

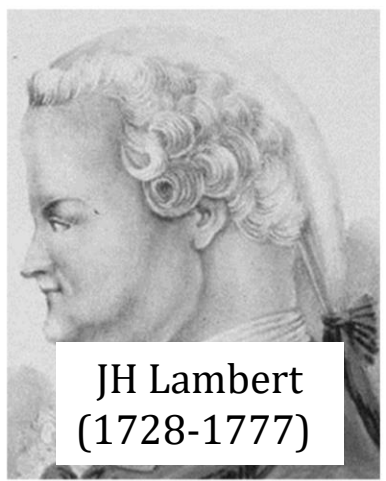
# Chimie analytique

*Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes*

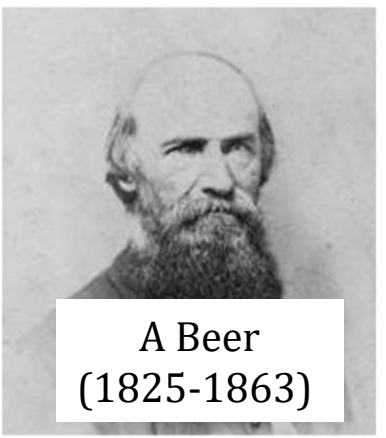
*Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes*



UFR Pharmacie - Rennes



JH Lambert  
(1728-1777)



A Beer  
(1825-1863)

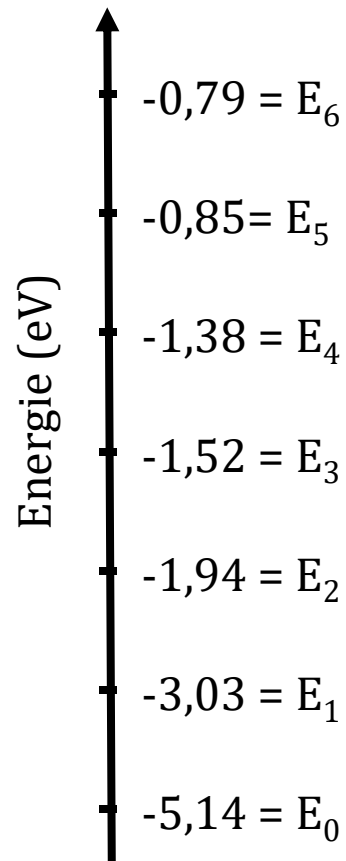
# Spectrophotométrie

Utilisée pour l'identification et le dosage de nombreuses molécules, principes actifs ou impuretés

- Entraînement

## Exercice 1

Niveaux énergétiques du sodium



Cas du sodium : 1 seul électron périphérique

Transition :

3s 3p : 590 nm

3s 4p : 330 nm

3s 5p : 285 nm

Sachant que les électrons externes sont sur le niveau  $E_0$  et que les longueurs d'onde absorbées observées sont 590 nm, 330 nm et 285 nm. Indiquer par des flèches les transitions électroniques correspondantes.

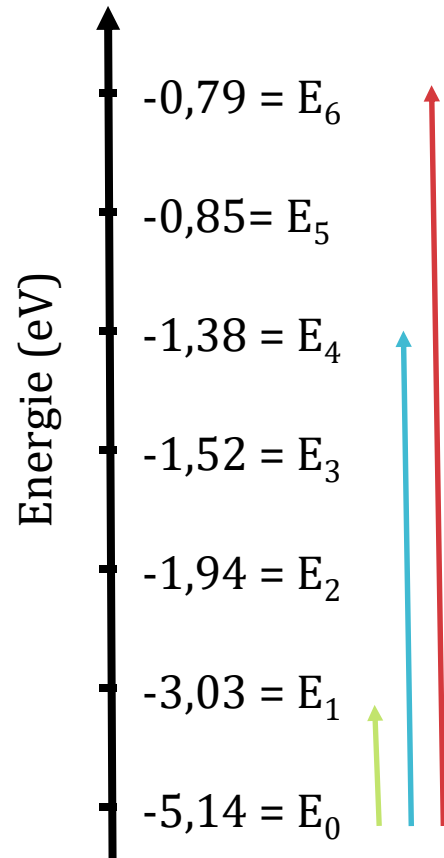
Données :

