

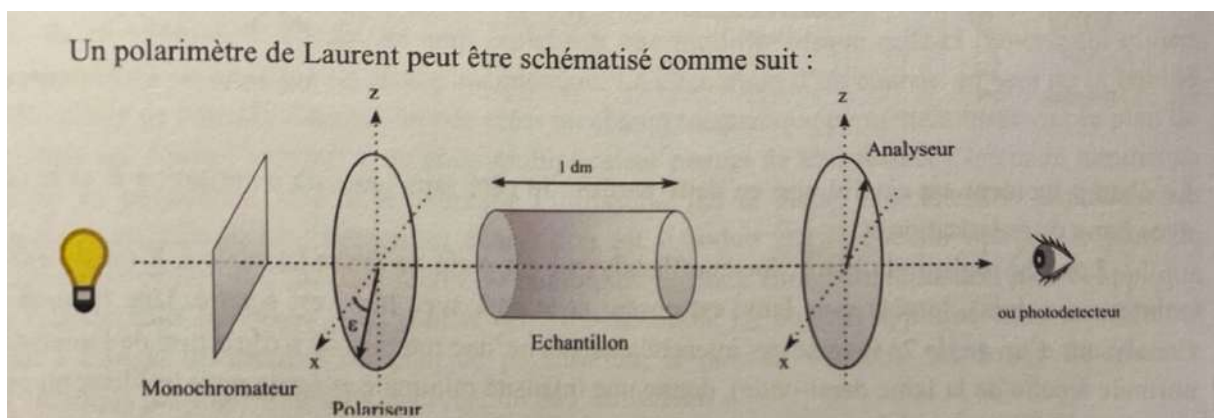
## Principe de fonctionnement des différentes techniques/ Questions types

### **Polarimètre**

(+) : dextrogyre

(-) : lévogyre

Principe du polarimètre (poly de la série I, Vincent W., Nicolas De Rycke)



Monochromateur permet de sélectionner une certaine longueur d'onde (la raie D du sodium à 589 nm par rapport à laquelle quasi tous les pouvoirs rotatoires spécifiques sont mesurés).

Polariseur et analyseur : physiquement identiques. Les 2 sont initialement perpendiculaires (donc pas de lumière qui sort), une fois l'échantillon placé (apparition de lumière), on tourne l'analyseur d'un angle  $\alpha$  afin de retrouver l'obscurité.

$\alpha$  : angle de déviation de l'échantillon = pouvoir rotatoire de l'espèce chirale.

En vrai, ce ne sera pas ce genre de polarimètre le jour J (en pratique, ce genre de polarimètre n'existe pas) mais on doit quand même savoir expliquer celui-là. En effet, la détermination des positions exactes d'extinction n'est pas très précise du coup on va chercher la détermination de positions d'égal éclaircissement (Loi de Malus :  $I = I_0 \cos^2 \theta$ ) car détecter le max ou le min de  $\cos^2 \theta$  est difficile.

La polarimétrie repose sur la Loi de Biot :  $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \times l \times c$

$\alpha$  s'exprime en  $^{\circ}$ ,  $c$  en  $g \cdot cm^{-3}$ ,  $l$  en dm donc  $[\alpha]_{\lambda}^T$  en  $^{\circ} \cdot cm^3 \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1}$ .

Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de la température  $T$  (1-2%/°C), de la longueur d'onde  $\lambda$ , du solvant (et de la concentration). Il caractérise la capacité d'une molécule donnée à faire tourner le plan de polarisation de la lumière.

La loi de Biot est additive dans le cas où plusieurs composés optiquement actifs sont en solution.

Incertitude de mesures : +/- 5% (la plus grosse incertitude étant sur c).

## Réfractomètre

$$n_{\lambda}^T = \frac{c}{v}$$

n est sans unité et dépend de la température T et de  $\lambda$  (Cauchy).

Correction avec la température :  $n_D^{20} = n_D^{\theta} + 0,00045 (\theta - 20) \rightarrow$  relation empirique.

L'appareil utilisé est un réfractomètre d'Abbe. Il est constitué :

- D'une source de lumière blanche (lampe de bureau) ou soleil + monochromateur
- D'un prisme d'éclairage qui permet d'éclairer le prisme de réfraction (où on a déposé le liquide étudié) (prisme fixe éclaire prisme mobile)
- D'un ensemble de prismes compensateurs d'Amici (ajustables)
- D'un ou 2 oculaires pour régler et mesurer.

La précision de l'appareil est de 0,0002. On conclut à une bonne pureté à partir de 3 décimales correctes.

