

# | TABLE DES MATIÈRES

<b>Présentation de la collection des Abrégés de pharmacie</b> .....	V
---	---

## **1 GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE SÉPARATION** .... 1

Principes généraux de l'analyse immédiate .....	1
---	---

Séparation des constituants d'un mélange hétérogène .....	1
---	---

<i>Cas d'un mélange présentant une phase solide et une phase liquide</i> .....	1
--	---

Filtration (1). Centrifugation (2).

<i>Cas d'un mélange de deux liquides non miscibles</i> .....	3
--	---

Traitement d'une phase homogène .....	4
---------------------------------------	---

## **2 SÉPARATION PAR RUPTURE DE PHASE** ..... 5

Cas d'un mélange solide .....	5
-------------------------------	---

Cas d'une solution liquide .....	5
----------------------------------	---

<i>Élimination du solvant</i> .....	5
-------------------------------------	---

Concentration à la pression atmosphérique (5). Concentration sous pression réduite (5).

<i>Diminution du pouvoir solvant</i> .....	6
--	---

Variation de température (6). Addition d'un non-solvant (6). Relargage (6).

## **3 OSMOSE ET DIALYSE** ..... 8

Pression osmotique .....	8
--------------------------	---

<i>Influence de la dissociation en ions</i> .....	9
---	---

<i>Cas des solutions contenant plusieurs solutés</i> .....	10
--	----

<i>Influence de la masse moléculaire des solutés</i> .....	10
--	----

<i>Expression de la pression osmotique par rapport à l'activité du solvant</i> .....	11
--	----

Osmolalité .....	13
------------------	----

<i>Mesure de l'osmolalité</i> .....	16
-------------------------------------	----

<i>Applications pratiques</i> .....	17
-------------------------------------	----

Dialyse .....	18
---------------	----

<b>EXTRACTION PAR UN SOLVANT NON MISCIBLE</b> .....	19
---	----

<b>Généralités sur l'extraction d'une solution par un solvant non miscible</b> .....	19
--	----

<i>Expression du partage</i> .....	19
Coefficient de partage (20). Taux de distribution (21).	
<i>Relations relatives aux quantités</i> .....	22
Rapport de quantité (22). Expression du rendement (23).	
<i>Principe de l'étude quantitative de l'extraction</i> .....	23
Loi de conservation de la matière (23). Loi exprimant le partage (23).	
<i>Principales méthodes d'extraction</i> .....	24
<b>Extraction simple</b> .....	24
<i>Définitions</i> .....	25
<i>Étude quantitative</i> .....	25
Cas d'une distribution régulière (25). Cas d'une distribution quelconque (27).	
<i>Mise en œuvre pratique d'une extraction simple</i> .....	28
<b>Extractions répétées</b> .....	29
<i>Étude quantitative dans le cas d'une distribution régulière</i> .....	29
Détermination du rendement (29). Calcul du rendement en cas de limitation du volume de solvant extractif utilisé (32).	
<i>Étude quantitative dans le cas d'une distribution quelconque</i> .....	35
<i>Mise en œuvre pratique d'extractions répétées</i> .....	35
<b>Extraction à contre-courant</b> .....	36
<i>Principe de la méthode</i> .....	36
<i>Principe de l'étude analytique</i> .....	36
Hauteur équivalente à un étage théorique (37). Détermination du nombre d'étages théoriques équivalent à une colonne donnée. (37). Calcul du nombre d'étages théoriques (40).	
<i>Mise en œuvre pratique de l'extraction à contre-courant</i> .....	40
<b>Applications de l'extraction liquide-liquide</b> .....	41
<i>Extraction de molécules simples</i> .....	42
Molécules extractibles par un solvant organique (42). Influence de l'association des molécules entre elles ou avec le solvant (43). Influence de l'inclusion de la molécule dans un complexe chargé (45). Influence du pH (46).	
<i>Extraction de chélates métalliques</i> .....	50
Équilibres intervenant dans l'extraction (50). Facteurs influant sur l'extraction (52). Rendement (56). Modalités pratiques (57).	
<i>Extraction de paires d'ions</i> .....	58
Mécanisme de l'extraction des paires d'ions (58). Principaux types de paires d'ions extractibles quantitativement (59). Stabilité des paires d'ions (61). Facteurs influant sur l'extraction (62). Applications analytiques de l'extraction de paires d'ions (62).	
<i>Extraction d'une phase solide par un liquide</i> .....	70

