

GC

Exercice n°1

D'un point de vue thermodynamique, en étudiant l'influence de la température pour la chromatographie en phase gazeuse, on peut montrer que : $\ln(k'_{(J)}) = (a/T) + b$, pour un soluté J quelconque. Dans cette équation, a et b sont des constantes positives et T représente la température.

Exprimer $\ln(k'_{(J)})$ en fonction de $\Delta_D H^0_{(J)}$, $\Delta_D S^0_{(J)}$ et Φ_{SM} ($\Phi_{SM} = V_s/V_M$). Relier les constantes a et b de l'équation : $\ln(k'_{(J)}) = (a/T) + b$ aux grandeurs thermodynamiques lorsque $\Phi_{SM} = 1$. La chromatographie du soluté J est-elle endo- ou exothermique ?

Exprimer $K_{D(J)}$ en fonction de a , b et T lorsque $\Phi_{SM} = 1$. La constante de distribution $K_{D(J)}$ est-elle supérieure ou inférieure à 1 ?

Démontrer pour un soluté J quelconque que : $t_{R(J)} = t_M(1 + K_{D(J)}\Phi_{SM})$. Donner les définitions de $t_{R(J)}$ et t_M . Dans notre cas, $t_{R(J)}$ est-il plus petit ou plus grand que t_M lorsque $\Phi_{SM} = 1$?

Exprimer $t_{R(J)}$ en fonction de t_M , a , b et T lorsque $\Phi_{SM} = 1$. Quelle est l'influence de l'augmentation de la température sur $t_{R(J)}$? Dans notre cas, jouer sur la température peut-il être considéré comme un critère de séparation ?

Exercice n°2

Les chromatogrammes suivants ont été mesurés en chromatographie en phase gazeuse en mode isotherme avec une colonne garnie apolaire de 2 m.

Chromatogramme **A** : Néon

Chromatogramme **B** : alcools primaires non ramifiés de C₄-C₈

Les résultats obtenus sont les suivants :

Chromatogramme **A** : $t_R = 4,177$ min

Chromatogramme **B** : $t_R = 7,125 ; 9,374 ; 13,124 ; 19,418 ; 29,946$ min

Donner l'ordre d'élution des différents alcools.

Déterminer les temps de rétention nets de chaque alcool, les facteurs de rétention k' ainsi que les proportions de chacun des composés en phase stationnaire et en phase mobile.

Exercice n°3

On donne ci-après un tableau des valeurs du facteur de rétention k' obtenues en mode isotherme pour quatre gaz de raffinerie, étudiés à trois températures différentes sur une même colonne capillaire ($L = 30$ m, diamètre interne ID = $250\ \mu\text{m}$) dont la phase stationnaire est du type SE-30. Le chromatographe est muni d'une vanne cryogénique.

Composé	T_{EB} (°C)	k' @ -35°C	k' @ 25°C	k' @ 40°C
Ethylène	-104	0,249	0,102	0,083
Ethane	-89	0,408	0,148	0,117
Propène	-47	1,899	0,432	0,324
Propane	-42	2,123	0,481	0,352

En vous basant sur l'ordre d'élution, dire si la phase stationnaire SE-30 est polaire ou apolaire.

Calculer le facteur de sélectivité pour le couple propène-propane aux trois températures indiquées.

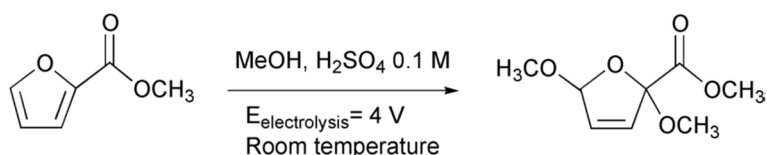
Pourquoi k' diminue-t-il lorsque la température croît, pour un même composé ?

Quel est le nombre de plateaux théoriques de la colonne pour le propane à 40°C, sachant qu'à cette température la résolution pour le couple propène-propane est égal à 2?

Calculer la HEPT correspondante.

