

S'entraîner aux exercices

Collection Prépa Pharma

Bianchi V., El Anbassi S., *Médicaments*, 2^e éd.

Bianchi V., El Anbassi S., Duployez N., *Bactériologie-virologie*, 2^e éd.

Bourguignon A., Geay A., Godard V., Mathias M., Tuloup V., *Cas cliniques en Infectiologie*

Casenaz A., Bouabdallah L., Rochat J., Rambure M., *Cas cliniques en Biochimie*

Dulac M., Sanandedji E., Zimmer L., *Biochimie*

Dulac M., Sanandedji E., Zimmer L., *Cardiologie – Neurologie*

Duployez N., *Hématologie*, 3^e éd.

Grzych G., Duployez C., *Exercices : Méthodologie*, 2^e éd.

Grzych G., *Génétique*

Habouzit M., *Cas cliniques en cardiologie et neurologie*

Landrieu V., Loison A., Monchy C., *Cas cliniques en Pharmacologie Toxicologie*

Landrieu V., Mercier A., Benkhelil R., *Cas cliniques en Hématologie Immunologie*

Le Glass E., Clichet V., Dumont G., *S'entraîner aux exercices*

Menu E., Mehring M., *Toxicologie*, 2^e éd.

Nadji S., Wabont G., *QCM Pharma*

Nadji S., Wabont G., *Immunologie*

Valeix N., *Parasitologie – Mycologie*, 2^e éd.

S'entraîner aux exercices

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés
dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web :

www.deboecksuperieur.com

© De Boeck Supérieur s.a., 2021
Rue du Bosquet, 7
B-1348 Louvain-la-Neuve

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme ou de quelque manière que ce soit.

Dépôt légal :
Bibliothèque nationale, Paris : mars 2021
Bibliothèque royale de Belgique : 2021/13647/035
ISBN : 978 2 8073 2485 5

Chapitre 1 Méthodes d'extraction (<i>Guillaume Dumont</i>)	1
Chapitre 2 Méthodes spectrales (<i>Guillaume Dumont</i>)	13
Chapitre 3 Chromatographie (<i>Guillaume Dumont</i>)	27
Chapitre 4 Méthodes électrophorétiques (<i>Guillaume Dumont</i>)	35
Chapitre 5 Réaction d'oxydo-réduction (<i>Guillaume Dumont</i>)	39
Chapitre 6 Chimie organique (<i>Guillaume Dumont</i>)	43
Chapitre 7 Biophysique (<i>Valentin Clichet</i>)	49
Chapitre 8 Les ions en solution (<i>Guillaume Dumont</i>)	77
Chapitre 9 Enzymologie (<i>Elisabeth Le Glass</i>)	83
Chapitre 10 Épidémiologie (<i>Valentin Clichet</i>)	111
Chapitre 11 Pharmacocinétique (<i>Elisabeth Le Glass</i>)	125
Chapitre 12 Biochimie – Génétique (<i>Valentin Clichet</i>)	157
Chapitre 13 Physiologies cardiopulmonaire, rénale (<i>Valentin Clichet</i>)	169
Chapitre 14 Toxicologie (<i>Guillaume Dumont</i>)	175
Chapitre 15 Bactériologie – Cinétique (<i>Valentin Clichet</i>)	179
Chapitre 16 Statistiques (<i>Elisabeth Le Glass</i>)	187

Items du programme abordés	Exercices
Section I item 1 : Méthodes de séparation fondées sur l'extraction (solide-liquide et liquide-liquide).	1, 2, 3, 4, 6
Section I item 2 : Spectrophotométries d'émission et d'absorption atomiques.	7, 8
Section I item 3 : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible.	3, 5, 6, 9
Section I item 4 : Spectrofluorimétrie moléculaire.	9
Section I item 5 : Méthodes chromatographiques : chromatographie en phase gazeuse ; chromatographie liquide (exclusion-diffusion, échange d'ions, partage).	10, 11, 12, 53
Section I item 6 : Méthodes électrophorétiques y compris les principes des détections.	13
Section I item 7 : Méthodes redox électrochimiques d'analyse y compris les principes des détections : potentiométrie, ampérométrie.	14
Section I item 8 : Pression osmotique : osmolarité, osmolalité.	23
Section I item 9 : Analyse des composés chiraux.	15
Section I item 10 : Principales propriétés structurales et physico-chimiques des fonctions organiques : alcool, phénol, amine, thiol, aldéhyde, cétone et acide carboxylique. Applications à la dérivatisation.	
Stéréo-isoméries.	15
Section I item 11 : Rayons X et rayonnements émis par les principaux radio-isotopes utilisés <i>in vivo</i> et <i>in vitro</i> .	16, 17, 18, 19, 20, 21, 22
Section I item 12 : Les ions en solution : Equilibre acide-base en solution aqueuse, pH, pK, solutions tampons ; réactions et équilibres de complexation.	2, 4, 15, 23, 24
Section I item 16 : Statistique descriptive : estimation des paramètres d'une population, intervalle de confiance d'une moyenne et d'une proportion.	38, 59, 60, 61, 63
Section I item 17 : Tests paramétriques de comparaison.	38, 49, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64
Section I item 18 : Tests de liaison	38, 57, 60, 61, 62
Section II item 3 : Les différents modes de transmission des maladies héréditaires mendéliennes monogéniques.	48, 49, 50
Section II item 7 : Mesure d'une activité enzymatique, applications.	25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34
Section II item 15 : Physiologie cardiovasculaire.	51
Section II item 16 : Physiologie de la respiration.	52
Section II item 27 : Structure et propriétés des immunoglobulines.	13
Section III item 5 : Méthodologie épidémiologique	35, 36, 37, 38
Section III item 11 : Toxicologie de l'éthanol, du méthanol, de l'éthylène-glycol et des éthers de glycols.	53

