

Compétences à acquérir pour le cours MSA

Chapitre I : Chromatographie

-Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Chromatographie qualitative

-Savoir différentier les grandeurs effectives et physiques pour les phases stationnaires et mobiles.

-Connaître le schéma synoptique de la chromatographie.

-Connaître le processus de séparation d'un soluté (interaction à 3 corps) et sa simplification : distribution du soluté entre les phases stationnaire et mobile.

-Savoir démontrer : $k'_{(J)} = K_{D(J)} \frac{V_s}{V_m} = K_{D(J)} \Phi_{SM}$

-Savoir démontrer la relation de Purnell.

Chromatographie qualitative : chromatographie d'élution

-Connaître le principe de la chromatographie d'élution.

-Connaître les définitions suivantes : temps mort, temps de rétention brut et temps de rétention net.

-Savoir relier ces temps aux volumes correspondants en fonction du flux volumique F_V .

-Savoir démontrer : $V_{R(J)} = V_M + K_{D(J)}V_S$

-Savoir démontrer : $V_{R(J)} = V_M (1 + k'_{(J)})$ et $t_{R(J)} = t_M (1 + k'_{(J)})$.

-Connaître les formules suivantes : nombre de plateaux théoriques, facteur de sélectivité, résolution (pas celle de Purnell, elle est donnée dans le formulaire).

-Savoir à quoi correspondent le fronting et le tailling et comment y remédier.

-Connaître la résolution minimale à avoir entre deux pics pour que le système soit quantitatif.

Chromatographie qualitative : chromatographie planaire

-Connaître le principe de la chromatographie planaire.

-Connaître la définition du rapport frontal.

-Savoir exprimer k' en fonction du rapport frontal.

-Connaître les formules suivantes : nombre de plateaux théoriques, facteur de sélectivité, résolution (pas celle de Purnell, elle est donnée dans le formulaire).

Chromatographie quantitative

-Cette partie ne sera pas évaluée.

Chapitre II : Théorie de la chromatographie

-Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Principe de séparation : modèle de Craig

-Savoir établir et utiliser la distribution binomiale de Craig.

-Savoir vers quel type de distribution la distribution binomiale évolue lorsque le nombre de cellules augmente.

-Connaître la convergence de la loi binomiale pour des solutés faiblement et fortement retenus.

-Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Aspect thermodynamique de la séparation

-Savoir exprimer $K_{D(J)}$ en fonction de $\Delta_D G^\theta_{(J)}$.

-Connaître les valeurs limites de $K_{D(J)}$ en fonction du signe de $\Delta_D G^\theta_{(J)}$.

-Connaître le rapport de répartition d'un soluté J entre les phases mobile et stationnaire en fonction de la valeur de $K_{D(J)}$.

-Savoir évaluer l'évolution des temps de rétention bruts lorsque l'on modifie $K_{D(J)}$.

-Savoir évaluer l'évolution des R_F lorsque l'on modifie $K_{D(J)}$.

-Savoir comment modifier $K_{D(J)}$.

-Savoir exprimer $k'_{(J)}$ en fonction de la température T .

Aspect cinétique de la séparation

- Connaître l'équation générale de Van Deemter et savoir de quoi dépendent les différents termes **A**, **B** et **C**. Savoir manipuler cette équation.
- Connaître l'allure de la courbe de Van Deemter et savoir comment calculer la vitesse d'écoulement linéaire moyenne optimale.
- Savoir exprimer la HEPT en fonction de **A**, **B** et **C** lorsque la vitesse d'écoulement linéaire moyenne est optimale.
- Connaître le poids de chacun des termes **A**, **B** et **C** pour la chromatographie en phase liquide (HPLC, SEC, IC) et pour la chromatographie en phase gazeuse.
- Connaître l'équation générale de Knox et savoir de quoi dépendent les différents termes **A**, **B** et **C**. Savoir en quoi elle se différentie de l'équation de Van Deemter. Savoir manipuler cette équation.
- Connaître l'allure de la courbe de Knox.

Chapitre III : Chromatographie CG

- Savoir à quel type de molécule cette chromatographie est dédiée.
- Connaître le principe général de rétention (interaction à 3 corps) de cette chromatographie.
- Savoir avec quel type(s) de colonne(s) le principe général de rétention est simplifiable.
- Savoir établir la relation qui relie $t_{R(J)}$, t_M , $K_{D(J)}$ et β .
- Connaître la principale différence qu'il existe entre les équations de Van Deemter pour les colonnes garnies et capillaires (équation de Golay).
- Savoir manipuler l'équation de Van Deemter pour les colonnes garnies et capillaires (équation de Golay). Comprendre l'influence des paramètres principaux de ces équations sur la HEPT et sur la qualité de la séparation.
- Connaître le principe de fonctionnement des injecteurs split/splitless, PTV et cold on column. Connaître leurs qualités et défauts.

