

3ème Année

option Pharmacie Industrielle I

## **ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE**

Epreuve sans documents

Notée sur : 10 POINTS

Durée : 0h30

Traiter la question 1 sur une copie, les questions 2 et 3 sur une copie et les questions 4 et 5 sur une copie

### **Question 1**

La séparation chromatographique des énantiomères : les différentes approches analytiques.

(2 points)

### **Question 2**

Principe et exemples d'applications de l'analyse calorimétrique différentielle (appelée encore analyse enthalpique différentielle)

N.B. : On n'envisagera pas les éventuelles applications à la détermination de la « pureté thermique ».

(4 points)

### **Question 3**

Résumer en 5 lignes maximum le principe des « titrages coulométriques ».

(2 points)

### **Question 4**

Indiquez la signification de chacun des termes présents dans les notations de Siegbahn ( $Fe_{KB2}$ ) et IUPAC ( $Fe_{K-L_1}$ ) utilisées en analyse par fluorescences X.

(1,5 points)

### **Question 5**

Comment appelle-t-on le signal enregistré par le détecteur d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier ?

(0,5 point)

Session de septembre 2003

**3<sup>ème</sup> année**  
**Unité de valeur « Recherche et développement du médicament »**

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE**  
*(Epreuve sans document)*

**Question 1 :** (0,5 point)

Quelle est l'unité officielle de l'activité d'un radio-nucléide ?

**Question 2 :** (1,5 points)

Décrivez le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol.

**Question 3 :** (2 points)

Le principe général de la RMN du proton (10 lignes maximum).

**Question 4 :** (6 points)

Principe et mise en œuvre de la détermination de l'humidité d'un produit par la méthode de Karl Fischer.

**Examen de juin 2005 Unité de valeur optionnelle**  
**« Recherche et Développement du Médicament »**  
**Analyse Physicochimique**  
**Epreuve sans documents**  
**Durée : 0h 30min**

1. Qu'est-ce qu'un interférogramme en spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier ? 3 points
2. Décrivez le principe de fonctionnement d'une électrode potentiométrique sélective à membrane biocatalytique (uréase par exemple). 4 points
3. Décrivez le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à secteur magnétique. 3 points
4. Décrivez le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol. 3 points
5. Donnez le principe de fonctionnement (avec un schéma à l'appui) d'une source d'ionisation de spectrométrie de masse par impact électronique. 4 points
6. Indiquez de quelle façon un cristal peut servir de monochromateur des rayons X 3 points

*3ème année*

**Examen de septembre 2005 Unité de valeur optionnelle  
« Recherche et Développement du Médicament »  
Analyse Physicochimique  
Epreuve sans documents  
Durée : 0h 30min**

**3 points**

- 1) Indiquez la loi de Bragg en précisant la signification de chacun de ses termes.

**3 points**

- 2) Quelle grandeur physique est représentée sur l'axe des abscisses (axe des x) dans un spectre de diffraction des rayons X ?

**4 points**

- 3) A l'aide de la notation de Siegbahn et IUPAC, décrivez la transition la plus probable d'un électron du Brome, de l'orbitale M vers l'orbitale K.

**4 points**

- 4) Quels rayonnements détecte-t-on pour identifier les éléments présents dans un échantillon analysé par activation neutronique ?

**6 points**

- 5) Electrode à fluorures. Principes et applications.

Examen de juin 2006  
3<sup>ème</sup> année pharmacie option Industrie

Masters : "Analyse physicochimique et contrôle de qualité des médicaments et des aliments",  
"Sciences analytiques", "Chimie biologie" et "Sciences du végétal"

Epreuve de connaissance APC1

Durée 30 minutes, sans document

**Question 1:** Citer les principaux avantages que présente un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier par rapport à un spectromètre infra-rouge à dispersion ? *2 Points*

**Question 2:** Expliquer brièvement (à l'aide d'un schéma) le fonctionnement d'une source à ionisation chimique dans un spectromètre de masse. *2 Points*

**Question 3:** Décrivez le principe de fonctionnement d'une source d'ionisation MALDI *2 Points*

**Question 4:** Décrivez le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à secteur magnétique. *2 Points*

**Question 5:** Décrivez le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol. *2 Points*

**Question 6:** Qu'appelle-t-on en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) un « déplacement chimique » (ou chemical shift) ?

Quelle est son incidence sur la lecture du signal ?