Items du programme abordés dans cet ouvrage

Section III item 14 : Poisons hémolytiques. Poisons de l'hémoglobine : oxyde de carbone, plomb, méthémoglobinisants.	8
Section V item 1 : Principales étapes : résorption, distribution, biotransformation, excrétion.	39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47
Section V item 2 : Facteurs influençant le sort des principes actifs : facteurs physiologiques, états pathologiques, xénobiotiques associés.	38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 54, 56
Section V item 3 : Biodisponibilité : définition, principe des méthodes d'étude et facteurs de variation.	39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 55
Section V items 23 à 29 : Antibiotiques	54, 55, 56
Section V item 33 : Antifongiques par voie générale.	10
Section V item 35 : Antimalariques	9
Section V item 38 : Immunosuppresseurs	11

Chapitre 1

Méthodes d'extraction

A. Énoncé

On cherche à extraire un alcaloïde nommé A d'une solution aqueuse afin de l'inclure dans un complément alimentaire. On dispose de 3 solvants : le dichlorométhane, l'éthanol et le cyclohexane.

Afin de réaliser l'extraction la plus efficace possible, les données suivantes sont mises à votre disposition :

Alcaloïde	Dichlorométhane	Ethanol	Cyclohexane
Solubilité	Bonne	Bonne	Mauvaise
Miscibilité dans l'eau	Non miscible	Miscible	Non miscible
Densité	1,3	0,8	0,8

Question 1 : Quel est le meilleur solvant ? Justifiez votre choix.

Question 2 : Le solvant utilisé est alors dénommé « S ». Le coefficient de partage de l'alcaloïde entre S et l'eau est de 8. On réalise alors l'extraction d'une prise d'essai de 50 mL de solution aqueuse de concentration 2×10^{-2} mol/L en alcaloïde A par 20 mL de solvant S. Calculer le rendement de cette extraction.

Question 3 : Donner les concentrations en alcaloïde A dans la phase aqueuse et la phase organique après l'extraction. Quel est alors le pourcentage de A restant dans la phase aqueuse ?

Question 4 : Quel volume minimum de solvant S est nécessaire pour obtenir, par une extraction simple, un rendement minimum de 91 % ?

Question 5 : On procède à l'extraction de la solution aqueuse par trois fois 20 mL de solvant S. Calculer le rendement de cette extraction.

B. Corrigé

Question 1 : Quel est le meilleur solvant ? Justifiez votre choix.

Le meilleur solvant doit impérativement respecter ces trois critères :

- Être non miscible au solvant initial (ici non miscible à l'eau).
- Avoir une densité différente de 1 afin de pouvoir réaliser une décantation dans l'ampoule à décanter.
- L'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le milieu où il se trouve initialement.

L'éthanol est miscible dans l'eau et la solubilité de A dans le cyclohexane est mauvaise, le seul solvant disponible présentant les trois critères est donc le dichlorométhane.

Question 2 : Calculer le rendement de cette extraction.

$\lambda_{S/E}$ = Coefficient de partage de l'alcaloïde A entre S et l'eau = 8

V_E = Volume de la phase aqueuse = 50 mL = 5×10^{-2} L

V_S = Volume de la phase organique S = 20 mL = 2×10^{-2} L

$$\rho = \text{Rendement de l'extraction} = 1 - \frac{1}{1 + \lambda_{S/E} \times \frac{V_S}{V_E}} = 1 - \frac{1}{1 + 8 \times \frac{2 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-2}}} = 0,762$$

Le rendement de cette extraction est de 0,762 soit 76,2 %.

Question 3 : Donner les concentrations en alcaloïde A dans la phase aqueuse et la phase organique après l'extraction. Quel est alors le pourcentage de A restant dans la phase aqueuse ?

Q_i, C_i = Quantité ou Concentration initiale de A dans la phase aqueuse au début de l'extraction

Q_E, C_E = Quantité ou Concentration de A dans la phase aqueuse à la fin de l'extraction

Q_S, C_S = Quantité ou Concentration de A dans la phase organique à la fin de l'extraction

$$C_i = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$Q_i = C_i \times V_E = 2 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rho = \frac{Q_S}{Q_i} \text{ donc } Q_S = \rho \times Q_i = 0,762 \times 1 \times 10^{-3} = 7,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Q_E = Q_i - Q_S = 1 \times 10^{-3} - 7,62 \times 10^{-4} = 2,38 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_S = \frac{Q_S}{V_S} = \frac{7,62 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-2}} = 3,81 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_E = \frac{Q_E}{V_E} = \frac{2,38 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-2}} = 4,76 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$P = \text{Pourcentage d'alcaloïde A restant dans la phase aqueuse} = \frac{Q_E}{Q_i} = \frac{2,38 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-3}} = 0,238 = 23,8 \%$$

$$\text{Soit } P = 1 - \rho$$

Attention à ne pas arrondir excessivement les résultats numériques sur les calculs intermédiaires, les correcteurs peuvent être exigeants au concours.

