Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi Faculté SESNV Département Sciences de la Matière

Master 1 Chimie Pharmaceutique: Chimie Analytique (MCHPH02) 2022- 2023 EMD Corrigé S1 18/01/2023

Répondre à toutes les questions. Pour chaque question cocher les cases des bonnes réponses seulement, laisser les autres cases vides

1.4.6

Malgré la facilité apparente de déterminer la concentration d'un analyte en utilisant l'équation de Nernst, plusieurs problèmes rendent cette approche peu pratique :

corre approune peu prandue :	
A les potentiels d'état standard dépendent de la pression	
B l'équation de Nernst est fonction des activités, et non	Χ
des concentrations	
C présence de potentiels supplémentaires dans la cellule	Х
électrochimique (potentiel de jonction)	
D potentiel de normalisation	

1.4.3

La cellule électrochimique comprend :

A deux demi-cellules	Χ
B deux électrodes immergée dans la même solution	
C un pont de sel contenant un électrolyte inerte	Χ
D Potentiomètre	Χ

1.4.5

Une représentation d'une cellule électrochimique en notation abrégée utilise des symboles pour indiquer les différentes phases présentes dans la cellule électrochimique

A une barre verticale () indique le pont de sel	
B une virgule (,) sépare les espèces dans la même phase	Χ
C les notations de cellules sténographiques commencent	Χ
par l'anode et continuent à la cathode	
D les concentration et états des espèces dans la cellule	Χ
sont présentées entre parenthèse ()	

2.4.1

Si à l'aide du potentiostat, nous imposons le potentiel $\bf E$ à l'électrode de travail (mesuré par rapport à l'électrode de référence), trois cas se présentent :

	Τ.,
A Si le potentiel appliqué est égal au potentiel d'équilibre	X
E _{eq} , aucun phénomène n'est visible	
B Si Je potentiel appliqué est suffisamment inférieur au	
potentiel d'équilibre on observe une oxydation	
<u>électrochimique</u>	
C Si le potentiel appliqué est suffisamment supérieur au	
potentiel d'équilibre, on observe <u>une réduction</u>	
<u>électrochimique</u>	

2.4.5

Dans un système d'oxydoréduction rapide au potentiel d'équilibre E_{éq}

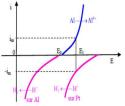
A Tintensite giobale est nulle	Λ
B la composition de la solution inchangée	Х
C les réaction d'oxydation et de réduction se passent à	
des vitesses différentes	
D la surtension anodique négative	

2.4.20

D'après la courbe de droite en milieu acide

$\mathbf{A} i_a = i_c = 0 i_a = i_c = 0$	Х
L'aluminium (très pur) n'est pas	
attaqué par les solutions acides.	
B Présence d'une surtension	
cathodique faible au contact de	
l'aluminium pour la réduction des	
ions H ⁺	
C Si on touche la plaque	Х
d'aluminium avec un fil de	
platine : $i_a = i_c \neq 0$ $i_a = i_c \neq 0$	
D l'aluminium est réduit et passe	

dégage au contact du platine



1.4.2

Vrai ou Faux

Les méthodes de potentiel contrôlé sont subdivisées davantage :

A coulométrie à courant contrôlé	
B ampérométrie	Х
C voltamétrie	Χ
D coulométrie à potentiel contrôlé	Χ

1.4.10

Pour une électrode à membrane de verre, le potentiel de cellule, E_X, pour une solution de pH inconnu est donné comme : $E_X=K-\frac{RT}{r}ln\frac{1}{r}=K-\frac{2.303RT}{r}pH_X\;\;$ où K comprend :

A le potentiel de l'électrode de référence	Χ
B le potentiel d'asymétrie de la membrane de verre	Χ
C tout potentiel de jonction liquide dans la cellule	Χ
électrochimique	
D le potentiel de la cellule	

1.4.11

La concentration de Ca²⁺ dans un échantillon d'eau a été déterminée par la méthode d'étalons externes. Si la régression linéaire donne l'équation de la courbe d'étalonnage comme

 E_{cell} = 0,027 + 0,0303 log [Ca²+], avec un potentiel cellulaire de –0,084 V, la concentration de Ca²+ est :