1 vis est responsable du réglage de la position relative des 2 prismes compensateurs afin d'obtenir une lumière parfaitement blanche. La deuxième vis permet de régler la position du miroir (qui est relié aux graduations aussi) pour placer la limite clair/sombre au centre du réticule.

## Banc Köfler

Permet la mesure de  $T_{\text{fus}}$ . Fusion = solide  $\rightarrow$  liquide.

C'est un phénomène endothermique (l'énergie fournie sert à rompre des interactions faibles (VdW ou H) responsable de la cohésion du solide et non plus à augmenter la température).

### Fonctionnement de l'appareil

La plaque métallique est reliée à 2 thermistances à ses extrémités : une imposant  $T \approx 50^\circ\text{C}$ , l'autre  $T \approx 250^\circ\text{C}$ . A l'équilibre, il y a donc un gradient linéaire de température entre les deux extrémités du banc (l'appareil doit donc être allumé 1h avant utilisation). Ou alors, suivant l'appareil, des plaques de section et donc de résistances variables sont réparties le long du banc pour mettre en place le gradient.

Étalonnage : produit étalon pur dont la température de fusion est connue (en mettre peu car cher), utiliser un étalon dont le point de fusion est proche de celui du produit étudié.

Nettoyage : laver le banc avec du coton imbibé d'alcool à la fin de la mesure (et pas entre l'étalonnage et la mesure). En effet, l'évaporation du solvant est endothermique et dérègle le banc. On élimine les produits par les côtés du banc (ou vers la zone froide) pour éviter de faire des traces noires sur le banc (quand les produits se décomposent).

Incertitudes :  $\pm 1^\circ\text{C}$  par mesure. Donc on annonce une valeur de température de fusion à  $\pm 2^\circ\text{C}$  (étalonnage + mesure)

Résultats :

- Si  $T_{\text{mesuré}} < T_{\text{tabulé}}$  : généralement dû à la présence d'impuretés (qui créent un diagramme binaire à eutectique avec le produit) : abaissement cryoscopique. → Recristallisation
- Si  $T_{\text{mesuré}} > T_{\text{tabulé}}$  : dû à la présence de solvant dans le produit : l'évaporation de ce dernier est endothermique, il faut donc fournir + d'énergie et donc chauffer + pour faire fondre le composé.

Remarques : - Prix d'un banc  $\approx 2000\text{€}$

- Si  $T_{\text{eb}} > 260^\circ\text{C}$  : utiliser un tube de Thiele (échantillon placé dans capillaire immergé dans tube d'huile coudée pour qu'il y ait un courant de convection).
- Fenêtres fermées + pas sous hôte sinon banc dérèglé.

## **Balance de Gouy** (cf Piard p282-283)

Permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon notée  $\chi_m$ .

Repose sur un champ magnétique homogène (permanent) entre 2 pôles d'un aimant permanent.

Mesure la variation apparente de la masse de l'échantillon lorsqu'il est repoussé ou attiré par la région de fort champ magnétique située entre les pôles avec  $\Delta m = m_{\text{sans champ}} - m_{\text{avec champ}}$ .

Un échantillon avec un composé paramagnétique sera tiré vers le bas et fournira une différence négative de masse apparente. Les composés diamagnétiques sont repoussés par le champ magnétique appliqué donc soit ils ont une différence de masse positive soit il n'y a aucun changement (faiblement positif en pratique).

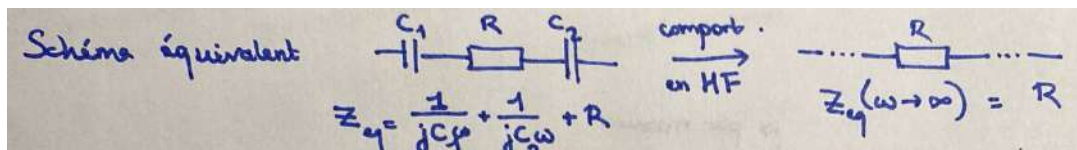
→ Il y a une relation entre le poids de la masse apparente et la susceptibilité magnétique de l'échantillon : recours à un échantillon étalon.

## **Balance d'Evans** – celle qu'on aura au concours.

L'idée est la même que pour la balance de Gouy mais repose sur la mesure de la force sur l'aimant. On mesure un courant circulant dans une bobine pour compenser la perturbation de l'échantillon dans l'autre aimant au lieu de mesurer une différence de masse.