Quelles sont les conséquences sur le plan analytique ? *5 Points*

**Question 7:** Pourquoi peut-on observer en RMN un signal dit « multiple » ? *5 Points*

Examen de juin 2006  
3<sup>ème</sup> année pharmacie option Industrie  
Masters : "Analyse physicochimique et contrôle de qualité des médicaments et des aliments",  
"Sciences analytiques", "Chimie biologie" et "Sciences du végétal"  
Epreuve de réflexion APC1  
Durée 60 minutes, avec documents

Le même composé chimique a été analysé avec différentes techniques spectrales :  
Spectrométrie de masse à impact électronique (70 électron Volts) (représentations graphique  
et tabulaire)

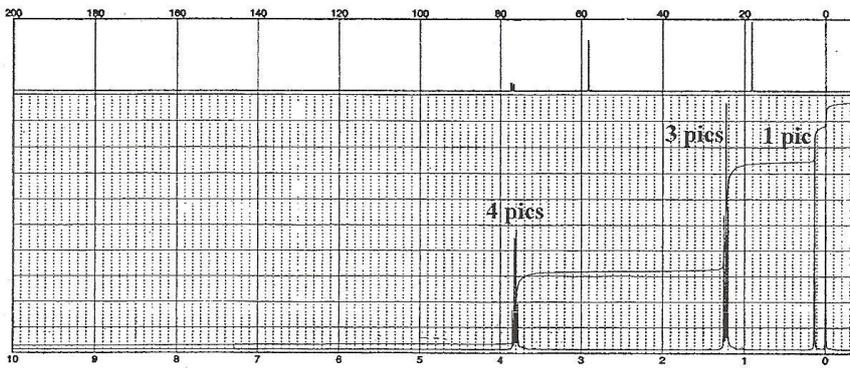
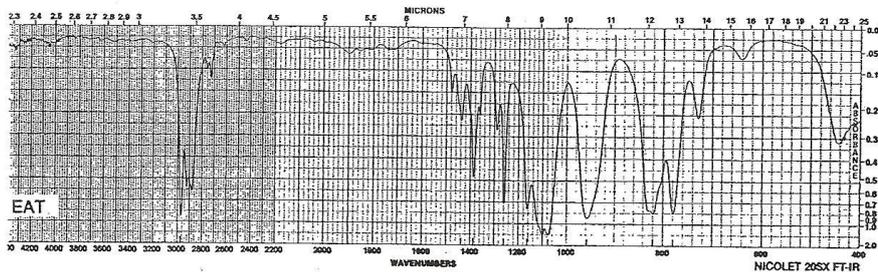
Spectrométrie de RMN du proton à 60 MHz

Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

Une analyse élémentaire fait apparaître

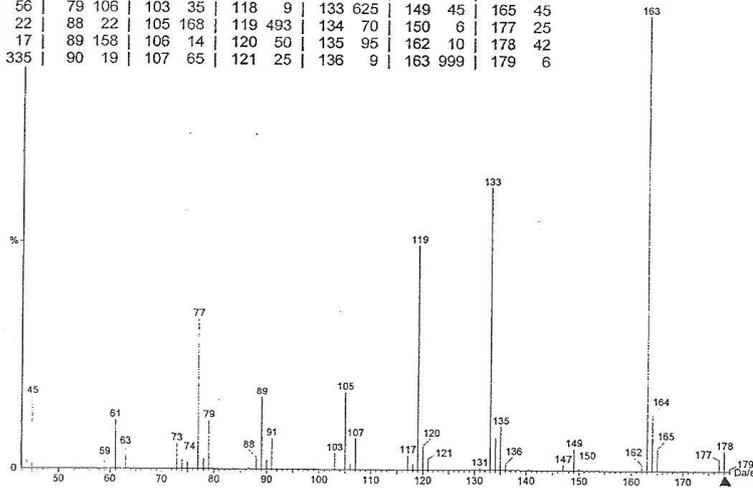
47% (m/m) de C
27% (m/m) de O
16% (m/m) de Si

Interprétez les trois spectres et déterminez la formule développée du composé analysé



Masses and Abundances

43	28	63	47	78	22	91	66	117	29	131	6	147	10	164	125
44	26	73	56	79	106	103	35	118	9	133	625	149	45	165	45
45	158	74	22	88	22	105	168	119	493	134	70	150	6	177	25
59	25	75	17	89	158	106	14	120	50	135	95	162	10	178	42
61	108	77	335	90	19	107	65	121	25	136	9	163	999	179	6

