

Méthodes de séparation analytiques

Théorie de la chromatographie

Introduction

- ⇒ Des modèles chromatographiques ont été proposés pour faire coïncider la forme d'un pic chromatographique avec les paramètres thermodynamiques et cinétiques attachés à un système chromatographique: soluté / phase stationnaire / phase mobile.
- ⇒ Ces modèles permettent de prévoir la distribution d'un soluté entre la phase stationnaire et la phase mobile et d'expliquer la forme du pic chromatographique de ce dernier.
- ⇒ Ces modèles montrent que si le système est idéal, le pic chromatographique d'un soluté est purement gaussien. Dans le cas où le soluté chromatographié est fortement retenu par la phase stationnaire, le pic chromatographique de ce dernier obéit à une distribution de poisson.
- ⇒ Nous aborderont le principe de la séparation chromatographique des solutés à travers le modèle de Craig qui consiste en une approche discrète qui respecte l'établissement d'un équilibre de partage des solutés entre les phases stationnaire et mobile.
- ⇒ Nous nous intéresserons à l'aspect thermodynamique de la séparation à travers la constante de distribution de partage des solutés entre les phases stationnaires et mobiles.

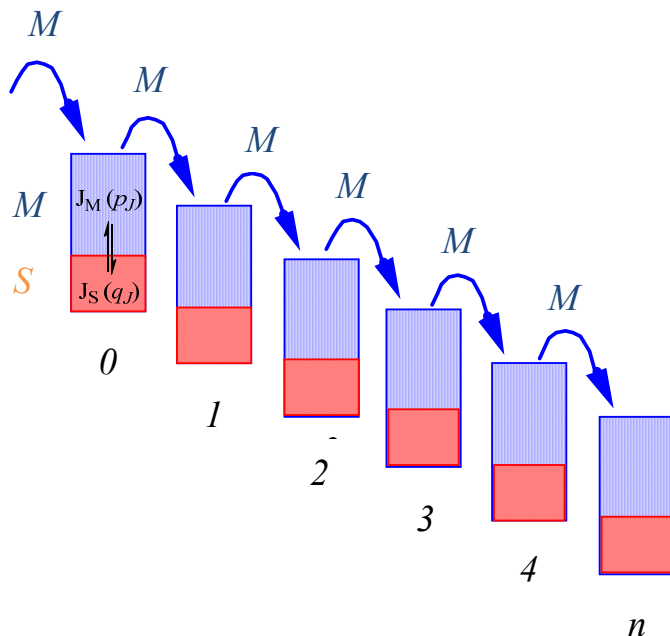
⇒ Nous discuterons de l'aspect cinétique de la séparation des solutés à travers les équations de Van Deemter et de Knox.

Principe de séparation : modèle de Craig

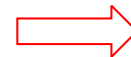
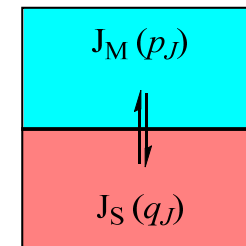
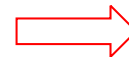
Elaboration du modèle de Craig

⇒ Le modèle de Craig est à la base un modèle utilisé pour décrire une cascade d'extractions liquide-liquide.

⇒ On peut utiliser ce modèle comme une première approche de la chromatographie où l'on considère une unité de séparation comme une succession de sous-unités physiques de séparation k où se produit le partage d'un soluté J entre la phase stationnaire (fraction q_J) et la phase mobile (fraction p_J) non miscibles. La phase mobile pure est apportée en début de cascade de façon discontinue.



Phase mobile



Phase stationnaire
sous-unité de séparation k

$$k'_{(J)} = \frac{q_J}{p_J} = K_{D(J)} \frac{V_S}{V_M} = K_{D(J)} \Phi_{SM}$$

Théorie de la chromatographie

⇒ Le tableau ci-dessous représente ce qu'il se passe dans chaque sous-unité k (cuve = plateau théorique) après n étapes chromatographiques (transfert = apport de phase mobile) pour la chromatographie d'élution. Le soluté J de masse égale à 1 est apporté par la phase mobile qui s'écoule à travers la phase stationnaire en continu.

Opération	Etape	Phases	Cuve $k = 0$	Cuve $k = 1$	Cuve $k = 2$	Cuve $k = 3$	Somme
$n = 0$	Conditionnement	M	0	0	0	0	1
		S	0	0	0	0	
	Injection	M	1	0	0	0	
		S	0	0	0	0	
	Equilibre	M	p_J	0	0	0	
		S	q_J	0	0	0	
$n = 1$	Transfert	M	0	p_J	0	0	$(p_J + q_J)^1$
		S	q_J	0	0	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J$	p_J^2	0	0	
		S	q_J^2	$p_J q_J$	0	0	
$n = 2$	Transfert	M	0	$p_J q_J$	p_J^2	0	$(p_J + q_J)^2$
		S	q_J^2	$p_J q_J$	0	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J^2$	$2p_J^2 q_J$	p_J^3	0	
		S	q_J^3	$2p_J q_J^2$	$p_J^2 q_J$	0	
$n = 3$	Transfert	M	0	$p_J q_J^2$	$2p_J^2 q_J$	p_J^3	$(p_J + q_J)^3$
		S	q_J^3	$2p_J q_J^2$	$p_J^2 q_J$	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J^3$	$3p_J^2 q_J^2$	$3p_J^3 q_J$	p_J^4	
		S	q_J^4	$3p_J q_J^3$	$3p_J^2 q_J^2$	$p_J^3 q_J$	



$$(q_J + p_J)^0 = 1$$

⇒ Le tableau ci-dessous représente le même modèle pour la chromatographie planaire. Le soluté J de masse égale à 1 est déposé sur la phase stationnaire. En chromatographie planaire classique, la phase mobile monte à travers la phase stationnaire par capillarité. Ce modèle est alors représentatif (élution non forcée).

Opération	Etape	Phases	Cuve $k = 0$	Cuve $k = 1$	Cuve $k = 2$	Cuve $k = 3$	Somme
$n = 0$	Injection	M	-	-	-	-	
		S	1	0	0	0	
	Transfert	M	0	-	-	-	1
		S	1	0	0	0	
	Equilibre	M	p_J	-	-	-	
		S	q_J	0	0	0	
$n = 1$	Transfert	M	0	p_J	-	-	$(p_J + q_J)^1$
		S	q_J	0	0	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J$	p_J^2	-	-	
		S	q_J^2	$p_J q_J$	0	0	
$n = 2$	Transfert	M	0	$p_J q_J$	p_J^2	-	$(p_J + q_J)^2$
		S	q_J^2	$p_J q_J$	0	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J^2$	$2p_J^2 q_J$	p_J^3	-	
		S	q_J^3	$2p_J q_J^2$	$p_J^2 q_J$	0	
$n = 3$	Transfert	M	0	$p_J q_J^2$	$2p_J^2 q_J$	p_J^3	$(p_J + q_J)^3$
		S	q_J^3	$2p_J q_J^2$	$p_J^2 q_J$	0	
	Equilibre	M	$p_J q_J^3$	$3p_J^2 q_J^2$	$3p_J^3 q_J$	p_J^4	
		S	q_J^4	$3p_J q_J^3$	$3p_J^2 q_J^2$	$p_J^3 q_J$	



$$(q_J + p_J)^0 = 1$$

⇒ Ainsi pour n transferts, la quantité totale dans l'ensemble des cuves $(q_J + p_J)^n$ est:

$$(q_J + p_J)^n = \binom{n}{0} p_J^0 q_J^n + \binom{n}{1} p_J q_J^{(n-1)} + \binom{n}{2} p_J^2 q_J^{(n-2)} + \dots + \binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} + \dots + \binom{n}{n} p_J^n q_J^0$$

⇒ Pour n transferts, la distance maximale parcourue dans l'unité de séparation par le soluté J est $k = n$. Chaque coefficient correspond à la quantité de soluté contenue dans les cuves $k = 0, k = 1, k = 2 \dots$ (coefficients binomiaux). Il s'agit d'une distribution binomiale en fonction de n et k . La quantité de soluté J dans la cuve k après n transferts sera:

$$\binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} = \frac{n!}{k!(n-k)!} p_J^k q_J^{(n-k)} = p_{(J)}(k)$$

⇒ On introduit une quantité m_J dans le système chromatographique. Comme le soluté J est déposé dans la cuve $k = 0$ on aura $m_J(n, k) = m_J(0, 0)$. Ainsi, après n transferts, la quantité de soluté J dans la cuve k sera:

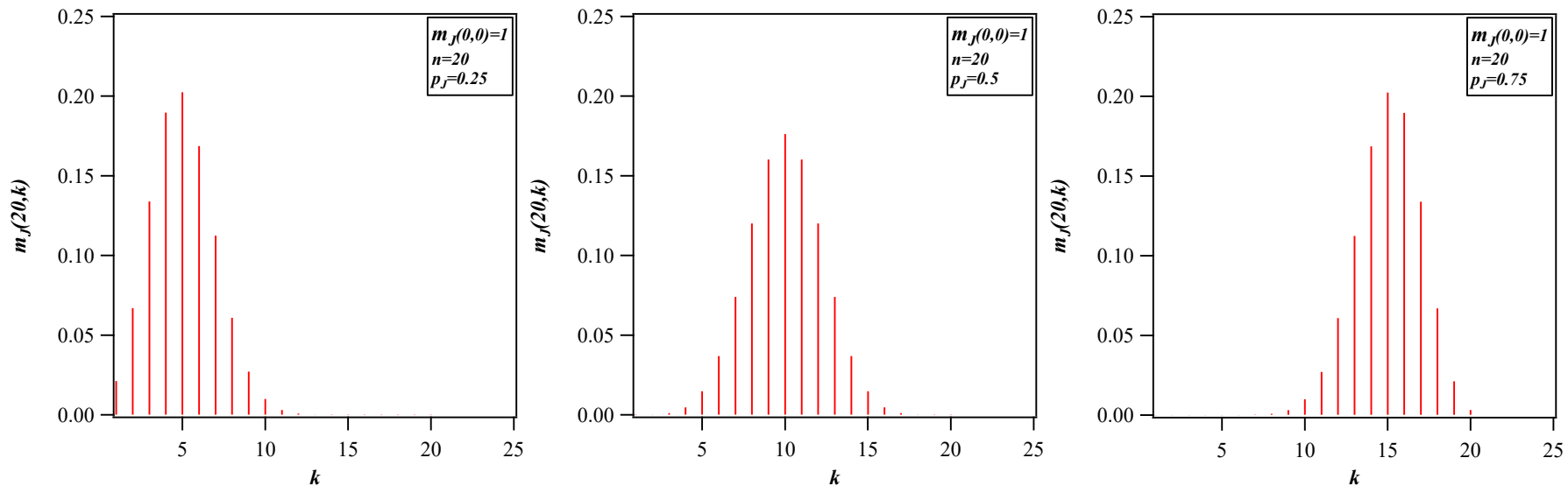
$$m_J(n, k) = m_J(0, 0) \binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} = m_J(0, 0) \frac{n!}{k!(n-k)!} p_J^k q_J^{(n-k)} = m_J(0, 0) p_{(J)}(k)$$

⇒ Après n transferts, on aura dans l'ensemble de l'unité de séparation:

$$m_J(n) = m_J(0,0) \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} = m_J(0,0) \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} p_J^k q_J^{(n-k)} = m_J(0,0) \sum_{k=0}^n p_{(J)}(k)$$

$$m_J(n) = m_J(0,0) \sum_{k=0}^n p_{(J)}(k) = m_J(0,0)$$

⇒ La fonction de distribution binomiale obtenue après 20 transferts pour diverses répartitions d'un soluté J entre la phase stationnaire et la phase mobile est:



Caractéristiques des fonctions de distribution $p(k)$

⇒ *Moment ordinaire d'ordre r , m_r*

⇒ Si X est discrète: $p(k) = P(X = k) \Rightarrow m_r = \sum_{k=0}^n k^r p(k)$

⇒ *Moment centré d'ordre r , μ_r*

⇒ Si X est discrète: $p(k) = P(X = k) \Rightarrow \mu_r = \sum_{k=0}^n (k - E(X))^r p(k)$ avec $E(X)$ l'espérance

⇒ *Moments remarquables*

⇒ $m_0 = 1$

⇒ Espérance: $E(X) = m_1$

⇒ Variance: $V(X) = \sigma_{(X)}^2 = \mu_2 = m_2 - (m_1)^2$

⇒ Ecart-type: $\sigma_{(X)} = (\mu_2)^{1/2}$

Convergence d'une loi binomiale vers une loi de poisson

⇒ *Loi de Poisson*

⇒ La loi binomiale converge vers une loi de poisson pour $n > 30$, $np < 15$ et $p < 0,1$ avec $\lambda_J = np_J = \overline{k_{(J)}}$:

$$p_{(J)}(k) = \binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} \rightarrow p_{(J)}(k) = \frac{\lambda_J^k}{k!} e^{-\lambda_J} = \frac{(\overline{k_{(J)}})^k}{k!} e^{-(\overline{k_{(J)}})}$$

⇒ La distribution binomiale devient:

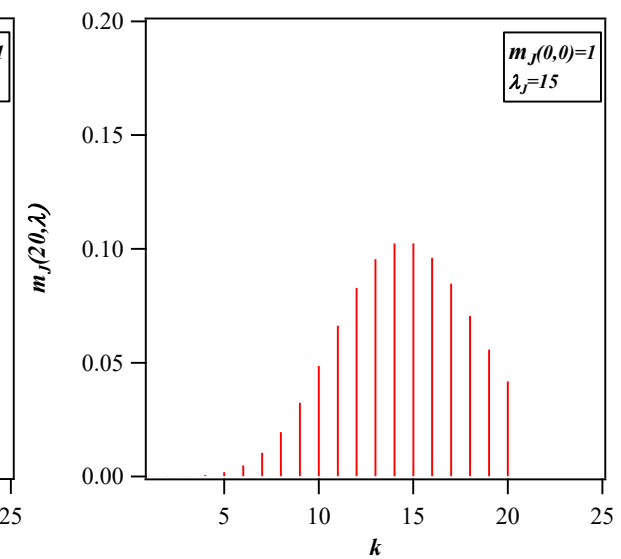
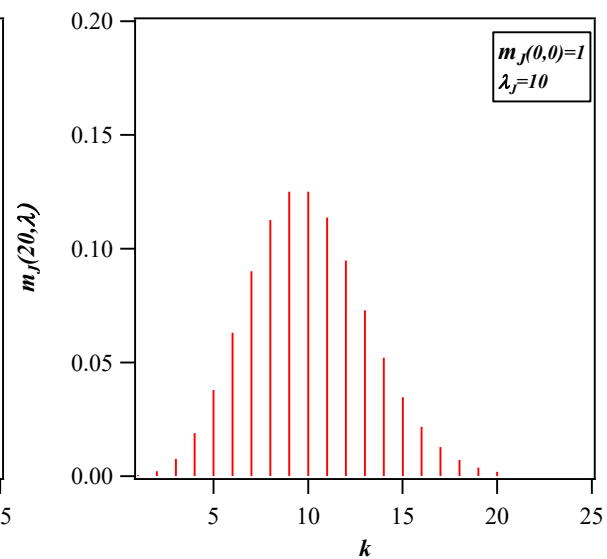
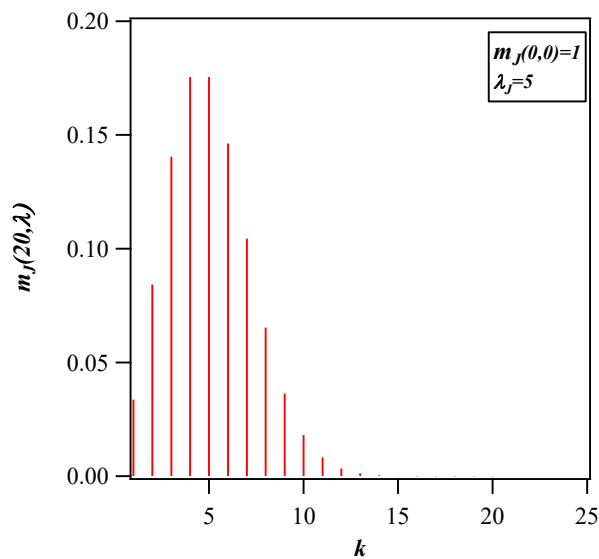
$$m_J(k, \overline{k_{(J)}}) = m_J(0, 0) p_{(J)}(k) = m_J(0, 0) \frac{(\overline{k_{(J)}})^k}{k!} e^{-(\overline{k_{(J)}})}$$

⇒ Une distribution de Poisson est représentative d'une situation pour un soluté fortement retenu ($q_J \rightarrow 1$).

