



ANALYSES PHYSIQUES DE SYSTÈMES CHIMIQUES

1. TEMPÉRATURE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

Une température de changement d'état est caractéristique d'un composé donné.

La mesure de la température de changement d'état d'un composé permet d'avoir une indication sur la nature de ce composé ou de son degré de pureté.

- On peut déterminer la température de fusion d'un solide à l'état de poudre à l'aide d'un Banc Kofler. Le banc Kofler doit être préalablement étalonné avec une substance de température de fusion la plus proche possible de celle de l'échantillon.
- Une distillation permet de déterminer la température d'ébullition d'un composé liquide. On observe un palier de température lors de la vaporisation d'un composé donné.

2. INDICE DE RÉFRACTION

2.1 MESURE DE L'INDICE DE RÉFRACTION

L'indice de réfraction d'un liquide transparent est caractéristique d'un composé donné.

La mesure de l'indice de réfraction d'un composé permet d'avoir une indication sur la nature de ce composé ou de son degré de pureté.

- On peut mesurer l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre.

2.2 DOSAGE PAR ÉTALONNAGE BASÉ SUR L'INDICE DE RÉFRACTION

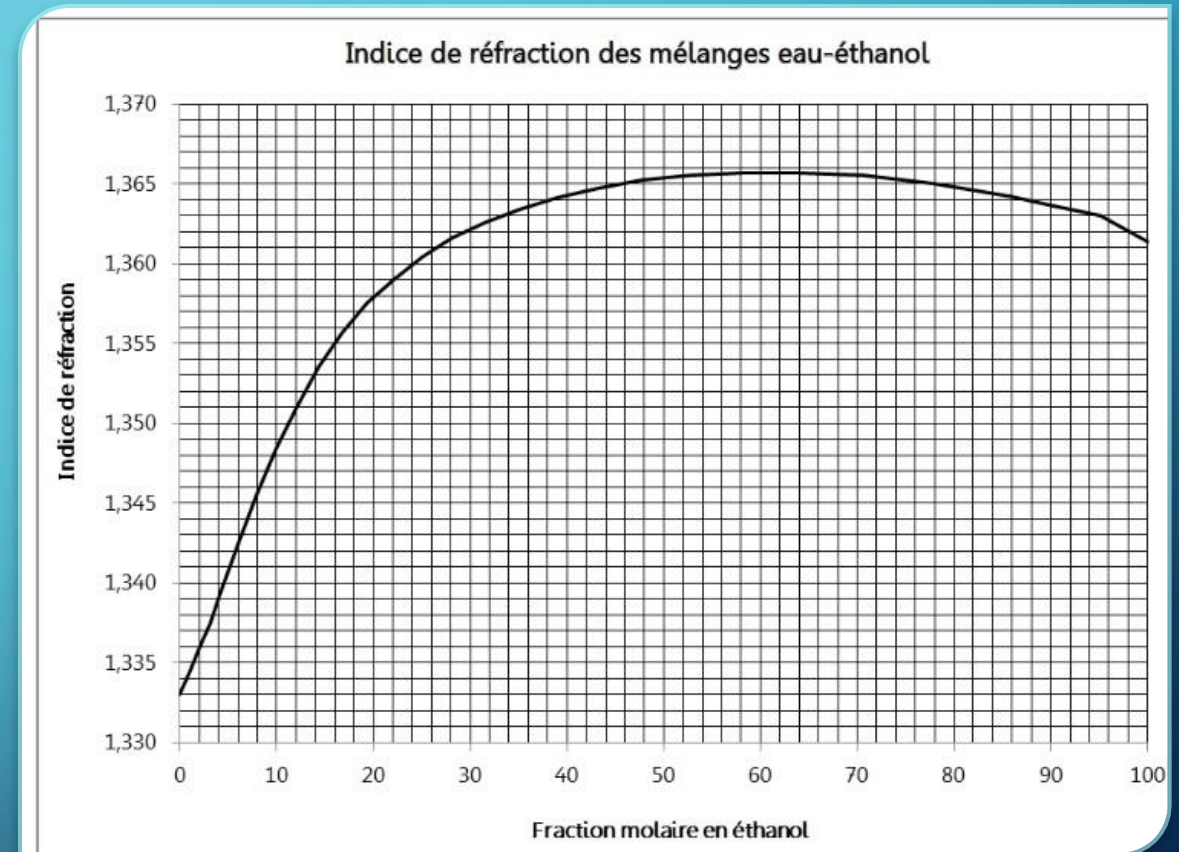
- Un dosage par étalonnage utilisant l'indice de réfraction consiste à déterminer la concentration d'une substance dans un échantillon en comparant l'indice de réfraction mesuré de cet échantillon à une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions de concentrations connues.
- On prépare d'abord plusieurs solutions de concentrations connues de la substance à doser et on mesure leur indice de réfraction.
- Ces valeurs sont ensuite utilisées pour construire une courbe de calibration.
- Pour déterminer la concentration de l'échantillon inconnu, on mesure son indice de réfraction, puis on compare cette valeur à la courbe d'étalonnage pour obtenir la concentration correspondante.