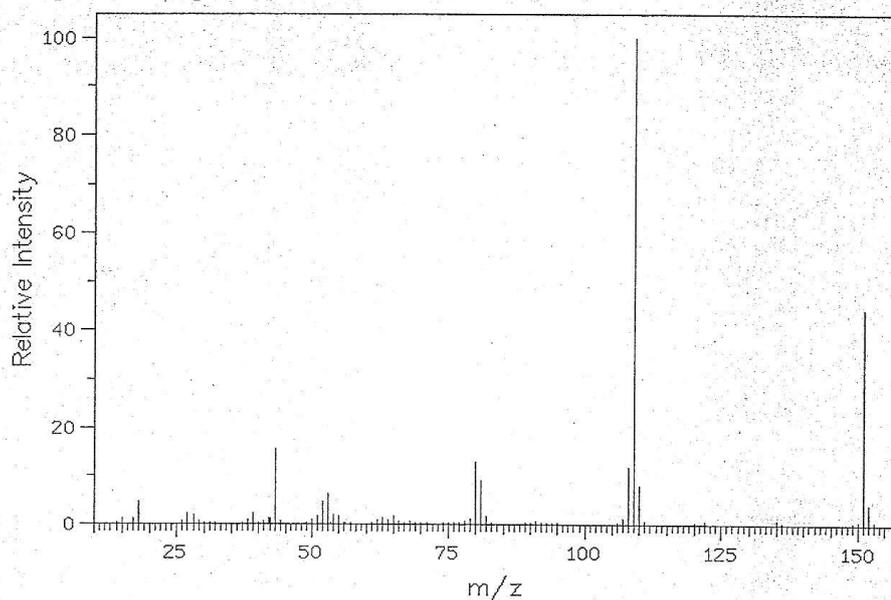


**Examen de juin 2007**  
**Analyse Physicochimique 1**  
**3<sup>ème</sup> année pharmacie + Master M1s2**  
**Epreuve sans documents**  
**Durée : 0h 30min**

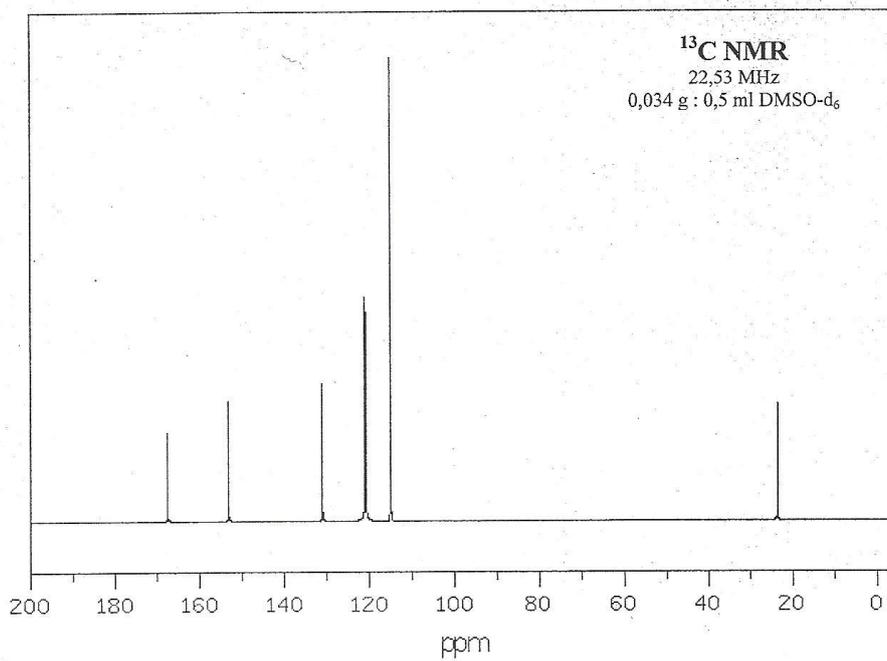
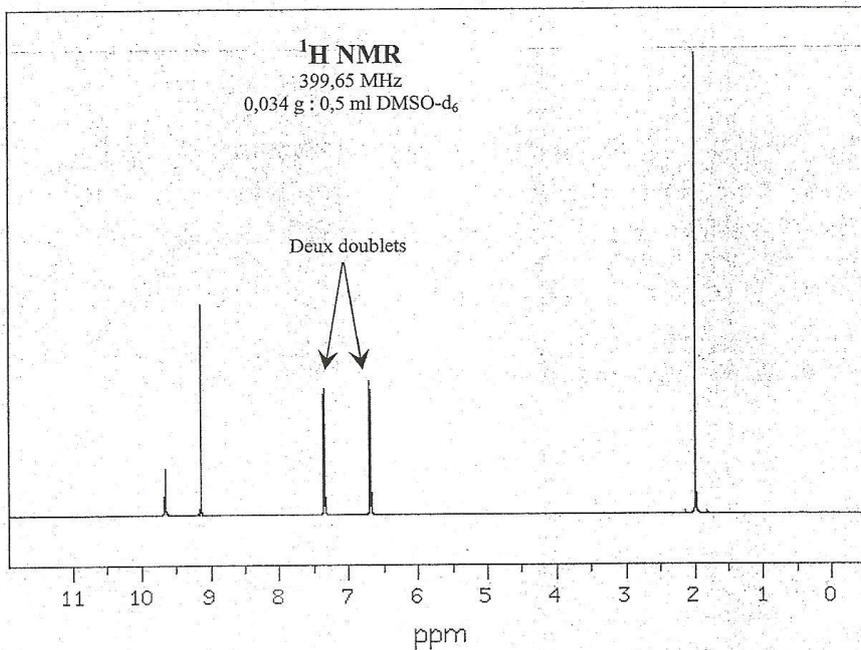
- 1) Comment s'appelle le signal enregistré par le détecteur d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier ? **(4 points)**
- 2) Décrivez le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson **(4 points)**
- 3) Quelle est la particularité des éléments chimiques qui peuvent être détectés par RMN ? **(4 points)**
- 4) Quels sont les avantages d'une trappe d'ion par rapport à un filtre de masse quadrupolaire? **(4 Points)**
- 5) Qu'est ce que la spectrométrie de masse tandem ? **(4 Points)**