$A [Ca^{2+}] = 3.66 M$	
B $[Ca^{2+}] = 2.17x \ 10^{-4}M$	Х
$C [Ca^{2+}] = -36.6 M$	
$D[Ca^{2+}] = 26.7 \times 10^{-3} M$	

2.4.12

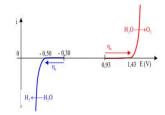
En présence de plusieurs couples rédox, autrement dit lorsqu'il y a plusieurs oxydants susceptibles d'être réduits et plusieurs réducteurs susceptibles d'être oxydés :

A La réduction en premier est celle du réducteur du couple	
qui a le plus grand potentiel d'électrode	
B L'oxydation en premier est celle de l'oxydant du couple qui	
a le plus petit potentiel d'électrode	
C il y a également un facteur cinétique	Χ
D prendre en compte la chute ohmique	Χ

2.4.16

Pour l'oxydation de l'eau, on tient compte du couple, O_2/H_2O ; si $E_{thermo/Ox} = 0.93$ V, avec une surtension de 0,50 V pour l'oxydation de l'eau, on observe un dégagement de dioxygène à partir de :

A E _{Ox} = 1.43V	Х
B E _{Ox} = 0.43V	
C E _{Ox} = - 1.43V	
D E _{Ox} = 0.5V	



2.4.8

Lorsqu'on observe une absence de palier de diffusion,

A pas de renouvellement d'espèce au voisinage de	X
l'électrode	
B une espèce insoluble lorsque le matériau de l'électrode	Х
est électroactif	ĺ
C on observe un courant limite de diffusion	
D solvant qui subit soit une oxydation soit une réduction	
pour lequel la question de son renouvellement au	
voisinage de l'électrode se pose.	

3.6.3

La Coulométrie à potentiel contrôlé est réalisée :

A dans des cellules électrochimiques de petit volume	Х
B utilisant des électrodes de petite surface	
C avec des vitesses d'agitation élevées	Х
D avec des temps de 10 à 20 minutes	

3.6.5

En coulométrie

A les potentiels plus négatifs que −1 V par rapport à l' ESC	
sont réalisables sur une électrode Pt	
B La facilité d'oxydation du mercure empêche son	Х
utilisation à des potentiels positifs par rapport à ESH	
C Des électrodes de travail en mercure sont utilisées	
lorsque des potentiels positifs sont nécessaires	
D Une électrode au calomel saturé ou en Ag / AgCl sert	Х
d'électrode de référence	

3.6.8

En coulométrie à courant constant, l'utilisation d'un courant constant présente des problèmes expérimentaux

A au fur et à mesure de l'électrolyse, la concentration de	Х
l'analyte diminue régulièrement	
B le courant dû à son oxydation ou à sa réduction	
augmente régulièrement	
C Pour maintenir un courant constant, le potentiel de la	
cellule doit rester constant	
D les réactions secondaires produisent une efficacité de	Х
courant inférieure à 100%.	

3.6.10

En coulométrie à courant constant, l'utilisation d'un courant constant présente des problèmes expérimentaux :

Χ
Х

2 6 12

En coulométrie à courant constant,

A l'ajout d'un médiateur résout le problème du maintien	Χ
d'une efficacité de courant de 100%	
B une réaction entre un analyte et un médiateur est	Х
identique à celle rencontrée dans un titrage redox.	
C besoin d'un moyen d'indiquer quand l'oxydation de	
l'analyte commence	
D les indicateurs visuels peuvent être utilisés pour signaler	
le point initial d'une analyse	

3.6.16

Un courant passe à travers une solution de 500,0 ml de Cal_2 . Les réactions d'électrode suivantes se produisent :

Anode: $2I \rightarrow I_2 + 2e$ -; Cathode: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH$. Après un certain temps, l'analyse de la solution montre que 37,5 mmol de I_2 se sont formés, (F=96485 C.mol⁻¹).

