

Auto-évaluation 1

Pour réaliser cet auto-test, vous pouvez vous aider de votre formulaire. La partie QCM peut comporter une ou plusieurs bonnes réponses.

I. Chromatographie

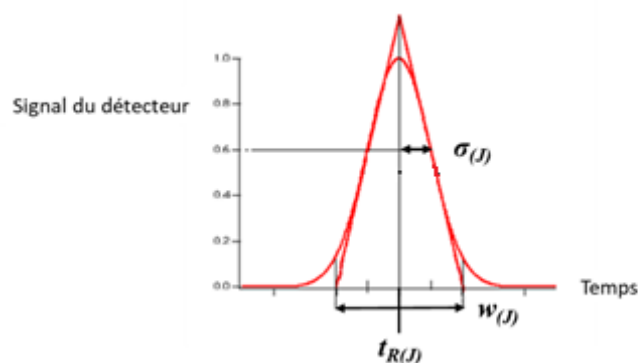
1. A quelle information un chromatogramme donne accès ?

- temps mort ☒
- temps de rétention brut ☒
- temps de rétention net ☐

2. Le temps mort d'une colonne chromatographique est déterminé à partir :

- du temps de rétention d'un soluté retenu par la phase stationnaire ☐
- du temps de rétention d'un soluté moyennement retenu par la phase stationnaire ☐
- du temps de rétention d'un soluté non retenu par la phase stationnaire ☒
- de la longueur de la colonne et de vitesse d'écoulement linéaire moyenne de la phase mobile : $t_M = L\bar{u}$ ☐

3. Soit le pic chromatographique gaussien d'un soluté J . Sur ce pic chromatographique, placer les grandeurs suivantes : $t_{R(J)}$, $w_{(J)}$ et $\sigma_{(J)}$.



4. Exprimer le nombre de plateaux théorique $N_{(J)}$ d'un soluté J en fonction des paramètres décrits au point 3.

$$N_{(J)} = \left(\frac{t_{R(J)}}{\sigma_{(J)}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_{R(J)}}{w_{(J)}} \right)^2$$

5. pour obtenir un nombre de plateaux théoriques maximal, la largeur de la base $w_{(J)}$ du pic chromatographique d'un soluté J doit être :

- maximale ☐
- minimale ☒
- peu importe ☐

6. Pour une chromatographie optimale, le facteur de rétention $k'_{(J)}$ d'un soluté J doit être compris entre 2 et 10. $k'_{(J)}$ est exprimé comme :

- $k'_{(J)} = \frac{t_{R(J)}}{t_M}$ ☐
- $k'_{(J)} = \frac{t'_{R(J)}}{t_M}$ ☒
- $k'_{(J)} = \frac{t_{R(J)} - t_M}{t_M}$ ☒

7. Pour obtenir une information quantitative fiable pour un système, on dit qu'il doit être résolu. Quelle doit être la résolution minimale que l'on doit avoir entre deux pics chromatographiques successifs pour avoir un système résolu ?

La résolution doit être de 1.5 au minimum.

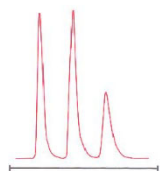
8. Exprimer la résolution entre deux solutés **1** et **2** en fonction paramètres décrits au point 3.

$$R_{s(1,2)} = \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\frac{1}{2}(w_{(1)} + w_{(2)})} = \frac{2(t_{R(2)} - t_{R(1)})}{w_{(1)} + w_{(2)}}$$

9. Dans de nombreux cas, on doit améliorer la résolution entre deux pics chromatographiques successifs pour obtenir une information quantitative fiable. Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Pour augmenter la résolution d'un système chromatographique, on doit diminuer le nombre de plateaux théoriques.	☐	☒
▪ Augmenter le nombre de plateaux théoriques par 2 entraîne une augmentation de la résolution par 2.	☐	☒
▪ Pour un système constitué de deux solutés 1 et 2 , augmenter la sélectivité $\alpha_{(1,2)}$ de la colonne diminue la résolution.	☐	☒
▪ Pour un système constitué de deux solutés 1 et 2 , augmenter le facteur de rétention du soluté 2 augmente la résolution.	☒	☐

10. Lorsque les conditions chromatographiques ne sont pas optimales, on observe les déformations **A** et **B** suivantes :



déformation A



déformation B

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ La déformation A correspond à du fronting.	☐	☒
▪ La déformation A correspond à du tailing.	☒	☐
▪ La résolution du cas B est acceptable.	☐	☒
▪ On peut améliorer le cas B sans changer de colonne chromatographique.	☐	☒

