

FCB Pharmacie (2^{ème} année)
UE PL2-13 Sciences analytiques 1 module 1
Pr K. Gaudin

Examen du 6 janvier 2015

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

(1 page recto-verso)

EXERCICE 1

Le captopril est utilisé comme antihypertenseur. Pour vérifier la pureté de cette substance active, la Pharmacopée Européenne propose un dosage direct par oxydoréduction avec une solution d'iode I_2 et une détection potentiométrique.

- 1- Ecrire la demi-équation correspondant au couple I_2/I^- en précisant l'oxydant et le réducteur.
- 2- Expliquer pourquoi ce dosage est possible.
- 3- Quelle électrode de mesure faut-il utiliser pour mettre en évidence le point équivalent ?
- 4- Sachant qu'une mole d'iode I_2 réagit avec deux moles de captopril, calculer la teneur % exprimée en g pour 100g de captopril dans l'échantillon dosé. Donner le détail des calculs.

On donne:

$$E^\circ (I_2 / I^-) = 0,62 \text{ V}$$

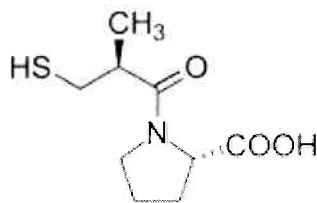
$$m = 0,1515 \text{ g}$$

$$C_{I_2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^\circ (\text{captopril}) = -0,28 \text{ V}$$

$$M_r = 217,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$V = 7,05 \text{ mL}$$



Captopril

EXERCICE 2

Soit un litre de solution saturée en hydroxyde de calcium

1. Donner la relation entre la solubilité de l'hydroxyde de calcium et son produit de solubilité.
2. Calculer la solubilité de $Ca(OH)_2$ dans l'eau distillée en mol.L^{-1} .
3. Combien de mg de $Ca(OH)_2$ peut-on dissoudre au maximum dans une fiole de 250 mL ?
4. Quel est le pH de la solution ainsi obtenue ?

On donne:

$$pK_s (Ca(OH)_2) = 5$$

$$M_r (Ca) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_r (O) = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_r (H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

EXAMEN DU 22 juin 2015

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Partie1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés – 2 Exercices

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

EXERCICE 1 (10 points)

Afin de déterminer le pourcentage de pureté d'une poudre en acétate de potassium, on prépare une solution S en dissolvant 3,71 g de poudre dans 1 litre d'eau distillée.

Dans un bêcher de 250 ml, on introduit 15,0 mL de la solution S, 25 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'une solution d'indicateur coloré. On titre la solution obtenue par une solution 0,01 M d'acide chlorhydrique et on constate que la solution vire lorsqu'on a versé 17,3 mL d'HCl.

1. Ecrire la réaction mise en jeu au cours du dosage
2. Quel indicateur coloré peut-on utiliser, quelles sont ses deux couleurs en milieu acide et basique ?
3. Quelles espèces sont en présence à la demi-équivalence et en quelles proportions ?
4. Quel est alors le pH de la solution ?
5. Quel est le pourcentage de pureté de la poudre en acétate de potassium ?

On donne :

$$M_r (\text{acétate de potassium}) = 98,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$pK_a (\text{acide acétique/ acétate de potassium}) = 4,7$$

EXERCICE 2 (10 points)

Pour vérifier une solution d'iode I_2 , la Pharmacopée Européenne propose le protocole suivant :

Prélever 20,0 mL de solution d'iode que l'on introduit dans un erlenmeyer. Ajouter 30 mL d'eau distillée, 1 mL de solution d'acide acétique dilué et quelques gouttes de solution d'empois d'amidon. Titrer par la solution de thiosulfate de sodium 0,100 M.

Au point équivalent, on a versé 19,60 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,100 M.

- 1- Ecrire les $\frac{1}{2}$ réactions en précisant l'oxydant et le réducteur pour chaque couple et l'équation bilan.
- 2- Quel est l'intérêt de la solution d'empois d'amidon ?
- 3- Quelle électrode de mesure peut-on utiliser dans ce type de dosage pour mettre en évidence le point équivalent. Justifier votre réponse.
- 4- Calculer la molarité de la solution d'iode en donnant le détail des calculs.

On donne : $E^0 (I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$

$$E^0 (S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

EXAMEN DU 4 janvier 2016

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés – 2 Exercices

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

Exercice 1

Pour vérifier la conformité d'un échantillon de gluconate ferreux, on dissout une masse exactement pesée de cet échantillon dans un mélange de 30 mL d'acide sulfurique et de 70 mL d'eau distillée.