Question 4 : Quel volume minimum de solvant S est nécessaire pour obtenir, par une extraction simple, un rendement minimum de 91 % ?

$$\rho = \text{Rendement de l'extraction} = 1 - \frac{1}{1 + \lambda_{S/E} \times \frac{V_S}{V_E}} = 0,91$$

$$1 - \frac{1}{1 + 8 \times \frac{V_S}{5 \times 10^{-2}}} = 0,91$$

$$\frac{1}{1 + 8 \times \frac{V_S}{5 \times 10^{-2}}} = 0,09$$

$$1 = 0,09 + 14,4 V_S$$

$$V_S = \frac{1 - 0,09}{14,4} = 0,0632 \text{ L} = 63,2 \text{ mL}$$

Afin d'obtenir un rendement minimum de 91 %, il est nécessaire d'utiliser un volume minimum de solvant S de 63,2 mL.

Question 5 : Calculer le rendement de cette extraction.

$$\rho = \text{Rendement de l'extraction} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \lambda_{\frac{S}{E}} \times \frac{V_S}{V_E}\right)^n} = 1 - \frac{1}{\left(1 + 8 \times \frac{2 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-2}}\right)^3} = 0,9865 = 98,65 \%$$

Le rendement de cette extraction est de 98,65 %.

A. Énoncé

Soit une solution aqueuse d'acide faible AH de concentration 4×10^{-3} M que l'on soumet à extraction par du dichlorométhane, liquide organique lourd. Le rendement d'une extraction simple de 50 mL de cette solution aqueuse par 20 mL de dichlorométhane est de 80 % lorsque le milieu est tamponné à pH = 2.

Question 1 : Calculer la concentration en acide faible dans la phase organique à l'équilibre.

Question 2 : Calculer le coefficient de partage conditionnel D_2 de l'acide faible AH à pH = 2.

Question 3 : Lorsque le milieu aqueux est tamponné à pH = 7, le rendement est alors de 40 %. Calculer le coefficient de partage conditionnel D_7 de l'acide faible AH à pH = 7.

Question 4 : Démontrer la relation reliant le coefficient de partage conditionnel D (en fonction du pH) au coefficient de partage P dans le cas d'un acide faible.

Question 5 : Calculer la valeur de pKa de l'acide faible AH.

Question 6 : Calculer le coefficient de partage P dichlorométhane/eau de l'acide faible AH.

B. Corrigé

Question 1 : Calculer la concentration en acide faible dans la phase organique à l'équilibre.

Q_i, C_i = Quantité ou Concentration initiale en acide (forme ionisée A^- et non ionisée AH) dans la phase aqueuse au début de l'extraction

Q_e, C_e = Quantité ou Concentration en acide (forme ionisée A^- et non ionisée AH) dans la phase aqueuse à la fin de l'extraction

Q_o, C_o = Quantité ou Concentration en acide (forme non ionisée AH) dans la phase organique à la fin de l'extraction

$$C_i = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q_i = C_i \times V_e = 4 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\rho = \frac{Q_o}{Q_i} \text{ donc } Q_o = \rho \times Q_i = 0,80 \times 2 \times 10^{-4} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_o = \frac{Q_o}{V_o} = \frac{1,6 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-2}} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Question 2 : Calculer le coefficient de partage conditionnel D_2 de l'acide faible AH à pH = 2.

Quand on extrait un soluté d'une solution aqueuse vers une solution organique, seule la forme non ionisée sera extraite du fait de la polarité des solvants. Pour l'extraction, on ne doit plus tenir compte du coefficient de partage, mais du coefficient de partage conditionnel D (auss appelé taux de distribution).

$$\rho = 0,80 = 1 - \frac{1}{1 + D_2 \times \frac{V_o}{V_e}} = 1 - \frac{1}{1 + D_2 \times \frac{2 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-2}}}$$

$$0,2 = \frac{1}{1 + D_2 \times 0,4}$$

$$5 = 1 + D_2 \times 0,4$$

$$D_2 = 10$$

Question 3 : Calculer le coefficient de partage conditionnel D_7 de l'acide faible AH à pH = 7.

De la même façon :

$$\rho = 0,40 = 1 - \frac{1}{1 + D_7 \times \frac{V_o}{V_e}} = 1 - \frac{1}{1 + D_7 \times \frac{2 \times 10^{-2}}{5 \times 10^{-2}}}$$

$$0,6 = \frac{1}{1 + D_7 \times 0,4}$$

$$\frac{1}{0,6} = 1 + D_7 \times 0,4$$

$$D_7 = \frac{5}{3} = 1,6666 \text{ arrondi à } 1,67$$

Question 4 : Démontrer la relation reliant le coefficient de partage conditionnel D (en fonction du pH) au coefficient de partage P dans le cas d'un acide faible.