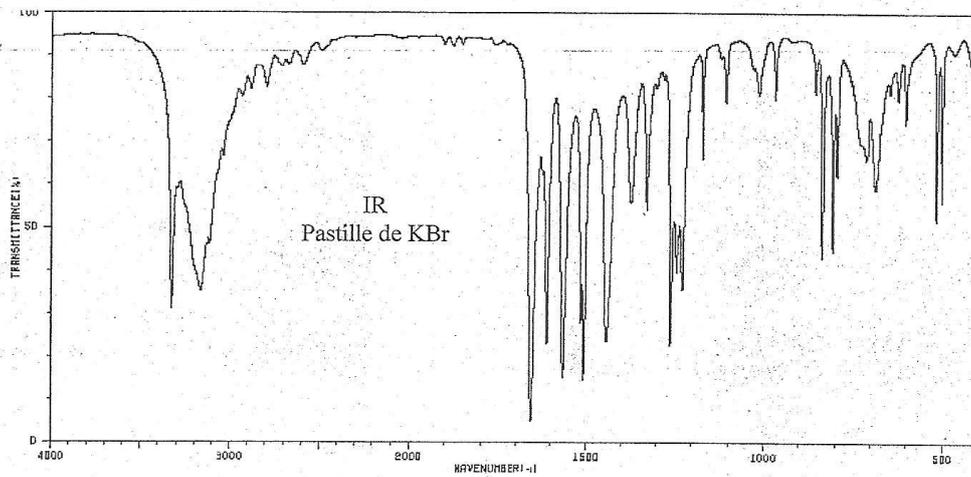
**Examen de juin 2007**  
**Analyse Physicochimique 1**  
**3<sup>ème</sup> année pharmacie + Master M1s2**  
**Epreuve avec documents**  
**Durée : 1h**

En vous aidant des spectres ci-dessous, déterminez la formule développée (dessinez-en la structure) de la molécule dont il s'agit. Indiquez sous forme de tableaux les détails de votre interprétation des spectres.



m/z	intensité	m/z	intensité
15	1	63	1,3
17	1	65	1,5
18	4,7	79	1,0
27	2,2	80	12,7
28	1,8	81	9,1
39	2,1	82	1,7
42	1,1	107	1,0
43	15,4	108	11,6
51	1,7	109	100
52	4,7	110	8,0
53	6,3	151	44,1
54	1,8	152	4,1
55	1,5		





**Examen de juin 2008**  
**Troisième année des études de Pharmacie, filière Industrie et Recherche**  
**Spécialités de Masters « Analyse physicochimique et Contrôle Qualité des Médicaments**  
**et des Aliments, « Sciences Analytiques » et « Sciences du végétal »**  
**Epreuve de connaissance APC1**  
**SANS DOCUMENTS**  
**Durée : 30 minutes**

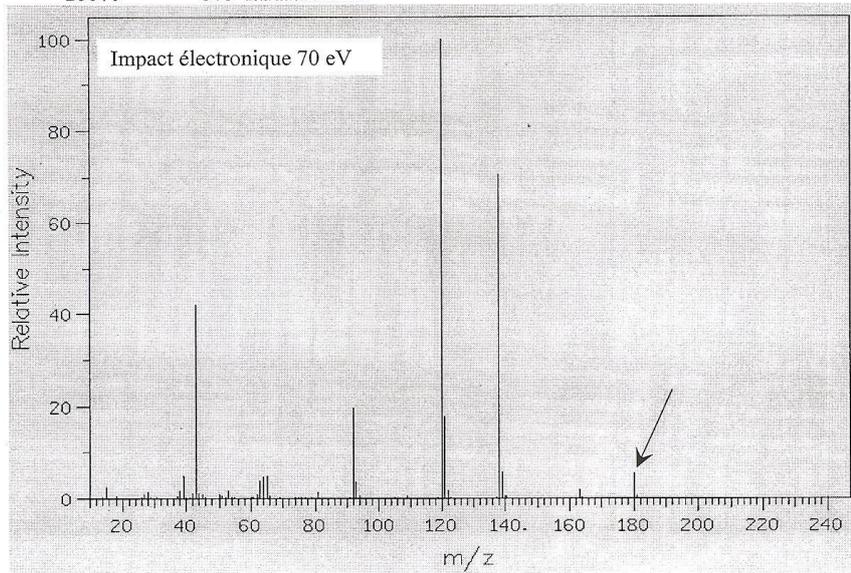
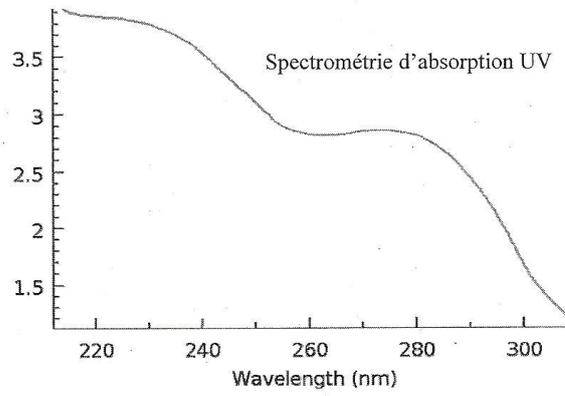
- Dessinez un schéma annoté d'un interféromètre de Michelson
- Citez trois types de spectromètres de masse
- Qu'est ce que la spectrométrie de masse en tandem ?