## Conductimètre

Un courant alternatif (pour éviter de polariser les plaques) circule au niveau des 2 plaques en platine platiné de la cellule de conductimétrie permettant aux ions « échangés » de se déplacer d'une plaque à l'autre. Le conductimètre mesure alors la résistance due à ce tronçon de solution contenu entre les 2 plaques.



Cette résistance est liée à la conductivité de la solution via la relation :

$$R = \frac{l}{\sigma * S}$$

Avec  $l$  la longueur du tronçon de solution.  $S$  la surface des plaques.  $\sigma$  la conductivité de la solution.

Le conductimètre affiche la conductance :  $G = \frac{1}{R}$  qui peut donc s'écrire  $G = k * \sigma$

$k$  est la constante de cellule qui peut être déterminée par étalonnage du conductimètre.  $\sigma$  conductivité  $\rightarrow$  différent de la conductivité molaire ionique ( $\lambda$  d'une espèce) qui figure dans la loi de Kohlrausch.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i * c_i$$

avec  $\lambda_i$  qui varie de 2 à 5% par °C.

Platine recouvert de noir de platine qui est une poudre fine de platine on a ainsi une grande surface spécifique.

$\rightarrow$  Le conductimètre n'est qu'un ohmètre en mode alternatif.

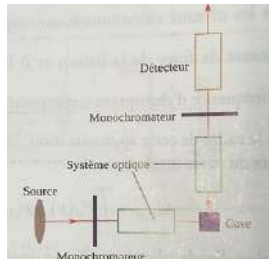
Pourquoi la conductimétrie est donnée en S/cm<sup>2</sup> ? On peut retrouver ces mesures avec une cellule ayant une autre surface. L'appareil prend par défaut 1m<sup>2</sup> si on ne l'a pas étalonné.

## Fluorimètre

La fluorescence est la propriété d'une molécule, d'un atome ou d'un ensemble d'atomes à l'état excité de relaxer par voie radiative (émission d'un photon) vers un état électronique de même multiplicité de spin (le plus souvent des transitions Singulet-Singulet).

Le fluorimètre permet de mesurer l'intensité de la fluorescence d'une molécule. La fluorescence est mesurée à 90° par rapport au faisceau incident pour ne pas l'avoir dans l'axe de la mesure et de ne mesurer que la longueur d'onde émise (et non la lumière absorbée). Il faut donc utiliser une cuve 4 faces.

Il existe le spectre d'excitation (on a  $\lambda_{\text{émission}}$  fixé et  $\lambda_{\text{exc}}$  qui varie sur une plage de longueurs d'ondes) et le spectre d'émission ( $\lambda_{\text{excitation}}$  fixé au max de la plage précédente et  $\lambda_{\text{émission}}$  qui varie sur une plage de longueurs d'ondes).



(Grüber p28)

On a donc 5 parties dans le fluorimètre :

- Source lumineuse (généralement une lampe à arc xénon)
- Monochromateur ou filtre
- Compartiment à échantillon
- Monochromateur ou filtre
- Détecteur : photomultiplicateur ou photodiode

Sur le fluorimètre, il est possible de régler l'ouverture de la fente (le nombre de photon incident) et la longueur d'onde de la source incidente (on choisit celle qui correspond au maximum d'absorption).

Précautions expérimentales : Nettoyer les faces de la cuve, ne pas laisser de traces de doigts, faire un zéro électronique en l'absence de cuve, éliminer les bulles dans la cuve pour ne pas perturber la mesure. Mettre l'appareil sous tension au moins 30 minutes avant la mesure.

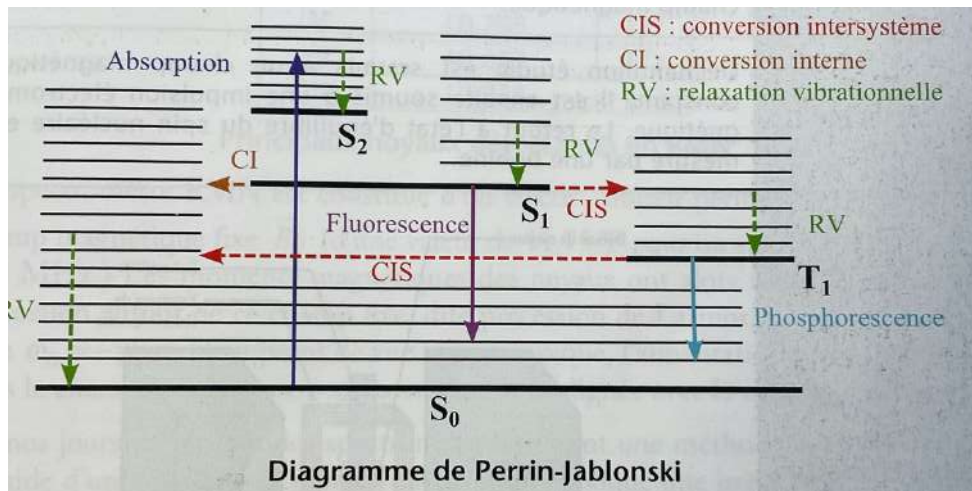
L'absorbance choisie pour la longueur d'onde d'excitation doit être inférieure à 0,1 pour minimiser les risques de réabsorption du signal émis.

