

FACULTE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES & BIOLOGIQUES

UNIVERSITE PARIS SACLAY

Rue Jean-Baptiste Clément - 92296 CHATENAY-MALABRY

UE 91 1^{ère} partie

« Préparation au concours de l'Internat en Pharmacie »

26 Février 2024

Exercices de Chimie Analytique

Méthodes spectrales - Exercices

EXERCICE N°1

Une solution contenant 29,9 mg/L de composé A (MM = 240 g/mole) est analysée par transmission. Le signal obtenu à 460 nm est égale à 40,3% pour une cellule de 1 cm. Calculez l'absorptivité molaire du composé A.

EXERCICE N°2

On prépare une solution en introduisant 4,0 mg de composé X dans une fiole jaugée de 200 ml. On complète avec de l'eau ultra pure jusqu'au trait de jauge. La solution présente deux bandes d'absorption à 266 et 390 nm dont les valeurs de $A(1\%, 1\text{cm})$ sont respectivement de 270 et 320. Quelles sont les valeurs d'absorbance mesurées à ces longueurs d'onde ?

EXERCICE N°3

200 mg de pénicillamine sont introduits dans une fiole jaugée et diluée dans de l'eau (qsp 100 mL). Afin d'évaluer la conformité de cette solution, la recherche d'une impureté de masse molaire 255,2 g/mol doit être effectuée. Le seuil limite de conformité est fixé à 0,5% (m/m). La solution est analysée à 258 nm dans une cuve de 1 cm. L'absorbance obtenue ne doit pas dépasser 0,08. Quelle est la valeur du coefficient d'absorption molaire de cette impureté ?

EXERCICE N°4

Un échantillon de méthanol à 2,3 mg/100 ml présente deux bandes d'absorption à 283 et 355 nm dont les valeurs de $A(1\%, 1\text{cm})$ sont respectivement de 360 et 287. Quelles sont les valeurs d'absorbance mesurées à ces longueurs d'onde ?

EXERCICE N°5

L'absorptivité molaire du complexe formé par le bismuth et la thiourée est égale à $94,4 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 470 nm. Calculez le domaine autorisé de concentration du complexe si l'absorbance ne peut être inférieure à 0,1 ni supérieure à 0,90 avec des cellules de 1 cm. Exprimer les résultats en μM et en mg/L. MM=250 mol/L

EXERCICE N°6

On cherche à analyser une solution d'acide chrysophanique ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$). Ce composant de la rhubarbe officinale (M_r 254,24) présente un pK_a de 8,50 et une solubilité de 0,0001 g dans 100 mL d'eau et 0,5 g dans 100 mL de dichlorométhane. Les coefficients d'absorption de l'acide chrysophanique sont de 41000 à 226 nm, 28000 à 256 nm, 14000 à 278 nm et 288 nm, et enfin 11800 à 436 nm.

- 1) Préciser à quels domaines spectraux respectifs appartiennent les différentes longueurs d'onde.
- 2) Quelle est la concentration (mg/100mL) de cette solution sachant que l'absorbance mesurée à 226 nm sous 1 cm sera de 1,44?
- 3) Quelle sera l'absorbance mesurée aux autres longueurs d'onde?

EXERCICE N°7

On dispose d'une solution méthanolique de kétoprofène à 10,0 mg pour 200,0 ml, ultérieurement diluée au 1/100 (V/V). Le spectre de la dilution présente un maximum à 255 nm. ($M_r = 254,3$)

L'absorbance spécifique au maximum doit être comprise entre 615 et 680 pour concentration en g/L. Quelles sont les valeurs extrêmes de l'absorbance mesurée ($l = 1$ cm).

EXERCICE N°8

Le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ ($M_r : 294,2$) est utilisé comme substance de référence pour qualifier les spectrophotomètres UV-visible. Une solution aqueuse $2,14 \cdot 10^{-4}$ M présente une transmittance de 0,130 à 257 nm (cuve de 10 mm).

- 1) Calculer le coefficient d'absorption exprimé en molaire et (1%, 1cm) de ce composé à 257 nm.
- 2) Si on double la concentration de la solution, quelles seraient les valeurs d'absorbance et de transmittance de cette solution.
- 3) Quelle est la source lumineuse utilisée et la nature du matériau de la cuve.

EXERCICE N°9

Pour doser des comprimés de chlorhydrate de papavérine, on introduit 200 mg de poudre de comprimés avec 40 mL de tampon pH=2, puis on extrait par 30 mL d'éther éthylique. L'extraction est considérée comme totale. On évapore à sec et on reprend par 20 mL d'éthanol à 90°C. Un mL de cette solution est ensuite dilué à 20 mL par le même solvant. Après agitation au vortex, l'absorbance de la solution diluée est lue à 276 nm dans une cuve de 1 cm. Elle est de 0,55.

- 1) Quelle est la teneur en papavérine exprimé en mg par comprimé sachant que le coefficient d'extinction (1%, 1 cm) est de 40 et que la masse moyenne d'un comprimé est de 145 mg.
- 2) Quelle serait la teneur en papaverine exprimé en mg par comprimé si le rendement était de 90%?

EXERCICE N°10

On prépare une solution aqueuse de phénol à 5 mg pour 100 cm³.

- 1) En milieu tamponné à pH 10,15 l'absorbance de la solution déterminée à la longueur d'onde de 280 nm, en cuve de quartz de 1 cm d'épaisseur, est égale à 0,682. Calculer le pK_A du phénol sachant qu'à 280 nm le coefficient d'extinction molaire est égal à 610 pour la forme moléculaire et 1 620 pour la forme ionisée.
- 2) Quelle serait l'absorbance obtenue en milieu tamponné à pH 9,55.

On donne C = 12, H = 1, O = 16.

EXERCICE N°11

Le principe actif d'un médicament est constitué d'un mélange de 3 alcaloïdes isomères X, Y et Z de masse moléculaire de 400.

Pour analyser un échantillon de ce mélange :

1- On prépare les solutions titrées suivantes :

La solution A correspond à une pesée de 8 mg de principe actif dissoute dans 50mL de solvant.

La solution B est obtenue par dilution de 2,5 mL de la solution A avec 7,5 mL de solvant.

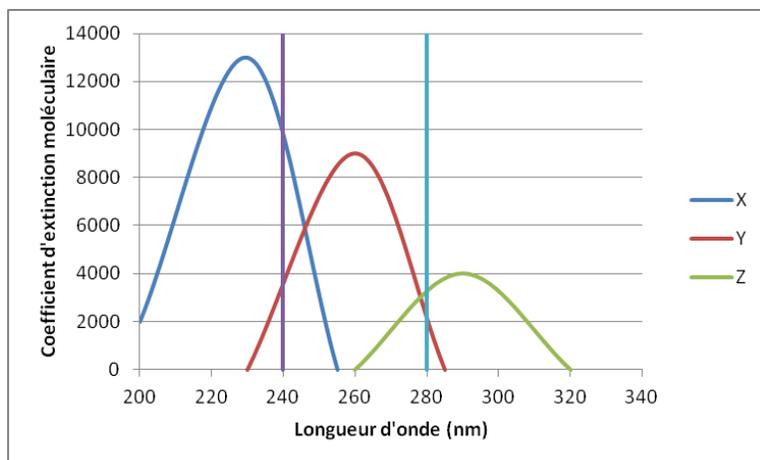
2- On procède au dosage spectrophotométrique à 2 longueurs d'onde $\lambda_1 = 240\text{nm}$ et $\lambda_2 = 280\text{nm}$.

En connaissant :

- la forme des courbes d'absorption de chaque isomère,
- le coefficient d'extinction moléculaire ϵ_{X1} à λ_1 soit $\epsilon_{X1} = 10\ 000$,
- le rapport à λ_1 de $\epsilon_{Y1} / \epsilon_{X1} = 0,4$,
- le coefficient d'extinction moléculaire ϵ_{Y2} à λ_2 soit $\epsilon_{Y2} = 2\ 000$,
- le rapport à λ_2 de $\epsilon_{Z2} / \epsilon_{Y2} = 1,5$,
- l'absorbance mesurée pour un trajet optique de 1cm (absorbance du solvant déduite) de la solution B à λ_1 , soit $A_1 = 0,62$,
- l'absorbance mesurée dans les mêmes conditions à λ_2 , soit $A_2 = 0,12$.

1) Quelle est la concentration molaire en principe actif de la solution B.

2) Quelle est la proportion de chaque alcaloïde dans le mélange.



EXERCICE N°12

On dispose de comprimés contenant un mélange de vitamine B₁ et de vitamine B₆. On dose ces vitamines par spectrophotométrie dans l'ultra-violet. Cinq comprimés sont broyés et repris par de l'eau distillée jusqu'à dissolution totale des principes actifs. L'extrait aqueux est introduit quantitativement dans une fiole jaugée de 250 cm³. Le volume est complété à 250 cm³ à l'aide d'eau distillée. Deux cm³ de cette solution sont prélevés, ajustés à 100 cm³ avec de l'eau distillée et homogénéisés par agitation. Après agitation, un millilitre de solution est introduit dans une cuve de 2 cm et analysé par spectrophotométrie à 274 et 324 nm. Les absorbances lues sont respectivement de 0,75 et 0,70.

Dans ces conditions les coefficients d'absorption $A_{1cm}^{1\%}$ dans une cuve de 1 cm sont :

Longueur d'onde	274 nm	324 nm
Vitamine B ₁	240	0
Vitamine B ₆	257	426

- 1) Quelles sont les teneurs en vitamine B₁ et en vitamine B₆ exprimées en milligrammes par comprimé ?
- 2) Les spécifications étant de 20 mg de vitamine +/- 5%, les comprimés sont-ils conformes ?