On titre par une solution de nitrate d'ammonium et de cérium 0,1 M en présence de 5 gouttes de ferroïne (ou orthophénanthroline ferreuse).

Soit V (mL) le volume versé au point équivalent.

1. Sachant que les ions Fe^{2+} sont dosés par les ions Ce^{4+} , expliquez le principe de ce dosage en écrivant les $\frac{1}{2}$ équations et la réaction mise en jeu. (3 points)

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V} \quad E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

2. Expliquez le virage de la ferroïne du rouge au bleu sachant que le potentiel normal E° de cet indicateur est de 1,1 V dans ces conditions de dosage. (2 points)
3. Calculez la teneur exprimée en % (m/m) à partir des valeurs expérimentales suivantes :

$$\text{Gluconate ferreux : } m = 1,025 \text{ g} \quad M_r = 446,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Nitrate d'ammonium et de cérium : } C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1} \quad V = 22,50 \text{ mL}$$

Donner le détail des calculs. (5 points)

Exercice 2

On veut neutraliser une solution d'acide formique

1. A 25,0 mL d'une solution d'acide formique 0,05 M, on ajoute 10,0 mL d'une solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium. Quel est le pH de la solution obtenue ? (2 points)
2. Comment s'appelle la solution obtenue et pourquoi ? (2 points)
3. Quelles sont ses propriétés ? (2 points)
4. Quel volume d'hydroxyde de sodium faudrait-il verser pour atteindre le point équivalent ? (2 points)
5. Quel serait le pH au point équivalent ? (2 points)

On donne :

$$\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,7$$

EXAMEN DU 27 juin 2016

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés – 2 Exercices

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

Exercice 1

Soit une solution saturée en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

1. Démontrer la relation entre la solubilité s et le produit de solubilité K_s . (4 points)
2. Sachant que la solubilité du phosphate tricalcique dans l'eau distillée est de 1,24 mg par litre, calculer le pK_s de ce composé. (3 points)
3. Calculer $p\text{Ca}^{2+}$. (3 points)

On donne les masses atomiques:

$$\text{Ca} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{P} = 31 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

Exercice 2

Le dosage d'un échantillon de chlorure de calcium dihydraté est réalisé en milieu basique par une solution titrée d'édétate de sodium 0,1 M selon le protocole suivant :

Dissoudre 0,280 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 500 mL d'eau distillée. Ajouter 5,0 mL d'une solution de NaOH 10 M et environ 200 mg de calcione acide carboxylique. Titrer par YH_2Na_2 0,1 M jusqu'à virage du violet au bleu.

- 1- Quelle est la réaction mise en jeu dans ce dosage ? Ecrire l'équation bilan correspondant à ce dosage. (2points)
- 2- Calculer le pH de la solution échantillon préparée selon le protocole avant ajout de réactif titrant et en négligeant l'indicateur coloré. (3 points)
- 3- En supposant que l'échantillon est pur à 100 % et sachant que la réaction entre le cation à doser et le réactif titrant se fait mole à mole, calculer le volume (en mL) d'édétate de sodium versé au point équivalent. On utilise une burette précise au $1/20^{\text{ème}}$ de mL. (5points)

On donne: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{MM} = 147,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Pour les questions 2 et 3, veuillez donner le détail de vos calculs.

EXAMEN DU 4 janvier 2017

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

QUESTIONS

1. Donner un exemple de dosage (titrage) décrit dans la Pharmacopée Européenne mettant en jeu une réaction d'oxydo-réduction. (1 point pour la molécule, 1 point pour le réactif titrant)
2. Dans le dosage choisi, préciser si le réactif titrant est l'oxydant ou le réducteur en justifiant votre réponse. (2 points)
3. En oxydo-réduction, quelle électrode de mesure faut-il utiliser pour mettre en évidence le point équivalent par potentiométrie ? (2 points)
4. Quel est le réactif titrant couramment utilisé dans les dosages volumétriques par réaction de complexation ? (2 points)

EXERCICE 1

Soit une solution d'un sel saturée en $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Calculer la solubilité de ce sel. (5 points)

On donne $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$

EXERCICE 2

1. Quel volume d'acide chlorhydrique 0,1M faut-il ajouter à 5,0mL d'une solution de formiate de sodium 0,2M pour obtenir une solution de $\text{pH} = 3,7$?
Ecrire la réaction et justifier le résultat. (3 points)
2. Comment peut-on nommer ce volume ? (1 point)
3. Quel est le nom de la solution ainsi obtenue et quelles en sont les propriétés? (3 points)

On donne $\text{pKa}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,7$

EXAMEN DE janvier 2018

DFGSP 2ème année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonctions des résultats d'ensemble.