3011t 101111cs, (1 30 103 c.11101).	
A la charge passée est : 3.618x10 ³ C	
B la charge passée est : 7.236x10 ³ C	Х
C le pH de la solution est : 1.12	
D le pH de la solution est : 13.18	Х

4.9.2

Les courants de pic dans la polarographie impulsionnelle différentielle sont une fonction linéaire de la concentration de l'analyte : i_p = k[analyte $_{\rm ppm}$]. Lorsqu'un étalon d'indium de 0,800 ppm est analysé, on a I_1 = 200,5 à -0,557 V et I_2 = 87,5 à -0,597 V. Une solution étalon de 0,793 ppm de cadmium donne I_3 = 58,5 à -0,557. V et I_4 = 128,5 à -0,597 V. Les valeurs de k pour les différents potentiels sont :

A k ₁ = 360.0 ppm ⁻¹	$k_1 = \frac{[Analyte]}{i_1} = \frac{0.800}{200.5} = 250.6 \ ppm^{-1}$	
B k ₂ = 109.4 ppm ⁻¹	$k_2 = \frac{[Analyte]}{i_2} = \frac{0.800}{87.5} = 109.4 \ ppm^{-1}$	Х
C k ₃ = 105.0 ppm ⁻¹	$k_3 = \frac{[Analyte]}{i_3} = \frac{0.793}{58.5} = 73.8 \ ppm^{-1}$	
D k ₄ =162.0 ppm ⁻¹	$k_4 = \frac{[Analyte]}{i_4} = \frac{0.795}{128.5} = 162.0 \ ppm^{-1}$	Χ

4.9.7

Dans les mesures voltammétriques plusieurs matériaux différents ont été utilisés en tant qu'électrodes de travail : notamment, l'or, et.

A le mercure	Χ
B le chrome	
C l'argent	Χ
D le lithium	

4.9.9

Le mercure a plusieurs avantages en tant qu'électrode de travail.

A l'application de potentiels aussi négatifs que -1 V et -2V	Х
B fort potentiel de réduction de OH- en H ₂ O	
C renouveler facilement la surface de l'électrode en	Х
extrudant une nouvelle goutte	
D la capacité des métaux à dissoudre le mercure	

4.9.13

Dans la limite où la diffusion est le seul moyen pour le transport de masse des réactifs et des produits, le courant dans une cellule voltampérométrique est donné par : $i=\frac{nFAD(C_{bulk}-C_{X=0})}{s}$ où :

A n est le nombre moles transférés dans la réaction redox	
B A est la surface de l'électrode	Х
C D est l'épaisseur de la couche de diffusion	
D δ est le coefficient de diffusion du réactif ou produit	

4.9.15

Un voltammogramme est l'équivalent électrochimique d'un spectre en spectroscopie.

A des informations qualitatives peuvent être extraites	Х
B l'information quantitative est obtenue à partir du	
voltammogramme en extrayant le potentiel standard	
C l'information qualitative est obtenue en rapportant le	
courant à la concentration de l'analyte	
D des informations quantitatives peuvent être extraites	Χ

4.9.17

En voltampérométrie hydrodynamique :

, , ,	
A le courant est mesuré en fonction du potentiel appliqué	Χ
à une électrode de travail solide	
B un balayage linéaire ou une impulsion différentielle sont	Χ
utilisés	
C présence d'oscillations de courant résultant de la	
croissance des gouttes de mercure	
D la voltammétrie hydrodynamique est limitée aux	
électrodes de Hg	

MCHPH02 C. EMD 2/4

Nom : Prénom :

5.10.5

Vrai ou Faux

La filtration est un procédé permettant de séparer

A une phase continue et une phase initialement non mélangées	
B Les deux phases en présence peuvent être : gaz – solide	Х
C Les deux phases en présence peuvent être : gaz – gaz	
D Les deux phases en présence peuvent être : liquides-	
liquide non miscibles (émulsion)	

5.10.12

Dans la centrifugation analytique:

	-
A l'observation du déplacement des molécules	
B obtenir l'information sur la constante de sédimentation	
C on ne peut pas obtenir l'information sur les formes et	
masse moléculaire	
D obtenir l'information sur la taille, la composition	

5.10.26

La GC est une technique de chromatographie de colonne, dans laquelle

A la phase stationnaire est soit un liquide immobilisé ou	
un solide emballé dans un tube fermé	
B la phase mobile est un solvant	
C l'échantillon est injecté et vaporisé sur la tête de la	
colonne	
D l'échantillon est transporté à travers la colonne par le	
flux d'une phase mobile inerte	

1.4.12

Remplir les espaces vides dans le texte par les mots donnés cidessous

1. des phénomènes ; 2. la conductivité ; 3. méthodes interfaciales ; 4. évènements ; 5. la solution ; 6. l'interface.

