Théorie de la chromatographie

Exercice n°1

Un soluté ***J*** est engagé dans une séparation par batteries de Craig qui comporte 5 cellules.

Donner l'expression de la masse de soluté ***J*** dans chaque cellule après 4 transferts.

Application numérique : $\boldsymbol{m_J(0,0) = 0{,}1\ g}$, $\boldsymbol{p_J = 0{,}4}$ ***puis*** $\boldsymbol{p_J = 0{,}6}$

Pour chaque cas, vérifier la conservation de la masse totale.

Exercice n°2

Lors d'une séparation par batterie de Craig, une petite quantité de soluté ***J*** reste toujours dans la première cellule, quels que soient le nombre de transferts et le coefficient de distribution entre les phases mobile et stationnaire.

En Supposant que $\boldsymbol{V_S = V_M}$ et que $\boldsymbol{K_{D(J)} = 1}$, quelle fraction de soluté ***J*** reste dans les deux premières cellules après 10 transferts ?

Exercice n°3

On modélise le rinçage dans un lave-linge comme un processus de distribution où la phase mobile est l'eau de rinçage et la phase stationnaire le linge contenu dans la machine. Le volume total du lave-linge est de 60 L. On suppose que le linge occupe la moitié du lave-linge.

Sachant que chaque rinçage d'une durée de 20 min avec de l'eau pure enlève 90 % de lessive du linge, calculer le nombre de rinçages ainsi que le temps nécessaires pour obtenir un linge propre (0,01 % de lessive restant).

Exercice n°4

Les séparations chromatographiques sont régies par l'équation de Van Deemter. Cette équation exprime la hauteur à un plateau théorique $\boldsymbol{H}$ en fonction de la vitesse linéaire d'écoulement moyenne de la phase mobile $\overline{\boldsymbol{u}}$: $\boldsymbol{H = A + B/\overline{u} + C\overline{u}}$. $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{C}$ sont des constantes.

Esquisser le graphe $\boldsymbol{H = f(\overline{u})}$.

Comment doit-on faire évoluer $\boldsymbol{H}$ pour obtenir des conditions de séparation optimales ?, en déduire la vitesse linéaire d'écoulement moyenne optimale de la phase mobile.

Exprimer $\boldsymbol{H_{opt}}$ en fonction de $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{C}$ uniquement. Si $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{C}$ sont très petits, que vaut $\boldsymbol{H}$? Dans ce cas, de quoi dépend la performance de la séparation ?

En HPLC, les constantes **A**, $\boldsymbol{B}$ et $\boldsymbol{C}$ sont fonction des paramètres suivants : $\boldsymbol{A = f\,(d_p)}$, $\boldsymbol{B = f(D_M)}$ et $\boldsymbol{C = f(d_p^2)}$ où $\boldsymbol{d_p}$ représente le diamètre des particules de la phase stationnaire et $\boldsymbol{D_M}$ représente le coefficient de diffusion du soluté analysé dans la phase mobile.

A partir de ces données, proposer un moyen (à vitesse linéaire d'écoulement moyenne, longueur de colonne et nature de la phase mobile constantes) pour améliorer la séparation.

En vous appuyant sur la loi de Darcy, sans faire de calcul, décrire l'influence d'une telle modification ?

Exercice n°5

En général, en chromatographie en phase liquide, le terme correspondant à la diffusion d'Eddy est le terme prépondérant de l'équation de Van Deemter lorsque $\overline{\boldsymbol{u}} = \overline{\boldsymbol{u_{opt}}}$.

Sachant qu'en HPLC $\boldsymbol{A = 2\lambda d_p \approx 2d_p}$ pour un remplissage optimal, démontrer que $\boldsymbol{N_{max} = L / 2d_p}$.

Exercice n°6

Une équation importante de la chromatographie liquide est l'équation de Knox, équation basée sur des paramètres adimensionnels.

Expliquer l'intérêt d'utiliser des paramètres adimensionnels pour l'évaluation des performances chromatographiques en phase liquide.

Donner l'équation de Knox et montrer en quoi elle diffère de l'équation de Van Deemter.

Esquisser le graphe de l'équation de Knox.

Définir les paramètres suivants : longueur réduite de la colonne, hauteur équivalente à un plateau théorique réduite et vitesse d'écoulement moyenne réduite.

Exercice n°7

Soit une colonne chromatographique HPLC, colonne ***A***, dont les caractéristiques sont les suivantes : ***L = 150 mm***, ***diamètre interne = 4,6 mm***, ***taille des particules = 5 µm***.
Une chromatographie de solutés dont les coefficients de diffusion sont de $\boldsymbol{10\times10^{-9}\ m^{2}\cdot s^{-1}}$ est réalisée à $\boldsymbol{1\ mL\cdot min^{-1}}$. Le temps mort de la colonne est estimé à ***0,5 min*** pour ce débit.

Calculer $\overline{u}$, N_{max} et H_{opt}.

Calculer l, h_{opt} et $\overline{v_{opt}}$ en considérant que : $\overline{u} = \overline{u_{opt}}$. Sachant que la vitesse réduite pour une chromatographie efficace doit être : $\overline{v_{opt}} = 3$, que pouvez-vous dire sur le débit $\overline{u}$?

En vous basant sur les calculs précédents, déterminer la longueur d'une colonne chromatographique **B** dont l'efficacité est similaire à la colonne **A**. La colonne **B** dont le diamètre interne reste identique est constituée de particules de ***2 µm*** de diamètre.

Calculer N_{max} de cette nouvelle colonne. Que pouvez-vous en conclure ?

Calculer $\boldsymbol{H_{opt}}$.

Calculer $\overline{u_{opt}}$ pour opérer avec $\overline{v_{opt}}$ déterminé précédemment.

Calculer le temps mort de cette nouvelle colonne. La valeur de ce temps mort vous paraît-elle plausible ?

Exercice n°8

Soit une colonne chromatographique HPLC dont les caractéristiques sont les suivantes : ***L = 150 mm***, ***diamètre interne = 4,6 mm***, ***taille des particules = 5 µm***.

Quelle doit-être la vitesse linéaire d'écoulement moyenne $\overline{u}$ de la phase mobile, pour chromatographier le phénétol (coefficient de diffusion : $D_M = 0{,}49\times10^{-9}\ m^2\cdot s^{-1}$) et une macromolécule (coefficient de diffusion : $D_M = 6{,}2\times10^{-11}\ m^2\cdot s^{-1}$) avec une vitesse d'écoulement moyenne réduite optimale : $\overline{v_{opt}} = 3$?