- Connaître les différents types de colonnes GC : garnie, WCOT, SCOT, PLOT. Savoir comment elles sont constituées, connaître leurs qualités et défauts.
- Savoir définir les modes isotherme et gradient de température.
- Connaître et savoir établir l'influence de la température sur la séparation.
- Connaître les différents groupes chimiques constituant les phases stationnaires.
- Savoir quels types d'interaction peuvent générer ces différents groupes avec des solutés.
- Savoir prédire l'ordre d'élution d'un groupe de solutés lorsqu'il n'y a pas d'interaction spécifique soluté/phase stationnaire ou quand tous les solutés présentent la même interaction avec la phase stationnaire.
- Savoir prédire l'ordre d'élution d'un groupe de solutés dans le cas où certains possèdent une interaction spécifique avec la phase stationnaire.
- Connaître la signification de l'acronyme et le principe de fonctionnement des détecteurs TCD, FID, ECD et PDD. Savoir expliquer comment le détecteur PDD peut remplacer les détecteurs TCD, FID et ECD. Connaître les avantages du détecteur PDD par rapport aux détecteurs TCD, FID et ECD.
- Connaître les différents paramètres "aspects physiques de la colonne" qui influencent une séparation GC.
- Savoir dessiner sur un même graphe, l'allure des courbes de Van Deemter lorsque le gaz vecteur est H₂, He et N₂. Connaître les qualités et défauts de chacun.
- Connaître l'influence de la nature de la phase stationnaire sur une séparation GC.
- Savoir comment accéder au temps mort d'une colonne en mode isotherme à l'aide de la relation de Kovats.
- Savoir calculer l'indice de Kovats d'un soluté inconnu lors d'une séparation en mode isotherme et en mode rampe de température.
- Savoir calculer la constante de Mc Reynolds d'un soluté lors d'une séparation en mode isotherme et en mode rampe de température. Savoir utiliser cette constante pour choisir la colonne adéquate pour une séparation en fonction de la nature des solutés à séparer.
- Savoir définir la polarité d'une colonne à partir des constantes de Mc Reynolds.

-Savoir quels sont les paramètres influençant l'équation de Van Deemter pour les colonnes WCOT et SCOT.

-Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Chapitre IV : Chromatographie en phase liquide

-Connaître les principaux organes d'un chromatographe en phase liquide et leur ordre d'apparition dans la chaîne chromatographique.

-Connaître le fonctionnement d'un injecteur manuel avec boucle d'injection.

-Savoir définir les modes d'élution isocratique et gradient.

-Savoir calculer la porosité ϵ d'une colonne chromatographique garnie.

-Savoir calculer le temps mort d'une colonne chromatographique garnie à partir de sa porosité ϵ .

Chapitre V : Chromatographie HPLC

-Connaître le principe général de rétention (interaction à 3 corps) de cette chromatographie.

-Connaître le type de molécules auxquelles cette chromatographie est dédiée.

-Savoir établir la relation qui relie $t_{R(J)}$, t_M , $K_{D(J)}$ et β .

-Savoir définir une phase stationnaire normale et inverse en termes de polarité.

-Connaître le type de solvants de base et sélectif à utiliser avec une phase stationnaire normale et inverse.

- Savoir lequel de ces deux solvants doit être utilisé comme composé majoritaire dans l'éluant au départ d'un mode gradient et lequel des deux doit voir sa composition varier en fonction du temps.
- Connaître l'ordre d'élution des différentes familles chimiques sur une phase stationnaire normale et inverse.
- Savoir prédire l'ordre d'élution des solutés constituant un mélange en fonction de la polarité de la phase stationnaire utilisée et de la nature de l'éluant choisi.
- Connaître la chimie des phases stationnaires d'adsorption et de partage normales et inverses.
- Savoir expliquer pourquoi on doit procéder à un écrantage des silanols non modifiés lorsque l'on génère des phases stationnaires de partage inverses sur support de SiO₂.
- Connaître les différentes façons de procéder à l'écrantage des silanols non modifiés des phases stationnaires de partage inverses sur support de SiO₂. En connaître les points positifs et négatifs.
- Connaître les différents paramètres qui influencent une séparation HPLC.
- Savoir comment ajuster la composition de l'éluant pour améliorer la résolution et/ou le temps de chromatographie lors de la mise au point d'une méthode de séparation sur une phase stationnaire donnée.
- Connaître et savoir établir l'influence de la température sur la séparation.
- Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Chapitre VI : Chromatographie IC

- Connaître le principe général de rétention (interaction à 3 corps) de cette chromatographie.
- Connaître le type de molécules auxquelles cette chromatographie est dédiée.

