

# Formulaire

## Définitions

$V_s$  : volume de phase stationnaire effective,  $V_M$  : volume de phase mobile effective,  $V_{mo}$  : volume de phase mobile physique,  $V_{st}$  : volume de phase stationnaire physique,  $V_i$  : volume interstitiel,  $V_p$  : volume des pores de la phase stationnaire. Volume de colonne :  $V_c = V_{mo} + V_{st}$ , volume de phase mobile physique :  $V_{mo} = V_i + V_p$ . Les volumes sont exprimés en mL.

## Porosité d'une colonne remplie

$$\varepsilon = \frac{V_{mo}}{V_c} = \frac{V_i + V_p}{V_c}$$

$\varepsilon$  : porosité de la colonne

## Loi de Darcy

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

$\Delta P$  : perte de charge (Pa),  $\Phi$  : facteur de résistance à l'écoulement,  $\eta$  : viscosité dynamique (Pa·s),  $L$  : longueur de la colonne (cm),  $\bar{u}$  : vitesse d'écoulement linéaire moyenne de la phase mobile (cm·s<sup>-1</sup>),  $d_p$  : diamètre des particules de la phase stationnaire (cm)

## Capacité disponible de la phase stationnaire :

$$C_D = \frac{Q_s}{m_{st}}$$

$Q_s$  : Quantité de soluté fixé par la phase stationnaire lors de la saturation (g),  $m_{st}$  : masse de phase stationnaire contenue dans la colonne (g).

## Résolution entre deux pics chromatographiques 1 et 2 (Relation de Purnell) :

$$R_{s(1,2)} = \frac{\sqrt{N_{(2)}}}{4} \times \left( \frac{\alpha_{(1,2)} - 1}{\alpha_{(1,2)}} \right) \times \left( \frac{k'_{(2)}}{1 + k'_{(2)}} \right)$$

$N_{(2)}$  : nombre de plateaux théoriques du soluté 2,  $\alpha_{(1,2)}$  : facteur de sélectivité,  $k'_{(2)}$  : facteur de rétention du soluté 2, avec  $t_{R(2)} > t_{R(1)}$ .

### Capacité de pics $n_c$ :

$$n_c = \frac{\sqrt{\bar{N}}}{4R_{s(1,n)}} \times \ln \left( \frac{1+k'_{(n)}}{1+k'_{(1)}} \right) + 1$$

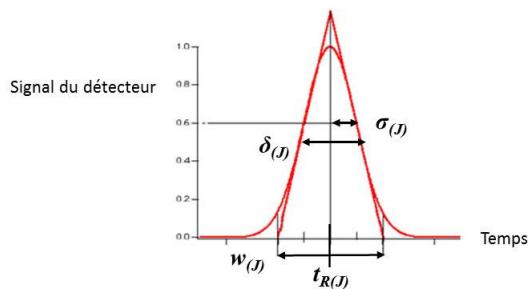
$\bar{N}$  : nombre de plateaux théoriques moyens,  $R_{s(1,n)}$  : résolution entre les solutés 1 et n,  $k'_{(1)}$  : facteur de rétention du soluté 1,  $k'_{(n)}$  : facteur de rétention du soluté n.

### Rétention en chromatographie d'élution :

$$R_{(J)} = \frac{1}{k'_{(J)} + 1}$$

$R_{(J)}$  : Facteur de retardement du soluté J,  $k'_{(J)}$  : facteur de rétention du soluté J.

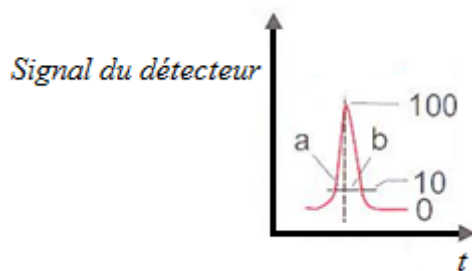
### Signal chromatographique en chromatographie d'élution



$$Signal_{(J)}(t) = A_{(J)} \frac{1}{\sigma_{(J)}(t)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{t-t_{R(J)}}{\sigma_{(J)}(t)}\right]^2}$$

$A_{(J)}$  : constante qui dépend de la quantité de soluté J (masse, nombre de moles, concentration),  $\sigma_{(J)}$  : écart-type (min),  $t_{R(J)}$  : temps de rétention brut du soluté J (min).  $w_{(J)}$ ,  $\delta_{(J)}$ ,  $\sigma_{(J)}$  : sont calculés à 13,5%, 50% et 60,6% de hauteur respectivement et sont en minutes.

