

LC 29 - Chromatographies

Niveau: L3

Prerequis

- * Chromatographie (aspects exp)
- * Liaisons intermoléculaires
- * Equilibre thermodynamique
- * Diffusion de particules

Bibliographie

- * Rouessac
- * Skoog
- * A.S. Bernard.

Introduction Pédagogique

- * Ce cours se place au niveau L3, on fera une approche théorique de la chromatographie
- * Ce cours vient donc en grande partie sur les méthodes d'analyse en chimie où on va plus en détails dans le fonctionnement des méthodes
- * On a fait le choix de faire une leçon purement théorique car il est important pour les élèves de bien comprendre les concepts derrière ce qu'ils utilisent en manipulation
 - ↳ permet d'éviter des erreurs
- * L'avantage est que la théorie est la même pour tout les types de chromatographies l'élève pourra donc réinvestir ces connaissances à toutes les situations
- * Le cours peut paraître très déconnecter de la réalité et abstrait, pour éviter cela on fera appel aux connaissances qu'on a déjà les élèves sur la chromatographie on suppose qu'ils en ont déjà fait à TP et qu'ils arriveront à se représenter ce qu'on étudie
 - ↳ on expliquera pourquoi on ne coupe pas une colonne au milieu car pourquoi on ne presse pas trop fort
- * Par ça on va développer un modèle théorique et on aura besoin que les élèves soient familiers avec les notions de diffusion de particules et les équilibres thermiques
- * Il peut être difficile pour les élèves de bien comprendre tout les phénomènes qui se produisent, on essaiera d'être le plus clair et de se raccrocher à ce que les élèves connaissent
- * TD : Manipulation théorique par trouver rapport frontaux optimaux en CCR
- * TP : Tracer équation Van Deemter $\Rightarrow$ trouver KEDT par chaque colonne
 - ↳ influence température
- * Etude Doc : découverte HPLC à supercritique

Introduction

- * Vous connaissez déjà tous la chromatographie sur colonne ou sur couche mince
- * Pour rappel la chromatographie est une méthode physico-chimique permettant de séparer les différents composés d'un mélange par différence d'interaction entre une phase mobile et une phase stationnaire.
- * Historiquement c'est Mikhaïl Tswett en 1903 qui a fait le premier des expériences de chromatographies pour séparer les pigments des plantes.
- * Martin et Synge ont obtenu le prix Nobel en 1952 pour leurs travaux de 1941 sur la chromatographie de partage et leur modèle des plateaux théoriques.
- * Vous avez tous déjà fait une chromatographie, mais aujourd'hui on va voir des aspects plus théoriques de la chromatographie qui nous permettront de mieux comprendre ce qui se passe expérimentalement.

Objectif : Connaître le modèle théorique de la chromatographie.

Transition : Pour commencer on va voir comment on caractérise les différentes chromatographies

I. Classification

* Il y a un grand nombre de techniques de chromatographies différents

↳ on peut faire beaucoup de classement différents.

* Selon l'objectif de la manipulation

↳ chromatographie analytique : analyser le milieu $\Rightarrow$ petite quantité (CCN)

↳ = préparative : séparer et récupérer produit $\Rightarrow$ grosse quantité (colonne)

* En fonction de la nature de la phase mobile

↳ liquide (CCN / colonne)

↳ gaz (CPR)

↳ supercritique (CO_2 supercritique : extraction café)

* En fonction des phénomènes physico-chimiques

↳ Adsorption : Liaison H et vdW $\Rightarrow$ la CCN

↳ Exclusion stérique : en fonction de la taille chemin diff $\Rightarrow$ exclusion stérique

↳ Echange d'ions : interactions coulombiennes $\rightarrow$ résines échangeuses d'ions

↳ Partage : différence solubilité entre phase mobile et station $\Rightarrow$ CPR

Transition : Le but de la chromatographie c'est de séparer les

produits, il nous faudrait des grandeurs pour pouvoir évaluer

si la séparation est bonne ou non.

