampon à pH 11,5. On utilise 50,0 mL de cette solution, on ajoute quelques gouttes de NET comme indicateur coloré. Son changement de couleur est obtenu lorsque 15,0 mL d'une solution tétrasodique d'EDTA ( $\text{YNa}_4$ ) à 0,005 M sont ajoutés.

- 1- Quel est le type de réaction mise en jeu dans ce dosage ? Ecrire l'équation bilan correspondante.
- 2- Quelle est la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  dans un litre de solution parentérale en g/L ?
- 3- Pour quelle raison a-t-on choisi ce pH pour faire la réaction ?
- 4- Avant l'équivalence sous quelle forme est le NET ?
- 5- Décrire la préparation de 100 mL de la solution tampon pH 11,5 à 0,02 M à partir d'une solution NaOH à 0,02 M et d'une solution  $\text{HPO}_4^{2-}$  disodique à 0,02 M.
- 6- Calculer la plus grande capacité tampon de cette solution.

Données :

$$pK_c ([\text{Y.Ca}]^{2-}) = 9,5$$

$$pK_c (\text{Ca}^{2+} \cdot \text{NET}) = 5,3$$

$$pK_a (\text{H}_4\text{Y}) = 1,9 ; 2,7 ; 6,1 ; 10,3$$

$$pK_a (\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,1 ; 7,2 ; 12,1$$

$$\text{Masse molaire Calcium} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

# **EXAMEN DE janvier 2018**

DFGSP 2ème année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

**EXERCICE 1:** (10 points)

On étudie la réaction entre les ions permanganate  $MnO_4^-$  et  $Fe^{2+}$  dans l'optique d'un dosage.

- 1) Ecrivez les demi-équations des deux couples.
- 2) En déduire l'équation globale de réaction. Le permanganate est-il l'oxydant ou le réducteur ; pourquoi ?
- 3) Ecrire l'équation de Nernst pour le couple du permanganate. Donner les valeurs des variables connues et ce à quoi elles correspondent.
- 4) Calculer le potentiel normal apparent  $E^0$  du couple permanganate à pH 6.
- 5) En réalité, le  $Fe^{3+}$  précipite à pH supérieur à 2. Ecrire la réaction de précipitation correspondante.
- 6) En déduire l'expression du  $K_s$  en fonction des concentrations en  $Fe^{3+}$  et  $OH^-$ . La réaction de précipitation dépend-elle du pH de la solution.

Données :

Couples mis en jeu :  $MnO_4^- / Mn^{2+}$  ( $E^0 = 1,51$  V) ;  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  ( $E^0 = 0,77$  V)

$$K_e = [H_3 O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ dans l'eau à } 25^\circ C$$

$$pK_s (Fe(OH)_3) = 37 \text{ dans l'eau à } 25^\circ C$$

### EXERCICE 2: (10 points)

On dispose de :

- solution aqueuse à 0,1 M de formiate de sodium
- solution aqueuse à 0,1 M d'acétate de sodium
- solution aqueuse à 0,2 M d'acide acétique
- solution aqueuse à 0,2 M de  $NH_4 Cl$
- solution aqueuse à 0,2 M de HCl

On veut préparer 100 ml d'une solution tampon à pH = 4,4 en ne mélangeant que deux solutions parmi celles dont on dispose.

- 1) Proposer un protocole (nature et volume des solutions).
- 2) Calculer la capacité acide du tampon obtenu par le protocole proposé.

Données :

$$pK_a (CH_3 COOH / CH_3 COO^-) = 4,75 \text{ dans l'eau à } 25^\circ C$$

$$pK_a (HCOOH / HCOO^-) = 3,75 \text{ dans l'eau à } 25^\circ C$$

$$pK_a (NH_4^+ / NH_3) = 9,21 \text{ dans l'eau à } 25^\circ C$$

# **EXAMEN DU 4 janvier 2017**

QUESTIONS

**DFGSP 2<sup>ème</sup> année**

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1**

**Pr K. GAUDIN**

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés**

EXERCICE 1

Soit une solution d'un sel soluble de fer (2 points)

$$\text{On donne } K_a(\text{Fe(OH)}_3) = 10^{-3,2}$$

EXERCICE 2

On donne un volume d'acide chlorhydrique 0,1M tant qu'il équivaut à 5 mL

et une solution de soude 0,5M pour déterminer une concentration de 0,5M

Écrire la réaction et déterminer le résultat (3 points)

2. Comment peut-on donner ce volume ? (1 point)

3. Quel est le nom de mon liquide ? (3 points)

$$\text{On donne } K_a(\text{HCOO} \setminus \text{COO}) = 3,2$$

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

## QUESTIONS

1. Donner un exemple de dosage (titrage) décrit dans la Pharmacopée Européenne mettant en jeu une réaction d'oxydo-réduction. (1 point pour la molécule, 1 point pour le réactif titrant)
2. Dans le dosage choisi, préciser si le réactif titrant est l'oxydant ou le réducteur en justifiant votre réponse. (2 points)
3. En oxydo-réduction, quelle électrode de mesure faut-il utiliser pour mettre en évidence le point équivalent par potentiométrie ? (2 points)
4. Quel est le réactif titrant couramment utilisé dans les dosages volumétriques par réaction de complexation ? (2 points)

## EXERCICE 1

Soit une solution d'un sel saturée en  $\text{Fe(OH)}_2$ . Calculer la solubilité de ce sel. (5 points)

On donne  $pK_s (\text{Fe(OH)}_2) = 15$

## EXERCICE 2

1. Quel volume d'acide chlorhydrique 0,1M faut-il ajouter à 5,0mL d'une solution de formiate de sodium 0,2M pour obtenir une solution de  $\text{pH} = 3,7$  ?  
Ecrire la réaction et justifier le résultat. (3 points)
2. Comment peut-on nommer ce volume ? (1 point)
3. Quel est le nom de la solution ainsi obtenue et quelles en sont les propriétés ? (3 points)

On donne  $pK_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,7$

# **EXAMEN DU 4 janvier 2016**

DFGSP 2<sup>ème</sup> année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

Documents non autorisés – 2 Exercices

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

### Exercice 1

Pour vérifier la conformité d'un échantillon de gluconate ferreux, on dissout une masse exactement pesée de cet échantillon dans un mélange de 30 mL d'acide sulfurique et de 70 mL d'eau distillée.

On titre par une solution de nitrate d'ammonium et de cérium 0,1 M en présence de 5 gouttes de ferroïne (ou orthophénanthroline ferreuse).

Soit V (mL) le volume versé au point équivalent.

1. Sachant que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont dosés par les ions  $\text{Ce}^{4+}$ , expliquez le principe de ce dosage en écrivant les ½ équations et la réaction mise en jeu. (3 points)

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V} \quad E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

2. Expliquez le virage de la ferroïne du rouge au bleu sachant que le potentiel normal  $E^\circ$  de cet indicateur est de 1,1 V dans ces conditions de dosage. (2 points)
3. Calculez la teneur exprimée en % (m/m) à partir des valeurs expérimentales suivantes :

Gluconate ferreux :  $m = 1,025 \text{ g}$   $\text{Mr} = 446,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Nitrate d'ammonium et de cérium :  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$   $V = 22,50 \text{ mL}$

Donner le détail des calculs. (5 points)

### Exercice 2

On veut neutraliser une solution d'acide formique

1. A 25,0 mL d'une solution d'acide formique 0,05 M, on ajoute 10,0 mL d'une solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium. Quel est le pH de la solution obtenue ? (2 points)
2. Comment s'appelle la solution obtenue et pourquoi ? (2 points)
3. Quelles sont ses propriétés ? (2 points)
4. Quel volume d'hydroxyde de sodium faudrait-il verser pour atteindre le point équivalent ? (2 points)
5. Quel serait le pH au point équivalent ? (2 points)

On donne :

$$\text{pKa} (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,7$$

# **EXAMEN DU 27 juin 2016**

**DFGSP 2<sup>ème</sup> année**

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1**

**Pr K. GAUDIN**

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés – 2 Exercices**

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

### **Exercice 1**

Soit une solution saturée en phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

1. Démontrer la relation entre la solubilité s et le produit de solubilité  $K_s$ . (4 points)
2. Sachant que la solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau distillée est de 1,24 mg par litre, calculer le  $pK_s$  de ce composé. (3 points)
3. Calculer  $p\text{Ca}^{2+}$ . (3 points)

On donne les masses atomiques:

$$\text{Ca} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{P} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

### **Exercice 2**

Le dosage d'un échantillon de chlorure de calcium dihydraté est réalisé en milieu basique par une solution titrée d'édéate de sodium 0,1 M selon le protocole suivant :

Dissoudre 0,280 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 500 mL d'eau distillée. Ajouter 5,0 mL d'une solution de NaOH 10 M et environ 200 mg de calcone acide carboxylique. Titrer par  $\text{YH}_2\text{Na}_2$  0,1 M jusqu'à virage du violet au bleu.

- 1- Quelle est la réaction mise en jeu dans ce dosage ? Ecrire l'équation bilan correspondant à ce dosage. (2points)
- 2- Calculer le pH de la solution échantillon préparée selon le protocole avant ajout de réactif titrant et en négligeant l'indicateur coloré. (3 points)
- 3- En supposant que l'échantillon est pur à 100 % et sachant que la réaction entre le cation à doser et le réactif titrant se fait mole à mole, calculer le volume (en mL) d'édéate de sodium versé au point équivalent. On utilise une burette précise au  $1/20^{\text{ème}}$  de mL. (5points)

On donne:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : MM = 147,0 g.mol<sup>-1</sup>

**Pour les questions 2 et 3, veuillez donner le détail de vos calculs.**

FCB Pharmacie (2<sup>ème</sup> année)

UE PL2-13 Sciences analytiques 1 module 1

Pr K. Gaudin

**Examen du 6 janvier 2015**

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

(1 page recto-verso)

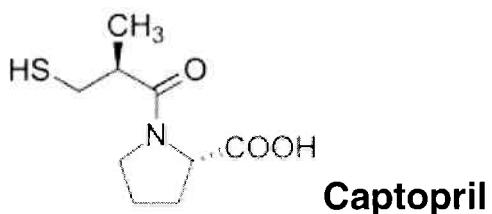
## EXERCICE 1

Le captopril est utilisé comme antihypertenseur. Pour vérifier la pureté de cette substance active, la Pharmacopée Européenne propose un dosage direct par oxydoréduction avec une solution d'iode  $I_2$  et une détection potentiométrique.

- 1- Ecrire la demi-équation correspondant au couple  $I_2/I^-$  en précisant l'oxydant et le réducteur.
- 2- Expliquer pourquoi ce dosage est possible.
- 3- Quelle électrode de mesure faut-il utiliser pour mettre en évidence le point équivalent ?
- 4- Sachant qu'une mole d'iode  $I_2$  réagit avec deux moles de captopril, calculer la teneur % exprimée en g pour 100g de captopril dans l'échantillon dosé. Donner le détail des calculs.

On donne:

$$\begin{array}{ll} E^\circ (I_2 / I^-) = 0,62 \text{ V} & E^\circ (\text{captopril}) = -0,28 \text{ V} \\ m = 0,1515 \text{ g} & M_r = 217,3 \text{ g.mol}^{-1} \\ C_{I_2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} & V = 7,05 \text{ mL} \end{array}$$



## EXERCICE 2

Soit un litre de solution saturée en hydroxyde de calcium

1. Donner la relation entre la solubilité de l'hydroxyde de calcium et son produit de solubilité.
2. Calculer la solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans l'eau distillée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .
3. Combien de mg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peut-on dissoudre au maximum dans une fiole de 250 mL ?
4. Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

On donne:

$$\begin{array}{ll} pK_s (\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5 & \\ M_r(\text{Ca}) = 40 \text{ g.mol}^{-1} & M_r(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_r(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1} \end{array}$$

# **EXAMEN DU 22 juin 2015**

**DFGSP 2<sup>ème</sup> année**

**UE PL2.13 : Sciences Analytiques Partie1**

**Pr K. GAUDIN**

**Durée de l'épreuve : 30 minutes**

**Documents non autorisés – 2 Exercices**

*Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.*

### **EXERCICE 1** (10 points)

Afin de déterminer le pourcentage de pureté d'une poudre en acétate de potassium, on prépare une solution S en dissolvant 3,71 g de poudre dans 1 litre d'eau distillée.

Dans un bêcher de 250 ml, on introduit 15,0 mL de la solution S, 25 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'une solution d'indicateur coloré. On titre la solution obtenue par une solution 0,01 M d'acide chlorhydrique et on constate que la solution vire lorsqu'on a versé 17,3 mL d'HCl.

1. Ecrire la réaction mise en jeu au cours du dosage
2. Quel indicateur coloré peut-on utiliser, quelles sont ses deux couleurs en milieu acide et basique ?
3. Quelles espèces sont en présence à la demi-équivalence et en quelles proportions ?
4. Quel est alors le pH de la solution ?
5. Quel est le pourcentage de pureté de la poudre en acétate de potassium ?

On donne :

$$M_r (\text{acétate de potassium}) = 98,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$pK_a (\text{acide acétique/ acétate de potassium}) = 4,7$$

### **EXERCICE 2** (10 points)

Pour vérifier une solution d'iode  $I_2$ , la Pharmacopée Européenne propose le protocole suivant :

Prélever 20,0 mL de solution d'iode que l'on introduit dans un erlenmeyer. Ajouter 30 mL d'eau distillée, 1 mL de solution d'acide acétique dilué et quelques gouttes de solution d'empois d'amidon. Titrer par la solution de thiosulfate de sodium 0,100 M.

Au point équivalent, on a versé 19,60 mL de  $Na_2S_2O_3$  0,100 M.

- 1- Ecrire les  $\frac{1}{2}$  réactions en précisant l'oxydant et le réducteur pour chaque couple et l'équation bilan.
- 2- Quel est l'intérêt de la solution d'empois d'amidon ?
- 3- Quelle électrode de mesure peut-on utiliser dans ce type de dosage pour mettre en évidence le point équivalent. Justifier votre réponse.
- 4- Calculer la molarité de la solution d'iode en donnant le détail des calculs.

On donne :  $E^0 (I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$

$E^0 (S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$