- Savoir établir la constante d'échange ionique et savoir l'exprimer en fonction de K_D .
- Savoir établir la formule reliant k' à la constante d'échange ionique, la capacité disponible de la résine, la concentration de l'ion éluant et le rapport de phase effectif pour un couple éluant soluté quelconque.
- Connaître la nature chimique des différents types d'échangeur.
- Connaître la tendance d'élution des cations sur une résine sulfonique.
- Connaître la tendance d'élution des anions sur une résine d'ammonium quaternaire.
- Connaître les différents types de gradient utilisés en chromatographie IC.
- Connaître le type d'éluant utilisé en fonction de la nature anionique ou cationique des solutés à séparer.
- Savoir définir les pics d'injection et système.
- Connaître le principe de fonctionnement d'un détecteur conductométrique, se rappeler que H^+ et OH^- sont les ions les plus conducteurs.
- Connaître les différents modes de suppression, savoir dans quels cas ils sont utiles, connaître leur fonctionnement, avantages et inconvénients.
- Connaître et savoir établir l'influence de la température sur la séparation.
- Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Chapitre VII : Chromatographie SEC

- Connaître le principe général de rétention (interaction à 3 corps) de cette chromatographie.
- Connaître le type de molécules auxquelles cette chromatographie est dédiée.
- Savoir démontrer la formule qui relie le volume de rétention d'une molécule à K_D .

- Savoir que la rétention est sous contrôle entropique ($K_D < 1$) et qu'il y a peu d'influence de la température sur la séparation.
- Connaître les mécanismes relatifs à $K_D = 0$ et $K_D = 1$. Connaître le type de molécule auxquelles ces valeurs correspondent.
- Savoir ce que signifie $K_D > 1$.
- Savoir calculer le domaine de k' pour une exclusion stérique pure en fonction des paramètres physiques de la colonne SEC utilisée.
- Connaître le type physique des phases stationnaires utilisées en SEC.
- Savoir expliquer les termes perméation de gel et filtration sur gel.
- Connaître le type de solvant utilisé pour effectuer une perméation de gel et une filtration sur gel.
- Savoir comment accéder à la masse molaire d'une macromolécule à partir de son volume de rétention.
- Savoir manipuler les formules données dans le formulaire.

Chapitre VIII : Chromatographie SFC

- Connaître les principaux avantages et inconvénients de ce type de chromatographie par rapport à l'HPLC et la GC.
- Savoir quel est le fluide supercritique le plus utilisé et pour quelles raisons.
- Connaître le domaine de polarité du fluide supercritique (pur) le plus utilisé.
- Savoir comment moduler physiquement la polarité d'un fluide supercritique.
- Savoir comment moduler chimiquement la polarité d'un fluide supercritique.
- Connaître les limites de la modulation chimique de la polarité d'un fluide supercritique.

-Connaître les différents types de gradient utilisés en chromatographie SFC.

Chapitre IX : Chromatographie planaire

-Cette partie ne sera pas évaluée.

Chapitre X : Electrophorèse capillaire

-Connaître le schéma synoptique de l'électrophorèse capillaire.

-Connaître la différence entre le profil d'écoulement d'un fluide en chromatographie et en électrophorèse capillaire.

-Connaître le principal avantage qu'engendre le profil d'écoulement de l'éluant en électrophorèse capillaire.

-Savoir schématiser le principe de l'électrophorèse capillaire basée sur un capillaire de silice non modifié en faisant apparaître la charge du capillaire et la charge de la couche d'ions à la surface du capillaire.

-Sur ce schéma, savoir représenter le champ électrique appliqué au capillaire, la vitesse de migration électroosmotique ainsi que la vitesse de migration électrophorétique pour une particule neutre, cationique et anionique.

-Savoir exprimer la vitesse de migration d'une particule en fonction des vitesses de migration électroosmotique et électrophorétique.

-Connaître les formules des vitesses et des mobilités électroosmotique et électrophorétique.

-Connaître la définition de la mobilité apparente.

-Connaître la différence entre les longueurs physique et effective du capillaire.

-Savoir exprimer le temps de migration d'une particule en fonction de sa mobilité apparente, du champ électrique et de la longueur effective du capillaire.