

Corrigé

Faculté de médecine d'Alger, Département de pharmacie
Laboratoire de Chimie Analytique
3^{ème} Année de Pharmacie 2017/2018

EMD 01 (Mars 2018)
Le sujet comporte 07 pages

Question 01 : COCHER LA OU LES REPONSES JUSTE(S) :

04/04

0,5 1) La Spectrométrie d'absorption atomique :

- a) La mesure de l'absorbance s'effectue pour plusieurs raies de résonance.
- b) La linéarité entre les absorbances et les concentrations est toujours valable.
- c) La nature et la composition de la matrice n'a aucune influence sur l'absorbance.
- ☒ d) Seuls les atomes restés à l'état fondamental sont responsables de l'absorption.
- e) Les lampes à cathode creuse multiéléments permettent un dosage simultané.

0,5 2) Méthodes d'atomisation utilisées en SAA :

- ☒ a) Le procédé par nébulisation dans une flamme air-acétylène.
- b) Le procédé par désorption laser à partir d'une matrice (MALDI).
- ☒ c) le procédé par électrothermique dans un four graphite.
- d) le procédé par électronébulisation ou électrospray (ESI).
- ☒ e) le procédé par vaporisation chimique à basse température.

ResiPharma™

0,5 3) La Spectrométrie d'émission atomique :

- a) La mesure de l'émission s'effectue pour plusieurs raies pour un élément donné.
- b) Les atomes restés à l'état fondamental participent au phénomène d'émission.
- c) Les lampes au deutérium et à cathode creuse sont utilisées indifféremment.
- d) Les modificateurs chimiques et les tampons d'ionisation sont d'usage courant.
- ☒ e) Les systèmes multifocaux permettent le dosage simultané de plusieurs éléments.

0,5 4) Le Plasma à couplage inductif en SEA :

- a) L'argon sert uniquement de gaz neutre pour l'introduction de l'échantillon.
- b) La température de la torche plasma décroît de la périphérie vers le centre.
- ☒ c) Le courant induit d'Eddy conduit à l'élévation de la température du plasma.
- d) Les atomes dans le plasma sont majoritairement à l'état excité et/ou ionisé.
- ☒ e) L'apport d'atomes d'argon ionisés est nécessaire à l'amorçage du plasma.

0,5 5) Un Spectre continu est

- a) Nombre fini de radiations monochromatiques séparés
- ☒ b) Nombre infini de radiations monochromatiques rapprochés
- c) Suite continue de radiations dont chacune possède une fréquence bien définie.
- d) Suite discontinue de radiations monochromatiques séparés

0,5 6) Les spectres de raie

- a) sont produits par les molécules
- b) Un grand nombre de radiations dans un intervalle de longueurs d'onde donné
- ☒ c) sont produit par les atomes
- ☒ d) Un petit nombre de radiations dans un intervalle de longueurs d'onde donné

- 7) La Loi de BEER-Lambert : Cette loi exprime
- a) la diminution de l'intensité lumineuse d'une radiation monochromatique est proportionnelle au nombre de particules qui absorbent
 - b) L'absorption de la lumière est plus faible à la sortie de l'échantillon qu'à l'entrée.
 - c) Le quantum d'énergie absorbable au cours d'une transition
 - d) L'énergie captée au cours de l'absorption

ResiPharmaTM

8) En Résonance Magnétique Nucléaire :

- a) Un noyau de spin 5/2 peut prendre 4 orientations.
- b) Un noyau de spin 1 peut prendre 2 orientations.
- c) En RMN¹H, un groupement électro-attracteur est responsable du déblindage des noyaux d'hydrogènes voisins.
- d) Le blindage des noyaux d'hydrogène se manifeste par un déplacement chimique vers de plus grandes valeurs.
- e) Aucune réponse n'est correcte.

