

Annaba, le 04/07/2017

## EMD2 DE CHIMIE ANALYTIQUE

Durée : 1h30min.

# ResiPharma<sup>TM</sup>

### Partie QCM (10 points)

Parmi les propositions suivantes, cochez celle ou celles qui est ou qui sont exactes.

1/ En spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible :

A- On utilise des cuves avec 2 faces polies.

B- La présence d'une impureté modifie la position des longueurs d'onde des maxima d'absorption.

☒ C- C'est la méthode de référence pour l'identification.

D- C'est une méthode qui permet l'analyse des mélanges.

☒ E- Les formes acide et basique d'une même molécule peuvent avoir des spectres différents.

2/ Un spectre de bandes :

☒ A- Peut être un spectre d'émission. *→ Spectre de raies*

B- Ne peut être qu'un spectre d'absorption.

C- Peut être un spectre atomique.

☒ D- Peut être analysé par dérivation mathématique.

☒ E- Peut varier en fonction du pH.

3/ Une solution aqueuse de permanganate de potassium à  $1,28 \times 10^{-4}$  mole/L a une transmittance (T) de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique. Le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde est égal à :

A-  $2,56 \times 10^{-4}$ .

B-  $4,252 \times 10^{-4}$ .

C- 235,18.

☒ D- 2351,8.

E- 3906,25.

$A = 0,30$

$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l}$

$T = 0,5 \quad \lambda = 525 \text{ nm}$

$c = 10^{-4} \text{ mol/L}$

$l = 10 \text{ mm}$

$A = \epsilon \cdot c \cdot l$

$A =$

$l \cdot c =$

$\frac{0,30}{10 \times 10^{-4}} = 3000$

$A = -\log T$   
 $A = -\log 0,5$   
 $A = 0,30$

$\frac{0,30}{10 \times 10^{-4}} = 3000$

4/ Un spectre d'absorption :

- ☒ A- Est l'enregistrement de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.
- B- Ne doit présenter qu'un seul maximum.
- C- Peut être réalisé sur une cuve en verre entre 200 et 800 nm.
- D- Peut être réalisé sur une cuve en quartz entre 100 et 200 nm.
- ☒ E- Peut être réalisé dans une cuve en quartz entre 200 et 800 nm.

5/ La loi de Beer-Lambert :

- ☒ A- Est donnée par la relation  $A = \epsilon CL$ .
- B- L'absorbance est toujours supérieure à 1.
- C- Peut être utilisée pour les solutions concentrées.
- D- L'unité de l'absorbance est le nanomètre (nm).
- ☒ E- N'est utilisable que dans le domaine de linéarité.

6/ La loi de Beer-Lambert:

- A- S'applique aux dosages potentiométriques.
- ☒ B- S'applique aux dosages spectrophotométriques.
- C- Est valable quelle que soit la concentration de la solution.
- ☒ D- Est une loi additive.
- E- Peut être appliquée en lumière polychromatique.

7/ Un effet bathochrome en spectrophotométrie UV/visible est :

- A- Une augmentation de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde maximale d'absorption.
- B- Une émission de lumière diffuse.
- ☒ C- Un déplacement du maximum d'absorption de la molécule vers de plus grandes longueurs d'onde.
- D- Une diffraction de la lumière.
- E- Une absorption de lumière par le solvant.

8/ Les modifications induites à l'échelle moléculaire par des radiations de fréquence appartenant au domaine de l'infrarouge sont :

- A- Un changement de niveau énergétique des électrons internes.
- ☒ B- Des vibrations des liaisons entre atomes constituant la molécule.
- ☒ C- Des rotations des molécules.
- D- Des variations de spin des électrons.
- E- Un changement de niveau énergétique d'électrons périphériques.

**ResiPharma<sup>TM</sup>**

9/ La spectrophotométrie infrarouge :

- ☒ A- Exploite un spectre de bandes.
- ☐ B- Est appliquée à l'analyse fonctionnelle.
- ☒ C- Les échantillons sont préparés en films entre pastilles de NaCl.
- ☐ D- Le domaine spectral inclut la plage de longueurs d'onde allant de 0,7 à 2,5  $\mu\text{m}$  correspondant au moyen infrarouge.
- ☐ E- Les cellules d'analyse sont en verre.

10/ Sur un spectre infrarouge, l'ordonnée représente :

- ☒ A- La transmittance.
- ☐ B- Le nombre d'onde.
- ☐ C- Le déplacement chimique.
- ☐ D- La longueur d'onde.
- ☐ E- L'absorbance.

ResiPharma<sup>TM</sup>

11/ Le nombre d'onde :

- ☐ A- Est inversement proportionnelle à la transmittance.
- ☒ B- Est représenté en abscisse d'un spectre infrarouge.
- ☐ C- Son unité est le hertz.
- ☒ D- Egalement appelé fréquence de vibration, le nombre d'onde est régi par la loi de Hooke.
- ☒ E- Est inversement proportionnel à la célérité.

12/ La spectrométrie d'absorption et d'émission atomique :

- ☐ A- Exploite les spectres de bandes.
- ☒ B- Consiste à porter l'échantillon à des températures de plusieurs milliers de degré.
- ☐ C- Permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique.
- ☐ D- Permet uniquement l'analyse qualitative grâce à des spectres caractéristiques.
- ☒ E- Exploite le domaine du proche UV-visible.

13/ La spectrométrie d'émission de flamme :

- ☐ A- Utilise une source lumineuse.
- ☒ B- Etudie les spectres de raie.
- ☒ C- Est principalement une méthode d'analyse quantitative.
- ☒ D- Le détecteur mesure l'intensité émise.
- ☐ E- On ne peut utiliser la méthode des ajouts dosés.

14/ La spectrométrie d'absorption atomique :

- ☒ A- Utilise une source lumineuse.
- ☐ B- L'absorbance est donnée par la relation  $A = \log T$ .
- ☐ C- Le détecteur mesure l'intensité émise.
- ☒ D- La vaporisation chimique est utilisée pour l'arsenic et l'étain.
- ☒ E- Pour l'atomisation par nébulisation dans une flamme, on peut utiliser un mélange butane/air comme combustible/comburant.

15/ La limite de détection correspond à la concentration qui donne une absorbance :

- A- Inférieure au bruit de la ligne de base.
- B- Doublement supérieure au bruit de la ligne de base.
- ☒ C- Egale à 0,0044.
- D- Egale au bruit de la ligne de base.
- E- Trois fois supérieure au bruit de la ligne de base.

16/ La résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur :

- A- L'absorption d'un rayonnement par les électrons de la couche extérieure.
- B- La vibration d'élongation des liaisons moléculaires.
- ☒ C- L'absorption d'un rayonnement par les noyaux doués d'un spin nucléaire.
- D- L'émission d'un rayonnement par un nuage atomique.
- E- L'émission d'une fluorescence.

17/ Dans un spectre de résonance magnétique nucléaire, un signal peut être repéré :

- ☒ A- Par son nombre d'ondes.
- B- Par son déplacement chimique.
- C- Par sa longueur d'onde.
- ☒ D- Par sa fréquence.
- E- Par son absorbance.

**ResiPharma<sup>TM</sup>**

18/ Le déplacement chimique, noté ( $\delta$ ) :

- ☒ A- Est déterminé par rapport à une référence le triméthylsilane.
- ☒ B- Est exprimé en partie par million (ppm).
- C- Augmente avec l'augmentation de la fréquence de l'appareil.
- ☒ D- Permet d'identifier le groupe chimique auquel appartient un proton.
- E- Est calculé par la relation de Larmor.

19/ En résonance magnétique nucléaire, l'appareillage comporte :

- A- Une lampe à décharge.
- ☒ B- Un aimant.
- C- Un monochromateur.
- D- Un four à graphite.
- ☒ E- Un émetteur de radiofréquence.

20/ Lorsqu'un proton possède trois protons voisins équivalents, la multiplicité de son signal est :

- ☒ A- Un singulet.
- B- Un doublet.
- C- Un triplet.
- ☒ D- Un quadruplet.
- E- Un quintuplet.

### EXERCICE N° 1 (05 points)

Le protocole de dosage des colorants dans une boisson est réalisé comme suit

Dans 5 fioles jaugées de 10 mL, on introduit à partir de la solution mère de jaune de tartrazine à 8,25 mg/mL successivement dans chaque fiole

1 mL,

2 mL,

3 mL,

4 mL,

5 mL.

On complète à 10 mL avec de l'eau

Le balayage spectrale de solutions de jaune de tartrazine et jaune de soleil a donné les résultats suivants : ( $\lambda_{\max}$  (jaune de tartrazine) = 480 nm ;  $\lambda_{\max}$  (jaune soleil) = 250 nm).

Pour l'échantillon à analyser, on introduit 2 mL d'une dilution au 1/100<sup>ème</sup> de la boisson dans une colonne d'extraction en phase solide, le jaune de tartrazine est extrait par 5 mL d'éthanol, l'extrait est évaporé et le résidu d'évaporation est repris par 3 mL d'eau.

La lecture spectrophotométrique à 480 nm des solutions étalons a donné les résultats suivants :

0.296,

0.6036,

0.7822,

1.188,

1.499

Pour l'échantillon a analysé : 0.6034.

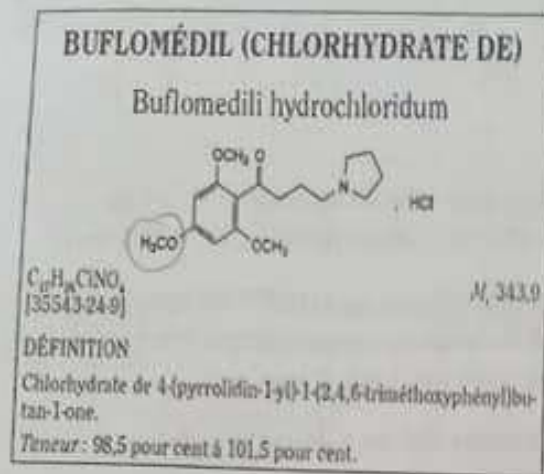
- 1) Calculer la teneur en jaune de tartrazine en (mg/mL) de la boisson sachant que le jaune de tartrazine commercialisé contient le jaune de soleil comme impureté à 1 %.
- 2) Donner une autre méthode de dosage spectrophotométrique. Dans quel cas doit-on l'utiliser ?

→ *unbe-étalonnage  
des ajouts de la*



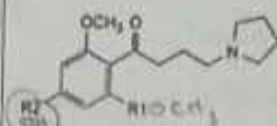
**EXERCICE N° 2 (05 points)**

Analyse du BUFLOMEDIL matière première selon la Pharmacopée Européenne 7.0



**IMPURETÉS**

Impuretés spécifiées : A, B, C.



- A.  $R_1 = OH$ ,  $R_2 = OCH_3$  : 4-(pyrrolidin-1-yl)-1-(2-hydroxy-4,6-diméthoxyphényl)butan-1-one.  
B.  $R_1 = OCH_3$ ,  $R_2 = OH$  : 4-(pyrrolidin-1-yl)-1-(4-hydroxy-2,6-diméthoxyphényl)butan-1-one.  
C.  $R_1 = R_2 = OH$  : 4-(pyrrolidin-1-yl)-1-(2,4-dihydroxy-6-méthoxyphényl)butan-1-one.

La Pharmacopée Européenne 7<sup>ème</sup> édition préconise les tests d'identification suivants :

L'un des spectres IR ci-joints correspond au chlorhydrate de Buflomedil et l'autre au chlorhydrate de l'impureté B.

1. Quel est le pic qui permet de distinguer les deux spectres ? Identifier les deux spectres.
2. La liaison C-C donne un pic vers  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Calculer la constante de force de cette liaison en (N/m).
3. Calculer le nombre d'onde de la liaison C-H si on suppose que les deux liaisons ont la même force.

On donne  $C$  (vitesse de la lumière) =  $3 \cdot 10^{10}\text{ cm/s}$

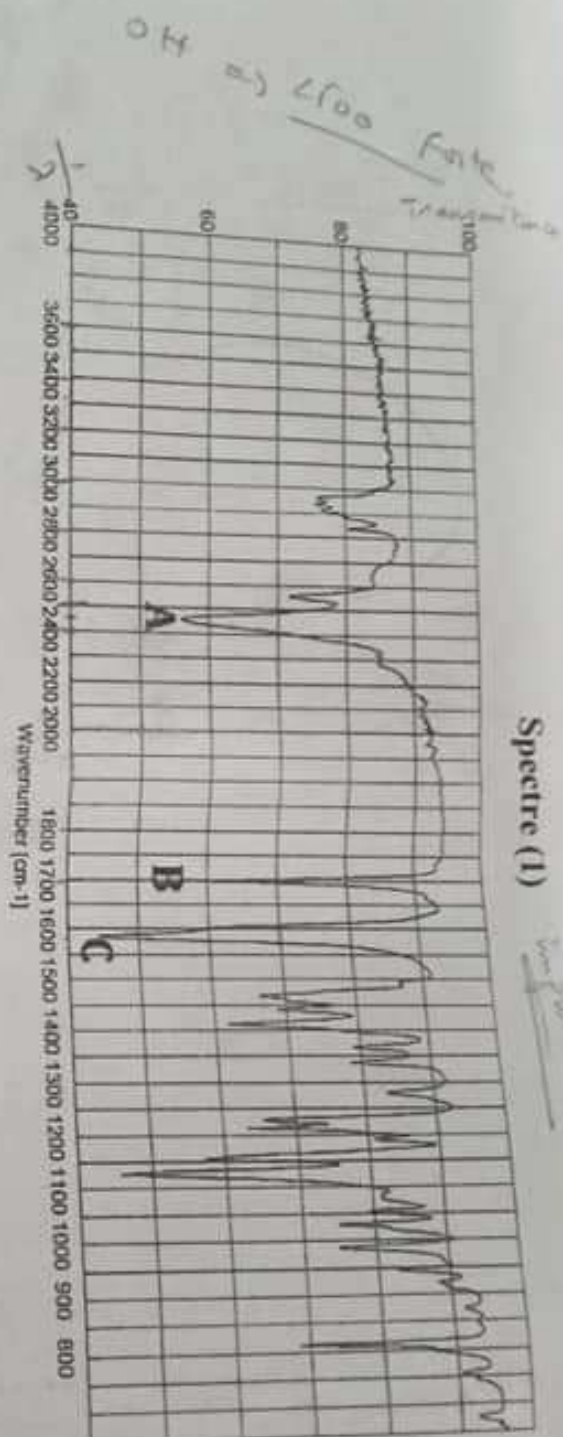
$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{c^2} \cdot (5 \cdot 10^9)^2$$

$$k = 11,25 \cdot 10^9$$

**ResiPharma<sup>TM</sup>**

Spectre (1)

Figure 6



Spectre (2)

