

IC

Exercice n°1

On considère les séries d'ions suivantes:

- a) Cl^- , I^- , F^- , Br^-
- b) La^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Th^{4+}
- c) Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , Rb^+
- d) Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Sr^{2+}

Proposer un système de chromatographie ionique pour séparer les différentes séries (phase stationnaire et mobile).

Prédire l'ordre d'élution des ions pour chaque système proposé.

Exercice n°2

La carboxyméthylcellulose (CM-cellulose) est un support pour colonne échangeuse de cations. Elle est obtenue en substituant la cellulose par des groupements carboxyméthyles ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$).

Quelle est la proportion des groupements carboxyméthyles chargés négativement aux pH suivants: 1 - 4,76 - 7 - 9 (on considérera que le pK_a du groupement COOH des carboxyméthyles est 4,76) ?

Parmi les protéines suivantes: ovalbumine ($\text{pH}_i = 4,6$), cytochrome c ($\text{pH}_i = 10,65$) et lysozyme ($\text{pH}_i = 11$), quelles sont celles qui sont retenues par la CM-cellulose à pH 7 ? (on considérera que les interactions protéine / CM-cellulose sont uniquement d'ordre électrostatiques).

Exercice n°3

Pour séparer un mélange de protéines, on utilise une colonne comportant une phase à base de cellulose carboxyméthylée. Le diamètre interne de la colonne est de 0,75 cm et sa longueur 20 cm. Le pH de la phase mobile est ajusté à 4,8. Le débit de la phase mobile est réglé à $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume mort est de 3 mL. On note qu'il apparaît trois pics correspondant aux volumes d'élution suivants: 12, 18 et 34 mL.

S'agit-il d'une phase anionique ou, au contraire cationique ?

Pourquoi en augmentant le pH de la phase mobile, modifie-t-on notablement les temps de rétention de ces trois composés ? Prédire si ces temps vont être augmentés ou diminués.

Exercice n°4

On s'intéresse à la qualité de l'eau entrant dans une station d'épuration. On réalise une chromatographie ionique avec les conditions suivantes:

Sample: Municipal wastewater

Column : 6.1006.430 Metrosep A Supp 4

Eluent: 1,8 mmol/L Na_2CO_3 / 1,7 mmol/L NaHCO_3 + 2% acetone

Détection: Conductivity after chemical suppression approx. 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Flow: 1,0 mL/min