Exercice n°4

Le méthyl 2,5-dihydro-2,5-diméthoxy-2-furancarboxylate est le produit d'électrolyse du méthyl-2-furoate dans le méthanol :



Le produit de la réaction se présente sous la forme de deux diastéréoisomères. Dans le cadre d'une étude de cette réaction, on veut identifier les signaux chromatographiques correspondant à ces composés. Une solution contenant ces deux produits commerciaux est analysée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne Carbowax (polyéthylèneglycol) de 30 m avec un débit de gaz vecteur de 2 mL·min⁻¹ soit : $\bar{u} = 68 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les chromatographies sont réalisées avec différents programmes de température. On effectue un palier à 100°C pendant une minute et on applique un gradient linéaire ascendant de température. Les résultats sont les suivants :

Programme de température	$t_{R(A)} / \text{min}$	$t_{R(B)} / \text{min}$	$t_{R(C)} / \text{min}$	$t_{R(D)} / \text{min}$
1 : 100 à 200°C @ 8°C / min	0,788	7,807	12,178	12,462
2 : 100 à 200°C @ 15°C / min	0,795	5,905	8,434	8,632
3 : 100 à 200°C @ 20°C / min	0,798	5,199	7,318	7,507

Attribuer les pics **A**, **B**, **C**, **D** aux différentes espèces chimiques.

Pour chaque chromatogramme, calculer les temps de rétentions nets de chaque composé, ainsi que les facteurs de sélectivité entre **B** et **C** et entre **C** et **D**.

Expliquer l'influence de la rampe de température sur la séparation.

Le méthanol peut-il être utilisé comme marqueur de temps mort pour la colonne Carbowax à disposition ?

Ces mesures permettent-elles de déterminer le point d'ébullition des composés ?

Exercice n°5

Nous disposons au laboratoire d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne apolaire HP-1 (30 m) et d'un détecteur FID (Flame Ionisation Detector).

Comment peut-on facilement déterminer, à température et débit de gaz vecteur constants, le temps mort de la colonne HP-1 avec ce type d'équipement ? (donner deux méthodes différentes)

On étudie un mélange d'alcane linéaires de C₆ à C₁₀ dans des conditions isothermes (110°C) à débit de gaz vecteur constant (1,2 mL·min⁻¹). Les temps de rétention et les bases des différents pics chromatographiques sont les suivants :

Temps (min)	2,430	2,545	2,756	3,148	3,866
Base (min)	0,0143	0,0150	0,0161	0,0202	0,0304

Quel est l'ordre d'élution des différents alcanes ainsi séparés ?

S'agit-il de temps de rétention bruts ou nets ?

A partir des 3 premiers pics, déterminer le temps mort de la colonne HP-1.

Calculer le nombre de plateaux théoriques pour C₈.

Calculer l'indice de Kovats d'un composé dont le temps de rétention brut, obtenu dans les mêmes conditions est de 3,020 min.

Exercice n°6

Un mélange contenant trois alcanes linéaires C₇, C₈, C₉ et un ester E a été analysé par GC en mode isotherme à 110°C avec une colonne WCOT (HP-1 : polydiméthylsiloxane pur) de 30 m. Le chromatographe GC est équipé d'un détecteur FID. Le tableau suivant retrace les résultats obtenus, mais certaines données ont été perdues :

composé	t_R (min)	w (min)	$I_{(110^\circ C)}$
1	2,550	0,018	?
2	?	0,020	789
3	2,760	0,022	?
4	3,150	0,032	?

t_R : temps de rétention brut, w : base du pic chromatographique, $I_{(110^\circ C)}$: indice de Kovats à 110°C.

Attribuer les numéros 1 à 4 aux composés C₇, C₈, C₉ et E.

Attribuer des indices de Kovats aux composés 1, 3 et 4.

Certains auteurs proposent d'utiliser CH₄ comme marqueur de temps mort. Est-ce possible dans notre cas ?

Calculer le temps mort de la colonne par une autre méthode. Le temps de rétention brut de CH₄ obtenu dans les mêmes conditions chromatographiques est : $t_{R(CH_4)} = 2,308$ min. CH₄ est-il un bon indicateur de temps mort ?

Calculer $t_{R'}(E)$ puis $t_{R(E)}$ en utilisant le temps de rétention brut de CH₄ comme temps mort.

