

Laboratoire de chimie analytique
EXAMEN 1 DE CHIMIE ANALYTIQUE PHARMACEUTIQUE
3^{ème} ANNEE DOCTEUR EN PHARMACIE

Durée : 1h30min

N° [REDACTED]

1- Dans la chromatographie liquide/solide (ou d'adsorption) :

- A. La phase stationnaire est un milieu solide
- B. La phase stationnaire est un liquide
- C. La phase stationnaire solide comporte en surface des sites ioniques
- D. Le phénomène de rétention est dû à la différence de solubilité

2- Dans la chromatographie liquide/liquide (ou de partage) :

- A. La phase stationnaire est un milieu solide
- B. La phase stationnaire est un liquide
- C. La phase stationnaire solide comporte en surface des sites ioniques
- D. Le phénomène de rétention est dû à la différence de solubilité

3- En chromatographie :

- A. Plus N est grand, plus la colonne est efficace
- B. Les grandeurs de rétention ne dépendent que des substances utilisées
- C. Le coefficient de distribution permet de s'affranchir des paramètres géométriques d'une colonne
- D. Le facteur de rétention rend compte de la faculté de la colonne à retenir chaque composé

4- Pour des colonnes de même longueur, celles où les équilibres se réalisent le plus rapidement sont celles où :

- A. Le nombre de plateaux théoriques est le plus élevé
- B. Le nombre de plateaux théoriques est le moins élevé
- C. Les HEPT sont les plus grandes
- D. Les HEPT sont les plus basses

5- Dans La courbe représentant l'équation de Van Deemter :

- A. Il existe un débit optimal pour chaque colonne, correspondant au maximum de H
- B. Il existe un débit optimal pour chaque colonne, correspondant au minimum de H
- C. Aux faibles valeurs de μ , le terme B/μ prédomine : perte d'efficacité vers les très faibles vitesses
- D. Aux fortes valeurs de μ , le terme B/μ prédomine : perte d'efficacité vers les très faibles vitesses

6- Dans la chromatographie d'exclusion stérique :

- A. Le K_d dépend des propriétés physiques de chaque molécule, de leur taille, et de leur volume
- B. Le bleu de dextran est utilisé pour déterminer V_s
- C. Le bleu de dextran est utilisé pour déterminer V_m
- D. V_s : volume de phase mobile libre entre les grains ou volume interstitiel

7- En électrophorèse :

- A. Le point isoélectrique est défini dans l'eau pure
- B. Le point isotonique est défini dans l'eau pure
- C. Le point isoélectrique : valeur du pH pour laquelle il n'y a aucune migration électrophorétique
- D. La molécule est à son point isotonique : existe sous forme de cations

8- En présence de SDS :

- A. Toutes les molécules sont chargées de la même façon (+)
- B. Toutes les molécules sont chargées de la même façon (-)
- C. La séparation est en fonction de la masse molaire
- D. La séparation est en fonction de la charge et la masse molaire

9- Un cation inorganique a une mobilité électrophorétique $\mu_{ep} = 5,13 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. Ce cation est séparé d'autres cations par électrophorèse capillaire dans un capillaire de longueur totale $L = 50,0 \text{ cm}$, sous une différence de potentiel $V = 20 \text{ kV}$. Dans ces conditions de séparations, la valeur de la vitesse du flux électro-osmotique était $v_{eo} = 0,65 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ vers la cathode. Calculez la mobilité électro-osmotique correspondante (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

- A. $0,346 \cdot 10^{-3}$ B. $1,209 \cdot 10^{-4}$ C. $1,489 \cdot 10^{-2}$ D. $1,625 \cdot 10^{-4}$

10- Le détecteur est placé à une distance utile $l = 40 \text{ cm}$ de l'entrée du capillaire. Déterminez le temps de migration t_m du cation dont la mobilité électrophorétique est donnée dans la question 9.

- A. 1,56min B. 1,78min C. 2,47min D. 3,09min

11- Parmi les propositions suivantes sur les détecteurs utilisés en chromatographie liquide, quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) exacte(s) :

- A. Le réfractomètre différentiel mesure en continu la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne chromatographique
B. Détecteur à diffusion de la lumière (DDL) est non destructif et universel
C. Le Spectrofluorimètre est non utilisé pour l'analyse des traces
D. Le détecteur électrochimique est spécifique des solutés électroactifs

12- Quel est l'ordre d'élution des acides suivants en CLHP avec une colonne dont la phase stationnaire est de type C18 et comme phase mobile un tampon formate pH 9 ($C = 200 \text{ mmol/l}$) :

- 1) Acide linoléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
2) Acide arachidique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$
3) Acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

- A. 3, 2, 1 B. 1, 3, 2 C. 2, 3, 1 D. 3, 1, 2

13- On procède à une séparation de deux amphétamines sur colonne CLHP de phase stationnaire : C18 (15cm x 4,6mm) remplie de particules de $5\mu\text{m}$, avec l'acétonitrile (CH_3CN) comme phase mobile et à une température de 30°C . On mesure un temps mort de 1,07 min. Dans ces conditions on obtient la séparation ci-dessous entre les 2 amphétamines :

	Temps de rétention (min)	Largeur du pic à mi-hauteur (S)
Amphétamine (A)	2,4	$\omega(A) = 5$
Amphétamine (B)	2,85	$\omega(B) = 6$

Calculez le facteur de séparation ?