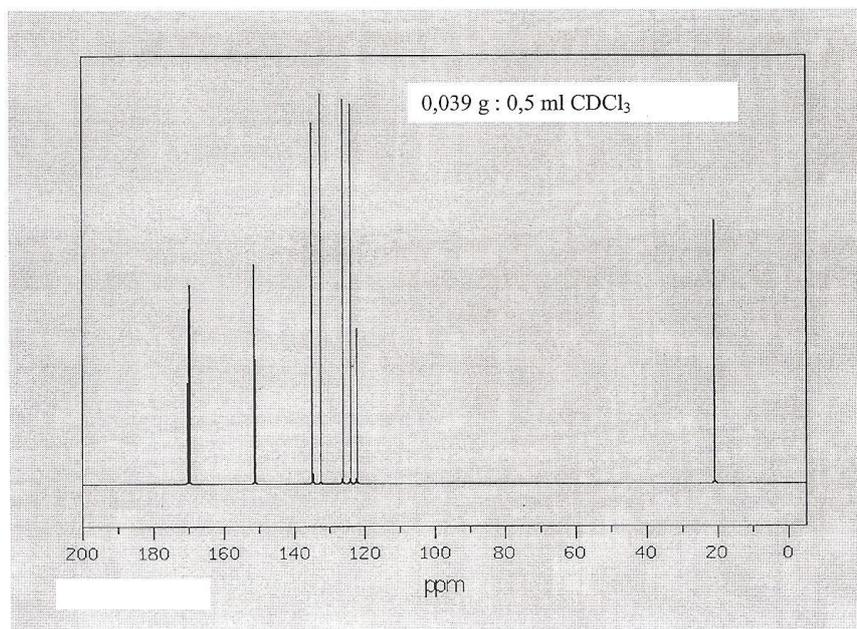
**Examen de juin 2008**  
**Troisième année des études de Pharmacie, filière Industrie et Recherche**  
**Spécialités de Masters « Analyse physicochimique et Contrôle Qualité des Médicaments**  
**et des Aliments, « Sciences Analytiques » et « Sciences du végétal »**  
**Epreuve de réflexion APC1**  
**AVEC DOCUMENTS**  
**Durée : 60 minutes**

Le même composé chimique a été analysé selon cinq méthodes spectrales :  
La spectrométrie de masse à impact électronique (70 eV, représentations tabulaire et graphique)  
La spectrométrie de RMN du proton et du carbone  
La spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier  
La spectrométrie d'absorption UV-visible

Déterminez la formule développée (dessinez-en la structure) du composé chimique dont il s'agit. Indiquez sous forme de tableaux les détails de votre interprétation des spectres.