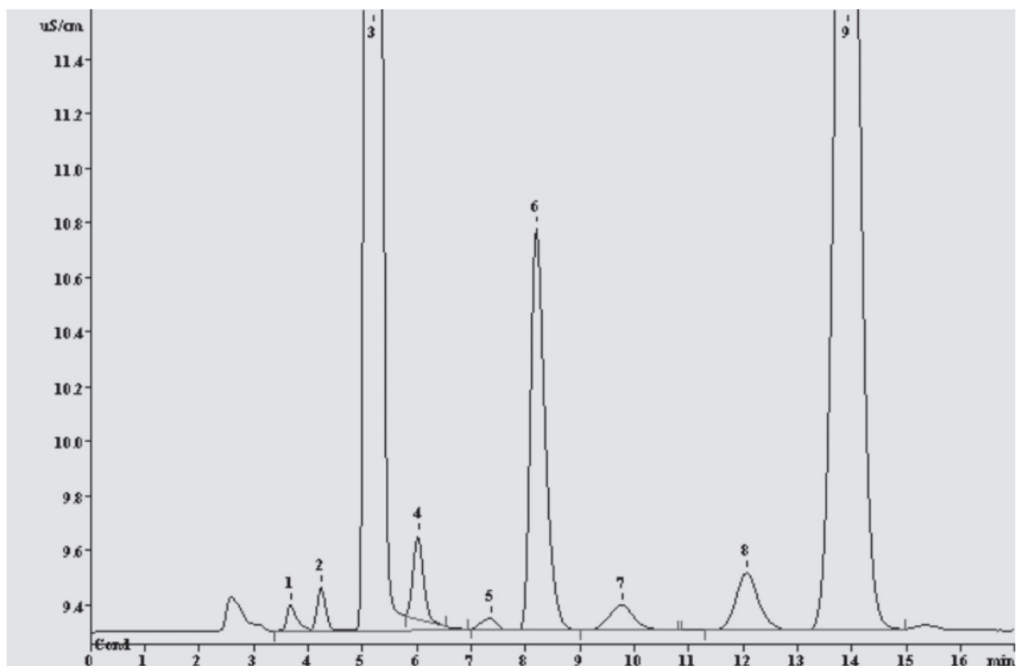
Pressure: 5,5 MPa

Analysis time: 20 min

Loop: 20 μL

Suppressor Regenerant: 50 mmol/L H_2SO_4 , ultrapure water

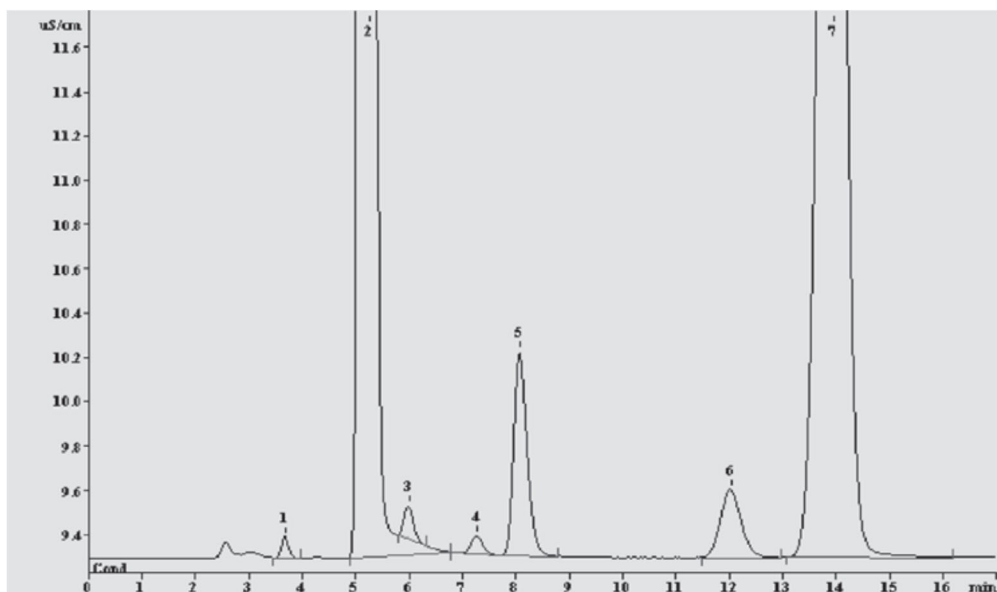
Le chromatogramme obtenu est le suivant:



Les données sont les suivantes:

N° du pic	Temps de rétention brut (min)	Surface du pic ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}$)
1	3,68	1,77
2	4,25	3,24
3	5,20	1880,47
4	6,03	0,89
5	7,35	2,16
6	8,23	40,97
7	9,78	5,25
8	12,05	7,01
9	13,90	492,44

Pour analyser les pics, on procède à l'analyse d'un mélange standard dans les mêmes conditions chromatographiques:



N° du pic	Substance	Temps de rétention brut (min)	Surface du pic ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}$)	Concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	F^-	3,68	0,9	0,08
2	Cl^-	5,24	1354,2	150,97
3	NO_2^-	5,99	1,8	0,49
4	Br^-	7,26	1,2	0,49
5	NO_3^-	8,07	15,9	4,95
6	PO_4^{3-}	12,01	8,3	4,99
7	SO_4^{2-}	13,94	249,8	50,30

A quel type de colonne a-t-on à faire ?

Identifier les composés contenus dans l'eau entrant de la station d'épuration.

L'ordre d'élution est-il celui attendu ?

Exercice n°5

On réalise une séparation par chromatographie ionique à $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une colonne IonPacCS11 2-mm pour séparer Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+}

Choisir la nature chimique de la colonne et de l'éluant utilisés pour cette séparation :

- La colonne utilisée est une résine anionique et l'éluant est un acide dilué
- La colonne utilisée est une résine cationique et l'éluant est un acide dilué
- La colonne utilisée est une résine anionique et l'éluant est une base diluée
- La colonne utilisée est une résine cationique et l'éluant est une base diluée

En équilibrant la colonne avec l'éluant, ce dernier s'adsorbe sur la phase stationnaire. Au cours de la chromatographie, on considère alors l'échange entre l'éluant adsorbé sur la phase stationnaire E_S^+ et un soluté J_M^{x+} en phase mobile.

Ecrire la réaction d'échange ionique qui se produit entre E_S^+ et J_M^{x+} . Etablir la constante d'échange $K_{E^+}^{J^{x+}}$ associée à cet équilibre.

Exprimer la constante de distribution $K_{D(J^{x+})}$ en fonction de $K_{E^+}^{J^{x+}}$.