La division la plus simple est entre les méthodes brutes, qui mesurent les propriétés de la solution entière et les méthodes interfaciales, dans lesquelles le signal est fonction des phénomènes se produisant à l'interface entre une électrode et la solution en contact avec l'électrode. La mesure de la conductivité d'une solution, proportionnelle à la concentration totale des ions dissous, est un exemple d'une méthode électrochimique brute.

3;1;6;5;2.

1.4.16

1. une paire d'ions ; 2. détermination ; 3. résolution ; 4. sélective d'ions ; 5. salicylate ; 6. membrane sélective.

L'électrode sélective d'ions pour le salicylate incorpore une paire d'ions de cristal violet et de salicylate dans une matrice de PVC en tant que membrane sélective d'ions. Elle peut être utilisée pour la détermination de l'acide acétylsalicylique dans les comprimés d'aspirine.

4;1;5;6;2.

1.4.17

1. rendant hydrophobe; 2. échangeurs d'ions; 3. sélectives; 4. rendant hydrophile; 5. le filtre en verre; 6. la membrane.

Les électrodes **sélectives** aux ions à membrane liquide sont préparées en retirant le fond sous **le filtre en verre**, en nettoyant le filtre et en le **rendant hydrophobe** à l'aide de triméthylchlorosilane. Des **échangeurs d'ions** liquides appropriés sont ajoutés et autorisés à pénétrer dans **la membrane** de verre hydrophobe.

35126

5.10.33

A le sorbant n'est activé par séchage		
B l'échantillon est appliqué comme tache ou strie sur une		Χ
extrémité de la plaque		
C la plaque CCM est placée dans une chambre d	le	
développement fermée sans évaporation du sol	vant	
D les bandes séparées sont rendues visibles ou détectées		Χ
par d'autres moyens appropriés		

5.10.46

En SFC

A Les polysiloxanes contenant différents groupes	
fonctionnels sont utilisés pour maintenir la polarité de	
cette phase stationnaire	
B L'instrumentation pour la colonne emballée SFC est	
similaire à celle utilisée pour HPLC	
C un régulateur de pression avant est utilisé pour contrôler	
la pression de sortie	
D Sans le régulateur de pression, le fluide se développerait	
à un gaz basse pression et de faible densité	

5.10.57

On sépare 2 composés ${\bf X}$ et ${\bf Y}$ par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de 2.0 mètres.

Calculer la résolution sachant que $t_{RA} = 300$ secondes, $t_{RB} = 318$ secondes et que les largeurs à la base des pics, extrapolées par les tangentes aux points d'inflexion sont respectivement de 20 secondes pour ${\bf X}$ et 21.2 secondes pour ${\bf Y}$.

A 0.06	
B 18	
C 0.87	Χ
D 1.14	

1.4.20

1. s'hydrate; 2. plongée; 3. composition; 4. verre du commerce; 5. Immergée; 6. sites chargés.

Les premières électrodes en **verre du commerce** ont été fabriquées en utilisant du Corning 015, un verre avec une **composition** d'environ 22% de Na2O, 6% de CaO et 72% de SiO2. Lorsqu'elle est **immergée** dans une solution aqueuse, la membrane externe d'environ 10 nm **s'hydrate** au cours de plusieurs heures. L'hydratation de la membrane de verre entraîne la formation de **sites chargés** négativement, G⁻. **4**; **3**; **5**; **1**; **6**.

2.4.24

1. l'intensité ; 2. un palier de diffusion ; 3. un phénomène ; 4. minimale ; 5. la différence ; 6. maximale.