II. Théorie de la chromatographie

1. Un modèle très simple de la chromatographie est le modèle de Craig.

Selon le modèle de Craig, la répartition d'un soluté dans l'unité de séparation suit :

- une loi normale ☐
- une loi de Poisson ☐
- une loi binomiale ☒

Lorsque l'on augmente le nombre de plateaux théoriques pour un soluté fortement retenu par la phase stationnaire, on observe :

- une loi normale ☐
- une loi de Poisson ☒
- une loi binomiale ☐

Lorsque l'on augmente le nombre de plateaux théoriques pour un soluté faiblement retenu par la phase stationnaire, on observe :

- une loi normale ■
- une loi de Poisson □
- une loi binomiale □

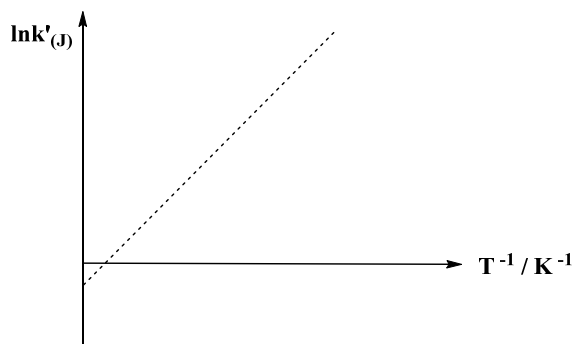
2. Donner la relation qui relie le volume de rétention d'un soluté J en fonction du volume mort (volume de phase mobile effective), du volume de phase stationnaire effective et de la constante de distribution.

$$V_{R(J)} = V_M + K_{D(J)} V_S$$

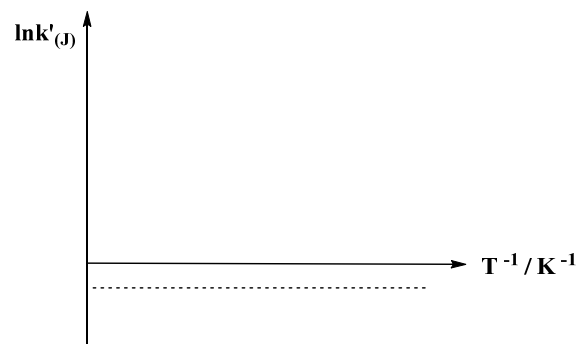
3. Donner la relation qui relie le facteur de rétention $k'_{(J)}$ d'un soluté J en fonction de la température T et des deux constantes a et b relatives à l'enthalpie et à l'entropie de distribution.

$$\ln k'_{(J)} = \frac{a}{T} + b$$

4. L'évolution du facteur de rétention $k'_{(J)}$ d'un soluté J a été étudiée en fonction de la température pour plusieurs types de chromatographie. On retrouve principalement les situations 1 et 2 pour des colonnes chromatographiques dont le rapport de phase effectif $\Phi_{SM} = 1$:



situation 1



situation 2

Surligner la ou les réponses qui convient / conviennent :

situation 1 : La distribution est : endothermique / exothermique / athermique

situation 1 : $\Delta_D G^0 > 0$ / $\Delta_D G^0 = 0$ / $\Delta_D G^0 < 0$

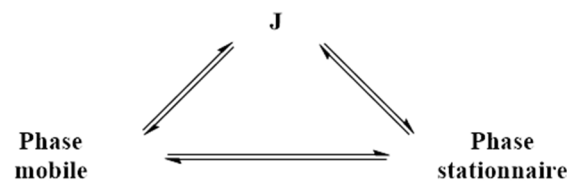
situation 1 : $K_{D(J)} > 1$ / $K_{D(J)} \rightarrow 0$ / $0 < K_{D(J)} < 1$

situation 2 : La distribution est : endothermique / exothermique / athermique

situation 2 : $\Delta_D G^0 > 0$ / $\Delta_D G^0 = 0$ / $\Delta_D G^0 < 0$

situation 2 : $K_{D(J)} > 1$ / $K_{D(J)} \rightarrow 0$ / $0 < K_{D(J)} < 1$

5. D'après l'équation proposée aux points 2 et 3, on ne peut jouer que sur la constante de distribution pour faire varier le volume de rétention d'un soluté et par conséquent son temps de rétention. Ci-dessous est représenté le schéma d'interaction d'un soluté **J** avec la phase stationnaire et la phase mobile :