### Facteur d'asymétrie $F_a$ et facteur de traînée $F_t$ en chromatographie d'élution



$$F_a = \frac{b}{a}$$

$$F_t = \frac{a+b}{2a}$$

## Rétention en chromatographie planaire :

$$R_{(J)} = \frac{p_J u_M}{u_M}$$

$R_{(J)}$  : Facteur de retardement du soluté  $J$ ,  $p_J$  : fraction du soluté  $J$  en phase mobile effective,  $u_M$  : vitesse de la phase mobile ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

## Statistique

loi	Binômiale	Poisson	Normale
Forme	$p_{(J)}(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} p_J^k q_J^{(n-k)}$	$p_{(J)}(k) = \frac{\lambda_J^k}{k!} e^{-\lambda_J}$	$p_{(J)}(k) = \frac{1}{\sigma_{(J)}(k) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left[ \frac{k - \bar{k}_{(J)}}{\sigma_{(J)}(k)} \right]^2}$
Espérance	$\bar{k}_{(J)} = np_J$	$\bar{k}_{(J)} = \lambda_J$	$\bar{k}_{(J)} = \bar{k}_{(J)}$
Variance	$V_{(J)}(k) = np_J q_J$	$V_{(J)}(k) = \lambda_J$	$V_{(J)}(k) = \sigma_{(J)}^2(k)$
Ecart-type	$\sigma_{(J)}(k) = \sqrt{np_J q_J}$	$\sigma_{(J)}(k) = \sqrt{\lambda_J}$	$\sigma_{(J)}(k) = \sigma_{(J)}(k)$

## Chromatographie GC

$$\ln \left( \frac{P_A^*(T_2)}{P_A^*(T_1)} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_{m,A}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \left( \frac{P_A^*(T_2)}{P_A^*(T_1)} \right) = \frac{\Delta_{sub} H_{m,A}}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$P_A^*(T)$  : pression de vapeur saturante du soluté  $A$  à la température  $T$  (Pa),  $\Delta_{vap} H_{m,A}$  : enthalpie molaire de vaporisation du soluté  $A$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta_{sub} H_{m,A}$  : enthalpie molaire de sublimation du soluté  $A$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).  $T = T_{eb,A}$  et  $T = T_{sub,A}$  lorsque  $P_A^*(T) = P_{amb}$ . Les températures sont en Kelvin.

$$P = \sum_{i=1}^N \gamma_i x_i P_i^* = P_M^*$$

$P$  : pression totale de gaz (Pa),  $P_M^*$  : pression de vapeur saturante d'un mélange de liquides miscibles (Pa),  $P_i^*$  : pression de vapeur saturante du soluté  $i$  (Pa),  $x_i$  : fraction molaire du soluté  $i$ ,  $\gamma_i$  : coefficient d'activité du soluté  $i$ . Pour les solutions réelles,  $\gamma_i \neq 1$ . Pour les solutions idéales,  $\gamma_i \rightarrow 1$ .

$$SR = \frac{(\text{débit sortie split}) + (\text{débit sortie colonne})}{\text{débit sortie colonne}}$$

$SR$  : split ratio.

## Chromatographie GC sur colonne capillaire WCOT et SCOT

$$\beta = \frac{V_{mo}}{V_{st}} = \frac{d_i}{4d_f}$$

$\beta$  : rapport de phase,  $d_i$  : diamètre interne de la colonne (mm),  $d_f$  : épaisseur du film de phase stationnaire (mm).

## Chromatographie GC : Indice de Kovats en fonction de la température en mode isotherme

$$I_x(T) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T)$$

$I_x(T)$  : indice de Kovats d'un soluté  $x$  à la température  $T$ ,  $A$ ,  $B$  et  $C$  : constantes.