EXERCICE 1: (10 points)

On étudie la réaction entre les ions permanganate MnO_4^- et Fe^{2+} dans l'optique d'un dosage.

- 1) Ecrivez les demi-équations des deux couples.
- 2) En déduire l'équation globale de réaction. Le permanganate est-il l'oxydant ou le réducteur ; pourquoi ?
- 3) Ecrire l'équation de Nernst pour le couple du permanganate. Donner les valeurs des variables connues et ce à quoi elles correspondent.
- 4) Calculer le potentiel normal apparent E^0 du couple permanganate à pH 6.
- 5) En réalité, le Fe^{3+} précipite à pH supérieur à 2. Ecrire la réaction de précipitation correspondante.
- 6) En déduire l'expression du K_s en fonctions des concentrations en Fe^{3+} et OH^- . La réaction de précipitation dépend-elle du pH de la solution.

Données :

Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ($E^0 = 1,51 \text{ V}$) ; $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0,77 \text{ V}$)

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ dans l'eau à 25 °C

$\text{pK}_s (\text{Fe}(\text{OH})_3) = 37$ dans l'eau à 25 °C

EXERCICE 2: (10 points)

On dispose de :

- solution aqueuse à 0,1 M de formiate de sodium
- solution aqueuse à 0,1 M d'acétate de sodium
- solution aqueuse à 0,2 M d'acide acétique
- solution aqueuse à 0,2 M de $\text{NH}_4 \text{Cl}$
- solution aqueuse à 0,2 M de HCl

On veut préparer 100 ml d'une solution tampon à pH = 4,4 en ne mélangeant que deux solutions parmi celles dont on dispose.

- 1) Proposer un protocole (nature et volume des solutions).
- 2) Calculer la capacité acide du tampon obtenu par le protocole proposé.

Données :

$\text{pK}_a (\text{CH}_3 \text{COOH} / \text{CH}_3 \text{COO}^-) = 4,75$ dans l'eau à 25 °C

$\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,75$ dans l'eau à 25 °C

$\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,21$ dans l'eau à 25 °C

Examen du 7 janvier 2020

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

Toute réponse doit être justifiée.

L'utilisation des calculatrices simples (sans mémoire) est autorisée (se référer à la liste de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques)

Dosage du calcium dans une solution parentérale pour le traitement de l'hypocalcémie

On dilue 1,0 mL de la solution parentérale dans une fiole de 100,0 mL complétée par un tampon à pH 11,5. On utilise 50,0 mL de cette solution, on ajoute quelques gouttes de NET comme indicateur coloré. Son changement de couleur est obtenu lorsque 15,0 mL d'une solution tétrasodique d'EDTA (YNa₄) à 0,005 M sont ajoutés.

- 1- Quel est le type de réaction mise en jeu dans ce dosage ? Ecrire l'équation bilan correspondante.
- 2- Quelle est la quantité de Ca²⁺ dans un litre de solution parentérale en g/L ?
- 3- Pour quelle raison a-t-on choisi ce pH pour faire la réaction ?
- 4- Avant l'équivalence sous quelle forme est le NET ?
- 5- Décrire la préparation de 100 mL de la solution tampon pH 11,5 à 0,02 M à partir d'une solution NaOH à 0,02 M et d'une solution HPO₄²⁻ disodique à 0,02 M.
- 6- Calculer la plus grande capacité tampon de cette solution.

Données :

$$pKc ([Y.Ca]^{2-}) = 9,5$$

$$pKc (Ca^{2+}.NET) = 5,3$$

$$pKa (H_4Y) = 1,9 ; 2,7 ; 6,1 ; 10,3$$

$$pKa (H_3PO_4) = 2,1 ; 7,2 ; 12,1$$

$$\text{Masse molaire Calcium} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

Examen du 5 janvier 2021

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

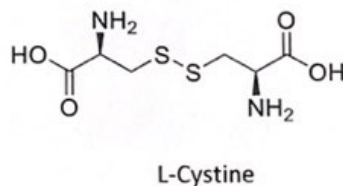
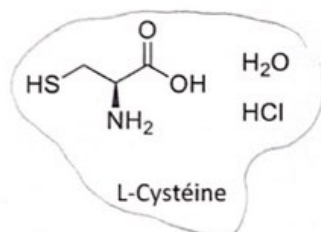
Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

Toute réponse doit être justifiée.