Répondre aux affirmation suivantes :

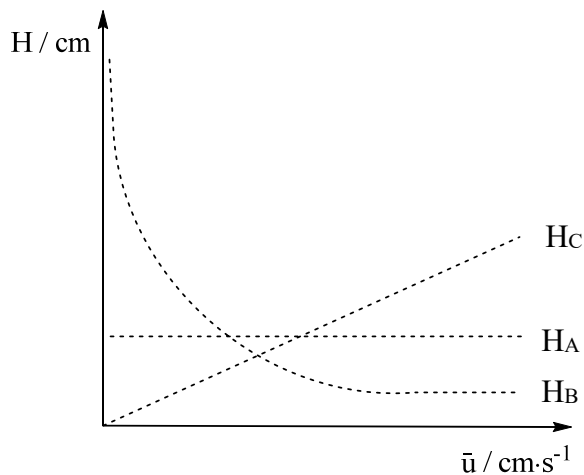
- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ▪ Pour sélectionner une phase stationnaire adéquate, je dois minimaliser l'interaction entre J et la phase stationnaire. | ☐ | ☒ |
| ▪ Pour changer la valeur de la constante de distribution, on peut jouer uniquement sur la réaction de compétition qui s'établit entre le soluté et la phase mobile envers la phase stationnaire. | ☐ | ☒ |
| ▪ En changeant la nature de la phase mobile, je peux changer son affinité pour la phase stationnaire. | ☒ | ☐ |

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ▪ En chromatographie en phase liquide d'élution, si j'augmente l'affinité de la phase mobile pour la phase stationnaire, les temps de rétention des solutés augmentent. | ☐ | ☒ |
| ▪ En chromatographie planaire, si j'augmente l'affinité de la phase mobile pour la phase stationnaire, les R_F des solutés augmentent. | ☒ | ☐ |

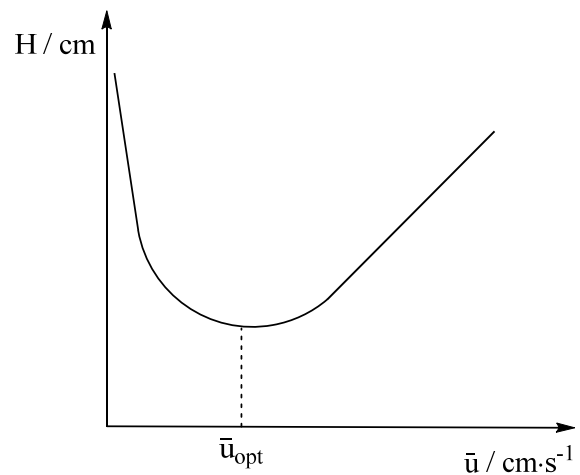
6. Ecrire l'équation générique de Van Deemter exprimant la HEPT H en fonction des constantes A , B et C et de la vitesse d'écoulement linéaire moyenne $\bar{u}$ de la phase mobile dans l'unité chromatographique.

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u}$$

7. Sur le graphe 1, dessiner l'allure de H_A , H_B et H_C en indiquant les unités sur les axes de ce graphe. Sur le graphe 2, dessiner l'allure de H , résultant des contributions de H_A , H_B et H_C en indiquant les unités sur les axes de ce graphe et en plaçant $\bar{u}_{opt}$.



graphe 1



graphe 2

8. En vous basant sur les points 6 et 7, répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ $\bar{u}_{opt}$ correspond à l'abscisse du minimum de la courbe de Van Deemter.	☒	☐
▪ Le minimum de la courbe de Van Deemter correspond à un nombre de plateaux théoriques minimal.	☐	☒
▪ Dans le cas général, à $\bar{u} = \bar{u}_{opt}$, on aura : $H_{opt} = A + 2\sqrt{BC}$.	☒	☐
▪ Pour une colonne dont la phase stationnaire est un film visqueux, à $\bar{u} = \bar{u}_{opt}$, on aura : $H_{opt} \approx A$.	☐	☒
▪ Pour une colonne dont la phase stationnaire est constituée de particules, à $\bar{u} = \bar{u}_{opt}$, on aura : $H_{opt} \approx A$.	☒	☐
▪ En passant d'une phase stationnaire constituée de particules à une phase stationnaire constituée d'un film visqueux, on augmente le nombre de plateaux théoriques.	☒	☐