- A. $\alpha = 1,243$ B. $\alpha = 1,664$ C. $\alpha = 1,338$ D. $\alpha = 1,833$

14- On effectue le dosage par CLHP en phase inverse du bifonazole (PM = 310,4g/mol) dans une crème antifongique. On utilise une colonne de 15cm de long et de HEPT 0,04mm quel que soit le soluté injecté. Dans les conditions de l'expérience, le bifonazole donne un pic dont le temps de rétention est 3,1min. L'éconazole, autre antifongique imidazolé utilisé comme étalon interne, donne dans les mêmes conditions un pic de temps de rétention égal à 4min. Calculez l'efficacité N de la colonne

- A. N = 375 B. N = 2000 C. N = 1450 D. N = 3750

15- Calculer le facteur de résolution entre l'éconazole et le bifonazole :

- A. R = 3,88 B. R = 0,47 C. R = 1,29 D. R = 2,67

16- Parmi les propositions suivantes sur la chromatographie en phase gazeuse (CPG), quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) fausse(s) ?

- A. Le catharomètre est un détecteur spécifique des molécules soufrées.
B. Un spectrofluorimètre peut être utilisé pour la détection en chromatographie en phase gazeuse.
C. La cyanopropylméthylsiloxane est une phase stationnaire apolaire.
D. Le FID est un détecteur non destructif.

17- Parmi les propositions suivantes sur les méthodes chromatographiques, quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) exacte(s) ?

- A. Le détecteur à ionisation de flamme est un détecteur utilisé en chromatographie liquide
B. La colonne de CPG est toujours placée dans un four thermostaté
C. La phase stationnaire silice greffée C18 permet de réaliser des chromatographies de partage
D. La phase mobile utilisée en chromatographie liquide d'échanges d'ions est une phase tamponnée

18- Parmi les propositions suivantes concernant la CPG, laquelle ou lesquelles(s) est (sont) exacte(s) ?

- A. Elle s'applique aux composés gazeux et aux composés volatils non thermodégradables.
B. Il n'existe qu'un seul type de colonnes : les colonnes capillaires.
C. Il existe différents types d'injecteurs dont l'injecteur à vaporisation directe.

D. La phase stationnaire de la chromatographie de partage est un solide adsorbant.
 19- Dans une expérience de CPG, on injecte un mélange d'alcane linéaire à 4,5,6 atomes de carbones. Les temps de rétention sont respectivement 280s, 320s, 380s en régime isotherme à 80°C. Calculer le temps mort ?

- A. 200s B. 260s C. 300s D. 180s

20- Le choix du gaz vecteur (GV) en CPG est effectué selon deux façons différentes : la vitesse du GV et sa viscosité (figure « a » et « b ») :

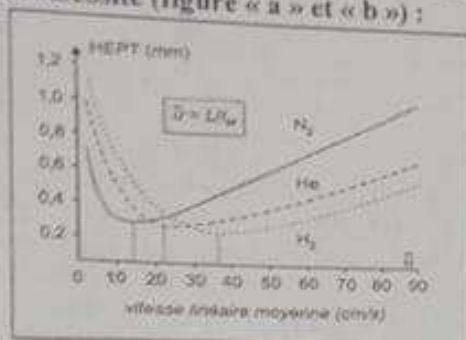


figure « a »

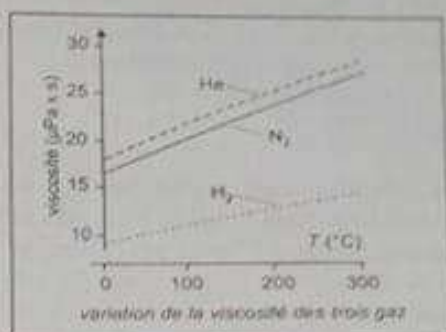


figure « b »

- A. Les trois gaz H₂, He, N₂ peuvent être utilisés en CPG
 B. H₂ est préféré pour des raisons de sécurité par rapport à l'He qui est explosif
 C. Pour une analyse rapide H₂ et He présentent le meilleur choix
 D. Vu sa bonne viscosité ; He peut être utilisé à des températures très élevées

21- Concernant la séparation à contre-courant ;

- (A) C'est une méthode de traitement des mélanges hétérogènes.
 B. C'est un partage des solutés entre deux solvants miscibles.
 C. Elle permet d'avoir un meilleur rendement
 D. Nécessite l'utilisation des grands volumes de solvants

22- L'appareil de CRAIG ;

- (A) Est une colonne complexe
 (B) Est constitué de deux blocs de 20 cavités
 C. L'opération 4 correspond à un $Q = (z + y)^3 Q$
 D. Est utilisé dans l'extraction simple des mélanges homogènes.