<i>Techniques de dissolution</i> .....	70
Variation du pouvoir solvant (70).	
<b>Extraction d'une phase solide par un fluide supercritique</b> .....	71
<b>SÉPARATION A CONTRE-COURANT</b> .....	73
<b>Principe de la méthode</b> .....	73
<b>Étude quantitative</b> .....	75
<i>Première opération</i> .....	76
<i>Deuxième opération</i> .....	77
<i>Troisième opération</i> .....	79
<i>Généralisation : nième opération</i> .....	80
Détermination du terme T (80).	
<i>Interprétation analytique</i> .....	81
Influence du rang de la colonne (81). Influence du coefficient de partage (ou du taux de distribution) (81).	
<b>EXTRACTION PAR UN SOLIDE</b> .....	84
<b>Adsorption</b> .....	84
<i>Principe</i> .....	84
<i>Propriétés moléculaires régissant l'adsorption</i> .....	85
Caractère ionique (85). Polarité (85). Polarisabilité (85). Configuration structurale (86).	
<i>Adsorbants</i> .....	86
Caractères et propriétés (86). Nature (87).	
<i>Éluants</i> .....	90
Force d'éluion (90). Classification des éluants (91).	
<i>Applications</i> .....	92
<i>Inconvénients</i> .....	92
<b>Fixation sur des échangeurs d'ions</b> .....	92
<i>Nature</i> .....	92
Résines polystyréniques (93). Restes anioniques ou leurs acides conjugués pour les échangeurs de cations (94). Restes cationiques ou leurs bases conjuguées pour les échangeurs d'anions : ammoniums quaternaires, amines (94). Autres échangeurs d'ions (94).	
<i>Propriétés des échangeurs d'ions</i> .....	94
Stabilité (94). Comportement des résines en présence d'eau (95). Comportement des résines en présence de solutions ioniques (97). Les groupements actifs sont des acides faibles (résines carboxyliques) peu dissociés (102). Les groupements actifs sont des acides forts presque totalement dissociés (résines sulfoniques) (103).	
<i>Applications</i> .....	104

Extraction d'ions (104). Exclusion d'ions (104). Utilisation en milieu non aqueux (104). Chromatographie sur résines échangeuses d'ions (104).

<b>7</b>	<b>SÉPARATION PAR CHANGEMENT D'ÉTAT</b> .....	105
	<b>Diagramme des phases</b> .....	105
	<b>Sublimation</b> .....	106
	<b>Distillation</b> .....	107
	<i>Rappel de notions générales</i> .....	107
	État gazeux (107). État liquide (109). Séparation d'un mélange de composés miscibles (111).	
	<i>Distillation simple</i> .....	112
	Appareillage et conduite d'une distillation simple (112). Représentation graphique (112). Rectification (116).	
	<i>Distillation d'un mélange de liquides non miscibles</i> .....	120
	Étude théorique (120). Applications pratiques (123).	
<b>8</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE : GÉNÉRALITÉS</b> .....	125
	<b>Classification des méthodes chromatographiques</b> .....	126
	<i>Classification selon la nature physique des phases</i> .....	126
	<i>Classification selon le phénomène chromatographique</i> .....	127
	<i>Classification d'après le procédé utilisé</i> .....	127
	<b>Principes généraux de la chromatographie</b> .....	128
	<i>Représentation schématique d'une chromatographie</i> .....	128
	Solution ne contenant qu'un seul soluté (128). Solution contenant plusieurs solutés (130).	
	<i>Constitution de la colonne chromatographique</i> .....	130
	Écoulement de la phase mobile : loi de Darcy (133).	
	<i>Fondements théoriques de la chromatographie</i> .....	135
	Distribution des solutés entre les deux phases (136). Écoulement séparatif de la phase mobile : déplacements séparatifs, profil d'élution, courbe de Gauss (137). Élu­tion d'un soluté : le pic chromatographique (142). Séparation chromatographique : la résolution (160). Qualités demandées à la détection en chromatographie (165).	
	<b>APPLICATIONS</b> .....	167
	<i>Applications à l'analyse qualitative</i> .....	167
	<i>Application à l'analyse quantitative</i> .....	167
<b>9</b>	<b>CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE</b> .....	171
	<b>Généralités</b> .....	171
	<i>Écoulement de la phase mobile par gravité : chromatographie classique</i> .....	171