Question 02 :

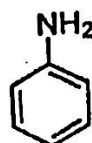
a/Quels types d'électron et quelles transitions électroniques existe-t-il dans les composés suivants

Composé	Types d'électrons	Transitions électroniques
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ 0,1	σ, π	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3 - \text{N} = \text{CH}_2$ 0,1	σ, π, n	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ 0,1	σ, π	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_2 \equiv \text{CH} = \text{CH}_2$ 0,5 $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$	σ, π	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$

b/On enregistre les spectres d'absorption UV-Visible de deux solutions d'aniline et de phénol en faisant varier leur pH de 7 à 12.5

- Donner la structure chimique de chaque molécule aux différents pH.
- Quel effet observe-t-on sur les spectres en variant le pH ? Expliquer l'origine succinctement

Aniline



pKa 10.6

Phénol



pKa 10

Solution	Structure chimique à pH 7	Structure chimique à pH 12.5	Effet observé sur le spectre	Origine de l'effet observé
Aniline	 0,25	 0,25	Effet Bathochrome 0,25	Disponibilité des doublets π de l'azote (N) 0,25
Phénol	 0,25	 0,25	Effet Bathochrome 0,25	Disponibilité des doublets π de l'oxygène (O) 0,25

Questions 03 :

a/Donner le protocole de préparation des échantillons en spectrométrie d'absorption moyen infrarouge

Nature de l'échantillon	Protocole de préparation de l'échantillon
Solide	Préparer en pastille KBr à 1%. 0,5
Liquide	Placer quelques gouttes entre deux lames (fenêtres) constituées de NaCl de 5 mm d'épaisseur. 0,5

b/Citer les modes d'acquisition d'une spectre d'absorption proche infrarouge

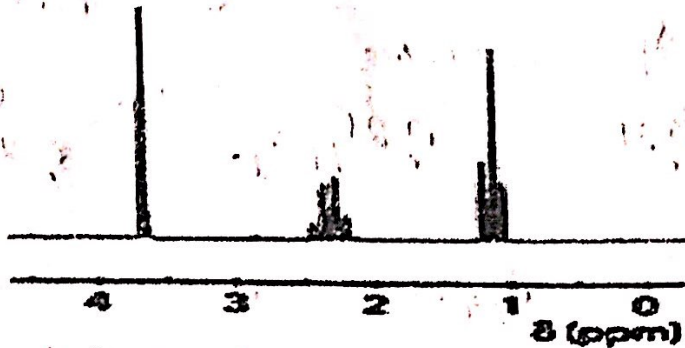
- Transmission 0,5
- Réflexion

ResiPharmaTM

03/03

Question 04 :

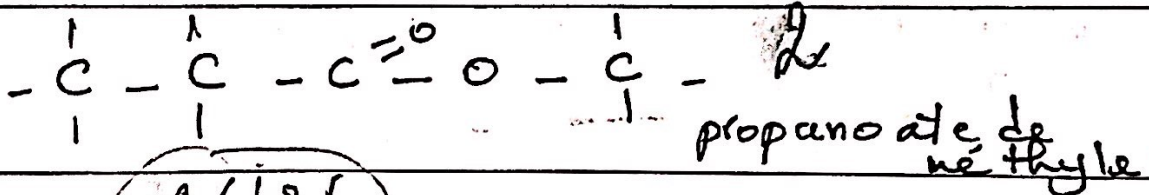
Soit le composé « x » de formule brute $C_4H_8O_2$. Son spectre RMN¹H est représenté dans la figure ci-dessous.



- Le composé « x » n'est pas de l'acide butanoïque. Expliquez pourquoi ?

Le spectre de l'acide butanoïque aurait comporté 4 signaux (dûs aux 4 groupes de H équivalents) alors que le spectre de la substance X ne comporte que 3 signaux.

- Donnez la formule développée de composé « x ».