23- La diéthylaminoéthylcellulose (DEAE-cellulose) est un support échangeur d'anions, obtenu en substituant la cellulose par des groupements diéthylaminoéthyls. Parmi les protéines suivantes : Sérumbumine (pH_i = 4,9), Uréase (pH_i = 5), Chymotrypsinogène (pH_i = 9,5), quelles sont celles qui, à pH 7, sont retenues par la DEAE-cellulose ?

- A. Sérumbumine B. Uréase C. Chymotrypsinogène D. Aucune protéine

24- On veut séparer 3 acides-aminés : l'acide L-glutamique, la L-leucine et la L-lysine par chromatographie sur une résine polystyrénique substituée par des groupements sulfonate ($-SO_3^-$). Les pH isoélectriques de l'acide L-glutamique, de la L-leucine et de la L-lysine sont respectivement : 3,22 ; 5,98 ; 9,74, à 25 °C. On dépose ces 3 acides aminés sur la colonne, à pH 2, puis on élue en amenant progressivement le pH à 10. Quel est l'ordre d'élution ?

- A. L-glutamique, L-lysine, L-leucine
 B. L-lysine, L-glutamique, L-leucine
 C. L-lysine, L-leucine, L-glutamique
 D. L-glutamique, L-leucine, L-lysine

25- Le chromatographe en CFS doit obligatoirement comporter ;

- (A) Un suppresseur
 B. Un four en graphite
 C. Un thermostat
 D. Un restricteur

ResiPharmaTM

26- Quel est/sont l(les) avantage (s) d'utiliser un fluide supercritique en tant que phase mobile en CFS ?

- A. La possibilité d'utiliser des colonnes remplies ou capillaires
- B. En ajustant la pression et la température, les propriétés de sélectivité et de solubilité du fluide sont modifiées.
- C. Une meilleure efficacité et un meilleur débit qu'en CLHP
- D. Un large choix de phases mobiles contrairement à la CLHP

27- La chromatographie d'échange d'ion est basée sur :

- A. La mobilité électrique des espèces ioniques
- B. Les attractions électrostatiques
- C. L'adsorption
- D. Le partage

Un corps gras naturel, constitué d'un mélange de triglycérides (TG) est analysé en chromatographie sur couche mince. La plaque de gel de silice est uniformément imprégnée de nitrate d'argent (AgNO_3) puis elle est séchée pendant 1 heure avant d'effectuer les dépôts à analyser. Les sels d'argent sont en effet capables de former une liaison non covalente et réversible avec les chaînes carbonées insaturées (présentant des doubles liaisons). Trois dépôts ont été réalisés sur la plaque ci-après : 1: Témoin tri-stéarine 2 : Témoin di-oléo-stéarine 3: Echantillon du corps gras. La plaque est ensuite placée dans une cuve de chromatographie. Le solvant de migration est le chlorure de méthylène.

28- AgNO_3 est utilisé :

- A. Pour la révélation de la plaque
- B. Comme phase stationnaire
- C. Comme un marqueur
- D. Pour diminuer l'affinité des adsorbats

29- Le système chromatographique utilisé dans ce cas est caractérisé par :

- A. Une phase stationnaire polaire
- B. Un éluant apolaire
- C. Un éluant pratiquement polaire
- D. Une phase stationnaire fluorescente

30- Analyse du chromatogramme ci-dessus :

- A. TG est constitué de quatre acides gras
- B. TG est constitué de cinq acides gras
- C. Parmi ces acides les deux témoins tri-stéarine et le di-oléo-stéarine
- D. Parmi ces acides on ne constate que le témoin tri-stéarine



ResiPharmaTM

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif-1
Faculté de médecine, Département de pharmacie
Laboratoire de chimie analytique

CORRIGE-TYPE- EXAMEN 1 DE CHIMIE ANALYTIQUE PHARMACEUTIQUE
3^{EME} ANNEE DOCTEUR EN PHARMACIE

1	A
2	BD
3	AD
4	AD
5	BC
6	AC
7	BC
8	BC
9	D
10	C
11	A,B,D
12	B
13	C
14	D
15	A
16	A,B,C,D
17	B,C,D
18	A,C
19	A
20	A,C
21	C
22	A,B
23	A,B
24	D
25	C,D
26	A,B,C
27	B
28	A
29	A,C,D
30	B,C

ResiPharmaTM