

## 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  $\Phi_{SM}$  ( $\Phi_{SM} = V_s/V_M$ ). 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 ?

$$k'_{(J)} = K_{D(J)} \Phi_{SM} \Rightarrow \ln k'_{(J)} = \ln K_{D(J)} + \ln \Phi_{SM}$$

Comme :

$$K_{D(J)} = e^{-\frac{\Delta_D G^0_{(J)}}{RT}} \Rightarrow \ln K_{D(J)} = \frac{-\Delta_D G^0_{(J)}}{RT} = \frac{-\Delta_D H^0_{(J)} + T \Delta_D S^0_{(J)}}{RT} = \frac{-\Delta_D H^0_{(J)}}{RT} + \frac{\Delta_D S^0_{(J)}}{R}$$

$$\ln k'_{(J)} = \ln K_{D(J)} + \ln \Phi_{SM} \Rightarrow \ln k'_{(J)} = -\frac{\Delta_D H^0_{(J)}}{RT} + \frac{\Delta_D S^0_{(J)}}{R} + \ln \Phi_{SM}$$

Lorsque  $\Phi_{SM} = 1$ , on aura alors :

$$\ln k'_{(J)} = -\frac{\Delta_D H^0_{(J)}}{RT} + \frac{\Delta_D S^0_{(J)}}{R} = \frac{a}{T} + b$$

$$a = \frac{-\Delta_D H^0_{(J)}}{R} \text{ et } b = \frac{\Delta_D S^0_{(J)}}{R}$$

La chromatographie de  $J$  est exothermique car comme  $a$  est positif alors  $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$ .

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 ?

$$\ln k'_{(J)} = \frac{a}{T} + b = \ln K_{D(J)} \Rightarrow K_{D(J)} = e^{\left(\frac{a}{T} + b\right)}$$

*Comme  $a$ ,  $b$  et  $T$  sont positifs et comme  $e^x > 1$  lorsque  $x > 0$  alors  $K_{D(J)} > 1$ .*

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  $\Phi_{SM} = 1$  ?

$$k'_{(J)} = \frac{t_{R(J)} - t_M}{t_M} = K_{D(J)}\Phi_{SM} \Rightarrow t_{R(J)} - t_M = t_M K_{D(J)}\Phi_{SM} \Rightarrow t_{R(J)} = t_M \left(1 + K_{D(J)}\Phi_{SM}\right)$$

*$t_M$  est le temps mort : c'est le temps qui sépare l'injection et le maximum du pic d'un soluté non retenu par la phase stationnaire.*

*$t_{R(J)}$  est le temps de rétention brut : c'est le temps qui sépare l'injection et le maximum du pic d'un soluté retenu par la phase stationnaire.*

*Comme  $K_{D(J)} > 1$  alors  $t_{R(J)} > t_M$ .*

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 ?

$$t_{R(J)} = t_M \left(1 + K_{D(J)}\Phi_{SM}\right) \Rightarrow t_{R(J)} = t_M \left(1 + K_{D(J)}\right) = t_M \left(1 + e^{\left(\frac{a}{T} + b\right)}\right)$$

*D'après cette équation, comme  $a$  et  $b$  sont positifs, si  $T$  augmente, alors l'exponentielle diminue et donc le temps de rétention diminue aussi.*

*Oui car en jouant sur la température, on peut déplacer le temps de rétention dans le sens qui nous intéresse. Il y aura une influence sur la résolution  $R_s$ , via le temps de rétention ainsi que sur le facteur de sélectivité  $\alpha$  et sur le facteur de rétention  $k'$ .*

## **Exercice n°2**

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

Chromatogramme **A** : Néon

Chromatogramme **B** : alcools primaires non ramifiés de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>

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.

***Les alcools sortent par ordre croissant du nombre d'atome de carbone.***

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.

***Le temps mort est estimé à partir du néon :  $t_M = 4,177$  min. Les temps de rétention nets des alcools sont alors :  $t'_{R(1)} = 7,125 - 4,177 = 2,948$  min,  $t'_{R(2)} = 5,197$  min,  $t'_{R(3)} = 8,947$  min,  $t'_{R(4)} = 15,241$  min,  $t'_{R(5)} = 25,769$  min.***

$$\text{On a : } k'_{(j)} = \frac{t'_{R(j)}}{t_M}$$

$$k'_{(1)} = 2,948 / 4,177 = 0,706, k'_{(2)} = 1,244, k'_{(3)} = 2,142, k'_{(4)} = 3,649, k'_{(5)} = 6,169$$

$$\text{On a } k'_{(j)} = \frac{q_{(j)}}{p_{(j)}} \text{ avec } q_{(j)} \text{ la proportion en phase stationnaire et } p_{(j)} \text{ la proportion en phase}$$