Si les détecteurs sont saturés, il faut diminuer les fentes d'entrée ou de sortie. Si ça ne fonctionne pas, diluer l'échantillon.

La source lumineuse utilisée peut être de différentes natures : laser, photodiode ou lampe à arc de xénon ou à vapeur de mercure. Le problème du laser est que sa longueur d'onde ne peut pas trop varier. La lampe à arc xénon a un spectre d'émission continu avec une intensité quasi constante entre 300 et 800 nm (irradiation suffisante pour effectuer des mesures jusqu'à 200 nm).

A partir de l'état électronique fondamental, une molécule qui absorbe un photon suffisamment énergétique évoluera vers un état électronique excité plus haut en énergie. Lors de cette absorption, il y a conservation du spin (transition permise de spin). La molécule peut revenir à l'état fondamental en émettant un photon → c'est la fluorescence !

Pour discuter avec le jury, il est conseillé de dessiner un diagramme de Perrin-Jablonski et de représenter tous les types de transitions comme sur l'image suivante.



Grüber p29

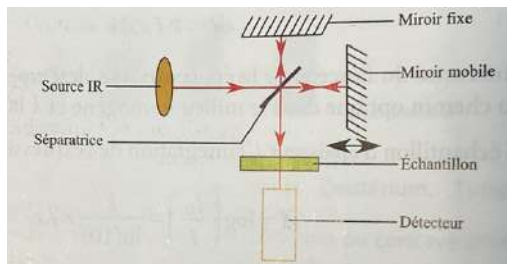
## Spectroscopie IR

Spectroscopie d'absorption.

On trace la transmittance en fonction du nombre d'onde (dans la gamme IR : 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>).

Un pic d'absorption = excitation d'un des modes normaux de vibration de la molécule, caractéristique d'une des liaisons chimiques du composé.

$A = \log(I_0/I)$  avec A l'absorbance de l'échantillon,  $I_0$  : intensité du faisceau incident et I : intensité du faisceau transmis.

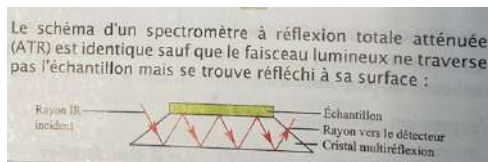


Grüber p26

Il existe aussi des nouveaux appareils de types ATR qui fonctionnent en réflexion plutôt qu'en transmission.

L'appareil utilise un interféromètre de Michelson pour irradier l'échantillon avec toutes les longueurs d'onde puis faire une transformée de Fourier du signal obtenu pour avoir la réponse en fréquence (pas pour l'ATR).

Le principe de l'ATR repose sur le schéma suivant (voir PIARD p235 pour plus de précision) :



Blanc pour : éliminer les bandes d'absorption dues aux molécules d'eau et de CO<sub>2</sub> présentes dans l'air (majoritairement).

La méthode repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un échantillon donné.

Lors du processus d'absorption, un photon de fréquence  $\nu$  est absorbé entraînant l'excitation de la molécule vers un niveau vibrationnel  $\nu_1$  plus élevé.

Une molécule polyatomique comporte  $3N-6$  modes de vibration ( $3N-5$  si linéaire) avec N atomes.

Cadre de l'oscillateur harmonique quantique : on peut démontrer que les niveaux vibrationnels sont équidistants :

$$\text{Loi de Hooke } \sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec  $\mu$  la masse réduite en kg.



Le nombre d'onde  $\sigma$  de l'absorption d'une liaison augmente avec la force de la liaison (ce qui explique les différences entre les  $\neq$  C=O).

Seules transitions visibles en spectroscopie IR :  $\nu \rightarrow \nu + 1$ . A température ambiante, 99,99% des molécules sont dans leur niveau vibrationnel fondamental.