EXERCICE 1

On a réalisé la courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire eau / éthanol.

L'indice de réfraction de l'échantillon inconnu est $n = 1,355$.

Déterminer la fraction molaire ($n_{\text{éthanol}} / (n_{\text{eau}} + n_{\text{éthanol}})$) en pourcentage.



3. MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique est caractéristique d'un composé donné.

La mesure de la masse volumique d'un composé permet d'avoir une indication sur la nature de ce composé ou de son degré de pureté.

- Pour déterminer la masse volumique d'un composé on doit d'abord déterminer précisément son volume (par déplacement de liquide pour un solide) puis déterminer sa masse par une pesée précise.

- ρ , masse volumique en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

- m , masse en kg

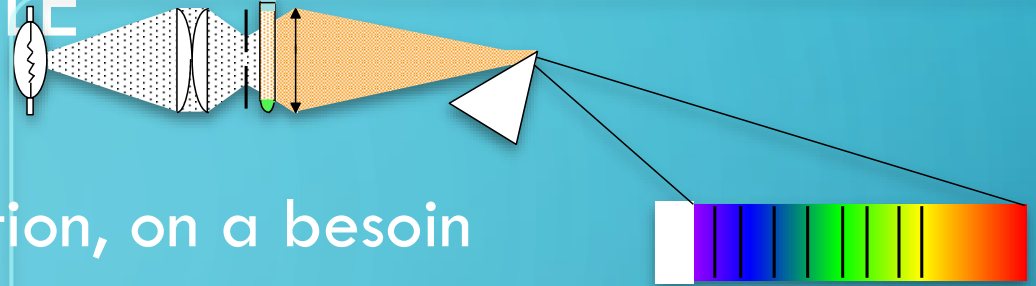
- V , volume en m^3

$$\rho = \frac{m}{V}$$

4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

4.1 SPECTRE D'ABSORPTION

- Afin de réaliser un spectre d'absorption, on a besoin d'une source de lumière blanche, d'une fente, et d'un prisme ou d'un réseau.



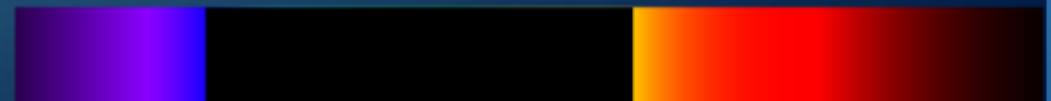
- Une substance absorbante a été intercalée dans une cuve entre la source lumineuse et le prisme.

Le spectre d'absorption obtenu correspond au spectre de la lumière blanche sur lequel des raies ou bandes noires apparaissent. Elles correspondent aux radiations absorbées par la substance absorbante.

Exemple :