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Js

$c = 3,00 \cdot 10^8$  m/s

$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  J

Niveaux énergétiques  
du sodium



Cas du sodium : 1 seul électron périphérique

Transition :

3s 3p : 590 nm

3s 4p : 330 nm

3s 5p : 285 nm

Données :

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Js

$c = 3,00 \cdot 10^8$  m/s

$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$  J

La différence d'énergie est liée à la longueur d'onde par l'expression :

$$E_n - E_0 = \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_n = E_0 + \frac{hc}{\lambda}$$

$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (J)	$\Delta E$ (eV)	$E_n$ (eV)
590	$3,37 \cdot 10^{-19}$	2,10	-3,04
330	$6,02 \cdot 10^{-19}$	3,76	-1,38
285	$6,97 \cdot 10^{-19}$	4,36	-0,79

**Exercice 2 :** Une solution contenant le complexe formé par la thiourée et le  $\text{Bi}^{\text{III}}$  a un coefficient d'absorption molaire de  $9\,320 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à  $470 \text{ nm}$

- 1- Quelle est l'absorbance d'une solution à  $6,24.10^{-5} \text{ M}$  du complexe à  $470 \text{ nm}$  dans une cellule de  $1 \text{ cm}$ ?
- 2- Quelle est la transmittance de la solution?
- 3- Quelle est la concentration du complexe dont la transmittance est le double de celle trouvée en (2)?
- 4- Quelle est la concentration du complexe dans une solution qui a l'absorbance trouvée en (1) dans une cellule de  $5 \text{ cm}$ ?

Remarque

$$A = \varepsilon \ell C$$

Les unités de  $\varepsilon$ ,  $C$  et  $\ell$  doivent être homogènes dans l'application numérique :

Si  $C$  en  $\text{g/L}$  alors  $\varepsilon$  en  $\text{cm.L.g}^{-1}$  (coefficient d'extinction spécifique)

Si  $C$  en  $\text{mol/L}$  alors  $\varepsilon$  en  $\text{cm.L.mol}^{-1}$  (coefficient d'extinction molaire = coefficient d'absorption molaire)

**Exercice 2 :** Une solution contenant le complexe formé par la thiourée et le  $\text{Bi}^{\text{III}}$  a un coefficient d'absorption molaire de  $9\,320 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $470 \text{ nm}$

1- Quelle est l'absorbance d'une solution à  $6,24\cdot 10^{-5} \text{ M}$  du complexe à  $470 \text{ nm}$  dans une cellule de  $1 \text{ cm}$ ?

$$A = \varepsilon \ell C$$

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire

$C$  : Concentration soluté

$\ell$  : trajet optique en cm

$$A = 9320 \times 1 \times 6,24 \cdot 10^{-5}$$

$$A = 0,582$$

2- Quelle est la transmittance de la solution?

$$T = 10^{-A}$$

$$T = 10^{-0,582}$$

$$T = 0,262$$

$$T\% = 26,2\%$$

3- Quelle est la concentration du complexe dont la transmittance est le double de celle trouvée en (2)?

concentration = f(A)  $\Leftrightarrow$  chercher la correspondance de la transmittance en absorbance

$$T' = 2T = 0,524$$

$$A' = -\log T' = -\log 0,524$$

$$A' = 0,281$$

$$A' = \epsilon \ell C'$$

$$C' = \frac{A'}{\epsilon \ell} = \frac{0,281}{9320}$$

$$C' = 3,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Alternative

$$A' = -\log 2T = -\log T - \log 2 = A - \log 2 = 0,281$$



4- Quelle est la concentration du complexe dans une solution qui a l'absorbance trouvée en (1) dans un cellule de 5cm?

$$A = \varepsilon \ell C = \varepsilon \ell "C" = \varepsilon 5\ell C"$$

$$C = 5C"$$

$$C" = \frac{C}{5} = \frac{6,24 \cdot 10^{-5}}{5}$$

$$C" = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

# Entrainement

**Exercice 3 :** Identifier les molécules présentant un spectre d'absorption dans l'UV-visible

↪ Conjugaison, aromaticité et hétéroatome

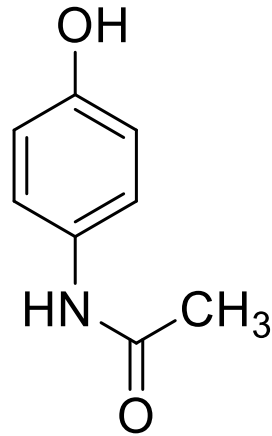
↪ Domaine UV et coeff d'extinction molaire suffisamment élevé