II - Aspect quantitatif

A - Grandeurs chromatographiques

* Projo : pour rappel une expérience de chromatographie se déroule comme ça

* Les premières grandeurs que l'on va définir sont: (projo)

• le temps mort: temps que met la phase mobile à parcourir la phase stationnaire

• le temps de rétention: temps que met un produit à parcourir la colonne

↳ différent pour chaque produit

* Le paramètre qui va définir si on a séparé les produits c'est la

séparation $\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}}$ (projo)

* Mais il faut faire attention, comme on le voit sur le graphique les produits ne sortent pas instantanément, mais ils mettent un certain temps, c'est représenté par un pic large sur le graph (projo)

↳ il faut prendre en compte la largeur des pics $\Rightarrow$ modélisé par gaussienne (projo)

* On connaît plusieurs choses sur les pics Gaussiens qui vont nous permettre de savoir si on a une bonne séparation des produits (projo)

↳ le paramètre qui va nous intéresser nous ici c'est la largeur du pic car

$\Rightarrow$ on définit la résolution $R = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_2 - w_1}$ (projo)

↳ $R < 0.75$ pics non résolus

↳ $R \approx 1$: limite de résolution

↳ $R > 1.5$: pics résolus

} permet de savoir si on a une bonne séparation

Transition : On peut savoir si les pics sont bien séparés une fois sortis, mais peut-on prédire et optimiser la séparation?

B. Approche thermodynamique

* En 1941 Martin et Synge propose un modèle thermodynamique pour expliquer la séparation des composés dans la colonne

* Cette théorie est basée sur la notion de plateaux théoriques.

↳ même chose que pour les colonnes de distillation de type Vigreux

* Ils supposent que la phase mobile évolue de plateaux en plateaux avec équilibre thermodynamique à chaque plateau

↳ plus il y a de plateaux plus la séparation est bonne

* Pour une colonne donnée, on définit le nombre de plateaux théoriques comme

$$N = \left(\frac{L_{tr}}{w} \right)^2$$

⇒ le paramètre intéressant pour nous sera la hauteur équivalente de plateaux théoriques

$$H_{EPT} = L/N$$

↳ plus H_{EPT} est petit ⊕ la ^{chromato} colonne est efficace

↳ colonne Tswett $H_{EPT} \approx 1 - 10 \text{ cm}$

↳ colonne silice $H_{EPT} \approx 0,1 \text{ cm} - 0,02 \text{ cm}$

↳ HPLC : $H_{EPT} \approx 0,01 \text{ mm}$

Transition : La théorie donne de bons résultats, mais ne correspond pas à ce qu'il se passe, en effet les équilibres ne sont pas toujours atteints et elle ne prend pas en compte la diffusion.

C. Approche cinétique

* Il faudra attendre 1956 pour que l'ingénieur Néerlandais Van Deemter propose une approche basée sur la cinétique.

↳ il prend en compte le fait que les équilibres ne sont pas instantanés

↳ il considère aussi la diffusion

* Il arrive à trouver une équation donnant la hauteur de plateau théorique en fonction de la vitesse de la phase mobile.

⇒ Equatⁿ de Van Deemter

$$H_{EPT} = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

m $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ s

phénom

* u est la vitesse de la phase stationnaire en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

* A est le terme de remplissage

↳ dans la colonne il y a des chemins différents

↳ effets bords, zones ± compactes ⇒ échanges imparfaits

⇒ colonne jamais parfaite

* B : Terme de diffusion longitudinal

↳ on a de la diffusion des composés dans la colonne

↳ si on ne va pas assez vite les composés se mélangent

⇒ Ne jamais couper une colonne au milieu

* C : Terme de transfert de masse

↳ si on va trop vite les molécules n'ont pas le temps d'interagir

⇒ ne pas pousser comme en mode ad

* Finalement avec ce modèle on peut optimiser l'efficacité d'une colonne

↳ on veut minimiser H_{EPT} : il y a un débit optimal

$$\Rightarrow u_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

* Par trouver les valeurs de A, B et C on peut faire des mesures d'efficacité par un même composé, et on peut ensuite modéliser la courbe par sa formule et retrouver A, B et C.

* On arrive mieux à rationaliser certains aspects expérimentaux

La longueur de la colonne

La nature de ~~l'état~~ la phase stationnaire ou mobile (projo)

⇒ permet optimiser en fonction ~~des conditions~~ de plusieurs paramètres.

$$\frac{d}{dt} = \frac{d}{d\tau}$$

Conclusion

- * On a vu qu'il y avait plusieurs classifications possibles par les chromatographies
 - * Mais qu'on pouvait donner des grandeurs et développer un modèle commun à toutes les techniques
 - * Ce modèle est existant et prend en compte la diffusion et la vitesse d'établissement de l'équilibre
 - ↳ l'équation Van Deemter
- ⇒ permet de mieux comprendre ce qui se passe et d'optimiser la séparation