Un mode est actif en IR si le produit des représentations des modes de vibration initial et final et du moment dipolaire  $(x, y, z)$  doit contenir la représentation totalement symétrique.

$$\Gamma_f \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_i \supset A_g$$

(Découle de la règle d'or de Fermi :  $\langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle \neq 0$ )

Nature de la liaison	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
O-H libre (élongation)	3600
O-H lié (élongation)	3300-3500 (large car liaison H)
RHN-H (élongation)	3300 (deux bandes sym et antisym)
RR'N-H (élongation)	3300 (une seule bande)
C-H alcyne (élongation)	3100
C-H alcène (élongation)	3500
C-H alcane (élongation)	2950
C-H aldéhydes (élongation)	2830
C $\equiv$ C et C $\equiv$ N (élongation)	2200
C=O chlorure d'acyle (élongation)	1815
C=O anhydride d'acide (élongation)	1800
C=O acide carboxylique (élongation)	1760
C=O ester (élongation)	1750
C=O aldéhyde (élongation)	1740-1720
C=O cétone (élongation)	1715
C=O amide (élongation)	1650
C=C alcène (élongation)	1600
C=C aromatique (élongation)	1600-1400
C-O (élongation)	1050
C-H alcène E (déformation)	950
C-H alcène Z (déformation)	750



## Spectroscopie UV-Visible

Spectroscopie d'absorption.

UV-Visible (et proche IR) 200-1200 nm → correspond aux gammes d'énergie des transitions électroniques d'une molécule. Transition qui correspond au passage d'un électron dans un niveau électronique excité.

Appareillage :

Source lumineuse → Monochromateur → Échantillon → Détecteur.

*Source lumineuse* : Lampe à deutérium pour  $200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ , puis lampe à filament de tungstène chauffé pour  $\lambda > 350 \text{ nm}$ )

*Monochromateur* : Prisme ou réseau. Sélectionne une longueur d'onde.

*Échantillon* : Cuve en plastique, verre ou quartz.

Le quartz (le plus cher) n'absorbe pas dans l'UV donc à utiliser pour  $\lambda < 350 \text{ nm}$ .

Le verre est préférable lorsque le solvant est organique.

Le plastique (PMMA : polyméthacrylate de méthyle) est le moins cher et c'est ce qu'on aura dans les lycées (sensible à certains solvants, presque tous les solvants chlorés).

*Détecteur* : Photodétecteur qui permet de créer un signal électrique proportionnel à la quantité de photons arrivants et donc à l'intensité du signal lumineux. (Capteur CCD ou photodiodes)

Précautions expérimentales :

- Enregistrer le blanc avec la même cuve et le même solvant (pour qu'on compense la puissance absorbée par le solvant et la puissance réfléchie et absorbée par la cuve).
- Pas de bulle (entraîne des réflexions supplémentaires)
- Allumer l'appareil 30 minutes avant au moins pour que la lampe chauffe et se stabilise.

Limites :

- Suivant l'appareil utilisé, l'absorbance limite se situe vers 2-3. Au-delà, l'absorbance est trop importante et donc l'intensité de sortie est trop faible pour pouvoir être mesurée correctement (incertitudes élevées).
- Choix de la cuve important.

La loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon * l * C$  n'est applicable que si :

- Lumière utilisée est monochromatique (toujours le cas pour notre matériel).

- La concentration de l'échantillon n'est pas trop grande :  $A < 1$  c'est bien. Au-delà, trop peu de lumière est transmise et donc détection trop peu précise pour maintenir la linéarité (cf ci-dessus). De plus, si la concentration est trop importante, on a trop d'interactions dans la cuve et la loi est établie pour une solution idéale (sans interactions). Par exemple, les acides carboxyliques qui peuvent former des dimères.
- Solution limpide : pas de diffusion
- La dilution ne doit pas entraîner de déplacement d'équilibre.
- Pas d'émission dans le domaine UV-Vis (pas de fluorescence ni de phosphorescence).
- Pas de réaction photochimique.

$dI = -k * I * c * dx$ .  $dI < 0$  pour  $dx > 0$  avec  $I$  l'intensité du faisceau,  $c$  la concentration de l'espèce absorbante,  $x$  la longueur du chemin optique dans le milieu,  $k$  la constante d'atténuation.

En intégrant, on obtient :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{k}{\ln(10)} * l * c \text{ avec } k \text{ un coefficient de proportionnalité en L/mol/cm}$$

→ On retrouve ainsi la loi de Beer-Lambert avec  $\epsilon = k/\ln(10)$  : le coefficient d'extinction molaire qui dépend de la longueur d'onde, la température, le solvant et de l'espèce.