***mobile. La conservation de la matière implique que :  $q_{(j)} + p_{(j)} = 1$ . En combinant les deux équations on aura :***

$$q_{(j)} = k'_{(j)} p_{(j)} \Rightarrow k'_{(j)} p_{(j)} + p_{(j)} = 1 \Rightarrow p_{(j)} = \frac{1}{1 + k'_{(j)}} \text{ et } q_{(j)} = 1 - p_{(j)}$$

$p_{(1)} = 0,586, q_{(1)} = 0,414, p_{(2)} = 0,446, q_{(2)} = 0,554, p_{(3)} = 0,318, q_{(3)} = 0,682, p_{(4)} = 0,215, q_{(4)} = 0,785, p_{(5)} = 0,139, q_{(5)} = 0,861.$

### 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.

*Plus le nombre d'atomes de carbone est grand, plus les composés sont apolaires. Le fait que les temps de rétention, au sein d'une même famille, suivent le nombre d'atomes de carbone, la colonne SE-30 est apolaire. De plus, les alcènes, plus polaires que les alcanes sont moins retenus, ce qui confirme le caractère apolaire de la phase stationnaire.*

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

*On dénomme le propane  $p_a$  et le propène  $p_e$  :*

$$\alpha_{(1,2)} = \frac{t'_{R(2)}}{t'_{R(1)}} = \frac{k'_{(2)}}{k'_{(1)}}, \alpha_{(pe, pa)} (-35^\circ\text{C}) = 1,12 ; \alpha_{(pe, pa)} (25^\circ\text{C}) = 1,11 ; \alpha_{(pe, pa)} (40^\circ\text{C}) = 1,09$$

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

$$\text{On a : } k'_{(j)} = K_{D(j)} \beta^{-1} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \beta^{-1} \Rightarrow \ln k'_{(j)} = \frac{a}{T} + b \text{ avec } a > 0$$

*En augmentant la température, on diminue  $K_{D(J)}$  car on favorise le transfert du soluté  $J$  vers la phase mobile. En conséquence, on diminue  $k'_{(J)}$  car le rapport de phase  $\beta$  ne change pas avec la température.*

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 ?

*En utilisant les notations  $p_a$  et  $p_e$  introduites ci-avant, la résolution propène-propane s'exprime :*

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

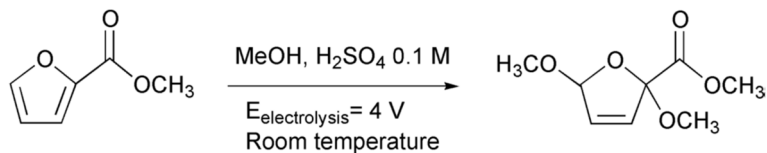
$$N_{(p_a)} = \left( 4 \times 2 \times \left( \frac{1,09}{1,09 - 1} \right) \times \left( \frac{1 + 0,352}{0,352} \right) \right)^2 = 138489$$

Calculer la HEPT correspondante.

$$H = \frac{L}{N} = \frac{30}{138489} = 2,16 \times 10^{-4} \text{ m}$$

### 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<sup>-1</sup> 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	0,798	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	0,788	5,199	7,318	7,507

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

*Les solutés et la phase stationnaire sont tous les deux polaires. Leur nature étant identique, l'ordre d'élution suivra les températures d'ébullition des solutés. Les pics A, B, C et D correspondront au méthanol, au méthyl-2- furoate, et aux deux diastéréoisomères du méthyl 2,5-dihydro-2,5-diméthoxy-2-furancarboxylate.*

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**.

*On peut calculer le temps mort à partir de la longueur de la colonne et de la vitesse linéaire d'écoulement moyenne de la phase mobile  $\bar{u}$  :  $t_M = \frac{L}{\bar{u}}$ .*

$$t_M = \frac{L}{\bar{u}} = \frac{30 \times 10^2}{68} = 44,11 \text{ s} = 0,735 \text{ min}$$

Comme  $t'_{R(J)} = t_{R(J)} - t_M$  et  $\alpha_{(I, J)} = t'_{R(J)} / t'_{R(I)}$ , on obtient :

**Rampe de température 1 :**  $t_M = 0,735 \text{ min}$  ;  $t'_{R(B)} = 7,072 \text{ min}$  ;  $t'_{R(C)} = 11,443 \text{ min}$  ;  $t'_{R(D)} = 11,727 \text{ min}$  ;  $\alpha_{(B, C)} = 1,618$  ;  $\alpha_{(C, D)} = 1,025$

**Rampe de température 2 :**  $t_M = 0,735 \text{ min}$  ;  $t'_{R(B)} = 5,170 \text{ min}$  ;  $t'_{R(C)} = 7,699 \text{ min}$  ;  $t'_{R(D)} = 7,897 \text{ min}$  ;  $\alpha_{(B, C)} = 1,489$  ;  $\alpha_{(C, D)} = 1,026$