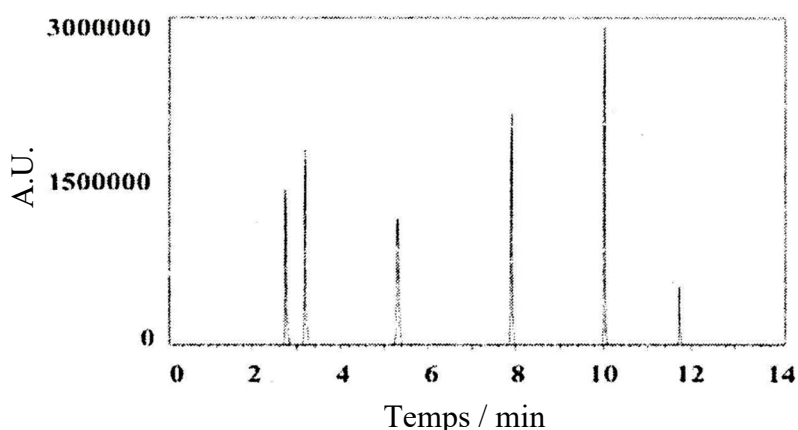
Le composé E peut-il être utilisé comme étalon pour quantifier C₈ ?

Pour calculer le nombre de plateaux théoriques moyens d'une colonne GC, on se base sur la rétention du composé C₈. Calculer le nombre de plateaux théoriques moyens par mètre de la colonne chromatographique HP-1.

Sachant qu'une colonne HPLC présente environ 10000 plateaux théoriques moyens par mètre, expliquer pourquoi la GC est plus performante que l'HPLC?

Exercice n°7

Un mélange contenant les alcools suivants : $\text{CH}_3\text{-OH}$ (**A**), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**B**), $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**C**), $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**D**) , $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**E**), $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OH}$ (**F**) a été analysé par GC en mode gradient de température de 40°C à 240°C ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une colonne WCOT de 30 m dont la phase stationnaire est en polyéthylèneglycole. Le chromatographe GC est équipé d'un détecteur FID. Le chromatogramme présenté ci-après a été obtenu avec comme gaz vecteur de l'hélium à un débit de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$:



Les données sont les suivantes :

Composé	A	B	C	D	E	F
Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5	6
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	65	79	97	117	138	157
Moment dipolaire (D)	1,70	1,66	1,68	1,66	1,70	1,65

Répondez aux affirmations suivantes :

- | | Vrai | Faux |
|---|--------------------------|--------------------------|
| ▪ La phase stationnaire est une phase apolaire. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ La phase stationnaire génère des liaisons hydrogène avec les alcools étudiés. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Les interactions par liaison hydrogène sont moins intenses que les interactions dipolaires. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

- | | Vrai | Faux |
|--|--------------------------|--------------------------|
| ▪ Les interactions par liaison hydrogène avec la phase stationnaire sont quasiment identiques pour chaque alcool du mélange. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ La séparation des alcools est basée sur la volatilité de ces derniers. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Les alcools sont élués par ordre décroissant de température d'ébullition. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ L'ordre d'élution (t_R croissants) est : A, B, C, D, E, F. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ Le détecteur FID utilisé est adéquat pour détecter correctement les alcools étudiés. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Pour trouver l'indice de Kovats de l'hexan-1-ol, ce dernier est mélangé avec trois alcanes linéaires C₈, C₉, C₁₀. Le mélange est analysé par GC en mode isotherme à 110°C avec une colonne WCOT de 30 m dont la phase stationnaire est en polydiméthylsiloxane pur (colonne HP-1). Le chromatographe GC est équipé d'un détecteur FID.

Les résultats obtenus sont les suivants :

composé	temps de rétention brut / min	base / min
C ₈	2,630	0,018
hexan-1-ol	2,841	0,019
C ₉	3,047	0,022
C ₁₀	3,814	0,032

A partir des résultats consignés dans le tableau précédent, calculer l'indice de Kovats de l'hexan-1-ol. Arrondir au nombre entier le plus proche.