$\text{CH}_3\text{COOH}$   
Acide acétique

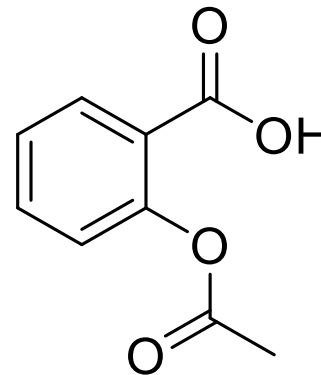
$\text{CO}_3^{2-}$   
Ion carbonate

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$   
Ion dihydrogénophosphate

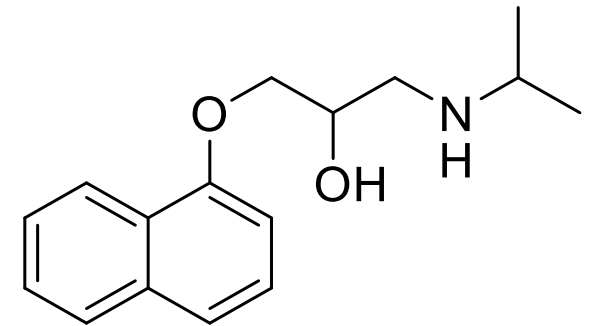
$\text{NH}_4\text{OH}$   
Ammoniaque



Paracétamol



Acétyl  
salicylique  
(Aspirine)



Propranolol  
(bétabloquant)

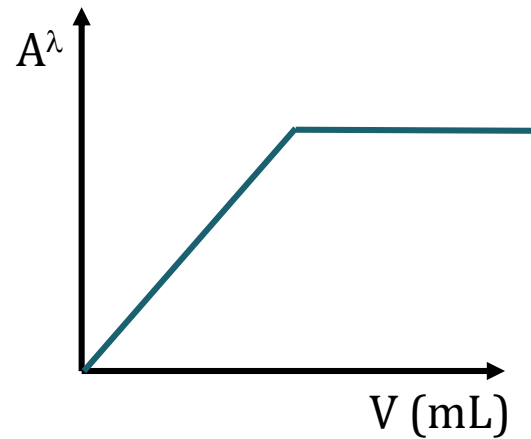
**Exercice 4 :** Au cours d'un titrage spectrophotométrique, on suit la réaction :  $A + B \longrightarrow C$

A : espèce à doser

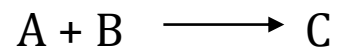
B : titrant

C : produit de la réaction

Sachant que la loi d'additivité est suivie ( $A^\lambda = A^\lambda_A + A^\lambda_B + A^\lambda_C$ ) et au vu de la courbe de titrage, indiquer en argumentant si une ou plusieurs espèces possèdent un coefficient d'extinction molaire nul.



# Applications



$$A^\lambda = A^\lambda_A + A^\lambda_B + A^\lambda_C$$

A : espèce à doser

B : titrant

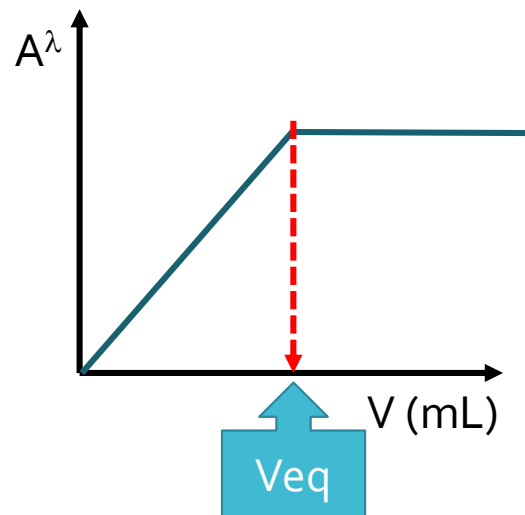
C : produit de la réaction

$$t=0 : A^\lambda = A^\lambda_A = [A]\varepsilon_A^\lambda \quad A^\lambda = 0 \Rightarrow \varepsilon_A^\lambda = 0$$