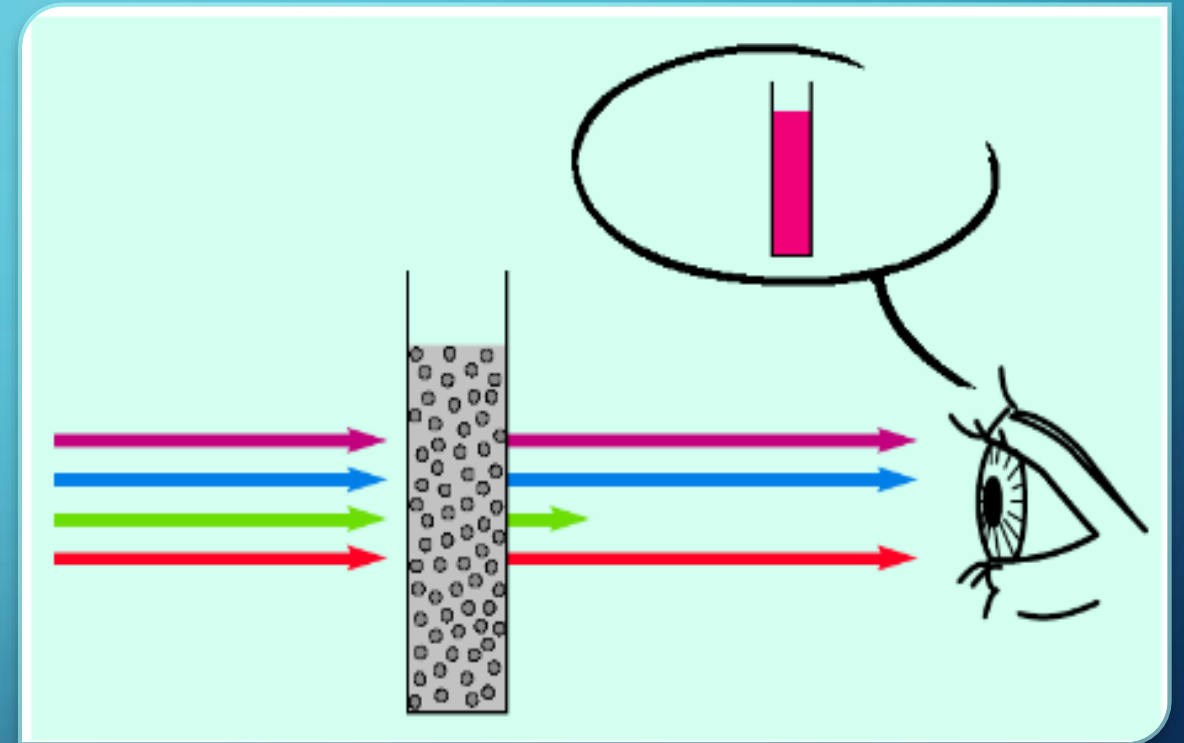


Spectre de la lumière blanche et spectre d'absorption du permanganate de potassium.