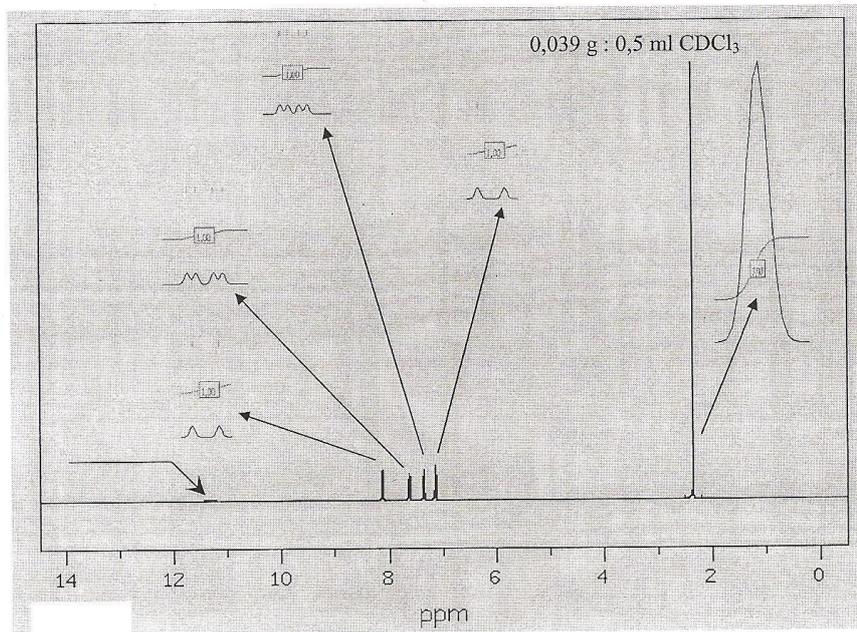
Masse	Abondance
15.0	2.3
28.0	1.2
38.0	1.5
39.0	5.0
42.0	1.1
43.0	42.1
44.0	1.0
53.0	1.6
63.0	3.9
64.0	4.6
65.0	4.9
81.0	1.3
92.0	19.5
93.0	3.5
120.0	100.0
121.0	17.6
122.0	1.5
138.0	70.5
139.0	5.6
163.0	1.8
180.0	5.3 ion moléculaire





<sup>13</sup>C (50 MHz)

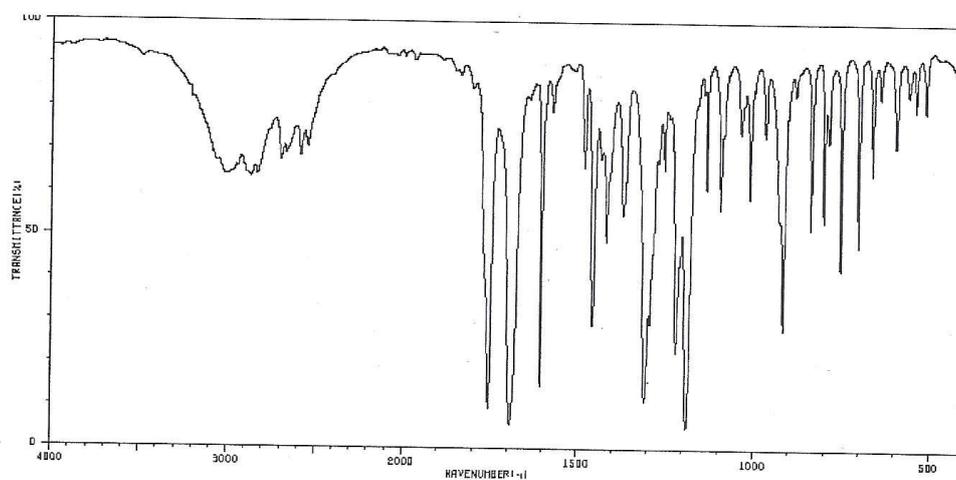
ppm	Int
170.20	450
169.76	510
151.28	560
134.90	924
132.51	1000
126.17	986
124.01	974
122.26	397
20.99	674



<sup>1</sup>H (400 MHz)

Shift (ppm)

11.  
8.125  
7.624  
7.356  
7.142  
2.352

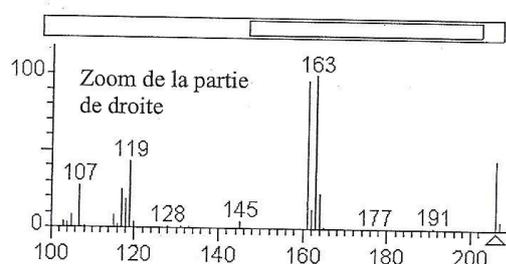
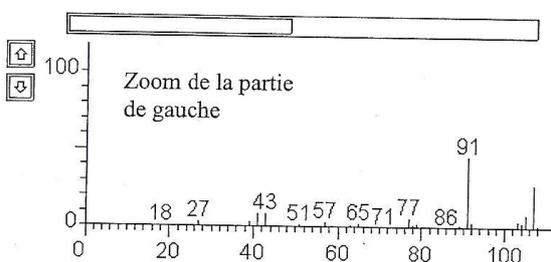
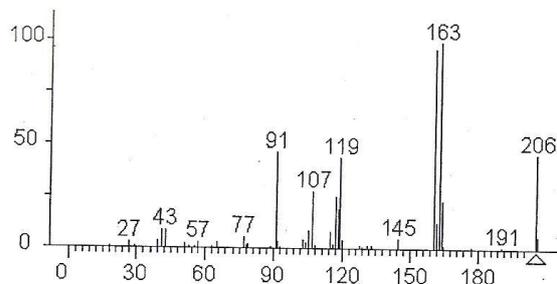