$$t < Eq : A^\lambda = A^\lambda_A + A^\lambda_C \text{ avec } \varepsilon_A^\lambda = 0 \Rightarrow \varepsilon_C^\lambda \neq 0$$

$$t > Eq : A^\lambda = A^\lambda_B + A^\lambda_C$$

$$\text{Or } A^\lambda = [B]\varepsilon_B^\lambda + [C]\varepsilon_C^\lambda = \text{cte avec } [B] \nearrow \Rightarrow \varepsilon_B^\lambda = 0$$

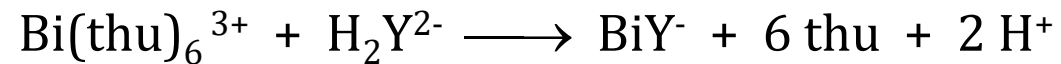


$$\varepsilon_A^\lambda = 0$$

$$\varepsilon_B^\lambda = 0$$

$$\varepsilon_C^\lambda \neq 0$$

**Exercice 5 :** L'acide éthylènediaminetétraacétique ( $H_2Y^{2-}$ ) extrait le bismuth (III) de son complexe avec la thiourée :

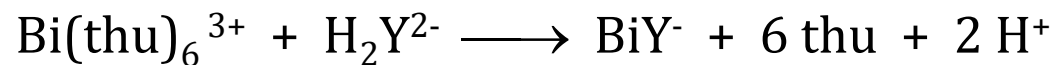


Où  $thu$  : thiourée  $(NH_2)_2CS$

Prédire l'allure d'une courbe de titrage photométrique basée sur cette réaction, sachant que le complexe Bi(III)/thiourée est la seule espèce dans le système qui absorbe à 465 nm, la longueur d'onde choisie pour l'analyse.

# Entrainement

L'acide éthylènediaminetétraacétique ( $H_2Y^{2-}$ ) extrait le bismuth (III) de son complexe avec la thiourée :



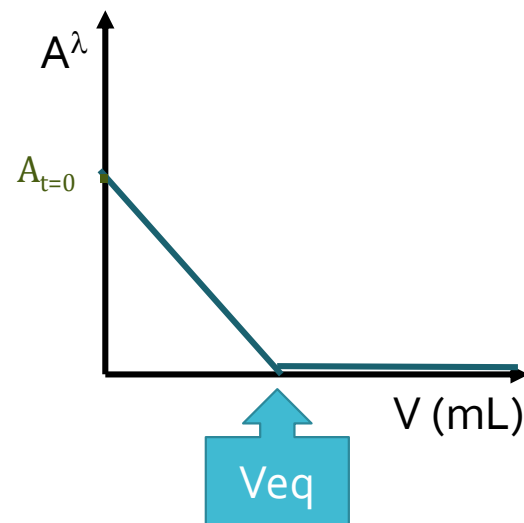
Où  $thu$  : thiourée  $(NH_2)_2CS$

Prédire l'allure d'une courbe de titrage photométrique basée sur cette réaction, sachant que le complexe  $Bi(III)/thiourée$  est la seule espèce dans le système qui absorbe à 465 nm, la longueur d'onde choisie pour l'analyse.

$$t=0 : A^\lambda = A^\lambda_A = [A]\varepsilon_A^\lambda \Rightarrow A^\lambda > 0$$

$$t < Eq \quad [A] \searrow \Rightarrow A^\lambda \searrow$$

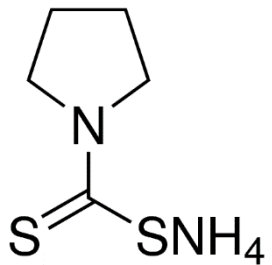
$$t > Eq : [A] = 0 \Rightarrow A^\lambda = 0$$



## Exercice 6

Un échantillon de 5,00 mL de sang est traité par de l'acide trichloracétique pour précipiter les protéines. Après centrifugation, la solution résultante est amenée à pH 3 et extraite par deux portions de 5 mL d'isobutylméthylcétone contenant de l'APDC (Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) qui complexe le plomb. L'extrait est aspiré directement dans une flamme air/acétylène et présente une absorbance de 0,502 à 283,3 nm.