NB : la loi de Beer-Lambert est additive.

Lorsque le solvant influe sur la valeur de la longueur d'onde associée au maximum d'absorption, on parle de solvatochromisme.

Transitions électroniques les plus courantes pour des composés organiques :

- $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda \approx 200$  nm,  $\epsilon \approx 10^3$ - $10^4$  car permises de spin et de symétrie)
- $n \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda \approx 250$  nm,  $\epsilon \approx 10$ - $100$  car permises de spin mais interdites de symétrie)
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (généralement hors du domaine de l'UV-Visible car très fortes en énergie)
- $n \rightarrow \sigma^*$  ( $\lambda < 200$  nm,  $\epsilon \approx 10^2$ - $10^3$ )

On parle de transitions entre orbitales moléculaires mais il s'agit bien de transitions entre états électroniques de la molécule.

Groupe absorbant dans l'UV-Vis : chromophore.

Modifications possibles par un groupement voisin :

- Augmentation de  $\lambda_{\max}$  : effet bathochrome
- Diminution de  $\lambda_{\max}$  : effet hypsochrome
- Augmentation de  $\epsilon_{\max}$  : effet hyperchrome
- Diminution de  $\epsilon_{\max}$  : effet hypochrome

Le système  $\pi$  possédant une forte délocalisation (ex : bêtacarotène) possède un fort effet bathochrome permettant d'augmenter le  $\lambda_{\text{max}}$  d'absorption de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour la placer dans le visible.

Si forte absorption dans le visible  $\rightarrow$  composé coloré de couleur complémentaire à celle de la longueur d'onde d'absorption (si absorption unique)

## Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN est l'étude de la relaxation caractéristique de certains noyaux après perturbation de l'équilibre de l'aimantation de l'échantillon dans un champ  $\vec{B}_0$ .

### Principe

L'échantillon est soumis à un champ magnétique constant. Il est ensuite soumis à une impulsion électromagnétique. Le retour à l'état d'équilibre de l'aimantation est mesuré par une bobine (la même qui a émis l'impulsion).

Pour pouvoir être étudié en RMN, un noyau doit posséder un moment magnétique nucléaire non nul. Le moment magnétique est relié au spin nucléaire :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$  avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique.

Quelques noyaux détectables en RMN :  $^1\text{H}$  ( $s=1/2$ ),  $^2\text{H}$  ( $s=1$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $s=1/2$ ),  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Le spectromètre RMN est constitué d'un électro-aimant permanent (bobine supraconductrice) qui crée un champ magnétique fixe  $\vec{B}_0$  (11,75 T = 500 MHz). La RMN qu'on a nous correspond à une fréquence de 46MHz. Les moments magnétiques des noyaux ont alors un mouvement de précession autour de ce champ magnétique fixe (c'est la précession de Larmor). L'aimantation de l'échantillon dans le champ permanent est alignée avec le champ permanent.

A l'aide d'un émetteur de radiofréquences (un champ magnétique  $\vec{B}_1$ ), on applique une brève impulsion EM qui fait basculer l'aimantation de l'échantillon dans le plan perpendiculaire au champ permanent. On détecte alors avec la bobine de mesure la relaxation de l'aimantation qui va se réaligner avec le champ fixe.

Suivant l'environnement électronique entourant le noyau étudié, le champ magnétique ressenti est + ou - fort. Ainsi, tous les noyaux n'ont pas tous la même fréquence de relaxation suivant leur position sur la molécule.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} * 10^6$$