Démontrer la relation suivante :

$$k'_{(J^{x+})} = \left(K_{E^+}^{J^{x+}} \right) \left(\frac{C_D}{[E^+]_M} \right)^x \Phi_{SM}$$

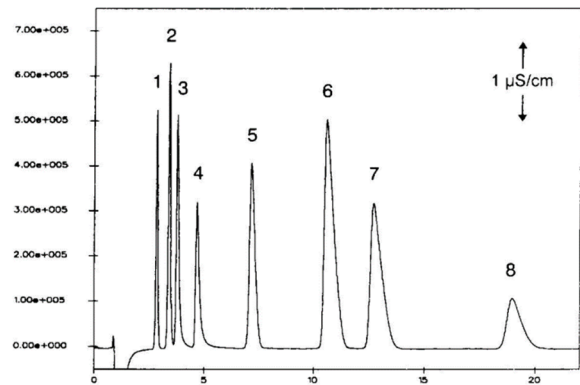
Répondre aux affirmations suivantes :

- | | Vrai | Faux |
|---|--------------------------|--------------------------|
| ▪ $t_{R(J^{x+})}$ diminue lorsque $K_{E^+}^{J^{x+}}$ augmente. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Pour une concentration en ion éluant donnée, l'augmentation de la charge x du soluté J^{x+} diminue $t_{R(J^{x+})}$. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Pour chromatographier plus rapidement, on peut augmenter la concentration de l'ion éluant E^+ . | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

- | | Vrai | Faux |
|---|--------------------------|--------------------------|
| ▪ Comme la réaction d'échange est exothermique, l'augmentation de la température de la colonne augmente $k'_{(j^{x+})}$. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ On peut diminuer C_D pour chromatographier plus vite. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

La séparation de Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} a été obtenue en mode isocratique avec HCl comme éluant.

Cation	$K_{H^+}^{M^{2+}}$	Cation	$K_{H^+}^{M^{2+}}$
H ⁺	1	Mg ²⁺	2.23
Li ⁺	0.76	Ca ²⁺	3.14
Na ⁺	1.2	Sr ²⁺	3.56
NH ₄ ⁺	1.44	Ba ²⁺	5.66
K ⁺	1.72	Co ²⁺	2.45
Rb ⁺	1.86	Ni ²⁺	2.61
Cs ⁺	2.02	Cu ²⁺	2.49



Déterminer l'ordre d'élution (t_R croissants).

- | | |
|--|--------------------------|
| ▪ Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ | <input type="checkbox"/> |

Exercice n°6

On se propose de séparer un mélange d'anions : BrO_3^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} sur une colonne IonPac AS4A-SC à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Choisir la nature chimique de la colonne et de l'éluant utilisés pour cette séparation :

- La colonne utilisée est une résine anionique et l'éluant est un acide dilué
- La colonne utilisée est une résine cationique et l'éluant est un acide dilué
- La colonne utilisée est une résine anionique et l'éluant est une base diluée
- La colonne utilisée est une résine cationique et l'éluant est une base diluée

Ecrire l'équilibre chimique d'échange entre le soluté en solution J_M^- et l'éluant adsorbé sur la phase stationnaire E_S^- . Ecrire la constante d'échange $K_{E^-}^{J^-}$ associée à cet équilibre.

L'influence de la constante d'échange $K_{E^-}^{J^-}$ sur le temps de rétention brut est :

- Une grande constante d'échange $K_{E^-}^{J^-}$ ($\gg 10^2$) correspond à un $t_{R(J^-)}$ faible
- Une petite constante d'échange $K_{E^-}^{J^-}$ ($\ll 10^2$) correspond à un $t_{R(J^-)}$ faible

Le facteur de rétention d'un anion J^{x-} en fonction de la nature de l'éluant E^{y-} s'écrit :

$$\log(k'_{(J^{x-})}) = \frac{1}{y} \log(K_{E^{y-}}^{J^{x-}}) + \frac{x}{y} \log\left(\frac{C_D}{y}\right) - \frac{x}{y} \log([E^{y-}]_M) + \log(\Phi_{SM})$$

A partir de cette équation, répondez aux affirmations suivantes :

- | | Vrai | Faux |
|---|--------------------------|--------------------------|
| ▪ Pour diminuer k' , on doit augmenter la charge y de l'éluant E^{y-} | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Si on augmente la capacité disponible C_D de la résine on diminue $t_{R(J^{x-})}$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ L'augmentation de la charge x du soluté J^{x-} diminue $t_{R(J^{x-})}$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

- | | Vrai | Faux |
|--|--------------------------|--------------------------|
| ▪ Comme la réaction d'échange est exothermique, l'augmentation de la température de la colonne augmente k' | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ On peut diminuer la concentration de l'ion éluant E^{y-} pour diminuer $t_{R(J^{x-})}$ | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Les constantes d'échange mesurées pour notre système sont les suivantes :

Anion	Cl ⁻	Br ⁻	BrO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
K_E^{J-}	0,98	2,53	0,82	2,85	16,18

Déterminer l'ordre d'éluion (t_R croissants) à partir de ces constantes d'échange :

- Cl⁻, Br⁻, BrO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
- Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, BrO₃⁻
- BrO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
- SO₄²⁻, NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, BrO₃⁻