9. Soit une colonne chromatographique garnie dont l'équation de Van Deemter est la suivante :

$$H_{(j)} = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_{M(j)}}{\bar{u}} + \left(\frac{k'_{(j)}{}^2}{96(1+k'_{(j)})^2} \times \frac{d_p^2}{D_{M(j)}} + \frac{(qk'_{(j)})}{(1+k'_{(j)})^2} \frac{d_f^2}{D_{S(j)}} \right) \bar{u}$$

En vous basant sur les réponses données aux points 6 à 8, en considérant $\lambda = \gamma = 1$, donner une expression simple du nombre de plateaux théoriques maximum de cette colonne chromatographique.

$$H_{opt} = \frac{L}{N_{max}} = A + 2\sqrt{BC} \approx A \approx 2d_p \Rightarrow N_{max} = \frac{L}{2d_p}$$

10. En chromatographie sur colonne garnie, on doit considérer la perte de charge ΔP à travers la loi de Darcy :

$$\Delta P = \frac{\Phi \eta L \bar{u}}{d_p^2}$$

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ En chromatographie en phase liquide, augmenter la température de la colonne diminue la perte de charge.	☒	☐
▪ En chromatographie en phase gazeuse, augmenter la température de la colonne diminue la perte de charge.	☐	☒
▪ Pour diminuer la perte de charge, je peux diminuer le débit de la phase mobile.	☒	☐
▪ En diminuant le débit de la phase mobile, je peux être dans une situation où la HEPT est contrôlée par le terme $C\bar{u}$ de l'équation de Van Deemeter.	☐	☒
▪ Une augmentation du nombre de plateaux théoriques d'une colonne garnie entraîne une augmentation de la perte de charge de cette dernière.	☒	☐
▪ Pour une colonne dont la phase stationnaire est constituée de particules, l'augmentation de sa longueur n'a que peu d'influence sur sa perte de charge.	☐	☒
▪ Pour une colonne dont la phase stationnaire est constituée de particules, on peut contrecarrer l'influence de la diminution de la taille des particules par une augmentation de la température.	☒	☐

III. Chromatographie GC

1. Les injecteurs en chromatographie GC :

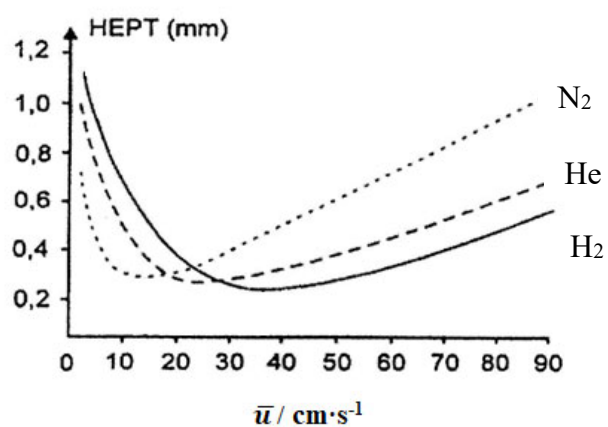
	Vrai	Faux
▪ La GC est applicable à n'importe quelle substance vaporisable.	☐	☒
▪ Les injecteurs des chromatographes GC sont hautement reproductibles.	☐	☒
▪ Les injecteurs des chromatographes GC autorisent toutes les méthodes d'étalonnages.	☐	☒
▪ Les injecteurs des chromatographes GC sont équipés d'un liner dont les propriétés géométriques et chimiques sont importantes.	☒	☐
▪ L'injecteur split /splitless en mode split est un injecteur qui peut engendrer une discrimination entre les substances dont les pressions de vapeur saturantes sont très différentes.	☒	☐
▪ Lors d'un étalonnage interne avec un injecteur split/splitless en mode split, la nature chimique de l'étalon n'est pas importante.	☐	☒
▪ Un injecteur PTV est un injecteur split/splitless qui permet d'éliminer sélectivement un solvant à bas point d'ébullition afin de concentrer l'échantillon analysé.	☒	☐
▪ Un injecteur PTV permet de manipuler un volume important d'échantillon et ainsi de garantir une meilleure précision d'injection.	☒	☐
▪ L'utilisation d'un injecteur "Cold On Column" peut engendrer une discrimination entre les substances dont les pressions de vapeur saturantes sont très différentes.	☐	☒
▪ Un injecteur "Cold On Column" doit être couplé à une colonne chromatographique dont la phase stationnaire est réticulée.	☒	☐