Des prises de 5 mL de solutions étalons contenant 0,400 et 0,600 ppm de plomb sont traitées de la même manière et donnent des absorbances de 0,396 et 0,599. Calculez la teneur en plomb en ppm dans l'échantillon en admettant que la loi de Beer est suivie.

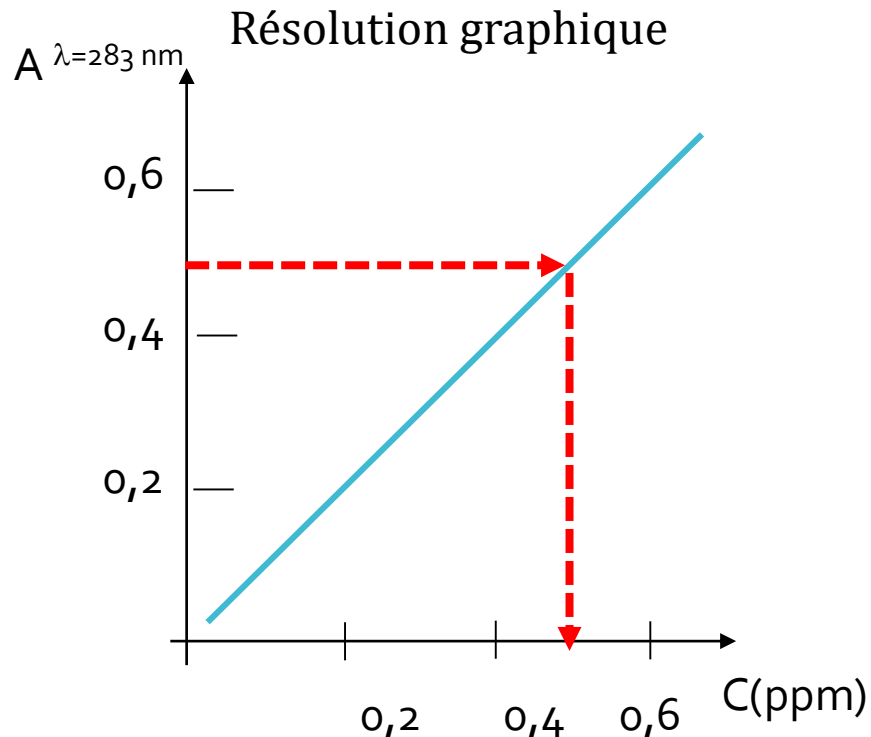


Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate

## Exercice 6

Un échantillon de 5,00 mL de sang est traité par de l'acide trichloracétique pour précipiter les protéines. Après centrifugation, la solution résultante est amenée à pH 3 et extraite par deux portions de 5 mL d'isobutylméthylcétone contenant de l'APDC (Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) qui complexe le plomb. L'extrait est aspiré directement dans une flamme air/acétylène et présente une absorbance de 0,502 à 283,3 nm.

Des prises de 5 mL de solutions étalons contenant 0,400 et 0,600 ppm de plomb sont traitées de la même manière et donnent des absorbances de 0,396 et 0,599. Calculez la teneur en plomb en ppm dans l'échantillon en admettant que la loi de Beer est suivie.



## Résolution mathématique

Loi de Beer-Lambert suivie  $\Leftrightarrow$  équation de la forme  $A = k C$

$$K = \text{Pente} = \frac{0,599 - 0,396}{0,6 - 0,4} = 1,015$$

$$[\text{Pb}_{\text{éch}}] = \frac{A}{k} = \frac{0,502}{1,015} = 0,495 \text{ ppm}$$



Ce document est la propriété exclusive de B Gargadennec-Legouin et ne saurait être utilisé, reproduit, représenté, transmis ou divulgué sans son accord préalable et explicite.

*Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes*

*Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes*



UFR Pharmacie - Rennes

# Une question... Une précision... RDV sur le forum

*Dr Béatrice GARGADENNEC-LEGOUIN / UFR Pharmacie / Rennes*

*Dr Nicolas GOUAULT / UFR Pharmacie / Rennes*



UFR Pharmacie - Rennes