La colonne chromatographique (171). Introduction du mélange à chromatographier et des éluants (172). Détection des substances éluées (172).	
<i>Écoulement de la phase mobile par pression imposée :</i>	
<i>chromatographie liquide (CL, CLHP) .....</i>	173
Caractéristiques (173). Écoulement de la phase mobile dans la colonne (173). Expression de $h$ , hauteur réduite d'un plateau théorique (173). Appareillage (174).	
<i>Optimisation des conditions chromatographiques .....</i>	188
Optimisation de la résolution (188). Optimisation du temps d'analyse et de la perte de charge (192). Choix du procédé chromatographique (193).	
<b>Chromatographie d'adsorption ou chromatographie liquide-solide .....</b>	193
<i>Mécanisme de rétention : Théorie de Snyder .....</i>	193
<i>Phases stationnaires .....</i>	196
<i>Phases mobiles .....</i>	196
<b>Chromatographie liquide de partage ou chromatographie liquide-liquide .....</b>	197
<i>Principe .....</i>	197
<i>Phases stationnaires .....</i>	198
Phases imprégnées (198). Phases greffées (199).	
<i>Phases mobiles .....</i>	200
<i>Mécanisme de rétention .....</i>	201
Chromatographie liquide de partage sur phase stationnaire polaire (201). Chromatographie liquide de partage à polarité de phases inversée (203).	
<b>Chromatographie planaire ou de surface, chromatographie sur couche mince, CCM .....</b>	204
<i>Principe .....</i>	205
<i>Matériel utilisé .....</i>	205
Couche mince (205). Enceintes et cuves de migration (206). Solvants de migration (207).	
<i>Mode opératoire .....</i>	207
Dépôt des échantillons (207). Migration (207). Révélation (208).	
<i>Applications .....</i>	209
Application qualitative (209). Application quantitative (209).	
<b>Chromatographie d'exclusion stérique .....</b>	210
<i>Principe .....</i>	211
<i>Caractères et nature des gels .....</i>	211
Le diamètre des pores (212). Gels d'agar-agar et d'agarose (213). Gel d'agarose (Sephacrose) (213). Gels de polyacrylamide (commercialisés sous le nom de Biogel) (214). Gels de	