2. Les gaz vecteurs en chromatographie GC :

Parmi la liste suivante, choisir le ou les gaz vecteur(s) couramment utilisé(s) en GC

- | | |
|------------------|-------------------------------------|
| ▪ H ₂ | ☒ |
| ▪ He | ☒ |
| ▪ Ne | ☐ |
| ▪ O ₂ | ☐ |
| ▪ N ₂ | ☒ |
| ▪ Ar | ☐ |
| ▪ Kr | ☐ |
| ▪ Xe | ☐ |

Attribuer chaque courbe de Van Deemter au gaz vecteur qui lui correspond :



3. Les colonnes en chromatographie GC :

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Les colonnes GC garnies font en moyenne 1 à 3 m de longueur.	☒	☐
▪ Les colonnes GC garnies présentent une perte de charge négligeable.	☐	☒
▪ Les colonnes GC garnies offrent un nombre de plateaux théoriques plus grand que les colonnes GC capillaires.	☐	☒
▪ Les colonnes GC garnies sont de moins en moins utilisées.	☒	☐
▪ Les colonnes GC capillaires font en moyenne 1 à 3 m de longueur.	☐	☒
▪ Les colonnes GC capillaires présentent une perte de charge négligeable.	☒	☐
▪ La majeure partie d'une colonne GC capillaire est vide.	☒	☐
▪ Les colonnes GC capillaires offrent un nombre de plateaux théoriques plus grand que les colonnes GC garnies.	☒	☐

4. Les phases stationnaires en chromatographie GC :

Parmi les phases stationnaires utilisées en GC pour une colonne WCOT, on peut trouver les groupes chimiques suivants : -CH₃, -C₆H₅, -CN, -CF₃ et PEG (polyéthylène glycole). Commenter les interactions (fortes, modérées, faibles, aucune) que génèrent ces groupes chimiques lorsqu'ils sont incorporés dans une phase stationnaire :

groupe	interactions dispersives	interactions dipolaires	interactions hydrogènes
-CH ₃	fortes	aucune	aucune
-C ₆ H ₅	fortes	faibles	aucune
-CN	fortes	fortes	modérées
-CF ₃	fortes	modérées	faibles
PEG	fortes	fortes	fortes

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ En GC, on doit faire un premier essai de séparation avec la colonne la plus apolaire possible.	☒	☐
▪ En GC, la pureté du gaz vecteur n'influence pas la stabilité de la phase stationnaire.	☐	☒
▪ La phase stationnaire PDMS (-CH ₃) est la phase stationnaire la plus polaire en GC.	☐	☒
▪ La phase stationnaire PEG est la phase stationnaire la plus polaire en GC.	☒	☐
▪ Une phase stationnaire PDMS (-CH ₃) présente un nombre de plateaux théoriques par mètre plus important qu'une phase stationnaire PEG.	☒	☐

5. Les détecteurs en chromatographie GC :

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Le détecteur TCD est un détecteur universel.	☒	☐
▪ Le principe du détecteur TCD repose sur la mesure d'un courant généré par l'ionisation des substances analysées.	☐	☒
▪ Le détecteur FID est un détecteur universel.	☐	☒
▪ Le principe du détecteur FID repose sur la mesure de la conductivité thermique des gaz sortant de la colonne chromatographique.	☐	☒
▪ Le détecteur ECD est un détecteur universel.	☐	☒
▪ Le détecteur ECD utilise une source radioactive comme source d'ionisation.	☒	☐
▪ Le détecteur PDD est un détecteur universel.	☒	☐
▪ Le détecteur PDD utilise de l'hélium comme source de photons ionisants.	☒	☐

6. Calcul du temps mort en chromatographie GC :

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ En chromatographie GC sur colonne capillaire avec un détecteur TCD, on peut avoir accès au temps mort en utilisant N ₂ lorsque le gaz vecteur est He.	☒	☐
▪ En chromatographie GC sur colonne capillaire avec un détecteur FID, on peut avoir accès au temps mort en utilisant CH ₄ lorsque le gaz vecteur est He.	☒	☐
▪ En chromatographie GC sur colonne capillaire, quel que soit la nature de la phase stationnaire et le détecteur utilisés, on peut accéder au temps mort à l'aide d'une série de 3 alcanes linéaires homologues supérieurs.	☒	☐
▪ La relation de Kovats linéarisée est valable de C ₆ à C _∞ .	☒	☐