**Rampe de température 3 :**  $t_M = 0,735 \text{ min}$  ;  $t'_{R(B)} = 4,464 \text{ min}$  ;  $t'_{R(C)} = 6,583 \text{ min}$  ;  $t'_{R(D)} = 6,772 \text{ min}$  ;  $\alpha_{(B, C)} = 1,475$  ;  $\alpha_{(C, D)} = 1,029$

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

*Les rampes de température sont les suivantes : rampe 1 (8°C / min), rampe 2 (15°C / min), rampe 3 (20°C / min). Plus les rampes de température sont pentues plus le facteur de sélectivité augmente pour les deux diastéréoisomères (1,025 à 1,029). En revanche, le facteur de sélectivité entre les composés B et C diminue tout en restant correcte ( $\alpha > 1$ ). L'augmentation de température permet aussi de réduire le temps de chromatographie.*

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

*Le méthanol ne peut pas être utilisé comme marqueur de temps mort car son temps de rétention brut est toujours supérieur au temps mort calculé. Le méthanol possède des interactions spécifiques avec la phase stationnaire à travers des liaisons hydrogène qui l'empêche d'être un marqueur de temps mort réaliste.*

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

*Bien que l'ordre d'élution dans ce cas suive les points d'ébullition croissants, on ne peut les déterminer.*

### **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 porteur constants, le temps mort de la colonne HP-1 avec ce type d'équipement ? (donner deux méthodes différentes)

*On procède à l'analyse d'un mélange d'alcane à partir de C<sub>6</sub> et on se base sur les temps de rétention bruts. On utilise la relation de Kovats :  $\ln(t_R - t_M) = an + b$ . Dans cette équation,  $t_R$  et  $t_M$  représentent les temps de rétention bruts et mort respectivement,  $n$  représente le nombre d'atomes de carbone et  $a$  et  $b$  sont des constantes. Une autre possibilité serait l'utilisation du méthane dont le temps de rétention serait très proche du temps Mort (voir exercice 7). On pourrait enfin utiliser un soluté non retenu mais détectable par un détecteur FID.*

On étudie un mélange d'alcane linéaires de  $C_6$  à  $C_{10}$  dans des conditions isothermes ( $110^\circ\text{C}$ ) à débit de gaz porteur constant ( $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). 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 ?

*Le principe "qui se ressemblent s'assemblent" prévaut, le soluté le plus retenu est le plus hydrophobe (température d'ébullition et masse molaire les plus hautes) car la colonne est apolaire, il s'agit de  $C_{10}$ . L'ordre d'élution est donc  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$  et  $C_{10}$ .*

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

*Il s'agit de temps de rétention bruts  $t_R$*

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

*On construit un système à trois équations-trois inconnues :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln(t_{R(C_6)} - t_M) = 6a + b \\ \ln(t_{R(C_7)} - t_M) = 7a + b \\ \ln(t_{R(C_8)} - t_M) = 8a + b \end{array} \right.$$

*Si on effectue  $l_2 - l_1$  et  $l_3 - l_2$  on aura :*



$$\begin{aligned}
\ln \left( \frac{(t_{R(C_7)} - t_M)}{(t_{R(C_6)} - t_M)} \right) &= \ln \left( \frac{(t_{R(C_8)} - t_M)}{(t_{R(C_7)} - t_M)} \right) \\
\frac{(t_{R(C_7)} - t_M)}{(t_{R(C_6)} - t_M)} &= \frac{(t_{R(C_8)} - t_M)}{(t_{R(C_7)} - t_M)} \\
(t_{R(C_7)} - t_M)^2 &= (t_{R(C_6)} - t_M)(t_{R(C_8)} - t_M) \\
t_{R(C_7)}^2 - 2t_{R(C_7)}t_M + t_M^2 &= t_{R(C_6)}t_{R(C_8)} - t_{R(C_6)}t_M - t_{R(C_8)}t_M + t_M^2 \\
t_M(t_{R(C_6)} + t_{R(C_8)} - 2t_{R(C_7)}) &= t_{R(C_6)}t_{R(C_8)} - t_{R(C_7)}^2 \\
t_M &= \frac{t_{R(C_6)}t_{R(C_8)} - t_{R(C_7)}^2}{(t_{R(C_6)} + t_{R(C_8)} - 2t_{R(C_7)})} = \frac{2,430 \times 2,756 - 2,545^2}{(2,430 + 2,756 - 2 \times 2,545)} = \frac{0,220}{0,096} = 2,292 \text{ min}
\end{aligned}$$

Calculer le nombre de plateaux théoriques pour C<sub>8</sub> (ne pas tenir compte des chiffres après la virgule).