polystyrène (commercialisés sous le nom de Styragel) (215).	
Aérogels (215).	
<i>Étude théorique et différents paramètres</i> .....	216
Coefficient de diffusion (216). Volume de rétention ou volume d'élution (217). Facteurs influençant la séparation (219).	
<i>Applications</i> .....	221
<i>Chromatographie d'exclusion de taille</i> .....	223
<b>Chromatographie par échange d'ions</b> .....	224
<i>Phase stationnaire : échangeurs d'ions</i> .....	225
Chromatographie classique (225). Chromatographie liquide haute performance (225).	
<i>Phase mobile</i> .....	227
<i>Différents procédés</i> .....	227
<i>Représentation schématique de l'échange d'un ion sur une colonne</i> .....	227
Chromatographie préparative (229). Chromatographie analytique : chromatographie ionique (230).	
<i>Conclusion</i> .....	235
<b>Chromatographie gazeuse : CG</b> .....	236
<b>Appareillage et matériel</b> .....	236
<i>Source de gaz</i> .....	237
<i>Chambre d'injection et procédés d'injection</i> .....	237
<i>Le four</i> .....	238
<i>La colonne</i> .....	238
Colonnes à phase stationnaire liquide (239). Colonnes à phase stationnaire solide (243). Préparation des colonnes (244). Conditionnement des colonnes (244).	
<i>Détecteurs et enregistreurs</i> .....	245
Détecteurs non spécifiques (246). Détecteurs spécifiques (249).	
<b>Conditions opératoires</b> .....	253
<i>Facteurs influençant les séparations</i> .....	253
Température (253). Vitesse de passage de la phase mobile (254). Caractéristiques de la colonne (254).	
<i>Formations de dérivés</i> .....	255
Silylation (256). Alcoylation (258). Acylation (260). Élimination des réactions secondaires (260).	
<b>Chromatographie sur colonne capillaire</b> .....	261
<i>Colonnes capillaires</i> .....	262
Caractéristiques (262).	
<i>Injecteurs et détecteurs</i> .....	264

Injecteur diviseur (Split) (264). Injecteur sans diviseur (Splitless) (264). Injection directe sur la colonne (on column) (264). Injecteur à aiguille de verre (Injecteur de Ros) (265). Détecteurs (265).

<b>Applications de la chromatographie en phase gazeuse</b> .....	265
<i>Analyse qualitative</i> .....	265
Pureté et identification d'une substance (265). Grandeurs de rétention (266).	
<i>Analyse quantitative</i> .....	268

## **11 CHROMATOGRAPHIE SUPERCRITIQUE**..... 269

<b>Principe</b> .....	269
<b>Appareillage</b> .....	269
<i>Phases stationnaires</i> .....	270
Colonnes capillaires (270). Colonnes remplies (271).	
<i>Phases mobiles</i> .....	271
Détecteurs (272). Applications (272).	

## **12 SÉPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES DES MOLÉCULES CHIRALES**..... 273

<b>Chromatographie en phase liquide</b> .....	275
<i>Séparation en mode direct sans dérivation</i> .....	275
Utilisation de phases stationnaires chirales (275). Utilisation de phases mobiles avec additif chiral (277).	
<i>Séparation en mode indirect par formation de dérivés</i> .....	278
<b>Chromatographie en phase gazeuse</b> .....	278
<i>Phases stationnaires à base d'aminoacides</i> .....	278
<i>Phases stationnaires à base de cyclodextrines</i> .....	279

<b>Chromatographie en phase supercritique</b> .....	279
---	-----

## **MÉTHODES ÉLECTROPHORÉTIQUES**..... 280

<b>Étude théorique du déplacement électrophorétique</b> .....	280
<i>Origine des charges</i> .....	280
<i>Potentiel Zéta, <math>\zeta</math></i> .....	281
<i>Potentiel électrocinétique, <math>\zeta'</math></i> .....	281
<i>Mobilité électrophorétique</i> .....	283
En milieu non ionique (283). En milieu ionique (285).	

<b>Techniques électrophorétiques</b> .....	286
<i>Électrophorèse de frontières</i> .....	286
<i>Électrophorèse de zone ou sur support</i> .....	287

Nature du support (287). Appareillage (287). Mode opératoire (288). Facteurs influençant le déplacement électrophorétique (289). Déplacements dus à d'autres phénomènes (293).

## **XVI** *Table des matières*

<i>Autres méthodes électrophorétiques</i> .....	296
Immunoélectrophorèse (296). Électrophorèse par isofocalisation (électrofocalisation) (297). Électrophorèse bidimensionnelle (298). Électrophorèse capillaire (EC) (298).	
<b>Pour en savoir plus</b> .....	307
<b>Index</b> .....	309