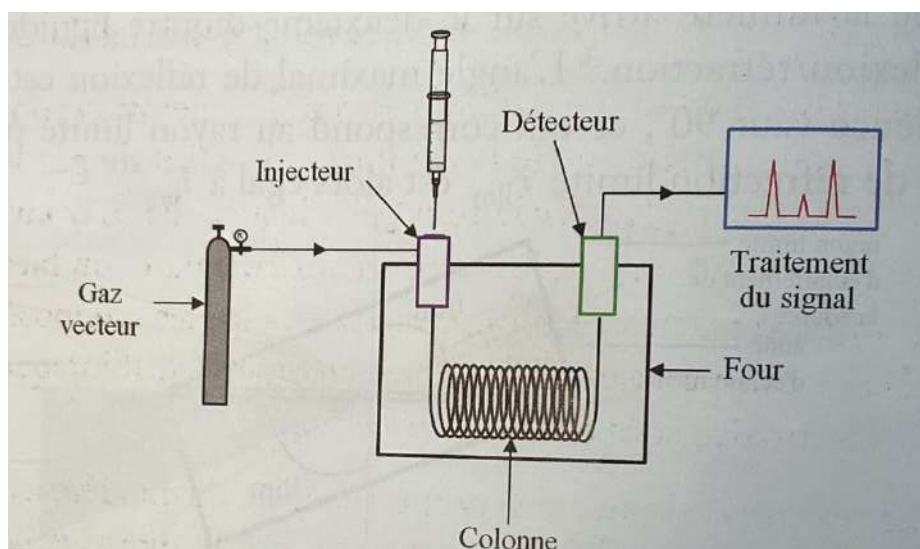
Puis on fait une TF pour obtenir le spectre RMN. Les pics correspondent aux différentes fréquences de relaxation des noyaux.

### Description de l'appareillage :

- Échantillon préparé dans un tube en verre borosilicaté dans un solvant deutéré (souvent  $\text{CDCl}_3$  pour la RMN  $^1\text{H}$ ) car : peu cher, le D résonne à une fréquence différente du proton ; D sert à calibrer le spectre (lock). L'homogénéité du champ est assurée par un shim régulier.
- Champ magnétique le plus élevé possible, pour cela : utilisation d'aimant supraconducteurs pour faire circuler des courants très intenses ( $\approx 10\text{A}$ ) sans résistance. Les matériaux supraconducteurs ne le sont qu'en dessous d'une température de 3K.  
→ nécessité d'avoir de l'hélium liquide + azote liquide + vide entre les 2.

## Chromatographie en phase gaz

### Chromato de partage



Le produit à analyser est injecté avec une seringue à travers une membrane, il est vaporisé puis il est entraîné par le gaz vecteur (He ou N<sub>2</sub>) au travers d'une colonne contenant la phase stationnaire et placée dans un four.

L'arrivée sur le détecteur se traduit par un pic sur le chromatogramme. Cette méthode est analytique puisqu'elle permet de caractériser les produits par leur temps de rétention (temps mis pour aller de l'injecteur au détecteur).

Elle peut être quantitative car l'aire des pics correspond à la proportion du produit.

### Appareillage

Injecteur : sa température doit être 20°C au-dessus de la température d'ébullition du composé le moins volatil. On injecte  $\approx 2\mu\text{L}$  d'une solution à  $\approx 10\text{ mg/L}$  (=1 goutte dans 1 mL de solvant).

Colonne : support inerte (zéolithe ou silicates) sur lequel est placée la phase stationnaire liquide.

2 types :

- Colonnes remplies (longueur : 2m et  $\varnothing$  de 2-3 mm)
- Colonnes capillaires (20-100 m et  $\varnothing$  de 100-500  $\mu$ m)

Phase stationnaire : composée d'un polymère qui doit être inerte vis-à-vis des composés injectés.

2 types :

- Carbowax : chaînes polyéthylène glycol  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  polaire
- SE<sub>30</sub>Me : chaînes siloxanes  $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{O}-\text{SiMe}_2)_n-\text{OSiMe}_3$  apolaire

Four : température inférieure à celle de l'injecteur et du détecteur

Détecteur : 2 types :

- Détecteur à catharomètre : Pont de Wheatstone (non destructif)
- Détecteur à ionisation de flamme (destructif)

*NB*

Le temps de rétention dépend des composés, de la phase stationnaire, de la longueur de la colonne, des températures et de la pression du gaz vecteur → pour une meilleure séparation des pics, il faut jouer sur ces paramètres.

Si on augmente T (ou P), les temps de rétention vont diminuer → résolution moins bonne.  
→ Compromis entre une bonne séparation et un temps d'acquisition raisonnable.

Appareil allumé 1h avant utilisation (équilibre thermique).

Injection rapide (tous les produits doivent partir en même temps).

Pas de solvants chlorés (dégrade les colonnes) ou protiques (se fixe sur la colonne)

On utilise la colonne Carbowax polaire pour séparer des produits polaires. (Les composés doivent être en partie solubles dans la phase stationnaire pour être retenus).

On utilise SE<sub>30</sub>Me pour les produits apolaires.

Plus un composé peut effectuer des liaisons hydrogènes et plus il est polaire, plus son temps de rétention sera élevé. La Teb joue aussi un rôle pour les composés polaires et va de pair avec les interactions citées.

Pour un apolaire, plus la Teb est élevée, plus son temps de rétention sera élevé.