⇒ *Signal chromatographique obéissant à une loi de Poisson*

⇒ Distribution de poisson dans chaque cellule k avec $\lambda_J = \overline{k_J}$:

$$m_J(k, \lambda_J) = m_J(0, 0) \frac{(\lambda_J)^k}{k!} e^{-(\lambda_J)}$$



↪ En chromatographie d'élution, au bout d'un temps t , la distribution en masse du soluté J , dont le temps de rétention brut est $t_{R(J)}$, sera:

$$m_J(k, \overline{k_{(J)}}) = m_J(t, t_{R(J)}) = m_J(0, 0) \frac{(t_{R(J)})^t}{t!} e^{-(t_{R(J)})}$$

↪ En chromatographie planaire, lorsque l'éluant a parcouru une certaine distance L , la distribution en masse du soluté J , dont la distance de migration moyenne est $d_{(J)}$, sera:

$$m_J(k, \overline{k_{(J)}}) = m_J(L, d_{(J)}) = m_J(0, 0) \frac{(d_{(J)})^L}{L!} e^{-(d_{(J)})}$$

Convergence d'une loi binomiale vers une loi normale

⇒ *Loi Normale*

⇒ La loi binomiale converge vers une loi normale pour $n > 30$ et $np > 5$:

$$p_{(J)}(k) = \binom{n}{k} p_J^k q_J^{(n-k)} \rightarrow p_{(J)}(k) = \frac{1}{\sigma_{(J)}(k) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{k - \bar{k}_{(J)}}{\sigma_{(J)}(k)} \right)^2}$$

⇒ La distribution binomiale devient:

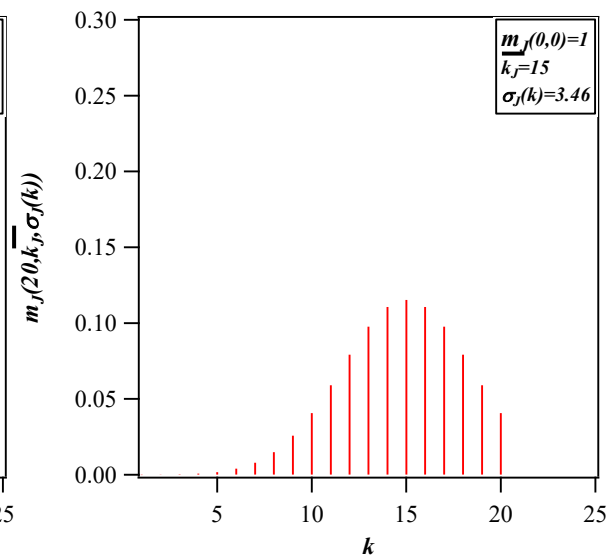
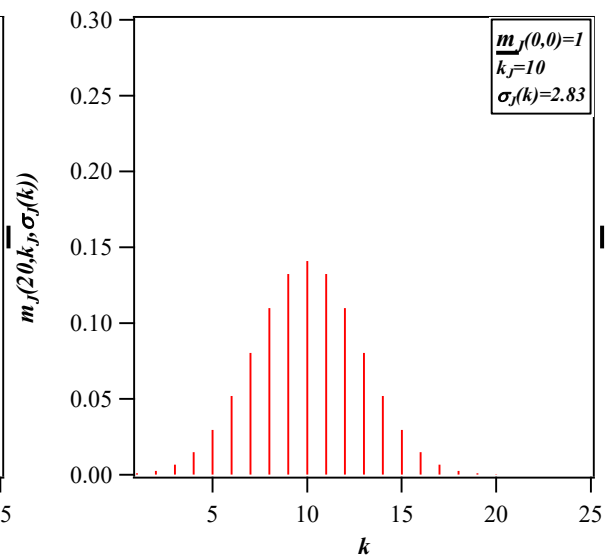
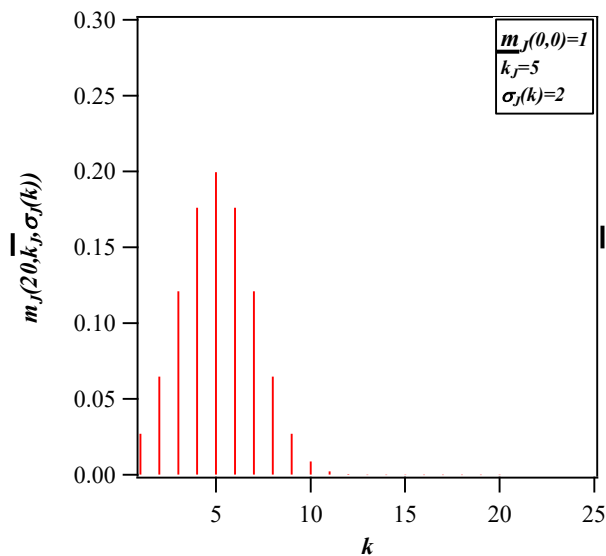
$$m_J(k, \bar{k}_{(J)}, \sigma_{(J)}(k)) = m_J(0, 0) p_{(J)}(k) = m_J(0, 0) \frac{1}{\sigma_{(J)}(k) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{k - \bar{k}_{(J)}}{\sigma_{(J)}(k)} \right)^2}$$

⇒ Une distribution normale est représentative d'une situation pour un soluté faiblement retenu ($q_J \rightarrow 0$).

⇒ *Signal chromatographique obéissant à une loi normale*

⇒ Distribution normale dans chaque cellule k :

$$m_J \left(k, \overline{k_{(J)}}, \sigma_{(J)}(k) \right) = m_J(0,0) \frac{1}{\sigma_{(J)}(k) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{k - \overline{k_{(J)}}}{\sigma_{(J)}(k)} \right)^2}$$



↪ En chromatographie d'élution, au bout d'un temps t , la distribution en masse du soluté J , dont le temps de rétention brut est $t_{R(J)}$, sera:

$$m_J \left(k, \overline{k_{(J)}}, \sigma_{(J)}(k) \right) = m_J \left(t, t_{R(J)}, \sigma_{(J)}(t) \right) = m_J(0,0) \frac{1}{\sigma_{(J)}(t) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_{R(J)}}{\sigma_{(J)}(t)} \right)^2}$$

↪ En chromatographie planaire, lorsque l'éluant a parcouru une certaine distance L , la distribution en masse du soluté J , dont la distance de migration moyenne est $d_{(J)}$, sera:

$$m_J \left(k, \overline{k_{(J)}}, \sigma_{(J)}(k) \right) = m_J \left(L, d_{(J)}, \sigma_{(J)}(L) \right) = m_J(0,0) \frac{1}{\sigma_{(J)}(L) \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{L - d_{(J)}}{\sigma_{(J)}(L)} \right)^2}$$

Caractéristiques chromatographiques

⇒ *Hauteur équivalente à un plateau théorique*

↪ Au cours de la progression du soluté J dans l'unité de séparation, l'élargissement de la bande chromatographique de ce dernier est repérée par sa variance. Ainsi, après une distance parcourue x dans l'unité de séparation, on a: $\sigma^2_{(J)}(x) = H_{(J)} x$

↪ H représente la hauteur équivalente à un plateau théorique.

↪ Lorsque le soluté J parcourt la distance moyenne d'avancement $\overline{k_{(J)}}$ dans l'unité de séparation, la hauteur équivalente à un plateau théorique H vaut:

$$\sigma^2_{(J)}(k) = H_{(J)} \overline{k_{(J)}} \Rightarrow H_{(J)} = \frac{\sigma^2_{(J)}(k)}{\overline{k_{(J)}}}$$

$$H_{(J)} = \frac{V_{(J)}(k)}{\overline{k_{(J)}}}$$

⇒ *Nombre de plateaux théoriques*

⇒ Après une distance parcourue x dans l'unité de séparation, le nombre de plateaux théoriques vus par le soluté J est relié à $H_{(J)}$: $H_{(J)} = x / N_{(J)}$