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

Le chlorhydrate de cystéine monohydraté, $C_3H_8ClNO_2S$, H_2O ($MM = 175,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est une substance active dont la teneur en %m/m est contrôlée par la Pharmacopée Européenne selon le protocole suivant :



Des masses de chlorhydrate de cystéine monohydraté (0,302 g) et d'iodure de potassium (4 g) sont placées dans un flacon à bouchon rodé. 20 mL d'eau sont ajoutés. La solution est refroidie avec de l'eau glacée. 3 mL d'acide chlorhydrique à 5 M et 25,0 mL de diiode à 0,05 M sont ajoutés. Le flacon est bouché et laissé à l'obscurité pendant 20 min. Un titrage par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 M est effectué en présence de 3 mL de solution d'empois d'amidon. Il est recommandé d'effectuer un titrage à blanc conduisant à un volume de thiosulfate de sodium à 0,1 M de 25,0 mL.

Lors du titrage de l'échantillon, le volume versé de thiosulfate de sodium à 0,1 M à l'équivalence est de 8,0 mL.

La teneur est conforme si elle est comprise dans l'intervalle 98,5% et 101,0% m/m.

1. Quel type de réaction est mise en jeu dans ce dosage ? (2 points)
2. Quel est le principe de ce dosage ? Et quel en est l'intérêt ? (2 points)
3. La réaction est-elle totale et pourquoi ? (2 points)
4. Donner les équations de la réaction entre la cystéine et le diiode d'une part et la réaction du titrage entre le diiode et le thiosulfate de sodium d'autre part. Les justifier par les demi-équations. (4 points)
5. Quelles sont les couleurs du milieu réactionnel au début du titrage et en fin de titrage ? (2 points)
6. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? (1 point)
7. Quel est le principe et le rôle d'un titrage à blanc. (1 point)
8. Déterminer le pourcentage de pureté %m/m de l'échantillon de chlorhydrate de cystéine. Conclure. (4 points)
9. Dans la Pharmacopée Européenne il est dit que « 1 mL d'iode 0,05 M correspond à 15,76 mg de $C_3H_8ClNO_2S$. » (iode pour I_2). Expliquer la phrase. (2 points)

Données :

cystine / cystéine, $E^\circ = -0,22 \text{ V}$

I_2/I^- , $E^\circ = 0,62 \text{ V}$

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, $E^\circ = 0,09 \text{ V}$

$C_3H_8ClNO_2S$, $MM = 157,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

FORMULES

$$\text{pH} = -\log C$$

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_1 + \frac{1}{2} \text{pKa}_2$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{BASE}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ACIDE}]}$$

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1 - z))$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Osmolarité = molarité de la solution $\times v$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

$$K_c = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

$$K_s = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

Examen du 4 janvier 2022

DFGSP 2^{ème} année

UE PL2.13 : Sciences Analytiques Module 1

Pr K. GAUDIN

Durée de l'épreuve : **30 minutes**

Documents non autorisés

Toute réponse doit être justifiée.

Le barème de notation (sur 20 points) est indicatif ; il pourra varier, faiblement toutefois, en fonction des résultats d'ensemble.

En mélangeant 50,0 mL d'une solution à 0,01 M d'HCl et 100,0 mL d'une solution contenant 0,002 mol d'une mono base faible B, on obtient une solution de pH 9.

QUESTION 1

Quelle est la concentration de la base faible B avant et après l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique ?

QUESTION 2

Dans la solution à pH 9, quelles sont les espèces présentes en solution ?

QUESTION 3

Quelle est la valeur du pK_a du couple de la mono base B ?

QUESTION 4

Est-ce que la solution est tamponnée ?

QUESTION 5

On souhaite désormais ajuster la solution étudiée ci-avant à pH 8,5. Quel volume d'acide chlorhydrique doit-on ajouter ?

$$\text{pH} = -\log C$$

$$\text{pH} = 14 + \log C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa}_1 + \frac{1}{2} \text{pKa}_2$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{BASE}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ACIDE}]}$$

$$x = \frac{10b - a}{11}$$

$$y = \frac{10a - b}{11}$$

$$\beta = \ln(10) \times (C_0 \times z \times (1 - z))$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Osmolarité = molarité de la solution x v

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

$$K_c = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}{[\text{ML}_n]}$$

$$\text{pL} = \frac{1}{2} (\text{pKc} - \log C)$$

$$\text{pM} = \frac{1}{2} (\text{pKc} - \log C)$$

$$K_s = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{titrant}}}{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{V_{\text{produit}} - V_{\text{titrant}}}{V_{\text{titrant}}}$$