Répondez aux affirmations suivantes :

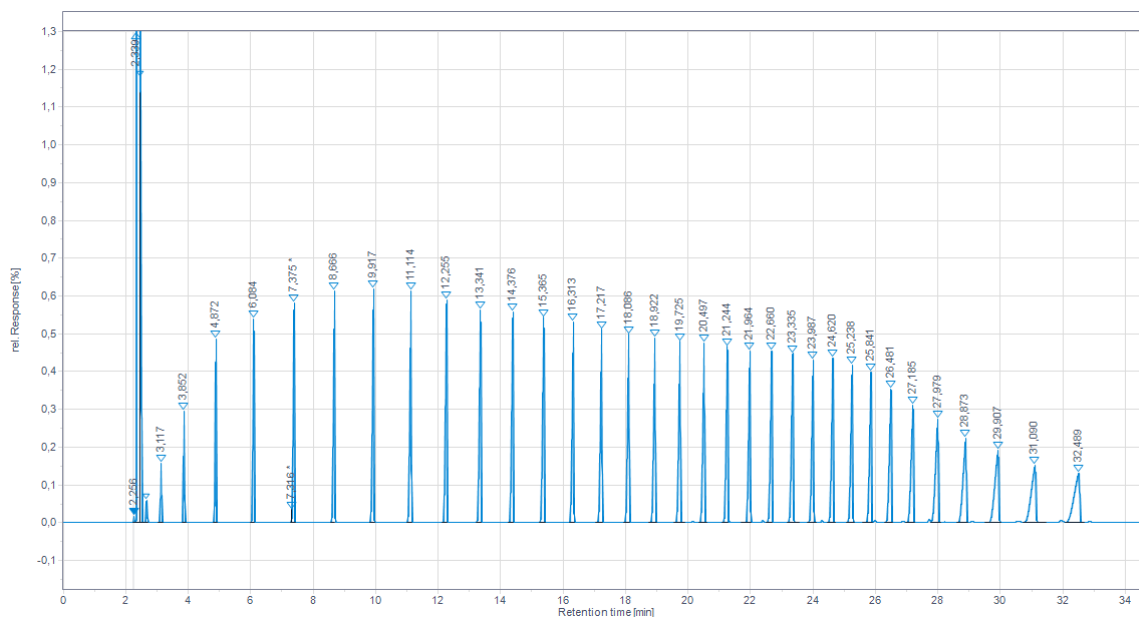
- | | Vrai | Faux |
|--|--------------------------|--------------------------|
| ▪ La chromatographie GC est sous contrôle entropique. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| ▪ En GC, on peut écrire : $\ln k' = \frac{a}{T} + b$. a et b des constantes ($a > 0$) et T représente la température de la colonne. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

	Vrai	Faux
▪ En GC, $t_{R(j)}$ augmente lorsque la température augmente.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
▪ En mode isotherme, les pics chromatographiques de C ₈ , C ₉ et C ₁₀ sont équidistants.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
▪ L'indice de Kovats permet d'identifier une substance sans ambiguïté.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
▪ L'indice de Kovats est indépendant de la température.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
▪ L'indice de Kovats des alcanes linéaires est indépendant de la nature de la phase stationnaire.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
▪ Le détecteur FID n'est pas adéquat pour détecter correctement les alcanes étudiés.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

L'hexan-1-ol peut-il servir d'étalon interne pour doser le composé C₈ dans le mélange étudié ? Justifier votre réponse par le calcul.

Exercice n°8

Une séparation en chromatographie GC réalisée sur une colonne HP-1 en mode programmation de température d'un mélange d'alcanes linéaires de C₈ à C₄₀ donne le chromatogramme ci-après. Les trois premiers pics correspondent au solvant dans lequel le mélange d'alcanes a été dissout.