⇒ Lorsque le soluté J parcourt la distance moyenne d'avancement $\overline{k_{(J)}}$ dans l'unité de séparation, le nombre de plateaux théoriques $N_{(J)}$ vaut:

$$H_{(J)} = \frac{\overline{k_{(J)}}}{N_{(J)}} \Rightarrow N_{(J)} = \frac{\overline{k_{(J)}}}{\frac{\sigma_{(J)}^2(k)}{\overline{k_{(J)}}}} = \left(\frac{\overline{k_{(J)}}}{\sigma_{(J)}(k)} \right)^2$$

$$N_{(J)} = \frac{(\overline{k_{(J)}})^2}{V_{(J)}(k)}$$

Loi	Binomial	Poisson	Gauss
Paramètres	n, k, p, q	k, λ	k, σ
Correspondance B(n,p)	-	$\lambda = np$	$\sigma = \sqrt{npq}$
p(k)	$\frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{(n-k)}$	$\frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$	$\frac{1}{\sigma(k)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left[\frac{k-\bar{k}}{\sigma(k)}\right]^2}$
Espérance	$\bar{k} = np$	$\bar{k} = \lambda$	\bar{k}
Variance	$V = npq$	$V = \lambda$	$V = \sigma^2$
Ecart-type	$\sigma = \sqrt{npq}$	$\sigma = \sqrt{\lambda}$	σ
H	$H = 1 - p = q$	$H = \frac{\lambda}{\lambda} = 1$	$H = \frac{\sigma^2}{\bar{k}}$
N	$N = \frac{np}{1-p}$	$N = \left(\frac{\lambda}{\sqrt{\lambda}}\right)^2 = \lambda$	$N = \left(\frac{\bar{k}}{\sigma}\right)^2$

Aspect thermodynamique de la séparation

Introduction

- ⇒ La thermodynamique chromatographique conditionne la distribution d'un soluté J donné entre la phase stationnaire et la phase mobile. Cette distribution engendre un temps de séjour spécifique qui se transcrit en un temps de rétention ou un rapport frontal définit.
- ⇒ En chromatographie d'élution, plus le temps de séjour d'un soluté en phase stationnaire est grand, plus son temps de rétention est grand.
- ⇒ En chromatographie planaire, plus le temps de résidence d'un soluté en phase stationnaire est grand, plus son rapport frontal est petit.
- ⇒ En chromatographie d'élution on aura la relation suivante:

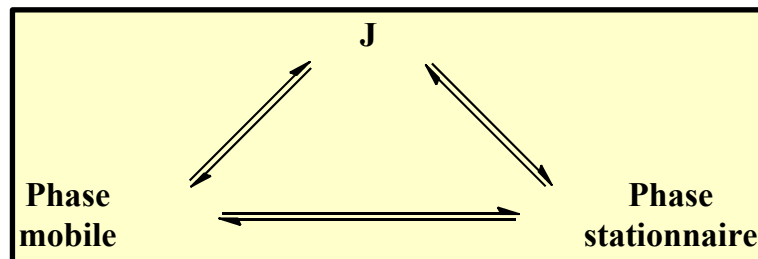
$$k'_{(J)} = \frac{t'_{R(J)}}{t_M} = \frac{t_{R(J)} - t_M}{t_M} = K_{D(J)} \Phi_{SM}$$

- ⇒ En chromatographie planaire on aura la relation suivante:

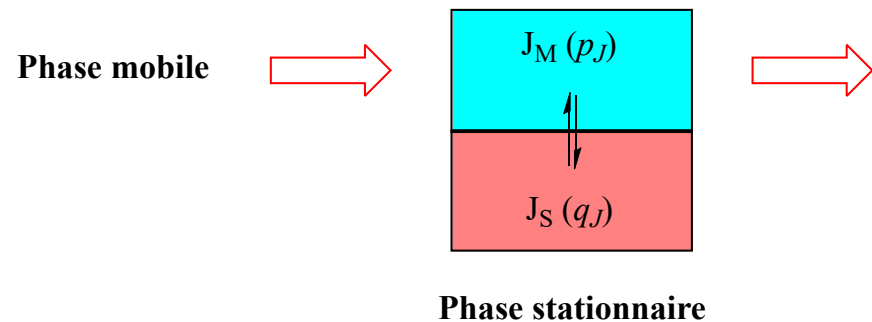
$$k'_{(J)} = \frac{1 - R_{F(J)}}{R_{F(J)}} = K_{D(J)} \Phi_{SM}$$

Processus de séparation

- ⇒ Lors de la séparation chromatographique, la molécule J interagit avec la phase stationnaire et la phase mobile (schéma de gauche).
- ⇒ L'interaction entre la phase mobile et la phase stationnaire est très souvent le moteur de la séparation. Les phases mobiles et stationnaires ne sont ni miscibles entre elles ni solubles l'une dans l'autre.
- ⇒ Dans une première approche, l'interaction de la molécule J avec la phase mobile et la phase stationnaire peut être représentée comme le partage de cette dernière entre la phase stationnaire et la phase mobile (schéma de droite).

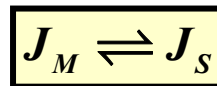
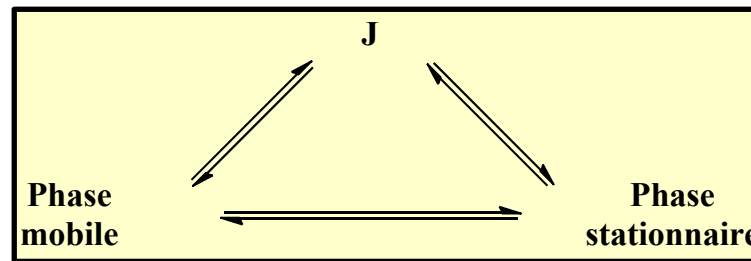


Processus de séparation à trois corps



Processus de séparation par partage

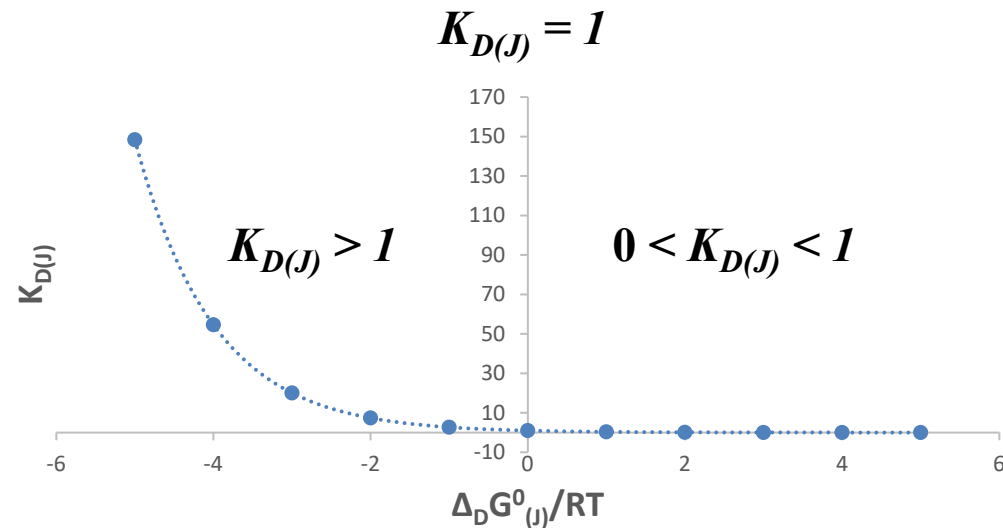
⇒ Pour qualifier un processus de séparation et son influence sur les temps de rétention ou les rapports frontaux, on considère le processus de séparation à trois corps et sa simplification par partage.



⇒ Pour un soluté J , Le processus de séparation par partage sera qualifier à travers de la constante de distribution $K_{D(J)}$.

$$K_{D(J)} = \frac{[J]_s}{[J]_M} = \exp\left(-\frac{\Delta_d G_{(J)}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(\mu_{S(J)}^0 - \mu_{M(J)}^0)}{RT}\right)$$

⇒ La valeur de la constante de distribution $K_{D(J)}$ dépend du signe et de la valeur de $\Delta_D G^0_{(J)}$:



⇒ Comme RT est positif, si $\Delta_D G^0_{(J)} < 0$ alors $K_{D(J)} > 1$ donc $[J]_S > [J]_M$

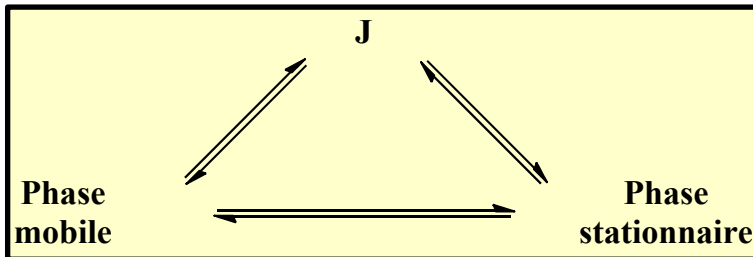
⇒ Quel que soit RT , si $\Delta_D G^0_{(J)} = 0$ alors $K_{D(J)} = 1$ donc $[J]_S = [J]_M$