## Chromatographie GC : Constante de Mc Reynolds

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

$\Delta I_s$  : constante de Mc Reynolds du soluté  $s$ ,  $I_{s, \text{phase considérée}}$  : indice de Kovats du soluté  $s$  sur la phase stationnaire considérée,  $I_{s, \text{phase squalane}}$  : indice de Kovats du soluté  $s$  sur une phase stationnaire de squalane.

## Polarité d'un éluant organique ou hydro-organique

$$P'_E = \sum_{i=1}^N \Phi_i P'_i$$

$P'_E$  : polarité de l'éluant,  $\Phi_i$  : fraction volumique de solvant  $i$ ,  $P'_i$  : polarité du solvant  $i$ .

## Chromatographie HPLC sur phase stationnaire de partage normale

$$\log k'_{(J)} = -a[P] + b \rightarrow \text{phase stationnaire aminopropyle}$$

$$\log k'_{(J)} = -a \log x_p + b \rightarrow \text{phase stationnaire cyanopropyle}$$

$k'_{(J)}$  : facteur de rétention du soluté  $J$ ,  $a$  : constante,  $b$  : constante,  $[P]$  : concentration du solvant le plus polaire dans l'éluant,  $x_p$  : fraction molaire du solvant le plus polaire dans l'éluant.

## Chromatographie HPLC sur phase stationnaire de partage inverse

$$\log k'_{(J)} = \log k'_{(J)_w} + a(\Phi_o)^2 - b\Phi_o \rightarrow \text{cas général}$$

$$\log k'_{(J)} = \log k'_{(J)w} - S\Phi_o \rightarrow \text{cas particulier}$$

$$\log k'_{(J)} = a \log P_{(J)} + b$$

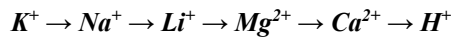
$k'_{(J)}$  : facteur de rétention du soluté  $J$ ,  $k'_{(J)w}$  : facteur de rétention du soluté  $J$  lorsque l'éluant est constitué seulement de phase aqueuse,  $a$  : constante,  $b$  : constante,  $S$  constante définie pour chaque couple éluant/soluté,  $\Phi_o$  : fraction volumique en solvant organique dans l'éluant,  $P_{(J)}$  : coefficient de partage octan-1-ol/eau du soluté  $J$ .

### Chromatographie IC

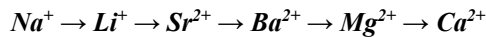
$$\log \left( k'_{(J^{x\pm})} \right) = \frac{1}{y} \log \left( K_{E^{y\pm}}^{J^{x\pm}} \right) + \frac{x}{y} \log \left( \frac{C_D}{y} \right) - \frac{x}{y} \log \left( [E^{y\pm}]_M \right) + \log (\Phi_{SM})$$

$k'_{(J^{x\pm})}$  : facteur de rétention du soluté  $J^{x\pm}$ ,  $K_{E^{y\pm}}^{J^{x\pm}}$  : constante d'échange entre l'ion de l'éluant  $E^{y\pm}$  et l'ion du soluté  $J^{x\pm}$ ,  $x$  : charge du soluté  $J^{x\pm}$ ,  $y$  : charge de l'éluant  $E^{y\pm}$ ,  $C_D$  : capacité disponible de la phase stationnaire,  $[E^{y\pm}]_M$  : concentration de l'ion éluant  $E^{y\pm}$  en phase mobile,  $\Phi_{SM}$  : rapport de phase effectif.

Sur résine carboxylique, la rétention augmente le long de la série:



Sur résine aminodiacétate, la rétention augmente le long de la série:



### Chromatographie SEC

$$R_g = a \left( \frac{M_M}{M_0} \right)^{0,588}$$

$R_g$  : Rayon de giration d'une macromolécule (nm),  $a$  : constante (nm)  $M_M$  : masse molaire de la macromolécule ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M_0$  : masse molaire des monomères constituant la macromolécule ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$K_{av(M)} = \frac{V_{R(M)} - V_i}{V_c - V_i}$$

$K_{av(M)}$  : constante de distribution de la macromolécule  $M$ ,  $V_{R(M)}$  : volume de rétention de la macromolécule (mL),  $V_i$  : volume interstitiel (mL),  $V_c$  : volume de la colonne chromatographique (mL).