3006	82	2588	68	1436	66	1222	21	918	26
2983	82	2548	68	1420	47	1190	4	841	50
2891	82	1764	9	1372	53	1136	58	805	52
2872	82	1693	5	1308	10	1096	66	756	41
2834	82	1606	14	1285	28	1014	57	706	46
2701	86	1483	64	1272	84	971	70	667	52
2670	86	1469	27	1267	64	928	62	600	68
cm <sup>-1</sup>	T%								

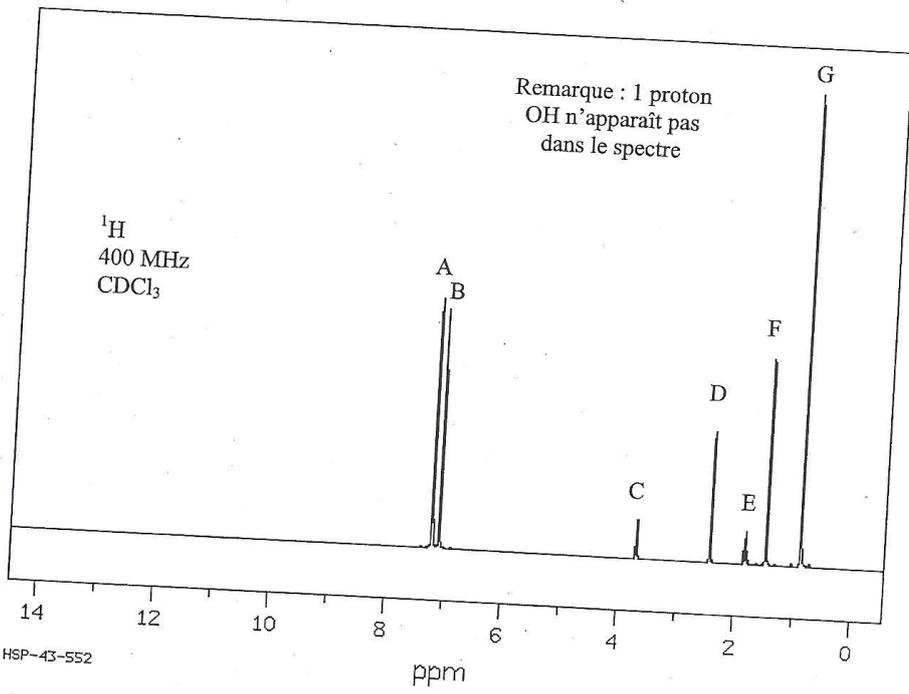
**ANALYSE PHYSICO-CHEMIQUE 1**  
Epreuve de réflexion

Durée : 1 h00 Documents autorisés : Cours et TD Notée sur : 20 points

Déterminer la structure développée du principe actif de formule brute  $C_{13}H_{18}O_2$  dont les spectres de masse, de RMN du proton et du carbone et d'IR vous sont présentés ci dessous.