*Pour calculer le nombre de plateaux théoriques, on utilise :*

$$\begin{aligned}
N &= 16 \left( \frac{t_{R(C_8)}}{w_{(C_8)}} \right)^2 \\
N &= 16 \left( \frac{2,756}{0,0161} \right)^2 = 468842
\end{aligned}$$

Calculer l'indice de Kovats d'un composé dont le temps de rétention brut, obtenu dans les mêmes conditions est de 3,020 min (ne pas tenir compte des chiffres après la virgule).

*Pour un composé x, encadré par un alcane à n atomes de carbone et un alcane à n+1 atomes de carbones l'indice de Kovats est donné par :*

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 100n + 100 \left( \frac{\ln(t'_{R(x)}) - \ln(t'_{R(n)})}{\ln(t'_{R(n+1)}) - \ln(t'_{R(n)})} \right)$$

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 800 + 100 \left( \frac{\ln(3,020 - 2,292) - \ln(2,756 - 2,292)}{\ln(3,148 - 2,292) - \ln(2,756 - 2,292)} \right)$$

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 800 + 100 \left( \frac{\ln(0,728) - \ln(0,464)}{\ln(0,856) - \ln(0,464)} \right)$$

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 800 + 100 \left( \frac{0,450}{0,612} \right) = 873$$

*Ce calcul peut s'effectuer avec log au lieu de ln.*

### Exercice n°6

Un mélange contenant trois alcanes linéaires C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> 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. Certaines données ont été perdues :

composé	$t_R$ (min)	$w$ (min)	$I_{(110^\circ\text{C})}$
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,  $I_{(110^\circ\text{C})}$  : indice de Kovats à 110°C.

Attribuer les numéros 1 à 4 aux composés C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> et E.

**1 : C<sub>7</sub>, 2 : E, 3 : C<sub>8</sub>, 4 : C<sub>9</sub>**

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

**1 :  $I_{(110^\circ\text{C})} = 700$ , 3 :  $I_{(110^\circ\text{C})} = 800$ , 4 :  $I_{(110^\circ\text{C})} = 900$**

Certains auteurs proposent d'utiliser CH<sub>4</sub> comme marqueur de temps mort. Est-ce possible dans notre cas ?

*Oui car le principe du détecteur FID repose sur l'ionisation de solutés à basse énergie d'ionisation par une flamme générée par de l'hydrogène. Les ions et électrons ainsi produits sont collectés par des électrodes polarisées et génèrent un courant. Ce détecteur répond correctement aux dérivés carbonés et particulièrement aux alcanes.*

Calculer le temps mort de la colonne par une autre méthode. Le temps de rétention brut de CH<sub>4</sub> obtenu dans les mêmes conditions chromatographiques est :  $t_{R(CH_4)} = 2,308$  min. CH<sub>4</sub> est-il un bon indicateur de temps mort ?

*Dans le cas où le chromatographe GC est équipé avec un détecteur FID, on peut utiliser un mélange d'alcane, au minimum 3, de C<sub>6</sub> à C<sub>∞</sub> en mode isotherme à la température à laquelle on va effectuer la séparation. On utilise alors la relation de Kovats. En se basant sur les alcanes C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>9</sub>, on obtient :*

$$t_M = 2,305 \text{ min}$$

*En effet, on peut considérer que CH<sub>4</sub> est un bon indicateur de temps mort car son temps de rétention est très proche du temps mort calculé à l'aide de la relation de Kovats, 2,308 minutes au lieu de 2,305 minutes. L'approximation est rejetée si  $\Delta t_M > 0,05$  min.*

Calculer  $t_{R'(E)}$  puis  $t_{R(E)}$  en utilisant le temps de rétention brut de CH<sub>4</sub> comme temps mort.

*Pour calculer le temps de rétention du produit E, on se base sur son indice de Kovats en mode isotherme :*

$$I_E = 100n + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(E)}) - \log(t'_{R(n)})}{\log(t'_{R(n+1)}) - \log(t'_{R(n)})} \right)$$

*On aura dans notre cas :*

$$I_E = 100 \times 7 + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(E)}) - \log(t'_{R(C_7)})}{\log(t'_{R(C_8)}) - \log(t'_{R(C_7)})} \right)$$

$$I_E = 700 + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(E)}) - \log(0,242)}{\log(0,452) - \log(0,242)} \right)$$

$$t'_{R(E)} = 10^{\left( \log(0,242) + \frac{I_E - 700}{100} (\log(0,452) - \log(0,242)) \right)}$$

$$t'_{R(E)} = 10^{\left( \log(0,242) + \frac{789 - 700}{100} (\log(0,452) - \log(0,242)) \right)}$$

$$t'_{R(E)} = 0,422 \text{ min}$$

$$t_{R(E)} = 0,422 + 2,308 = 2,730 \text{ min}$$

Le composé E peut-il être utilisé comme étalon pour C<sub>8</sub> ?