Dans les zones où se produit **un phénomène** électrochimique, nous constatons que, si les espèces Ox et Red sont solubles, **l'intensité** ne peut dépasser, en valeur absolue, une valeur **maximale** correspondant à ce que les spécialistes nomment **un palier de diffusion**. Par définition, la surtension électrochimique, est **la différence** entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité.

31625

2.4.25

1. s'écarte ; 2. est donc établi ; 3. s'éloigne ; 4. est importante ; 5. est identifiable ; 6. l'électrode.

L'équilibre électrochimique **est donc établi** et nous sommes dans les conditions où le potentiel de **l'électrode**, égal au potentiel de la solution, **est identifiable** au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, calculé par la fommle *de* Nernst. Dès que le potentiel appliqué **s'écarte** du potentiel d'équilibre aussi bien par valeur supérieure ou inférieure, l'intensité globale **est importante**.

26514

2.4.27

1. les deux limites; 2. les deux branches; 3. le domaine; 4. des valeurs; 5. le couple rédox; 6. l'étape limitante.

On appelle mûr du solvant **les deux branches** correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant. Entre ces deux branches, il n'y a pas de réduction et d'oxydation du solvant. C'est **le domaine** d'électroactivité du solvant. Celui de l'eau s'étend sur 2 V environ. Lorsque **le couple rédox** fait intervenir l'eau, la diffusion de l'eau vers l'électrode n'est jamais **l'étape limitante**. Le courant peut alors atteindre **des valeurs** très importantes : c'est le « mur » du solvant. **2 3 5 6 4**

2.4.32

1. d'électrode ; 2. de l'oxydation ; 3. de l'oxydant ; 4. réducteur ; 5. thermodynamiques ; 6. potentiel.

La réduction que l'on observe en premier est celle **de l'oxydant** du couple qui a le plus grand potentiel **d'électrode** et l'oxydation que l'on observe en premier est celle du **réducteur** du couple qui a le plus petit **potentiel** d'électrode. Donc pour qu'il y ait électrolyse, il faut (mais il ne suffit pas !). Cela ne suffit pas en effet car nos prévisions ne sont que **thermodynamiques** jusqu'à présent. **3 1 4 6 5**

3.6.17

1. réactif généré ; 2. coulométrique ; 3. l'électrode de travail ; 4. complète ; 5. quantitativement ; 6. exhaustive.

Les méthodes d'analyse coulométrique sont basées sur une électrolyse exhaustive de l'analyte. L'analyte est quantitativement oxydé ou réduit au niveau de l'électrode de travail ou réagit quantitativement avec un réactif généré au niveau de l'électrode de travail. 2;6;5;3;1.

3.6.21

1. en solvant; 2. la sélectivité; 3. le potentiel; 4. l'analyse des alliages; 5. en dissolvant; 6. la composition.

La capacité de contrôler la sélectivité en sélectionnant soigneusement le potentiel de l'électrode de travail rend la coulométrie à potentiel contrôlé particulièrement utile pour l'analyse des alliages. Par exemple, la composition d'un alliage contenant Ag, Bi, Cd et Sb peut être déterminée en dissolvant l'échantillon. 2;3;4;6;5 3.6.26

1. potentiel; 2. réduit; 3. utilisée; 4. restreint; 5. terminée; 6. analysés.

Les mélanges de trichloracétate et de dichloroacétate sont analysés en sélectionnant un potentiel initial auquel seul le trichloroacétate plus facilement **réduit** est réduit. Lorsque son électrolyse est **terminée**, le potentiel passe à un **potentiel** plus négatif auquel le dichloroacétate est réduit. La charge totale pour la première électrolyse est **utilisée** pour déterminer la quantité de trichloroacétate. 6; 2; 5; 1; 3

3.6.29

1. les titrages ; 2. empêche ; 3. réagit ; 4. la titrimétrie ; 5. la génération ; 6. prévient.

Par rapport à la titrimétrie conventionnelle, les titrages coulométriques présentent plusieurs avantages. Un avantage est que la génération électrochimique d'un «titrant» qui réagit immédiatement avec l'analyte permet l'utilisation de réactifs dont l'instabilité empêche leur préparation et leur stockage en tant que solution standard. 4 1 5 3 2

4.9.22

1. est équilibré ; 2. électrochimique ; 3. un voltammogramme ; 4. du temps ; 5. est mesuré ; 6. du potentiel.