7. Influence de la température de la colonne en chromatographie GC :

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ En GC, la température est un facteur d'amélioration de la séparation et non le facteur principal de la séparation.	☐	☒
▪ En GC, lorsque la température augmente, les temps de rétention des solutés diminuent.	☒	☐
▪ En mode isotherme, les premiers pics du chromatogramme sont larges alors que les derniers pics sont étroits.	☐	☒
▪ Un mode isotherme est recommandé pour l'analyse d'un mélange constitué de composés très polaires.	☐	☒
▪ En mode gradient, tous les pics sont relativement fins.	☒	☐

	Vrai	Faux
▪ Un mode gradient est recommandé pour l'analyse d'un mélange constitué de composés très polaires.	☒	☐
▪ L'utilisation d'un mode gradient peut causer l'élution de la phase stationnaire.	☒	☐
▪ Un mode isotherme peut être utilisé lorsque tous les composés sont élués dans un temps inférieur à 25% du temps d'un gradient à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	☒	☐

8. Influence de la nature de la phase stationnaire

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Pour une série d'homologues, l'ordre d'élution est selon les températures d'ébullition croissantes des solutés.	☒	☐
▪ Si les températures d'ébullition des solutés séparés diffèrent de 30°C , on peut utiliser n'importe quelle phase stationnaire pour les séparer.	☒	☐
▪ Les phases stationnaires apolaires permettent d'utiliser une température de colonne plus haute que celle atteignable avec des colonnes polaires.	☒	☐
▪ Une phase stationnaire adéquate pour un groupe de soluté vérifie le principe de similitude "qui se ressemblent s'assemblent".	☒	☐
▪ Un film de phase stationnaire fin est favorable à la séparation de solutés à bas point d'ébullition.	☐	☒
▪ Un film de phase stationnaire fin est favorable à la séparation de solutés à haut point d'ébullition.	☒	☐

9. Donner les indices de Kovats des alcanes linéaires C_8 et C_9 :

$$C_8 = 800 \text{ et } C_9 = 900$$

L'indice de Kovats de ces deux alcanes dépend-t-il de la température de la colonne et de la nature de la phase stationnaire ?

Non ni de l'un, ni de l'autre car ce sont des composés de référence dont l'indice de Kovats ne dépend que du nombre d'atomes de carbone.

Donner la formule qui correspond à la détermination de l'indice de Kovats d'une substance S élue en mode isotherme dont le temps de rétention brut est compris entre les temps de rétention bruts de C_8 et C_9 , deux alcanes linéaires.

$$I_S(T) = 100 \times 8 + 100 \left(\frac{\log(t'_{R(S)}) - \log(t'_{R(C_8)})}{\log(t'_{R(C_9)}) - \log(t'_{R(C_8)})} \right)$$

Donner la formule qui correspond à la détermination de l'indice de Kovats d'une substance S élue en mode programmation de température linéaire dont le temps de rétention brut est compris entre les temps de rétention bruts de C_8 et C_9 , deux alcanes linéaires.

$$I_S(T) = 100 \times 8 + 100 \left(\frac{t_{R(S)} - t_{R(C_8)}}{t_{R(C_9)} - t_{R(C_8)}} \right)$$

10. La constante de Mc Reynolds

Donner la formule de la constante de Mc Reynolds ΔI_S d'une substance S :

$$\Delta I_S = I_{s, \text{phase considérée}} - I_{s, \text{squalane}}$$

La liste des composés utilisés pour caractériser une phase stationnaire à partir des constantes de Mc Reynolds est la suivante : benzène, butan-1-ol, pentan-2-one, nitropropane et pyridine.

Répondre aux affirmations suivantes :

	Vrai	Faux
▪ Le calcul de la constante de Mc Reynolds d'une substance nécessite de connaître son indice de Kovats sur une phase stationnaire de squalane.	☒	☐
▪ Le squalane est la phase stationnaire la plus apolaire qu'il existe.	☒	☐
▪ Une phase stationnaire de squalane peut être utilisée à une température de 300°C.	☐	☒
▪ La polarité d'une phase stationnaire est définie à partir de la constante de Mc Reynolds du benzène.	☐	☒
▪ Une constante de Mc Reynolds élevée pour une substance signifie que cette substance a une forte affinité pour la phase stationnaire utilisée.	☒	☐
▪ Une constante de Mc Reynolds élevée pour une substance signifie que cette substance a une faible affinité pour la phase stationnaire utilisée.	☐	☒