*Pour être utilisé comme étalon pour C<sub>8</sub>, le produit E doit avoir une résolution supérieure à 1,5 avec le produit qui le précède (C<sub>7</sub>) et le produit à doser (C<sub>8</sub>) :*

$$R_{s(C_7, E)} = \frac{2(t_{R(E)} - t_{R(C_7)})}{w_{(E)} + w_{(C_7)}} = \frac{2(2,730 - 2,550)}{0,020 + 0,018} = 9,474$$

$$R_{s(E, C_8)} = \frac{2(t_{R(C_8)} - t_{R(E)})}{w_{(C_8)} + w_{(E)}} = \frac{2(2,760 - 2,730)}{0,020 + 0,022} = 1,429$$

*Le produit E ne peut pas être utilisé comme étalon pour C<sub>8</sub> car si sa résolution avec le composé qui précède est correcte (>> 1,5), sa résolution avec le composé à doser n'est pas assez suffisante.*

Pour calculer le nombre de plateaux théoriques moyens d'une colonne GC, on se base sur la rétention du composé C<sub>8</sub>. Calculer le nombre de plateaux théoriques moyens par mètre de la colonne chromatographique HP-1.

$$N_{(C_8)} = 16 \left( \frac{t_{R(C_8)}}{w_{(C_8)}} \right)^2 = 16 \left( \frac{2,760}{0,022} \right)^2 = 251822$$

$$\frac{N_{(C_8)}}{L} = \frac{251822}{30} = 8394$$

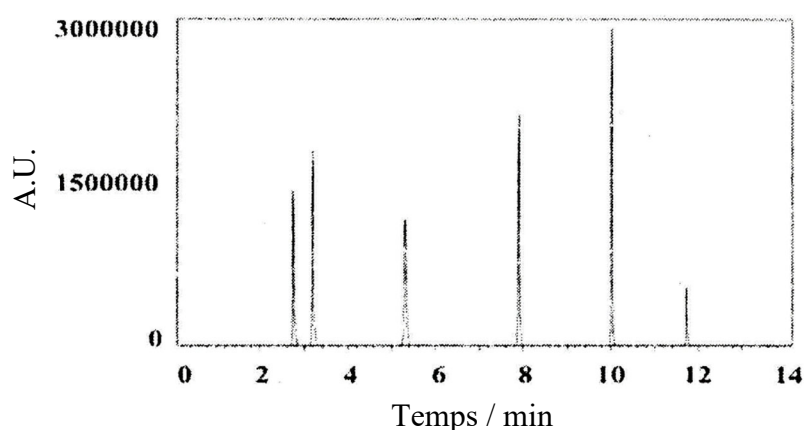
*Avec notre colonne GC, on observe un nombre de plateaux théoriques moyens par unité de longueur de 8394 plateaux par mètre.*

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

*Une colonne HPLC classique fait de l'ordre de 30 cm, soit :  $10000 \times 0,3 = 3000$  plateaux théoriques moyens alors que pour la colonne GC à disposition on aura 251822 plateaux théoriques moyens, la différence, en faveur de la GC explique sa performance.*

### **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  $40^\circ\text{C}$  à  $240^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 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 (°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 checked="" type="checkbox"/> |
| ▪ La phase stationnaire génère des liaisons hydrogène avec les alcools étudiés.  | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| ▪ Les interactions par liaison hydrogène sont moins intenses que les interactions dipolaires.                                | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| ▪ Les interactions par liaison hydrogène avec la phase stationnaire sont quasiment identiques pour chaque alcool du mélange. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| ▪ La séparation des alcools est basée sur la volatilité de ces derniers.   | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| ▪ Les alcools sont élués par ordre décroissant de température d'ébullition.  | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| ▪ L'ordre d'élution ( $t_R$ croissants) est : A, B, C, D, E, F.  | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| ▪ Le détecteur FID utilisé est adéquat pour détecter correctement les alcools étudiés.                                       | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |

Pour trouver l'indice de Kovats de l'hexan-1-ol, ce dernier est mélangé avec trois alcanes linéaires C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>. 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 <sub>8</sub>	2,630	0,018
hexan-1-ol	2,841	0,019
C <sub>9</sub>	3,047	0,022
C <sub>10</sub>	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.

