

Correction TD N°5 : électrophorèse capillaire

EX N° 1

1/- $\mu_{ep} = \frac{V}{E}$

2- la taille et la charge de la molécule.

les force ionique, le pH et la nature du tampon d'électrolyse.

le champ électrique existant au sein du capillaire, ou ce qui revient au même la d.d.p (différence de potentiel) appliquée aux bornes du capillaire.

3/- le flux électro-osmotique et la migration du tampon vers la cathode lors d'une séparation par électrophorèse. Cet écoulement est dû à la double couche électrique qui se développe à l'interface (surface interne du capillaire / solution)

l'équilibre chimique correspondant s'écrit



la couche ionique (ions positifs associés à SiO^-) se déplace sous l'action du champ électrique vers la cathode entraînant avec elle les molécules de solvant ou du soluté.

4/- l'intensité du flux d'électro-osmotique augmente avec le pH et devient constante à pH basique

$$S/- \quad \mu_{app} = \mu_{ep} + \mu_{eo}$$

$$\underline{EXN=2}$$

$$L_t = 1m = 100cm$$

$$L_d = 90cm$$

$$V = 20,000 \text{ volt}$$

$$t_M = 10 \text{ min}$$

$$1/- \quad \mu_{app} = \frac{L_d L_t}{V} \times \frac{1}{t_M} = \frac{90 \times 100}{20000} \times \frac{1}{10} = 0,045 \text{ cm}^2/\text{min}/V \\ = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/s/V$$

$$2/- \quad t_{eo} = 5 \text{ min} = 300s$$

$$\mu_{eo} = \frac{L_d \times L_t}{V} = \frac{1}{t_{eo}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/s/V$$

$$3/- \quad \mu_{ep} = L_d \times \frac{L_t}{V} \left(\frac{1}{t_M} - \frac{1}{t_{eo}} \right) = -7,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/s/V$$

(Charge négative)

4/- si la paroi du capillaire est rendue neutre, il n'y aura plus de flux électro-osmotique et par conséquent le composé ne migrera plus vers la cathode

5/- si le pI (point isoélectrique) est de 4, pour tout

pH < 4, le composé sera sous la forme d'un cation. Dans ce cas le temps de migration sera plus court que pour un marqueur neutre.

$$6) N = \frac{\mu_{app} \cdot V \cdot L_d}{2 D_m \cdot L_t} = 337500$$

7) Formule d'Einstein \rightarrow constante de Boltzmann

$$D_m = \frac{k \cdot T}{6 \pi \eta r}$$

\leftarrow Température

\leftarrow Rayon de la molécule supposé sphérique

Petite molécule $\rightarrow r \downarrow \rightarrow D_m \uparrow \rightarrow N \downarrow$

Grosse molécule $\rightarrow r \uparrow \rightarrow D_m \downarrow \rightarrow N \uparrow$

plus le diamètre du capillaire est faible, moins il y aura de diffusion moléculaire (moins d'espèce)

Ex N° 3

1) - c'est une espèce non chargée qui est donc soumise au seul flux électro-osmotique

$$V_{eo} = \frac{\zeta \eta}{\epsilon_0} = \frac{50,0}{3,79} = 13,19 \text{ cm/min}$$

$$2) - \mu_{eo} = \frac{V_{eo}}{E} = \frac{V_{eo}}{U} \cdot L = \frac{13,19 \cdot 10^{-2}}{20000} \times 60 \cdot 10^{-2}$$

$$\mu_{eo} = 3,96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min} \cdot \text{V}$$

3) - pour l'acide PHP:

$$\mu_{app} = \frac{V_{app}}{E} = \frac{\zeta \eta \cdot L}{U \cdot t_m} = \frac{50 \cdot 60 \cdot 10^{-4}}{20000 \cdot 5,91}$$

$$\mu_{app} = 2,54 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min} \cdot \text{V}$$

$$N_{ep} = N_{app} - N_{eo} = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min} \cdot V$$

pour l'acide pHB

$$N_{app} = \frac{V_{app}}{E} = \frac{I_u \cdot L}{U \cdot t_m} = \frac{50 \times 60 \cdot 10^{-9}}{20000 \times 6,23}$$

$$N_{app} = 2,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min} \cdot V$$

$$N_{ep} = N_{app} - N_{eo} = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min} \cdot V$$

4/- une augmentation du temps de migration pour les anions qui est dû à la couche portige formée sur les parois et qui retient les anions

le fait que l'acide pHB est présent sous la forme de deux pics indique certainement la présence de deux formes de cet acide à ce pH

5/- les temps de migration augmentent avec la concentration de l'électrolyte, on voit clairement que l'idéal serait avec un électrolyte très peu concentré pour avoir une séparation la plus rapide possible mais il ne faut pas que la concentration soit trop faible au risque de constater une coélution des deux premiers pics.

6/- les temps de migration diminuent avec la tension appliquée aux bornes du capillaire, on voit clairement

que la situation idéale serait celle avec une tension maximale de 30 kV
pour avoir une séparation la plus rapide possible
Néanmoins, l'augmentation de la tension provoque une augmentation de l'effet Joule. Cet effet Joule augmente l'évaporation de l'électrolyte au sein du capillaire et provoque une augmentation de la viscosité du liquide donc une diminution de la mobilité électro-osmotique