4;2;5;6;3.

En voltammétrie, un potentiel dépendant du temps est appliqué à une cellule électrochimique, et le courant circulant dans la cellule est mesuré en fonction de ce potentiel. Un tracé de courant en fonction du potentiel appliqué s'appelle un voltammogramme et est l'équivalent électrochimique d'un spectre en spectroscopie.

4.9.25

1. chargée positivement ; 2. le déplacement ; 3. solution globale ; 4. la migration ; 5. de surface positive ; 6. sont attirés.

Le mode de transport de masse qui est la migration produit lorsque des particules chargées en solution sont attirés ou repoussés à partir d'une électrode qui a une charge de surface positive ou négative. Ainsi, lorsque l'électrode est chargée positivement, les particules chargées négativement se déplacent vers l'électrode, tandis que les particules chargées positivement se déplacent vers la solution globale. 4; 6; 5; 1; 3.

4.9.26

1. plus de courant; 2. balayée; 3. la tension; 4. en courant; 5. de potentiel; 6. aucun courant. 4; 3; 5; 6; 2.

Dans les mesures VBL, la réponse **en courant** est tracée en fonction de **la tension** plutôt que du temps, contrairement aux mesures de pas **de potentiel**. Le balayage commence à partir du côté gauche du graphique courant / tension où **aucun courant** ne circule. Au fur et à mesure que la tension est **balayée** plus vers la droite (à des valeurs plus réductrices), un courant commence à circuler.

4.9.30

1. l'analyse ; 2. avantages ; 3. stripage ; 4. polarographie ; 5. des capteurs ; 6. inconvénients. 5 ; 4 ; 1 ; 6 ; 3

La portabilité **des capteurs** ampérométriques les rend idéaux pour les études de terrain. La **polarographie** par impulsions est meilleure pour **l'analyse** d'une plus large gamme d'analytes inorganiques et organiques. Les **inconvénients** rencontrés dans la voltammétrie par **stripage** sont l'abaissement de la limite de détection et les interférences occasionnelles.

5.10.59

1. phases; 2. (solide ou gazeuse); 3. (suspension); 4. (émulsion); 5. (liquide ou gazeuse). 6. (solide ou liquide).

C'est un procédé permettant de séparer une phase continue (**liquide** ou gazeuse) et une phase dispersée (solide ou liquide) initialement mélangées. Les deux phases en présence peuvent être : gaz – solide ; gaz – liquide ; liquide -solide, (suspension) ; liquides- liquide non miscibles (émulsion). 5 6 1 3 4

5.10.66

1. liquide; 2. vapeur; 3. circuler; 4. passer; 5. sublimation; 6. distillation.

Le changement d'état consiste à faire **passer** l'un des constituant du mélange homogène à l'état de **vapeur** : distillation, sublimation, lyophilisation. La **sublimation** c'est le passage de l'état solide à l'état gazeux, en abaissant la pression et en élevant la température. La **distillation** c'est le passage de l'état liquide à l'état gazeux d'un mélange **liquide** en utilisant les volatilités différentes de ces constituants. **4 2 5 6 1**

5.10.75

1. développé ; 2. mise en contact ; 3. suspendue ; 4. saturée ; 5. proche ; 6. maintenue. 3 4 1 5 2

La bande sèche est **suspendue** dans un récipient fermé dans lequel l'atmosphère est **saturée** par le solvant de développement (phase mobile), et le chromatogramme en papier est **développé**. L'extrémité la plus **proche** de l'échantillon est **mise en contact** avec le solvant.

5.10.84

1. rétention; 2. principal; 3. essentiel; 4. distincts; 5. colonne; 6 est défini.

L'objectif **principal** de la chromatographie est de séparer les composants d'un échantillon en bandes ou pics **distincts** au fur et à mesure qu'ils migrent à travers la **colonne**. Un pic chromatographique **est défini** par plusieurs paramètres, y compris le temps de **rétention**, la largeur maximale et la hauteur maximale. **2 4 5 6 1**

MCHPH02 C. EMD 4/4