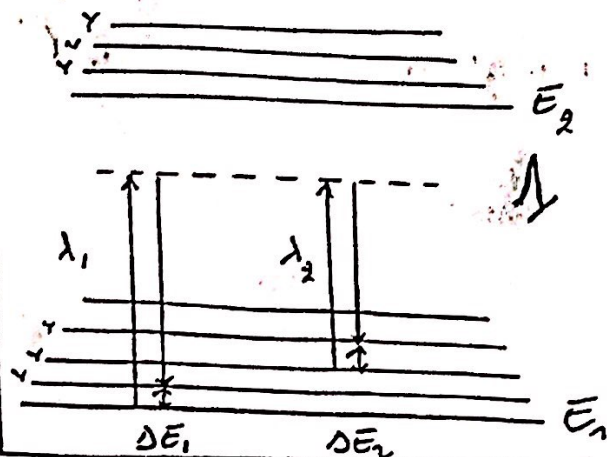


Question 05 :

02,6 / 2,1

- Pourquoi en spectroscopie RAMAN une source de lumière monochromatique est utilisée ?
- Expliquer votre réponse à l'aide d'un schéma.

Le spectre RAMAN obtenu se situe quel que soit λ utilisé (éviter la superposition des spectres).



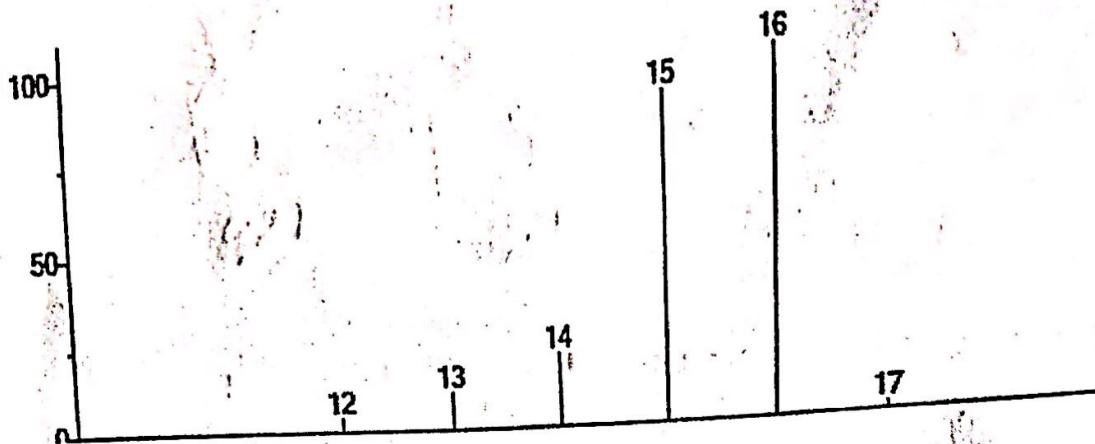
On obtient le même déplacement de ν pour des λ différents.

$$\lambda_1 \neq \lambda_2 \text{ mais } \Delta E_1 = \Delta E_2.$$

Question 06 :

Soit le spectre de masse suivant d'une molécule inconnue.

ResiPharmaTM



Citer une source d'ionisation douce à pression atmosphérique

ESI

Est-il possible de réaliser une analyse par SM sans l'étape d'ionisation ? Justifier votre réponse

Non

Pas possible d'analyser le CH_4 neutre par SM (on donne une tête chargée).
Directement, faut les ioniser

Quelle est la masse relative (Mr) de cette molécule ?

Mr = 16 g/mole

Expliquer le rapport m/z de chaque fragment.

m/z = 17 : 13CH_4^+ (C13) 0,25

m/z = 16 : CH_4^+ (C12) 0,25

m/z = 15 : CH_3^+ 0,25

m/z = 14 : CH_2^+ 0,25

m/z = 13 : CH^+ , $^{13}\text{C}^+$ 0,25

m/z = 12 : $^{12}\text{C}^+$ 0,25

Déduire la formule brute de la substance.

CH_4

Pour pouvoir doser cette molécule, quel fragment peut-on choisir, Justifier votre réponse.

Fragment m/z = 16 0,5

Le plus intense (Gagner en sensibilité et doser des CT plus faibles)