⇒ Comme RT est positif, si $\Delta_D G^0_{(J)} > 0$ alors $0 < K_{D(J)} < 1$ donc $[J]_S < [J]_M$

⇒ Lorsque $K_{D(J)} \rightarrow 0$ alors $[J]_S \rightarrow 0$, c'est-à-dire que $t_{R(J)} \rightarrow t_M$ ou $R_{F(J)} \rightarrow 1$

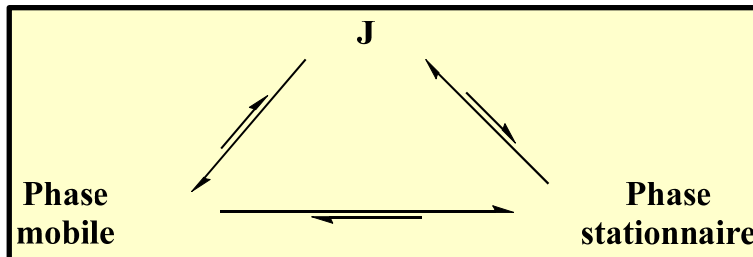
Influence de la nature chimique de la phase mobile

⇒ Considérons à présent la situation d'équilibre qui régit l'interaction d'un soluté J avec la phase stationnaire et la phase mobile, situation 1:



$$\left(K_{D(J)}\right)_{(1)} = \left(\frac{[J]_s}{[J]_M}\right)_{(1)}$$

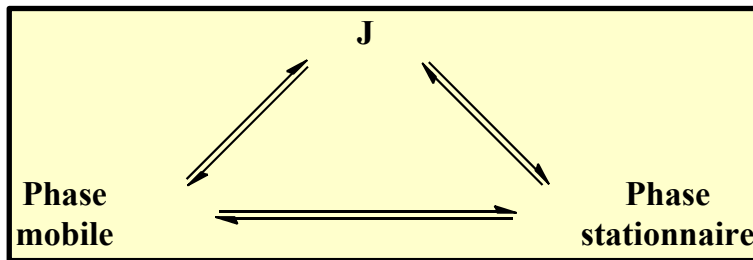
⇒ En changeant la nature chimique de la phase mobile, on augmente son affinité avec la phase stationnaire. Cette perturbation engendre la situation 2:



$$\left(K_{D(J)}\right)_{(2)} = \left(\frac{[J]_s}{[J]_M}\right)_{(2)}$$

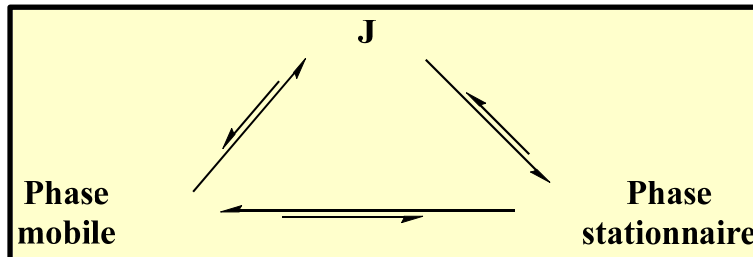
$$\left(K_{D(J)}\right)_{(2)} < \left(K_{D(J)}\right)_{(1)} \Rightarrow ([J]_s)_{(2)} < ([J]_s)_{(1)} \Rightarrow (t_{R(J)})_{(2)} < (t_{R(J)})_{(1)} \text{ ou } (R_{F(J)})_{(2)} > (R_{F(J)})_{(1)}$$

⇒ Considérons à présent la situation d'équilibre qui régit l'interaction d'un soluté J avec la phase stationnaire et la phase mobile, situation 1:



$$\left(K_{D(J)}\right)_{(1)} = \left(\frac{[J]_s}{[J]_M}\right)_{(1)}$$

⇒ En changeant la nature chimique de la phase mobile, on diminue son affinité avec la phase stationnaire. Cette perturbation engendre la situation 3:



$$\left(K_{D(J)}\right)_{(3)} = \left(\frac{[J]_s}{[J]_M}\right)_{(3)}$$

$$\left(K_{D(J)}\right)_{(3)} > \left(K_{D(J)}\right)_{(1)} \Rightarrow ([J]_s)_{(3)} > ([J]_s)_{(1)} \Rightarrow (t_{R(J)})_{(3)} > (t_{R(J)})_{(1)} \text{ ou } (R_{F(J)})_{(3)} < (R_{F(J)})_{(1)}$$

Influence de la température

- ⇒ En chromatographie, on utilise une augmentation de la température de l'unité de séparation pour mieux séparer et/ou gagner du temps.
- ⇒ Pour un soluté J , la température à laquelle la séparation est réalisée influence la valeur et parfois le signe de $\Delta_D G^0_{(J)}$:

$$\Delta_D G^0_{(J)} = \Delta_D H^0_{(J)} - T \Delta_D S^0_{(J)}$$

- ⇒ La spontanéité de la distribution décrit l'affinité du soluté J pour la phase stationnaire.
- ⇒ Pour une distribution exothermique: $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$
- ⇒ $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} < 0$, la spontanéité \downarrow si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \downarrow$ et $t_{R(J)} \downarrow$ ou $R_{F(J)} \uparrow$
- ⇒ $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} = 0$, la spontanéité et $K_{D(J)}$, $t_{R(J)}$ ou $R_{F(J)}$ sont indépendants de T
- ⇒ $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} > 0$, la spontanéité \uparrow si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \uparrow$ et $t_{R(J)} \uparrow$ ou $R_{F(J)} \downarrow$

⇒ Pour une distribution athermique $\Delta_D H^0_{(J)} = 0$

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} = 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} < 0$, pas de spontanéité: si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \rightarrow 0$ et $t_{R(J)} \rightarrow t_M$ ou $R_{F(J)} \rightarrow 1$

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} = 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} = 0$, alors $K_{D(J)} = 1$

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} = 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} > 0$, la spontanéité \uparrow si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \uparrow$ et $t_{R(J)} \uparrow$ ou $R_{F(J)} \downarrow$

⇒ Pour une distribution endothermique $\Delta_D H^0_{(J)} > 0$:

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} > 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} < 0$, pas de spontanéité: si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \rightarrow 0$ et $t_{R(J)} \rightarrow t_M$ ou $R_{F(J)} \rightarrow 1$

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} > 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} = 0$, pas de spontanéité: $K_{D(J)}$ et $t_{R(J)}$ ou $R_{F(J)}$ sont indépendants de T

⇨ $\Delta_D H^0_{(J)} > 0$ et $\Delta_D S^0_{(J)} > 0$, la spontanéité \uparrow si $T \uparrow$, $K_{D(J)} \uparrow$ et $t_{R(J)} \uparrow$ ou $R_{F(J)} \downarrow$

Quantification de l'influence de la température

⇒ On quantifie l'influence de la température sur une séparation à travers la variation de k' car k' est une grandeur réduite. Pour un soluté J , La température à laquelle la séparation est réalisée influence la valeur et parfois le signe de $\Delta_D G^0_{(J)}$.

$$k'_{(J)} = K_{D(J)} \Phi_{SM} = \left(e^{-\frac{\Delta_D G^0_{(J)}}{RT}} \right) \Phi_{SM}$$

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

⇒ On étudie la variation de $\ln k'_{(J)}$ en fonction de T^{-1} :

↪ Si $a < 0$, alors $\Delta_D H^0_{(J)} > 0$: la distribution est endothermique, $k'_{(J)}$ et $t_{R(J)} \uparrow$ ou $R_{F(J)} \downarrow$ lorsque $T \uparrow$

↪ Si $a = 0$, alors $\Delta_D H^0_{(J)} = 0$: la distribution est athermique, $k'_{(J)}$ et $t_{R(J)}$ ou $R_{F(J)}$ sont indépendants de T

↪ Si $a > 0$, alors $\Delta_D H^0_{(J)} < 0$: la distribution est exothermique, $k'_{(J)}$ et $t_{R(J)} \downarrow$ ou $R_{F(J)} \uparrow$ lorsque $T \uparrow$

↪ Le signe de l'ordonnée à l'origine b dépend du signe de $(\Delta_D S^0_{(J)} / R) + \ln \Phi_{SM}$

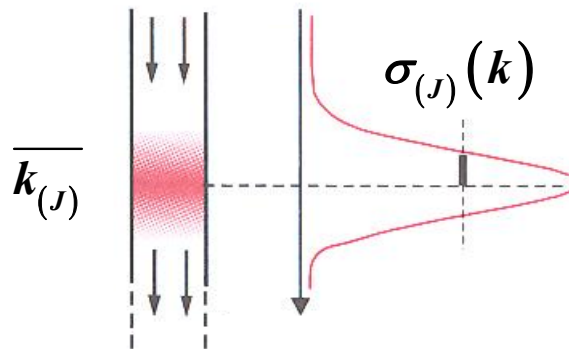
Aspect cinétique de la séparation

Introduction

⇒ L'efficacité chromatographique est mesurée par la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), notée H .

Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique HEPT

⇒ A mesure qu'un soluté J migre dans l'unité de séparation, il occupe une zone qui s'élargit. Cette dispersion linéaire $\sigma_{(J)}(k)$, repérée par la variance $\sigma_{(J)}^2(k)$ qui croît avec la distance parcourue par le soluté J .



⇒ Lorsque la distance parcourue par le soluté J est L , longueur de l'unité de séparation, la variance $\sigma_{(J)}^2(L)$ vaut:

$$\sigma_{(J)}^2(L) = H_{(J)}L \Rightarrow H_{(J)} = \frac{\sigma_{(J)}^2(L)}{L}$$

⇒ La HEPT est aussi reliée aux nombre de plateaux théoriques $N_{(J)}$ de l'unité de séparation. Pour un soluté J , on aura :

$$H_{(J)} = \frac{L}{N_{(J)}} \Rightarrow N_{(J)} = \frac{L^2}{\sigma_{(J)}^2(L)} = \left(\frac{L}{\sigma_{(J)}(L)} \right)^2$$

⇒ Si H diminue, la largeur du signal chromatographique diminue, attestant que l'efficacité de la séparation augmente.

Additivité des variances

- ⇒ La variance totale, observée sur le signal chromatographique correspond à la somme des variances internes et externes à l'unité de séparation.
- ⇒ La variance interne correspond à la somme des variances associées à la diffusion du soluté J , à la cinétique de partage de ce dernier entre les phases stationnaire et mobile ainsi qu'au transfert de masse du soluté J de la phase mobile vers la phase stationnaire.
- ⇒ La variance externe correspond à la somme des variances associées aux différents éléments qui composent la chaîne chromatographique : l'injecteur, le détecteur ainsi que les différents connecteurs qui relient tous ces éléments entre-eux.

$$\sigma_{(J)}^2(k) = \sigma_{(J)}^2(\text{interne}(k)) + \sigma_{(J)}^2(\text{externe}(k))$$

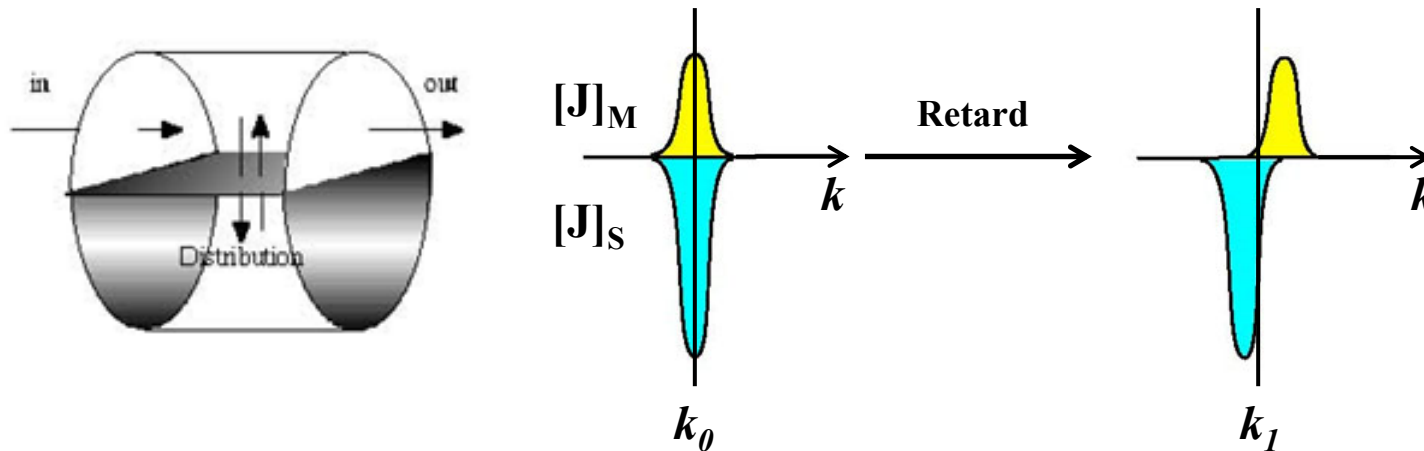
$$\sigma_{(J)}^2(\text{interne}(k)) = \sigma_{(J)}^2(\text{diffusion}(k)) + \sigma_{(J)}^2(\text{cinétique}(k)) + \sigma_{(J)}^2(\text{transfert de masse}(k))$$

$$\sigma_{(J)}^2(\text{externe}(k)) = \sigma_{(J)}^2(\text{injecteur}(k)) + \sigma_{(J)}^2(\text{détecteur}(k)) + \sigma_{(J)}^2(\text{connecteurs}(k))$$

Retard cinétique: $\sigma_{(J)}^2(\text{interne } (k))$

⇒ Lorsque l'équilibre de répartition d'un soluté J entre les phases mobile et stationnaire ne s'établit pas spontanément, on observe un phénomène de retard cinétique. Localement, sur le plateau théorique k_1 , la conservation de la matière n'est plus respectée:

$$m_{S(J)}(k_1) + m_{M(J)}(k_1) \neq m_{S(J)}(k_0) + m_{M(J)}(k_0)$$



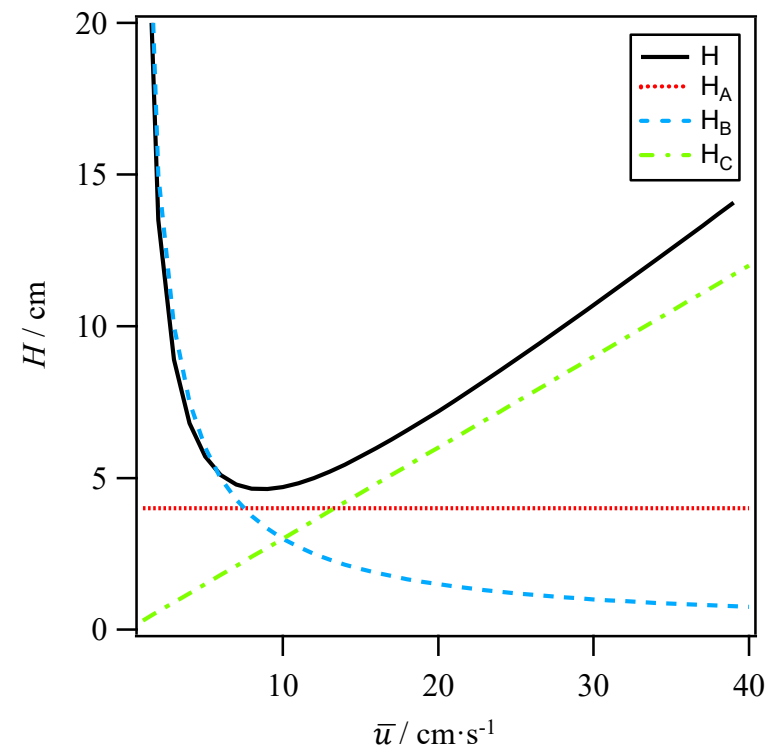
Equation de Van Deemter

⇒ *Etablissement de l'équation de Van Deemter*

⇒ La HEPT H est reliée à la vitesse linéaire d'écoulement moyenne de la phase mobile \bar{u} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) par l'équation de Van Deemter:

$$H_{(j)} = \frac{\sigma_{(j)}^2(k)}{L} = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} = H_A + H_B + H_C$$

⇒ Le nombre de plateaux théoriques est maximum (séparation optimum) lorsque H est minimum ($dH/d\bar{u} = 0$).