*En mode isotherme, pour calculer l'indice de Kovats  $I_X$  d'un soluté X, on doit comparer son temps de rétention net avec celui de deux alcanes homologues supérieurs l'un de l'autre n et (n+1) dont les temps de rétention encadrent celui du soluté X :*

$$I_x = 100n + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(x)}) - \log(t'_{R(n)})}{\log(t'_{R(n+1)}) - \log(t'_{R(n)})} \right)$$

*A partir des temps de rétention bruts donnés par le chromatographe, il faut calculer les temps de rétention nets. Pour ce faire, on utilisera, en mode isotherme, la relation de Kovats qui relie le temps de rétention net au nombre d'atome de carbone  $n_{C(X)}$  de l'alcane X considéré :  $\ln(t_{R(X)} - t_M) = a n_{C(X)} + b$ . En exprimant le temps de rétention net, on aura :  $\ln(t_{R(X)} - t_M) = a n_{C(X)} + b$ . Pour un alcane donné, on aura trois inconnues :  $t_M$ , a et b. Il faut donc trouver et résoudre un système de trois équations basé sur les temps de rétention des trois alcanes homologues supérieurs étudiés :*

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln(t_{R(8)} - t_M) = 8a + b \\ \ln(t_{R(9)} - t_M) = 9a + b \\ \ln(t_{R(10)} - t_M) = 10a + b \end{array} \right\} \Rightarrow \ln \left( \frac{(t_{R(9)} - t_M)}{(t_{R(8)} - t_M)} \right) = \ln \left( \frac{(t_{R(10)} - t_M)}{(t_{R(9)} - t_M)} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{(t_{R(9)} - t_M)}{(t_{R(8)} - t_M)} = \frac{(t_{R(10)} - t_M)}{(t_{R(9)} - t_M)} \Rightarrow t_M (t_{R(8)} + t_{R(10)} - 2t_{R(9)}) = t_{R(8)}t_{R(10)} - t_{R(9)}^2$$

$$t_M = \frac{t_{R(8)}t_{R(10)} - t_{R(9)}^2}{(t_{R(8)} + t_{R(10)} - 2t_{R(9)})}$$

$$t_M = \frac{2,630 \times 3,814 - 3,047^2}{(2,630 + 3,814 - 2 \times 3,047)} = 2,133 \text{ min}$$

**On peut donc à présent calculer les temps de rétention nets de chaque soluté et accéder à l'indice de Kovats du soluté :**

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 100n + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(x)}) - \log(t'_{R(n)})}{\log(t'_{R(n+1)}) - \log(t'_{R(n)})} \right)$$

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 800 + 100 \left( \frac{\log(2,841 - 2,133) - \log(2,630 - 2,133)}{\log(3,047 - 2,133) - \log(2,630 - 2,133)} \right)$$

$$I_x(110^\circ\text{C}) = 800 + 100 \left( \frac{\log(0,708) - \log(0,497)}{\log(0,914) - \log(0,497)} \right) = 858$$

Répondez aux affirmations suivantes :

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

L'hexan-1-ol peut-il servir d'étalon interne pour doser le composé C<sub>8</sub> dans le mélange étudié ? Justifier votre réponse par le calcul.



*Sachant que l'hexan-1-ol possède un temps de rétention brut compris entre ceux des composés  $C_8$  et  $C_9$  du mélange étudié, il faut alors calculer la résolution entre  $C_8$  et l'hexan-1-ol ainsi que la résolution entre l'hexan-1-ol et  $C_9$ . Si ces deux résolutions sont supérieures à 1,5, alors, l'hexan-1-ol pourra servir d'étalon interne pour doser le composé  $C_8$  dans le mélange étudié.*

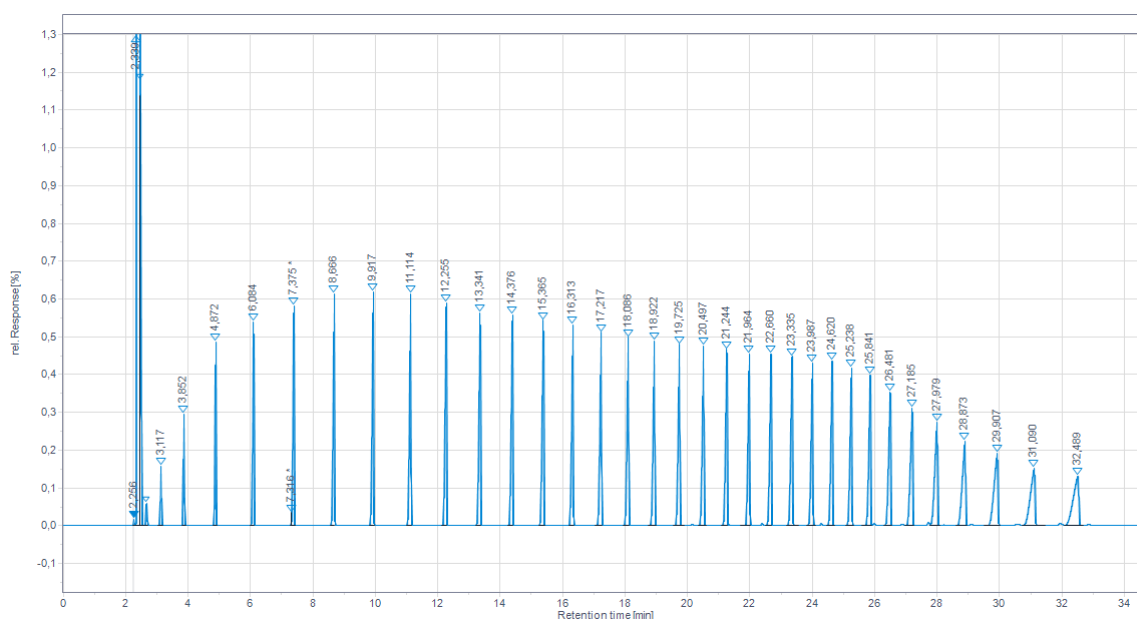
$$R_{s(C_8, \text{hexan-1-ol})} = \frac{2(t_{R(\text{hexan-1-ol})} - t_{R(C_8)})}{w_{(\text{hexan-1-ol})} + w_{(C_8)}} = \frac{2(2,841 - 2,630)}{0,019 + 0,018} = 11,41$$

$$R_{s(\text{hexan-1-ol}, C_9)} = \frac{2(t_{R(C_9)} - t_{R(\text{hexan-1-ol})})}{w_{(\text{hexan-1-ol})} + w_{(C_9)}} = \frac{2(3,047 - 2,841)}{0,019 + 0,022} = 10,05$$

*Comme les deux résolutions sont supérieures à 1,5 alors l'hexan-1-ol pourra servir d'étalon interne pour doser le composé  $C_8$  dans le mélange étudié.*

### Exercice n°8

Une séparation en chromatographie GC réalisée sur une colonne HP-1 en mode programmation de température d'un mélange d'alcane linéaires de  $C_8$  à  $C_{40}$  donne le chromatogramme ci-après. Les trois premiers pics correspondent au solvant dans lequel le mélange d'alcane a été dissout.



Le programme de température est le suivant :

80°C pendant une minute

80°C à 325°C @ 10°C / min

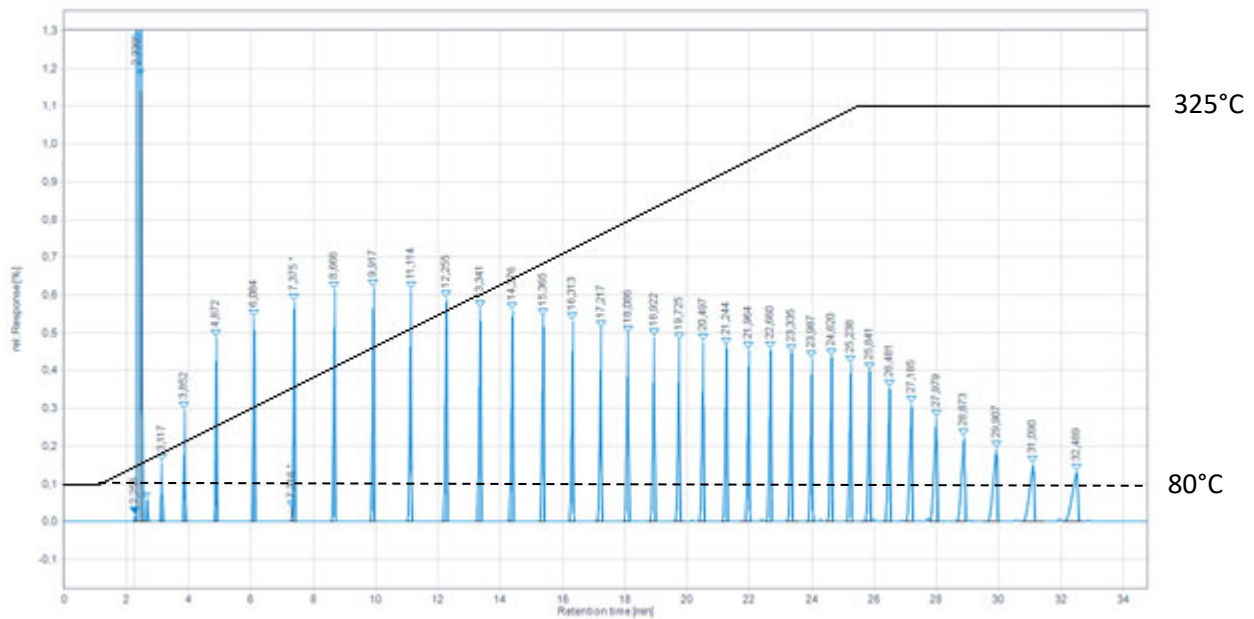
325°C pendant 12 minutes

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
$C_8$	3,117	$C_{19}$	15,365	$C_{30}$	23,987
$C_9$	3,852	$C_{20}$	16,313	$C_{31}$	24,620
$C_{10}$	4,872	$C_{21}$	17,217	$C_{32}$	25,238
$C_{11}$	6,084	$C_{22}$	18,086	$C_{33}$	25,841
$C_{12}$	7,375	$C_{23}$	18,922	$C_{34}$	26,481
$C_{13}$	8,666	$C_{24}$	19,725	$C_{35}$	27,185
$C_{14}$	9,917	$C_{25}$	20,497	$C_{36}$	27,979
$C_{15}$	11,114	$C_{26}$	21,244	$C_{37}$	28,873
$C_{16}$	12,255	$C_{27}$	21,964	$C_{38}$	29,907
$C_{17}$	13,341	$C_{28}$	22,660	$C_{39}$	31,090
$C_{18}$	14,376	$C_{29}$	23,335	$C_{40}$	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.

*On commence à 80°C pendant 1 minute puis à partir de 1 minute on effectue une rampe à 10°C par minutes durant 24,5 minutes pour finir avec un plateau à 325°C qui commence à 25,5 min et qui finit à 37,5 minutes :*



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.

*Tout au long de la rampe de température, les pics successifs sont quasiment équidistants et symétriques, ce qui est normale lors de la séparation d'une série homologues supérieurs avec une rampe de température linéaire. A partir de 25,5 minutes, la température atteint un palier isotherme et les pics deviennent dissymétriques et possèdent un espacement qui double entre chaque pic successif, conformément à la séparation d'une série homologues supérieurs en mode isotherme.*

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.

*Dans le cas d'une rampe linéaire de température, l'indice de Kovats d'un soluté x s'obtient à l'aide de la formule suivante :*

$$I_x(T) = 100n + 100 \left( \frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

*Dans cette formule, l'indice n correspond au nombre d'atomes de carbone de l'alcane qui précède le soluté x,  $t_{R(X)}$  correspond au temps de rétention brut du soluté x étudié,  $t_{R(n)}$  correspond au temps de rétention brut de l'alcane à n atomes de carbone qui précède le soluté x et  $t_{R(n+1)}$  correspond au temps de rétention brut de l'alcane à n+1 atomes de carbone qui suit le soluté x.*

$$I_{\text{amphétamine}}(T) = 100 \times 11 + 100 \left( \frac{t_{R(\text{amphétamine})} - t_{R(C_{11})}}{t_{R(C_{12})} - t_{R(C_{11})}} \right) = 1100 + 100 \left( \frac{6,381 - 6,084}{7,375 - 6,084} \right) = 1123$$

$$I_{\text{éphédrine}}(T) = 100 \times 13 + 100 \left( \frac{t_{R(\text{éphédrine})} - t_{R(C_{13})}}{t_{R(C_{14})} - t_{R(C_{13})}} \right) = 1300 + 100 \left( \frac{9,454 - 8,666}{9,917 - 8,666} \right) = 1363$$

$$I_{\text{cocaïne}}(T) = 100 \times 21 + 100 \left( \frac{t_{R(\text{cocaïne})} - t_{R(C_{22})}}{t_{R(C_{22})} - t_{R(C_{21})}} \right) = 2100 + 100 \left( \frac{17,973 - 17,217}{18,086 - 17,217} \right) = 2187$$

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

*Oui car tous les temps de rétentions de ces solutés se situent dans le domaine de la rampe de température linéaire.*

### **Exercice n°9**

Une expérience en GC est réalisée avec une colonne apolaire à base de polysiloxanes à 1,5 mL·min<sup>-1</sup>. Le temps mort de la colonne, mesuré en mode isotherme à 80°C, est évalué avec un mélange d'alcane C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> et C<sub>8</sub> 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.

*En procédant comme aux exercices précédents, en utilisant les trois alcanes, on trouve  $t_M = 237,66$  s.*

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.

*Pour obtenir la constante de Mc Reynolds de la pyridine, il faut calculer son indice de Kovats sur la phase stationnaire étudiée :*

$$I_{\text{pyridine}}(80^{\circ}\text{C}) = 100n + 100 \left( \frac{\log(t'_{R(x)}) - \log(t'_{R(n)})}{\log(t'_{R(n+1)}) - \log(t'_{R(n)})} \right)$$

$$I_{\text{pyridine}}(80^{\circ}\text{C}) = 100 \times 7 + 100 \left( \frac{\log(346 - 237,66) - \log(311 - 237,66)}{\log(399 - 237,66) - \log(311 - 237,66)} \right) = 749$$

$$\Delta I = I_{\text{phase considérée}} - I_{\text{squalane}} = 749 - 695 = 54$$

*La constante de Mc Reynolds pour la pyridine sur la phase stationnaire considérée est de 54.*

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

*La constante de Mc Reynolds est peu élevée, ce qui signifie qu'il y a peu de différence d'affinité du soluté pour le squalane et la phase stationnaire considérée. On peut aussi constater que l'indice de Kovats est plus élevé pour la phase considérée que pour le squalane, l'affinité du soluté est donc meilleure pour la phase stationnaire en question.*