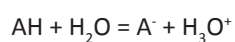
$[AH]_e$ correspond à la concentration de l'acide dans la solution aqueuse

$[A^-]_e$ correspond à la concentration de la base dans la solution aqueuse

$[AH]_o$ correspond à la concentration de l'acide dans la solution organique

Remarque : $[A^-]_o$ est égal à 0 car un ion n'est pas soluble en phase organique.

Démonstration : Cas d'un acide faible AH



$$P = \frac{[AH]_o}{[AH]_e}$$

$$D = \frac{[AH]_o}{[AH]_e + [A^-]_e}$$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{donc} \quad [A^-] = \frac{[AH] \times K_a}{[H_3O^+]}$$

On remplace alors l'expression de $[A^-]$ dans la formule de D.

$$D = \frac{[AH]_o}{[AH]_e + [A^-]_e} \quad \text{donc} \quad D = \frac{[AH]_o}{[AH]_e + \frac{[AH]_e \times K_a}{[H_3O^+]}}$$

$$\text{donc} \quad D = \frac{[AH]_o}{[AH]_e \times \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} \right)}$$

$$\text{Or } P = \frac{[AH]_o}{[AH]_e}$$

$$\text{donc} \quad D = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

Question 5 : Calculer la valeur de pKa de l'acide faible AH.

Nous savons que :

$$D_2 = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-pH}}} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-2}}}$$

$$P = D_2 + D_2 \times \frac{K_a}{10^{-2}} = 10 + 1000K_a$$

$$D_7 = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-pH}}} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-7}}}$$

$$P = D_7 + D_7 \times \frac{K_a}{10^{-7}} = 1,67 + 16700000K_a$$

$$P = 1,67 + 16700000K_a = 10 + 1000K_a$$

$$16699000K_a = 8,33$$

$$K_a = \frac{8,33}{16699000} = 4,99 \times 10^{-7}$$

$$pK_a = -\log(K_a) = 6,30$$

Question 6 : Calculer le coefficient de partage P dichlorométhane/eau de l'acide faible AH.

$$D_2 = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}}$$

$$10 = \frac{P}{1 + \frac{4,99 \times 10^{-7}}{10^{-2}}}$$

$$P = 10,0005$$

L'extraction d'un acide est plus efficace à mesure qu'on se place à pH faible de manière à augmenter la proportion de soluté non ionisé. À pH = 2 (pH < pKa - 2), D tend vers P sans jamais l'atteindre, P est toujours supérieur à D.

A. Énoncé

Partie 1 : Démonstration

Lors d'une extraction liquide/liquide simple, le rendement est égal à la quantité extraite divisée par la quantité initiale.

Question 1 : À partir de ce rapport, démontrer la formule simplifiée du rendement en fonction du coefficient de partage et du rapport du volume d'extraction et du volume initial pour une extraction simple.

Partie 2 : Exercice d'application

On cherche à extraire le Ponceau 4R (E124), colorant rouge rentrant notamment dans la composition de certains sirops de grenadine. La concentration en Ponceau 4R dans le sirop de grenadine testé est de 25 mg/L.

Pour réaliser cette extraction, nous prenons 20 mL de sirop de grenadine (solution aqueuse) que l'on extrait avec 20 mL de solvant organique S dans lequel le Ponceau 4R est nettement plus soluble. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont alors séparées et les absorbances sont mesurées.

- Pour la phase aqueuse à 507 nm : $A_{507} = 0,203$
- Pour la phase organique à 500 nm : $A_{500} = 0,764$

Par la suite, on détermine les absorbances de solution aqueuse et organique (solvant S) de concentration $C = 10^{-5}$ M en Ponceau 4R. Les résultats sont les suivants :

- Pour la solution aqueuse à 10^{-5} M : $A_{507} = 0,246$
- Pour la solution organique à 10^{-5} M : $A_{500} = 0,231$

Les valeurs d'absorbance ont été obtenues à l'aide d'une cuve de 1 cm.

Question 2 : Calculer le coefficient de partage solvant S/eau du Ponceau 4R

Question 3 : Calculer la masse molaire du ponceau 4R

Question 4 : Calculer le rendement de l'extraction

B. Corrigé

Partie 1 : Démonstration

Question 1 : À partir de ce rapport, démontrer la formule simplifiée du rendement en fonction du coefficient de partage et du rapport du volume d'extraction et du volume initial pour une extraction simple.

$$\rho = \frac{Q_{\text{extraite}}}{Q_{\text{initiale}}} = \frac{Q_{\text{initiale}} - Q_{\text{restante}}}{Q_{\text{initiale}}} = 1 - \frac{Q_r}{Q_i}$$

$$\rho = 1 - \frac{1}{\frac{Q_i}{Q_r}} = 1 - \frac{1}{\frac{Q_r + Q_e}{Q_r}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{Q_e}{Q_r}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{C_e V_e}{C_r V_r}} = 1 - \frac{1}{1 + \lambda \frac{V_e}{V_r}}$$

Partie 2 : Exercice d'application

Question 2 : Calculer le coefficient de partage solvant S/eau du Ponceau 4R

À l'aide de la loi de Beer-Lambert, nous calculons tout d'abord les coefficients d'extinction molaire à 507 nm (solution aqueuse) et 500 nm (solution organique) du Ponceau 4R en utilisant l'absorbance des solutions à 10^{-5} M.