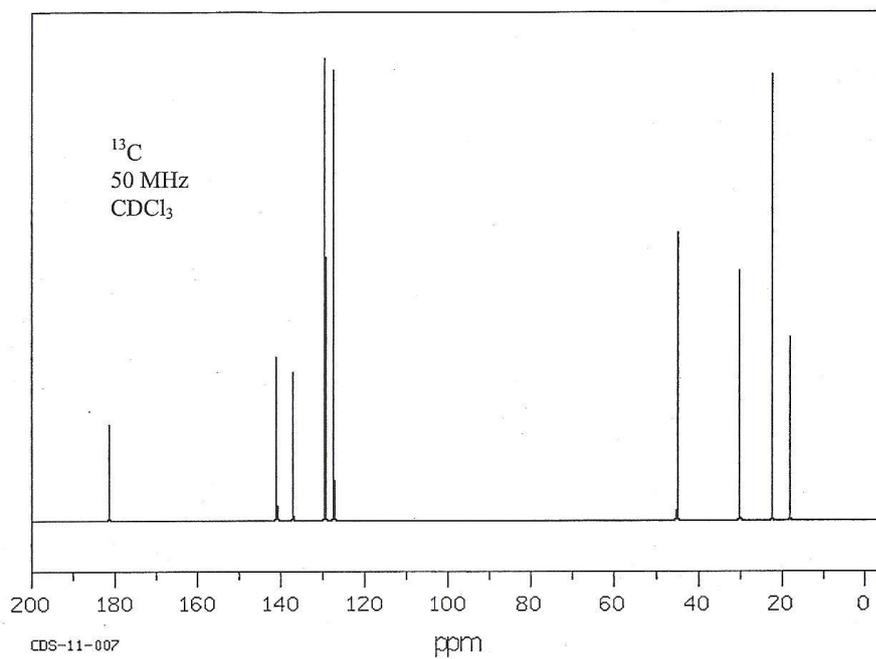


m/z	15	17	18	26	27	28	29	32	38	39	40	41	42	43
abondance	2	3	14	1	36	5	17	1	2	43	5	91	5	94
m/z	44	45	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	62	63
abondance	4	9	8	26	8	13	1	17	3	35	5	2	4	19
m/z	64	65	66	67	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
abondance	9	34	4	3	2	2	5	3	1	3	6	6	62	23
m/z	79	80	81	82	86	87	88	89	90	91	92	93	94	101
abondance	28	3	1	1	1	2	1	18	9	466	41	13	1	3
m/z	102	103	104	105	106	107	108	109	113	114	115	117	118	119
abondance	12	48	35	92	9	280	21	1	1	2	87	252	195	442
m/z	120	121	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	139	141
abondance	46	8	2	8	25	14	6	24	4	20	3	3	1	4
m/z	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	154	157	158	159
abondance	1	3	2	54	9	5	2	5	4	1	1	1	1	12
m/z	160	161	162	163	164	165	166	169	177	178	181	184	188	189
abondance	7	968	131	999	236	22	1	3	15	2	2	3	9	1
m/z	190	191	192	204	205	206	207	208						
abondance	1	18	3	1	6	458	65	6						

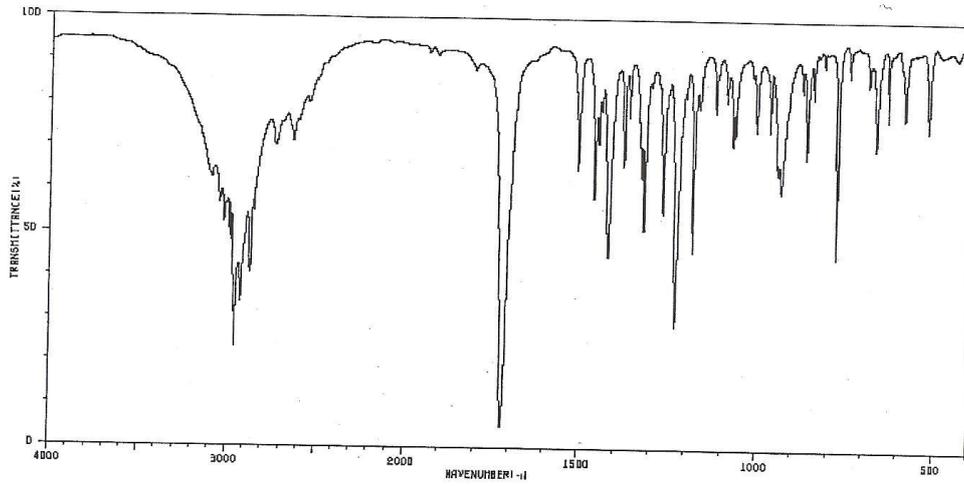


HSP-43-552

Assign.	Déplacement (ppm)	Forme	Intensité
A	7.213	Doublet	2
B	7.094	Doublet	2
C	3.695	Quadruplet	1
D	2.438	Doublet	2
E	1.835	Multiplet	1
F	1.486	Doublet	3
G	0.889	Doublet	6



ppm	Int.
181.35	209
140.93	353
137.02	320
129.47	1000
127.36	974
45.11	561
45.08	462
30.25	539
22.47	962
18.15	393



3100	80	2941	39	1609	82	1322	49	970	70
3089	80	2924	32	1463	55	1269	52	945	62
3045	55	2869	36	1451	88	1232	27	937	57
3020	60	2851	52	1442	74	1184	44	868	66
2992	49	2732	68	1421	43	1075	68	780	43
2980	45	2633	68	1381	82	1068	70	670	58
2956	22	1721	4	1329	60	1008	70	523	72

3<sup>ème</sup> année *Filière industrie-recherche* + Masters

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE 1**  
*Epreuve de connaissance*

Durée : 30 mn    Notée sur : 20 points

- 1) Que signifie l'acronyme MALDI-TOF (4 points)
- 2) Décrivez le fonctionnement d'un interféromètre de Michelson (4 points)
- 3) Quels est la particularité des éléments qui peuvent être détectés par RMN ? (4 points)
- 4) Qu'est ce qu'une trappe d'ions ? (4 Points)
- 5) Qu'est ce que la spectrométrie de masse tandem ? (4 Points)

Année universitaire 2009-2010

UE : Analyse Structurale Spectrométrie

Epreuve de réflexion, documents autorisés : cours et ED

Pharmacie troisième année filière Industrie-Recherche, Masters « Analyse du Médicament et des Aliments », « Sciences Analytiques » et « Valorisation des Ressources Végétales »

Déterminer la structure développée du composé de masse molaire 142 dont les spectres IR, de masse (impact électronique), de RMN du carbone et du proton vous sont présentés ci dessous.