Le programme de température est le suivant :

80°C pendant une minute

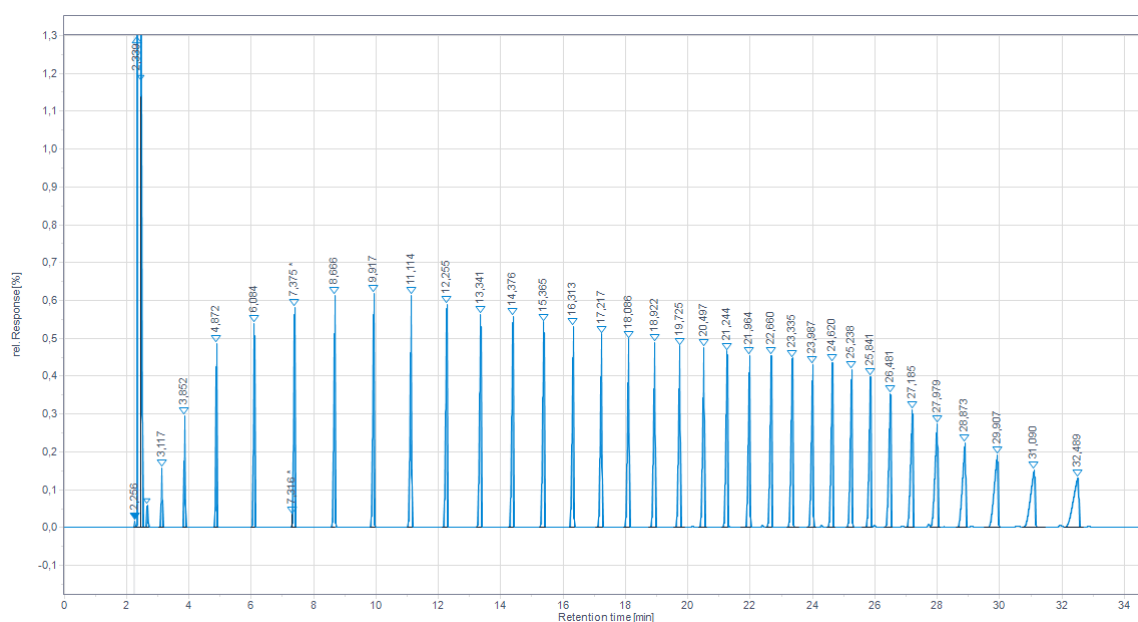
80°C à 325°C @ 10°C / min

325°C pendant 12 minutes

Donner l'ordre d'élution (t_R croissants) des alcanes étudiés en remplissant le tableau donné ci-après :

alcane	t_R / min	alcane	t_R / min	alcane	t_R / min
	3,117		15,365		23,987
	3,852		16,313		24,620
	4,872		17,217		25,238
	6,084		18,086		25,841
	7,375		18,922		26,481
	8,666		19,725		27,185
	9,917		20,497		27,979
	11,114		21,244		28,873
	12,255		21,964		29,907
	13,341		22,660		31,090
	14,376		23,335		32,489

Dessiner sur le chromatogramme le programme de température en reportant sur l'axe des ordonnées de droite la température de la colonne en °C.



Basé sur la superposition du chromatogramme et du programme de température, expliquer l'allure des pics chromatographiques et commenter la distance qui sépare deux pics successifs.

Calculer l'indice de Kovats des stupéfiants dont les temps de rétention ont été obtenus avec les mêmes conditions chromatographiques : l'amphétamine $t_R = 6,381$ min, l'éphédrine $t_R = 9,454$ min, la cocaïne $t_R = 17,973$ min. Arrondir les valeurs au nombre entier le plus proche.

Les indices de Kovats dans ce domaine de temps de rétention ont-ils été calculés de la même manière ? Justifier votre réponse.

Exercice n°9

Une expérience en GC est réalisée avec une colonne apolaire à base de polysiloxanes à $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le temps mort de la colonne, mesuré en mode isotherme à 80°C , est évalué avec un mélange d'alcane C_6 , C_7 et C_8 dont les temps de rétention sont 271, 311, et 399 s. Le temps de rétention de la pyridine sur cette phase stationnaire est de 346 s.

Calculer le temps mort de la colonne dans les conditions isothermes indiquées.

Calculer la constante de Mc Reynolds de la pyridine sur cette phase stationnaire. L'indice de Kovats de la pyridine sur une phase stationnaire de squalane est de 695.

La pyridine a-t-elle une meilleure affinité pour cette phase stationnaire ou pour une phase stationnaire de squalane ?