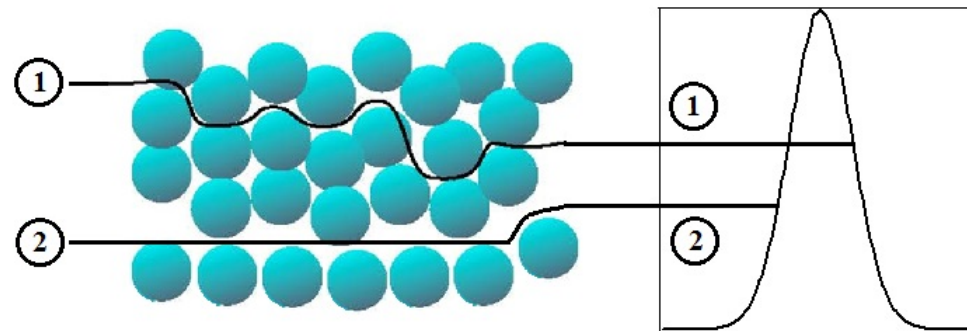


⇒ *Le terme A de l'équation de Van Deemter*

⇒ Le terme A représente la diffusion de Eddy.

⇒ Il est en relation avec le profil d'écoulement de la phase mobile à travers la phase stationnaire. Il s'agit d'une anisotropie d'écoulement.

⇒ La morphologie (taille) ainsi que la régularité du remplissage (répartition dimensionnelle) des particules qui composent la phase stationnaire induit des chemins préférentiels au sein de l'unité de séparation. Il en découle des phénomènes de retard qui contribuent à l'élargissement du signal chromatographique.



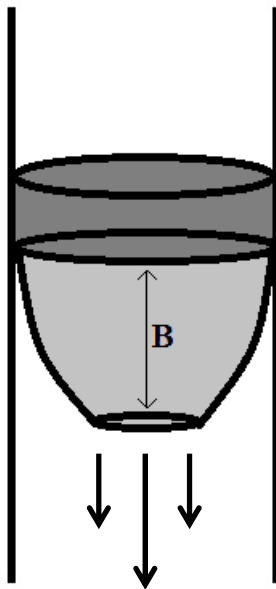
$$A = f(d_p) \quad d_p : \text{diamètre des particules } (\mu\text{m})$$

⇒ *Le terme B de l'équation de Van Deemter*

⇒ Le terme B représente la diffusion longitudinale. Il dépend du coefficient de diffusion du soluté J en phase mobile $D_{M(J)}$.

⇒ $D_{M(J)}$ mesure la mobilité de J dans la phase mobile. Il est plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse.

⇒ Si l'écoulement de la phase mobile est trop faible, alors les solutés séparés se mélangent à nouveau par diffusion longitudinale (phénomène rapide).



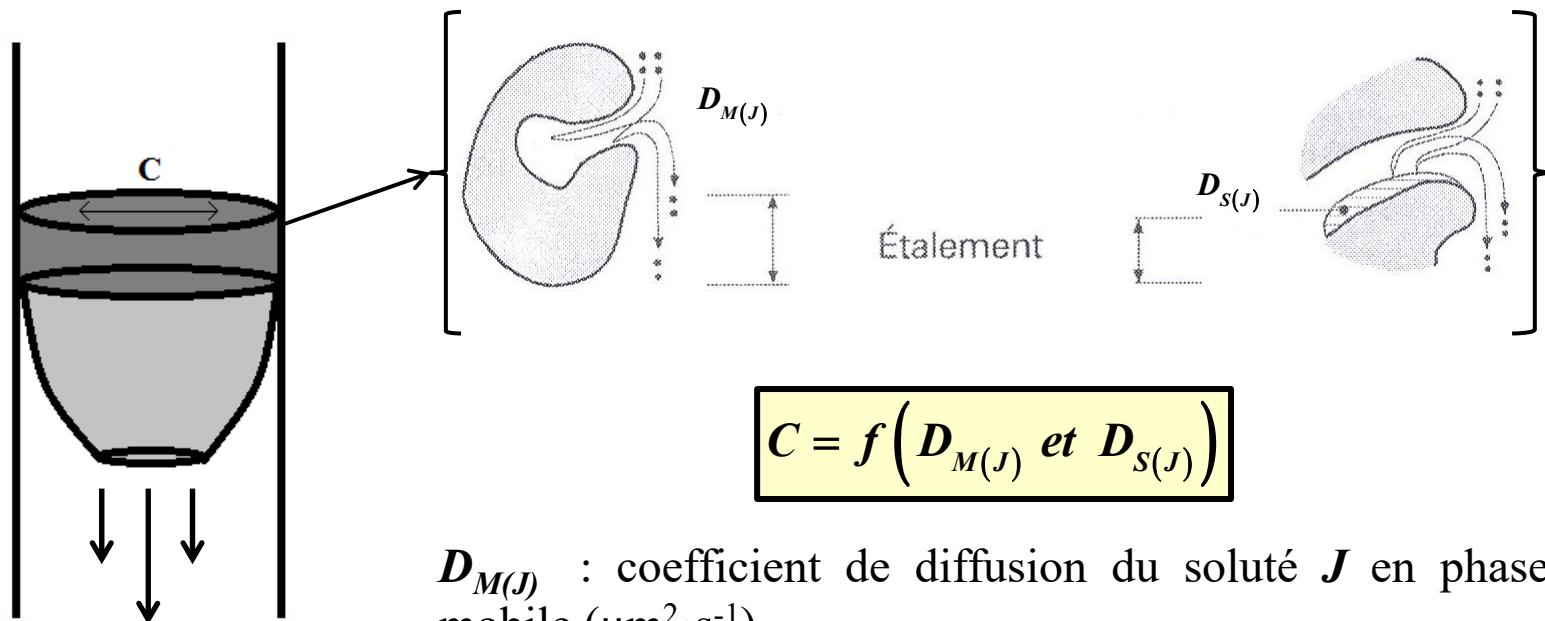
$$B = f(D_{M(J)})$$

$D_{M(J)}$: coefficient de diffusion du soluté J en phase mobile ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

⇒ *Le terme C de l'équation de Van Deemter*

⇒ Le terme C représente la résistance au transfert de masse d'un soluté J entre les deux phases.

⇒ Ce terme devient prépondérant lorsque l'écoulement de la phase mobile est trop rapide pour que l'équilibre de répartition du soluté entre les deux phases soit atteint. Le soluté sera entraîné hors équilibre.



$$C = f(D_{M(J)} \text{ et } D_{S(J)})$$

$D_{M(J)}$: coefficient de diffusion du soluté J en phase mobile ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$D_{S(J)}$: coefficient de diffusion du soluté J en phase stationnaire ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

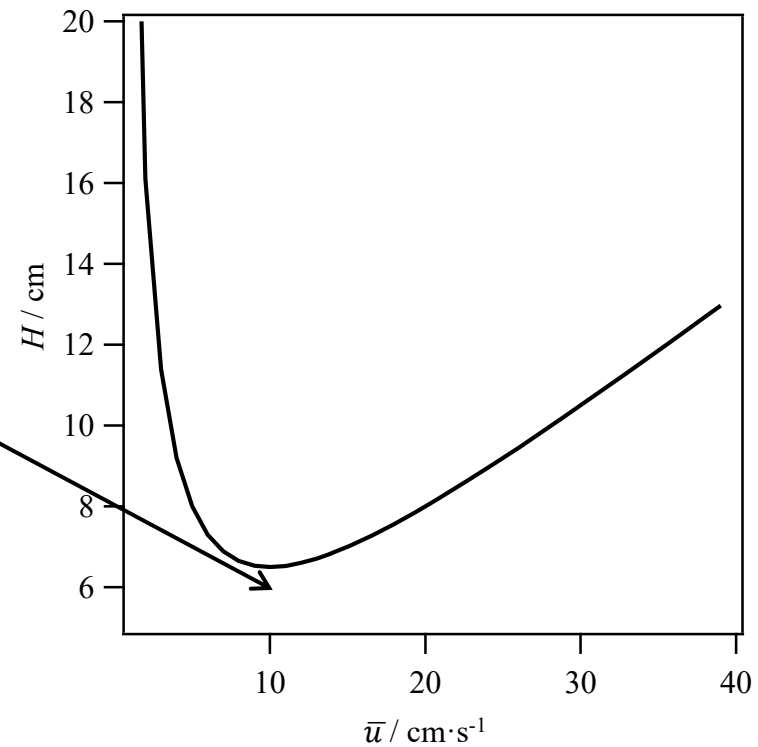
⇒ *Débit de phase mobile optimum*

⇒ Pour obtenir l'expression de la vitesse linéaire d'écoulement moyenne optimum de phase mobile \bar{u}_{opt} , il suffit de dériver H en fonction du débit \bar{u} et trouver le minimum de la fonction.

$$\frac{dH}{d\bar{u}} = 0 \Rightarrow \bar{u}_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$



$$H_{min} = A + 2\sqrt{BC}$$



⇒ *Importance des différents termes de l'équation de Van Deemter*

⇒ Le terme A est très important lorsque l'on travaille avec une phase stationnaire granulaire qui remplit totalement le volume de l'unité de séparation.