$\epsilon_{n,507}$ = Coefficient d'extinction molaire du Ponceau 4R à 507 nm dans la solution aqueuse

$\epsilon_{n,500}$ = Coefficient d'extinction molaire du Ponceau 4R à 500 nm dans la solution organique

Q_i, C_i = Quantité ou Concentration initiale en acide (forme ionisée A^- – et non ionisée AH) dans la phase aqueuse au début de l'extraction

Q_e, C_e = Quantité ou Concentration en acide (forme ionisée A^- et non ionisée AH) dans la phase aqueuse à la fin de l'extraction

Q_o, C_o = Quantité ou Concentration en acide (forme non ionisée AH) dans la phase organique à la fin de l'extraction

$$A_{507} = \varepsilon_{n,507} \times C \times l$$

$$0,246 = \varepsilon_{n,507} \times 10^{-5} \times 1$$

$$\varepsilon_{n,507} = 24600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$A_{500} = \varepsilon_{n,500} \times C \times l$$

$$0,231 = \varepsilon_{n,500} \times 10^{-5} \times 1$$

$$\varepsilon_{n,500} = 23100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Dans un deuxième temps, nous calculons les concentrations en Ponceau 4R dans les phases organique et aqueuse à l'équilibre.

$$A_{507} = \varepsilon_{n,507} \times C_e \times l$$

$$0,203 = 24600 \times C_e \times 1$$

$$C_e = \frac{0,203}{24600} = 8,252 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$A_{500} = \varepsilon_{n,500} \times C_o \times l$$

$$0,764 = 23100 \times C_o \times 1$$

$$C_o = \frac{0,764}{23100} = 3,307 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Coefficient de partage} = \lambda = \frac{C_o}{C_e} = \frac{0,764 / 23100}{0,203 / 24600} = 4,008$$

Il était également possible de répondre à cette question en réalisant un simple produit en croix.

Question 3 : Calculer la masse molaire du ponceau 4R

$$m_i = C_{\text{massique}, i} \times V_e = 25 \times 10^{-3} \times 20 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$n_i = n_e + n_o$$

$$n_e = C_{\text{molaire}, e} \times V_e = \frac{0,203}{24600} \times 20 \times 10^{-3} = 1,6504 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_o = C_{\text{molaire}, o} \times V_o = \frac{0,764}{23100} \times 20 \times 10^{-3} = 6,6147 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_i = 1,6504 \times 10^{-7} + 6,6147 \times 10^{-7} = 8,265 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_i = \frac{m_i}{MM}$$

$$MM = \frac{m_i}{n_i} = \frac{5 \times 10^{-4}}{8,265 \times 10^{-7}} = 604,96 \text{ g.mol}^{-1}$$

Une autre façon de répondre à cette question était d'additionner les concentrations dans les deux phases pour trouver la concentration initiale, car les deux volumes sont identiques. Cette méthode permet d'éviter certains calculs intermédiaires.

Question 4 : Calculer le rendement de l'extraction

$$\rho = 1 - \frac{1}{1 + \lambda \times \frac{V_O}{V_E}} = 1 - \frac{1}{1 + 4,008 \times \frac{20}{20}} = 0,8003 = 80,03 \% \text{ soit environ } 80 \%.$$

Les correcteurs s'attachent aux résultats précis, il faut donc écrire le résultat brut (sans l'arrondi), puis le résultat arrondi.

A. Énoncé

On cherche à extraire un alcaloïde, substance organique d'origine végétale à base azotée, nommé B. De $pK_a = 8$, l'alcaloïde B en solution aqueuse est extrait par un solvant organique.

Partie 1 : Démonstration

Question 1 : Après avoir écrit l'équilibre de dissociation des formes de l'alcaloïde B en milieux aqueux et sa constante d'équilibre K_a , démontrer la relation reliant le coefficient de partage conditionnel D (en fonction du pH) au coefficient de partage P dans le cas de l'alcaloïde B (monobase faible).

Partie 2 : Exercice d'application

Dans les conditions de l'expérience, le pH de la solution aqueuse est de $pK_a + 2$ de manière à ce que l'alcaloïde ne soit pas ionisé. On effectue alors une extraction simple de 40 mL de solution aqueuse de concentration 0,1 M par 40 mL de solvant organique.

Après extraction, nous dosons un volume $V_b = 20\text{ mL}$ de la solution aqueuse par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (acide fort) de concentration molaire 0,05 M. Au cours du dosage, on suit à l'aide d'un pH-mètre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du volume V_a de la solution d'acide chlorhydrique versé. On obtient alors un volume équivalent V_{eq} de 4 mL.

Question 2 : Calculer la concentration restante de l'alcaloïde B dans la phase aqueuse.

Question 3 : Calculer le pH du milieu réactionnel à l'équivalence

Question 4 : Calculer le rendement de cette extraction

Question 5 : Calculer le coefficient de partage conditionnel D solvant organique/eau de l'alcaloïde B ainsi que le coefficient de partage P

Question 6 : Quel volume total de solvant organique faut-il pour extraire au minimum 95 % de l'alcaloïde B lorsque 40 mL de solution aqueuse sont extraits par des portions de 40 mL de solvant organique ?

B. Corrigé

Partie 1 : Démonstration

Question 1 : Après avoir écrit l'équation de dissociation de l'alcaloïde B en milieux aqueux, démontrer la relation reliant le coefficient de partage conditionnel D (en fonction du pH) au coefficient de partage P dans le cas de l'alcaloïde B (monobase faible).

- $[B]_e$ correspond à la concentration de la base dans la solution aqueuse
- $[BH^+]_e$ correspond à la concentration de l'acide dans la solution aqueuse
- $[B]_o$ correspond à la concentration de la base dans la solution organique

Remarque : $[BH^+]_o$ est égal à 0 car un ion n'est pas soluble en phase organique

Démonstration : Cas d'une base faible B



$$K_a = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

$$P = \frac{[B]_o}{[B]_e}$$

$$D = \frac{[B]_o}{[B]_e + [BH^+]_e} \quad \text{donc } [BH^+] = \frac{[B] \times [H_3O^+]}{K_a}$$

On remplace alors l'expression de $[BH^+]$ dans la formule de D

$$D = \frac{[B]_o}{[B]_e + \frac{[B]_e \times [H_3O^+]}{K_a}} \quad \text{donc } D = \frac{[B]_o}{[B]_e + \frac{[B]_e \times [H_3O^+]}{K_a}}$$

$$\text{donc } D = \frac{[B]_o}{[B]_e \times \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)}$$

$$\text{Or } P = \frac{[B]_o}{[B]_e}$$

$$\text{donc } D = \frac{P}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

Partie 2 : Exercice d'application

Question 2 : Calculer la concentration restante de l'alcaloïde B dans la phase aqueuse.

À l'équivalence, dans le cas du dosage d'une monobase faible par un monoacide fort, la quantité de base est égale à la quantité d'acide versé.

$$C_a \times V_{eq} = C_b \times V_b$$

$$0,05 \times 4 \times 10^{-3} = C_b \times 20 \times 10^{-3}$$

$$C_b = 0,01 \text{ M}$$

Question 3 : Calculer le pH du milieu réactionnel à l'équivalence

À l'équivalence :

$$pH = \frac{1}{2} \times pK_a - \frac{1}{2} \times \log \left(\frac{C_a \times V_{eq}}{V_{eq} + V_b} \right)$$

$$pH = \frac{1}{2} \times 8 - \frac{1}{2} \times \log \left(\frac{0,05 \times 4 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-3} + 20 \times 10^{-3}} \right) = 5,04$$

La formule suivante peut également être utilisée :

$$pH = \frac{1}{2} \times pK_a - \frac{1}{2} \times \log \left(\frac{C_b \times V_b}{V_{eq} + V_b} \right)$$

Question 4 : Calculer le rendement de cette extraction

Q_i , C_i = Quantité ou Concentration initiale en base (forme non ionisée B prédominante +++) dans la phase aqueuse au début de l'extraction

Q_E , C_E = Quantité ou Concentration en base dans la phase aqueuse à la fin de l'extraction

Q_o , C_o = Quantité ou Concentration en base (forme non ionisée B) dans la phase organique à la fin de l'extraction

$$\rho = \frac{Q_o}{Q_i} = \frac{Q_i - Q_E}{Q_i} = \frac{C_i \times V_i - C_E \times V_E}{C_i \times V_i} = \frac{C_i - C_E}{C_i} = \frac{0,1 - 0,01}{0,1} = 0,90 = 90 \%$$

Question 5 : Calculer le coefficient de partage conditionnel D solvant organique/eau de l'alkaloïde B ainsi que le coefficient de partage P.

$$\rho = 0,9 = 1 - \frac{1}{1 + D \times \frac{V_S}{V_E}} = 1 - \frac{1}{1 + D \times 1}$$

$$D = 9$$

$$D = \frac{P}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}}$$

$$9 = \frac{P}{1 + \frac{10^{-10}}{10^{-8}}}$$

$$\text{donc } P = 9 \times \left(1 + \frac{10^{-10}}{10^{-8}} \right) = 9,09$$

Question 6 : Quel volume total de solvant organique faut-il pour extraire au minimum 95 % de l'alkaloïde B lorsque 40mL de solution aqueuse sont extraits par des portions de 40mL de solvant organique ?

$$\rho = 0,95 = 1 - \frac{1}{\left(1 + \lambda_{\frac{S}{E}} \times \frac{V_S}{V_E} \right)^n}$$

$$0,05 = \frac{1}{(1 + 9 \times 1)^n}$$

$$20 = (10)^n$$

$$n \times \ln(10) = \ln 20$$

$$n = \frac{\ln(20)}{\ln(10)} = 1,30 \text{ donc 2 extractions}$$

Afin d'obtenir un rendement minimum de 95 %, il est nécessaire de réaliser au minimum 2 extractions simples avec 40 mL de solvant organique soit 80 mL de solvant organique au total.

Chapitre 2

Méthodes spectrales

A. Énoncé

La couleur du sirop de menthe est liée à la présence de deux colorants synthétiques dans sa composition : le E102 (tartrazine) présentant un maximum d'absorbance à 425 nm et le E131 (bleu patenté V) à 630 nm.

On mesure la densité optique dans des cuves de 1 cm de deux solutions colorées, contenant chacune l'un des deux colorants responsables de l'absorption d'intensité lumineuse, à deux longueurs d'onde (425 nm et 630 nm). Les concentrations des solutions sont de $1,5 \times 10^{-2}$ g/L. Les résultats sont les suivants :

Bleu patenté : $A_{425} = 0,123$ et $A_{630} = 1,27$

Tartrazine : $A_{425} = 0,646$ et $A_{630} = 0,102$

Les absorbances du sirop de menthe dilué au $10^{\text{ème}}$ aux deux longueurs d'onde précédentes sont les suivantes :

$A_{425} = 1,04$ et $A_{630} = 0,69$

Question 1 : Quels types de cuve peut-on utiliser pour ce dosage ?

Question 2 : Calculer les coefficients d'absorption massique des colorants à 425 et 630 nm.

Question 3 : Calculer les concentrations en colorants dans le sirop

Question 4 : Les coefficients d'absorption molaire du bleu patenté et de la tartrazine sont égaux pour la longueur d'onde 525 nm. Comment appelle-t-on cette longueur d'onde ?

Toutefois, les colorants ne sont pas toujours inoffensifs pour la santé. Ainsi, certains possèdent une dose journalière admissible (DJA).

Colorant	Code alimentaire	Couleur	Dose journalière admise (DJA) en mg/kg de masse corporelle
Tartrazine	E102	Jaune	7,5
Bleu patenté V	E131	Bleu	2,5

Question 5 : Déterminer quel volume maximal V_{max} de ce sirop peut boire un individu de 70 kg.

B. Corrigé

Question 1 : Quels types de cuve peut-on utiliser pour ce dosage ?

L'analyse des solutions aqueuses se fait dans le spectre visible donc les cuves peuvent être en verre ou en plastique. Le quartz n'est pas obligatoire (privilégié pour le spectre UV) mais est acceptable.

Question 2 : Calculer les coefficients d'absorption massique des colorants à 425 et 630 nm.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

A : Absorbance (sans unité)

ε : Coefficient d'absorption massique

l : longueur de la cuve = 1 cm

Bleu patenté :

$$A_{\text{bleu}; 425} = \varepsilon_{\text{bleu}; 425} \times l \times c$$

$$0,123 = \varepsilon_{\text{bleu}; 425} \times 1 \times 1,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon_{\text{bleu}; 425} = 8,2 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$A_{\text{bleu}; 630} = \varepsilon_{\text{bleu}; 630} \times l \times c$$

$$1,27 = \varepsilon_{\text{bleu}; 630} \times 1 \times 1,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon_{\text{bleu}; 630} = 84,67 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Tartrazine :

$$A_{\text{tartrazine}; 425} = \varepsilon_{\text{tartrazine}; 425} \times l \times c$$

$$0,646 = \varepsilon_{\text{tartrazine}; 425} \times 1 \times 1,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon_{\text{tartrazine}; 425} = 43,07 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$A_{\text{tartrazine}; 630} = \varepsilon_{\text{tartrazine}; 630} \times l \times c$$

$$0,102 = \varepsilon_{\text{tartrazine}; 630} \times 1 \times 1,5 \times 10^{-2}$$

$$\varepsilon_{\text{tartrazine}; 630} = 6,8 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Question 3 : Calculer les concentrations en colorants dans le sirop.

En appliquant la loi d'additivité de Beer-Lambert, nous obtenons :

$$A_{425} = \varepsilon_{\text{bleu}; 425} \times l \times c_{\text{bleu}} + \varepsilon_{\text{tartrazine}; 425} \times l \times c_{\text{tartrazine}}$$

$$A_{630} = \varepsilon_{\text{bleu}; 630} \times l \times c_{\text{bleu}} + \varepsilon_{\text{tartrazine}; 630} \times l \times c_{\text{tartrazine}}$$

Donc :

$$1,04 = 8,2 \times l \times c_{\text{bleu}} + 43,07 \times l \times c_{\text{tartrazine}}$$

$$0,69 = 84,67 \times l \times c_{\text{bleu}} + 6,8 \times l \times c_{\text{tartrazine}}$$

Par résolution de l'équation à double inconnue, nous obtenons les concentrations suivantes dans le sirop dilué :

$$c_{\text{bleu}} = 6,31 \times 10^{-3} \text{ g / L}$$

$$c_{\text{tartrazine}} = 22,95 \times 10^{-3} \text{ g / L}$$

Le sirop de menthe a été dilué au 1/10^{ème} donc les concentrations dans le sirop sont les suivantes :

$$c_{\text{bleu}} = 6,31 \times 10^{-2} \text{ g / L} = 63,1 \text{ mg / L}$$

$$c_{\text{tartrazine}} = 22,95 \times 10^{-2} \text{ g / L} = 229,5 \text{ mg / L}$$

Question 4 : Les coefficients d'absorption molaire du bleu patenté et de la tartrazine sont égaux pour la longueur d'onde 525 nm. Comment appelle-t-on cette longueur d'onde ?

Il s'agit du point isobestique. C'est la longueur d'onde spécifique où deux espèces chimiques possèdent le même coefficient d'extinction.

Toutefois, les colorants ne sont pas toujours inoffensifs pour la santé. Ainsi, certains possèdent une dose journalière admissible (DJA).

Colorant	Code alimentaire	Couleur	Dose journalière admise (DJA) en mg/kg de masse corporelle
Tartrazine	E102	Jaune	7,5
Bleu patenté V	E131	Bleu	2,5

Question 5 : Déterminer quel volume maximal $V_{\max}$ de ce sirop peut boire un individu de 70 kg.

Pour le bleu patenté V

$$Q_{\max} = \text{Quantité journalière admise maximale} = \text{DJA} \times 70 = 2,5 \times 70 = 175 \text{ mg}$$

$$C = \frac{Q_{\max}}{V_{\max}}$$

$$V_{\max} = \frac{Q_{\max}}{C} = \frac{175}{63,1} = 2,77 \text{ L}$$

Pour la tartrazine

$$Q_{\max} = \text{Quantité journalière admise maximale} = \text{DJA} \times 70 = 7,5 \times 70 = 525 \text{ mg}$$

$$C = \frac{Q_{\max}}{V_{\max}}$$

$$V_{\max} = \frac{Q_{\max}}{C} = \frac{525}{229,5} = 2,29 \text{ L}$$

Un individu de 70 kg peut donc boire 2,29 L de sirop de menthe avant de dépasser l'une des deux DJA.

A. Énoncé

La caféine est un alcaloïde utilisé en thérapeutique afin de stimuler l'organisme, lutter contre la fatigue ou encore soulager les migraines. Elle est notamment vendue en pharmacie sous la forme de comprimés de caféine de 100 mg.

Afin de contrôler un lot de comprimés, l'industriel commercialisant cette préparation procède à un dosage spectrophotométrique par étalonnage. Pour cela, on pèse le contenu de 10 comprimés ($m = 4,96$ g) que nous broyons. On prélève ensuite 50 mg de cette poudre que nous introduisons dans une fiole jaugée de 25 mL. On complète la fiole avec une solution aqueuse. Après centrifugation, la caféine de la solution aqueuse est extraite à l'aide de 100 mL de dichlorométhane. La solubilité de la caféine à température ambiante dans le dichlorométhane est de 143 g/L, tandis qu'elle est de 22 g/L dans l'eau.

La solution de caféine obtenue est ensuite diluée au $10^{\text{ème}}$. L'absorbance de cette solution diluée est mesurée à 272 nm et on obtient $A = 0,260$. Le dichlorométhane étant incolore, l'absorbance est uniquement liée à la présence de la caféine en solution.

On dispose dans un deuxième temps de 4 solutions étalons S1, S2, S3 et S4 de concentration C1, C2, C3 et C4 dont la mesure de l'absorbance est réalisée à partir d'un spectrophotomètre à $\lambda = 272$ nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

		S1	S2	S3	S4
Concentration (g/L)	0	0,005	0,006	0,007	0,008
Absorbance	0	0,157	0,188	0,219	0,251

Question 1 : Quel type de cuve peut-on utiliser pour ce dosage ?

Question 2 : Quel(s) type(s) de source lumineuse peut-on utiliser pour ce dosage ?

Question 3 : Déterminer la valeur du coefficient d'absorption massique ϵ de la caféine à 272 nm.

Question 4 : Calculer la quantité de caféine présente dans un comprimé de ce lot.

Question 5 : La norme d'acceptation de l'industriel est de 10 %, ce lot vous paraît-il conforme ?

B. Corrigé

Question 1 : Quel type de cuve peut-on utiliser pour ce dosage ?

L'analyse des solutions aqueuses se fait dans le spectre UV donc les cuves doivent être en quartz.

Question 2 : Quel(s) type(s) de source lumineuse peut-on utiliser pour ce dosage ?

Les types de source lumineuse utilisables sont :

- Les lampes à deutérium
- Les lampes à arc au xénon

Les lampes à filament de tungstène ont un domaine d'utilisation compris entre 350 et 2 500 nm.

Les lampes à deutérium émettent un spectre continu dans l'UV avec un spectre compris entre 160 et 375 nm.

Les lampes à arc au xénon émettent un rayonnement continu entre 200 et 1 000 nm.

Question 3 : Déterminer la valeur du coefficient d'absorption massique ϵ de la caféine à 272 nm.