**Chromatographie sur couche mince** (cf Techniques expérimentales pour détails)

Chromato d'adsorption.

Phase stationnaire : Couche mince solide en silice ou en alumine sur support en aluminium.

Phase mobile : Solvant qui va jouer le rôle d'éluant. Il monte par capillarité sur la phase stationnaire entraînant avec lui les composés du dépôt.

Les composés les plus polaires sont ceux qui migrent le moins (à cause des liaisons H ou VdW faites avec la phase stationnaire). → Attention c'est simplifié, il faut tout de même discuter toutes les interactions avec chaque phase.

Méthode analytique (caractérise les produits par le rapport frontal).

2 phénomènes simultanés :

- Effet de dilution : les composés se solubilisent partiellement et montent ainsi avec le solvant
- Effet de remplacement : les molécules de solvant peuvent aussi s'adsorber sur la plaque en prenant la place des composés et donc les poussent vers le haut

L'augmentation de la polarité du solvant permet d'augmenter les rapports frontaux par augmentation de l'effet de remplacement (solvant polaire nécessaire pour séparer des produits polaires mais  $R_f$  trop grands pour les apolaires) → Compromis.

On veut :  $R_f \approx 0,3-0,5$ .

(c'est conseillé si on fait une séparation sur colonne ensuite, sinon, on peut aller à des  $R_f$  supérieurs).

Révélation :

- *UV* : un indicateur fluorescent (mélange de sulfures, zinc et cadmium) est déposé sur la phase stationnaire. Les produits présents absorbent l'irradiation reçue ce qui bloquent la fluorescence à cet endroit → tâche sombre. Produits qui n'absorbent pas en UV sont invisibles.
- *Acide phosphomolibdique ( $H_3Mo_{12}O_{40}P$  dans  $EtOH$ )* : l'acide va oxyder tous les composés présents. On chauffe alors la plaque ce qui entraîne la dégradation des produits oxydés et donc tâches noires.  $\Delta\Delta\Delta$  : l'acide est toxique.
- *A l'iode* (en phase vapeur), *au permanganate de potassium* (en solution, on détecte  $MnO_2$ )...

## pH-métrie

Méthode potentiométrique. On mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence.

La dpp est reliée à la concentration en espèce  $H^+$  dans le milieu extérieur.



$$U = a + b \cdot \text{pH}$$

TOUJOURS calibrer l'électrode de verre car a et b sont très sensibles à l'état de surface de l'électrode. a et b à déterminer donc 2 tampons suffisent.

Électrode de verre :

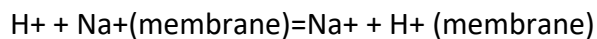
Fil d'argent recouvert d'AgCl baignant dans une solution tampon.

Électrode de référence :

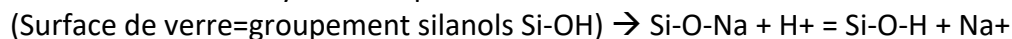
ECS, vérifier avant la mesure que l'électrode de ref est bien saturée en KCl.

### *Principe physique :*

La différence de concentration en ions hydronium de part et d'autre de la membrane de verre génère une différence de potentiel par échange des ions  $\text{Na}^+$  appartenant à la membrane et des ions  $\text{H}^+$  de la solution.



Dans la membrane de verre, il y a échange entre les ions sodium  $\text{Na}^+$  appartenant à la surface de verre et les ions hydronium provenant de la solution dont on veut mesurer le pH.



Le potentiel de membrane mesuré à l'aide d'une électrode de verre et de la réf est donc une tension de jonction. Il est lié à l'activité des protons de part et d'autre de la membrane.

Erreur alcaline : les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  peuvent interférer dans la mesure du pH lorsqu'ils deviennent prépondérants dans la solution (donc attention quand on ajoute une grande quantité de matière de soude à partir de  $\text{pH}=12$ ).

La très faible activité des ions  $\text{H}^+$  autorise les autres cations de la solution, considérés jusqu'ici comme spectateurs, à participer aux échanges à la surface de la membrane, faussant ainsi la valeur du potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de l'électrode, et donc la mesure du pH.

→ La valeur du pH est donc sous-estimée. (Relation de Nikolsky)

Erreur acide : quand  $\text{pH} < 0,5$ , origine mal connue, pas très reproductible.

Erreur d'asymétrie : due au potentiel de jonctions différents entre les solutions tampons et la solution inconnue.

La force ionique doit être semblable à celles des solutions tampons.