⇒ Le terme A limite le nombre de plateaux théoriques maximal atteignables. Il dépend principalement de la qualité de garnissage de l'unité de séparation.

⇒ Le terme B est très important lorsque les solutés analysés sont en phase gazeuse car la diffusion devient très rapide par rapport à celle en phase liquide.

⇒ Le terme B augmente avec la température et diminue lorsque la viscosité de la phase mobile augmente.

⇒ Le terme C , la résistance au transfert de masse, est minimisé pour une faible épaisseur de phase stationnaire, un petit diamètre de colonne, une température élevée, un coefficient $D_{M(J)}$ élevé (phase mobile peu visqueuse) et un faible écoulement de phase mobile.

⇒ *Quelques exemples d'équations de Van Deemter*

⇒ Chromatographie à avancement limité (équation de Guiochon):

$$H_{(J)} = \frac{2 \left[\gamma_M D_{M(J)} + \frac{(1 - R_{F(J)})}{R_{F(J)}} \times \gamma_S D_{S(J)} \right]}{y d_p} (L + z_0) + \frac{3}{2} \times \frac{\lambda d_p^{5/3} y^{1/3}}{(2 D_{M(J)})^{1/3}} \times \frac{L^{2/3} - z_0^{2/3}}{L - z_0} + \frac{C y d_p^3}{2 D_{M(J)} (L - z_0)} \times \ln \left(\frac{L}{z_0} \right)$$

⇒ Chromatographie en phase gazeuse, colonne capillaire (équation de Golay):

$$H_{(J)} = \frac{2 D_{M(J)}}{\bar{u}} + \frac{(1 + 6 k'_{(J)} + 11 k'^2_{(J)})}{(1 + k'_{(J)})^2} \times \frac{r_c^2}{24 D_{M(J)}} \bar{u} + \frac{2}{3} \times \frac{k'_{(J)}}{(1 + k'_{(J)})^2} \times \frac{d_f^2}{D_{S(J)}} \bar{u}$$

⇒ Chromatographie en phase liquide :

$$H_{(J)} = 2 \lambda d_p + \frac{2 \gamma D_{M(J)}}{\bar{u}} + \left(\frac{k'^2_{(J)}}{96 (1 + k'_{(J)})^2} \times \frac{d_p^2}{D_{M(J)}} + \frac{(q k'_{(J)})}{(1 + k'_{(J)})^2} \frac{d_f^2}{D_{S(J)}} \right) \bar{u}$$

↪ Liste de termes des équations de Van Deemter:

C : terme de transfert de masse (0,01 à 0,1)

q : facteur dépendant de la morphologie de la phase stationnaire liquide

y : coefficient lié aux propriétés physiques de l'éluant

λ : paramètre de remplissage

γ : facteur de tortuosité

$D_{M(J)}$: coefficient de diffusion d'un soluté J en phase mobile ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$D_{S(J)}$: coefficient de diffusion d'un soluté J en phase stationnaire ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$k'_{(J)}$: facteur de rétention du soluté J

$R_{F(J)}$: rapport frontal du soluté J

z_0 : distance entre le spot du soluté J et le front de solvant (cm)

L : distance de migration du front de solvant (cm)

\bar{u} : vitesse linéaire d'écoulement moyenne de la phase mobile ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

d_f : épaisseur du film constituant la phase stationnaire (μm)

d_p : diamètre des particules (μm)

Equation de Knox

⇒ *Etablissement de l'équation de Knox*

⇒ En chromatographie en phase liquide, il est commun d'avoir recours à l'équation de Knox. Pour établir cette dernière on utilise les grandeurs réduites qui s'expriment en fonction du diamètre d_p des particules constituant la phase stationnaire.

⇒ La longueur réduite l représente le nombre de tranches de particules contenues dans la colonne.

⇒ La longueur réduite dépend de la longueur L de la colonne :

$$l = \frac{L}{d_p}$$

⇒ Deux colonnes ayant la même longueur réduite auront une efficacité équivalente si elle sont mises en œuvres avec la même vitesse d'écoulement réduite de phase mobile.

↪ La hauteur équivalente à un plateau théorique réduite h s'exprime en fonction de la HEPT comme :

$$h = \frac{H}{d_p}$$

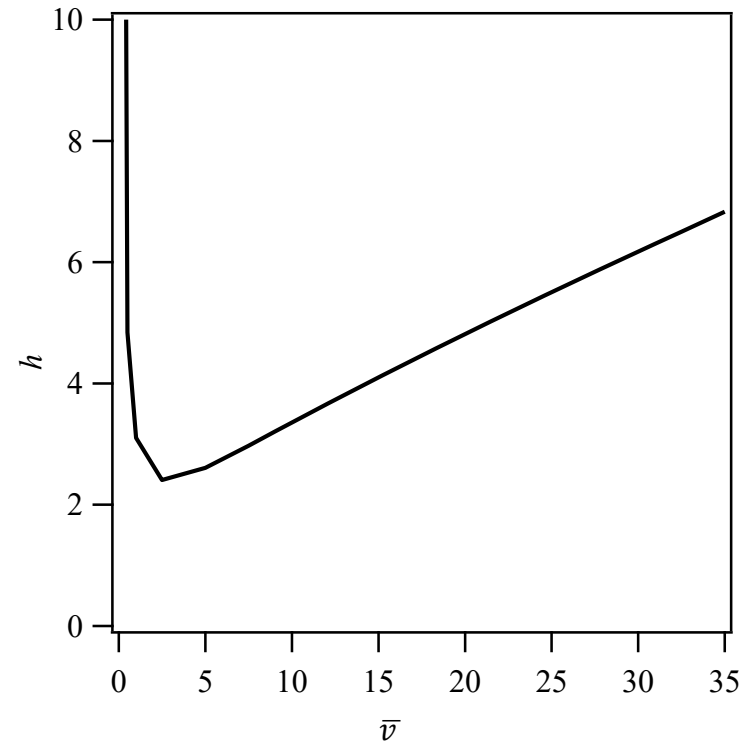
↪ h représente le nombre de couches de particules par plateau théorique. Cette grandeur permet de comparer entre-elles des colonnes remplies de particules de tailles différentes.

↪ La vitesse d'écoulement réduite moyenne \bar{v} de la phase mobile s'exprime en fonction de la vitesse linéaire d'écoulement moyenne de la phase mobile \bar{u} , du coefficient de diffusion du soluté J dans la phase mobile $D_{M(J)}$ et du temps mort t_M :

$$\bar{v} = \frac{\bar{u}d_p}{D_{M(J)}} = \frac{Ld_p}{t_M D_{M(J)}} = \frac{ld_p^2}{t_M D_{M(J)}}$$

⇒ L'équation de Knox permet de relier h à \bar{v} :

$$h = A\bar{v}^{1/3} + \frac{B}{\bar{v}} + C\bar{v}$$



⇒ *Le terme A de l'équation de Knox*

⇒ A représente l'anisotropie d'écoulement. A dépend fortement de la régularité du remplissage et de l'uniformité de la répartition granulométrique de la phase stationnaire. Pour une colonne bien remplie avec des particules homogènes, A est généralement compris entre 0,5 et 1.

⇒ Des valeurs supérieures à 3 sont l'indice d'une colonne peu homogène en terme de remplissage et/ou distribution granulométrique des particules de la phase stationnaire.

⇒ *Le terme B de l'équation de Knox*

⇒ Comme dans l'équation de Van Deemter, B représente le terme de diffusion longitudinale. En général B est souvent prise égale à 2.

⇒ *Le terme C de l'équation de Knox*

⇒ Comme dans l'équation de Van Deemeter, C représente la résistance au transfert de masse.

⇒ C est souvent comprise entre 0,01 et 0,2.

⇒ C peut prendre des valeurs plus élevées lorsque les phases stationnaires sont polymériques, lorsque les solutés sont volumineux (protéines) ou lorsque la dimension des pores des particules de la phase stationnaire n'est pas nettement supérieure à la taille des solutés.

⇒ C peut atteindre 1 en chromatographie ionique.

Transformation de l'avancement chromatographique

- ⇒ Le signal chromatographique en distance est transformé en signal en temps par le détecteur : $\sigma_{(J)}(k) \rightarrow \sigma_{(J)}(t)$.
- ⇒ Il s'agit d'une transformation qui n'induit aucune perturbation supplémentaire.
- ⇒ Le schéma ci-dessous correspond à la chromatographie d'élution:

