

Examen N°:03 de Chimie Analytique

**PARTIE I : (08 points)**

Cochez la ou les (mauvaises) réponses des 5 QCM et répondez aux questions :

**1. Les conditions idéales concernant un coefficient de partage k stable sont :**

- A - Aucune interaction entre les solvants.
- B - Non miscibilité entre les solvants.
- ☒ C - Le soluté doit avoir des liaisons non réversibles avec les solvants.
- D - Le soluté se trouve dans le même état physique dans les deux phases.

**2. Au cours d'une extraction :**

- A - L'ensemble des deux opérations (agitation + décantation) s'appelle un étage.
- ☒ B - Le coefficient de partage k reste constant si la distribution est non régulière.
- C - Si l'équilibre de partage est parfait, l'étage est dit théorique.
- ☒ D - Dans une extraction simple le nombre d'étage est égal à au moins 2.

**3. Dans le cas de l'influence de la structure d'une molécule sur son extraction par un solvant apolaire :**

- ☒ A - La présence de liaisons insaturées augmente le k.
- B - k d'un composé à substituant phényle est inférieur au k de son isomère cyclohexyle.
- C - L'introduction d'un halogène (Cl, I, Br, F) augmente k.
- D - k d'un composé ramifié est inférieur au k de son isomère linéaire.

**4. Afin de réaliser une extraction quantitative d'une paire d'ions l'un des deux ions doit :**

- A - Avoir un poids moléculaire élevé.
- B - Être volumineux.
- ☒ C - Avoir la même charge que l'ion avec lequel il va former une paire d'ions. ✓
- D - Posséder un nombre suffisant de groupements hydrophobes.

**5. L'appareil de Craig :**

- A - Permet de séparer des molécules grâce à la différence de leur coefficient de partage.
- B - Met en jeu le principe de l'extraction à contre courant.
- C - La répartition d'un soluté en fin d'analyse suit une loi binomiale  $(Y+Z)^n Q$ .
- ☒ D - La représentation graphique de la séparation donne un pic d'allure non gaussienne.

**6. Donnez une définition brève des termes suivants utilisés en chromatographie :**

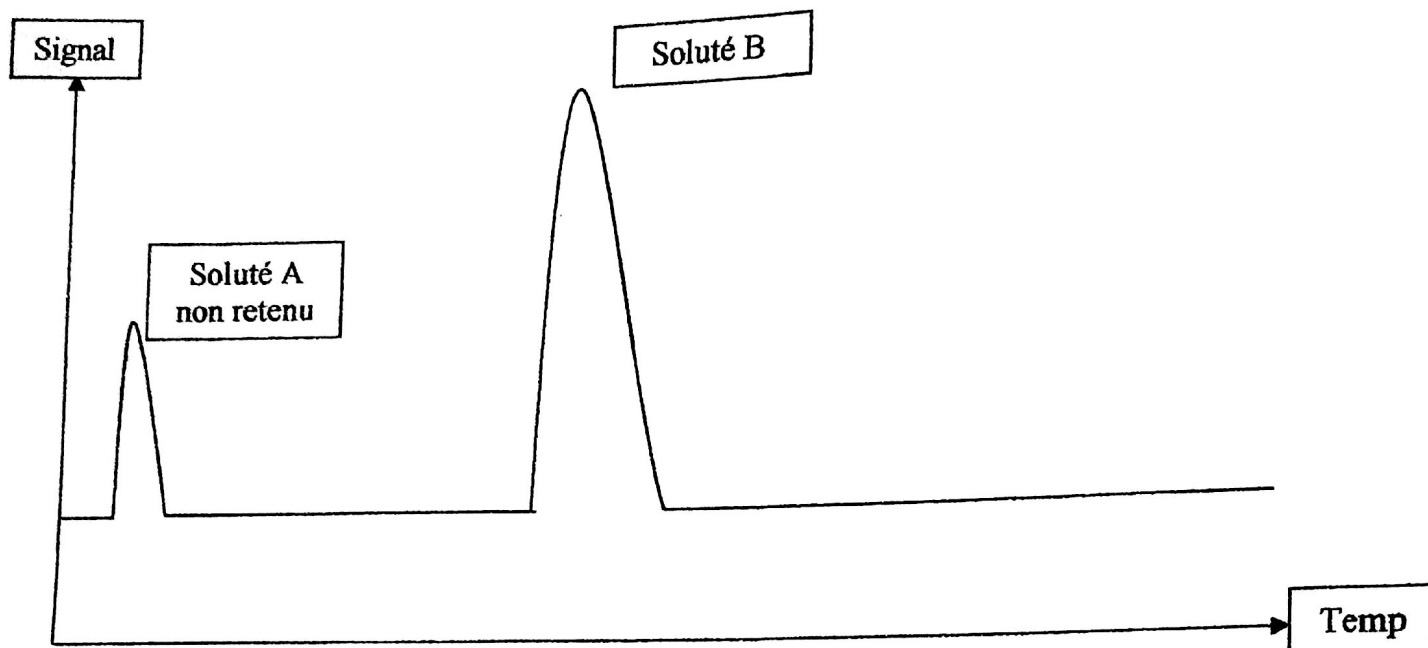
A - Phase Stationnaire :

B - Phase Mobile :

C - Elution :

D - Chromatogramme :

7. Inscrivez les paramètres fondamentaux sur le graphique chromatographique suivant :



8. Quels sont les deux paramètres permettant d'évaluer la qualité d'une séparation chromatographique, définissez-les et donnez leurs formules de calcul :

#### PARTIE II : (04 points)

1- Une donnée UV/Visible est le couple  $(\lambda_{max}, \epsilon_{max})$ , ou chromophore, associée à une transition électronique caractéristique.

- Si l'absorption reste limitée au domaine UV, la substance est-elle colorée ? Si l'absorption a lieu dans le violet, comment apparaît la substance ?
- Justifier l'influence de la conjugaison sur l'exemple :



2- Le coefficient d'absorption molaire du complexe formé par le bismuth (III) et la thio-urée vaut

$9,32 \times 10^3 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 470 nm. Calculez le domaine autorisé de concentration du complexe si l'absorbance ne peut pas être inférieure à 0,15 ni supérieure à 0,80 avec des cellules de 1 cm.

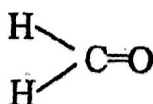
3- Quel type de transitions sont à l'origine de :

- L'absorption de rayonnement ultraviolet
- L'absorption de rayonnement infrarouge

4- Représenter la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  pour les molécules suivantes :



et



### ARTIE III: (08 points)

#### EXERCICE N°1: *2-11/2*

On veut extraire une amine à partir d'une solution aqueuse acide.

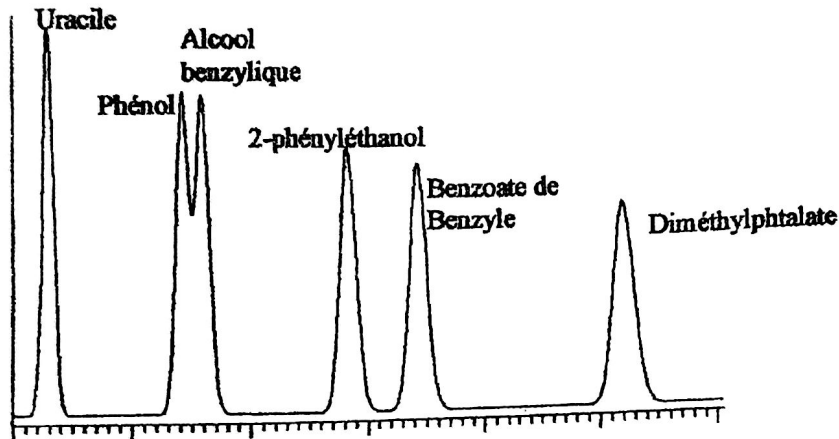
- 1- Dans quelles conditions de pH doit-on se placer pour obtenir un rendement d'extraction de 99% ?
- 2- Quel est dans ce cas le rapport des volumes de la phase organique et de la phase aqueuse ?
- 3- Quel est le rendement de l'extraction si l'on opère à pH = 5 dans les mêmes conditions de volume déterminées en deuxième question ?

#### Données:

Coefficient de partage de l'amine  $K_D = 25$  et  $pK_a = 8$ .

#### EXERCICE N°2 :

Le chromatogramme suivant a été obtenu en chromatographie liquide de polarité de la phase inverse.



Les conditions opératoires sont les suivantes :

longueur de colonne: 10 cm	température: 20°C
débit: 1mL/min	teneur en méthanol: 35%
pression en tête de colonne: 69.10 <sup>5</sup> Pa	temps mort: 41 s

Le tableau des résultats est le suivant :

Nom du soluté	temps de rétention réduit $t_r$ (s)	largeur à mi-hauteur $W_{1/2}$ (s)
uracile	28	10,9
phénol	141	13,1
alcool benzylique	158	13,4
2-phényl-éthanol	282	15,8
benzoate de benzyle	341	16,9
diméthylphthalate	519	20,4

- Indiquez les composés qui ne sont pas correctement séparés ?
- Calculer la résolution  $R_s$  pour les deux pics les moins bien séparés si vous utilisiez une colonne de 25 cm ?
- Calculer pour les deux colonnes et pour les deux composés de la question b :
  - Le nombre de plateaux théoriques ?
  - Le temps de rétention ( $t_r$  et  $t_R$ ) pour chaque composé ?
  - La largeur a mi- hauteur de chaque pic ?
- donner l'allure des deux pics les moins bien séparés avec la colonne de 25 cm ?
- Calculer le temps de rétention du dernier composé (diméthylphthalate) et la pression en tête avec la colonne de 25 cm.

**Remarque :**  $W / W_{1/2} = 1.70$  (rapport des largeurs a la base et a mi-hauteur)