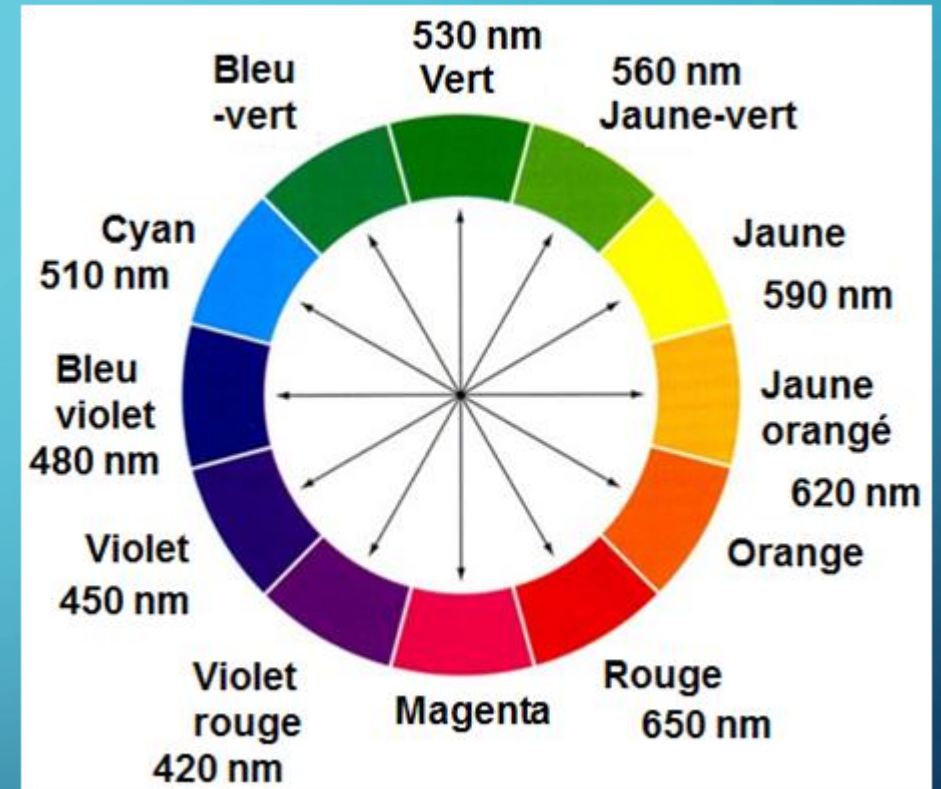
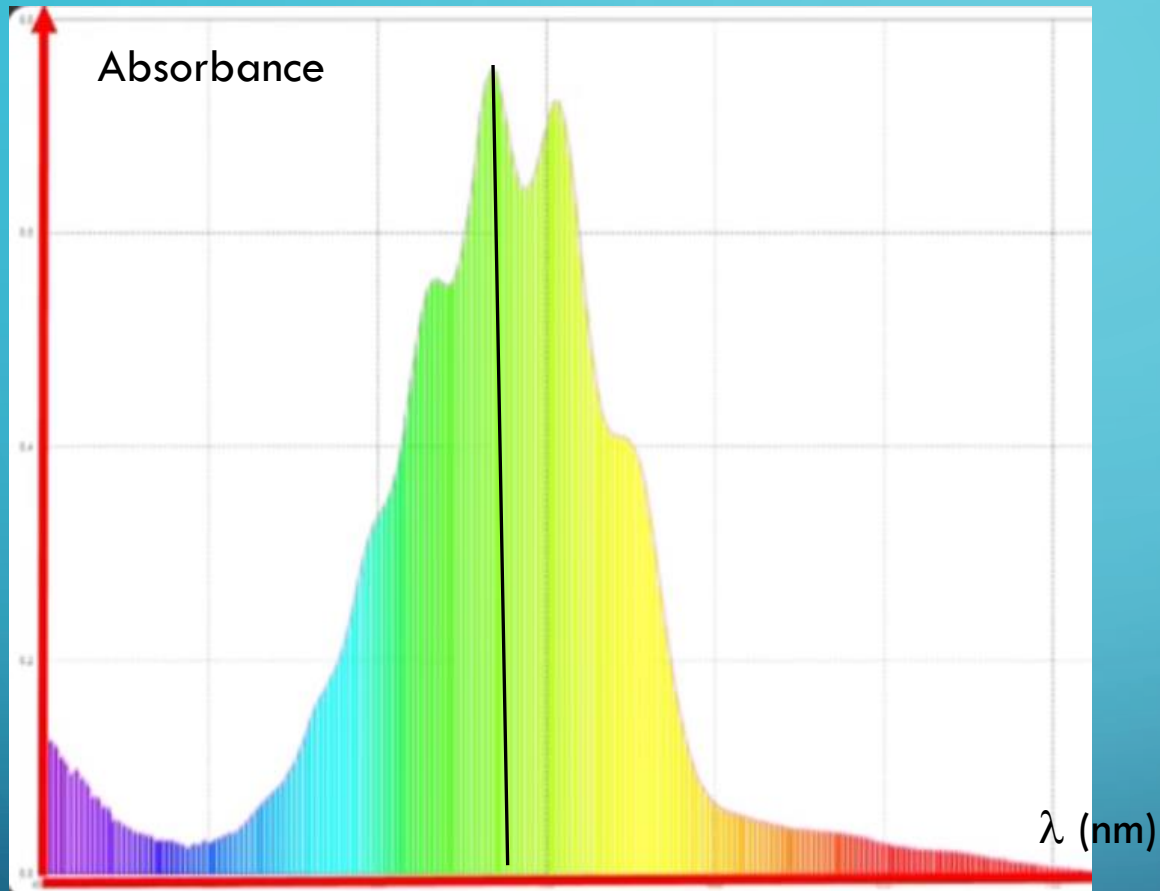


4.2 LUMIÈRE ABSORBÉE ET COULEUR DE LA SUBSTANCE ABSORBANTE

La couleur produite par les radiations transmises, celle de la solution, est complémentaire de la couleur correspondant aux radiations absorbées.



EXERCICE 2 :



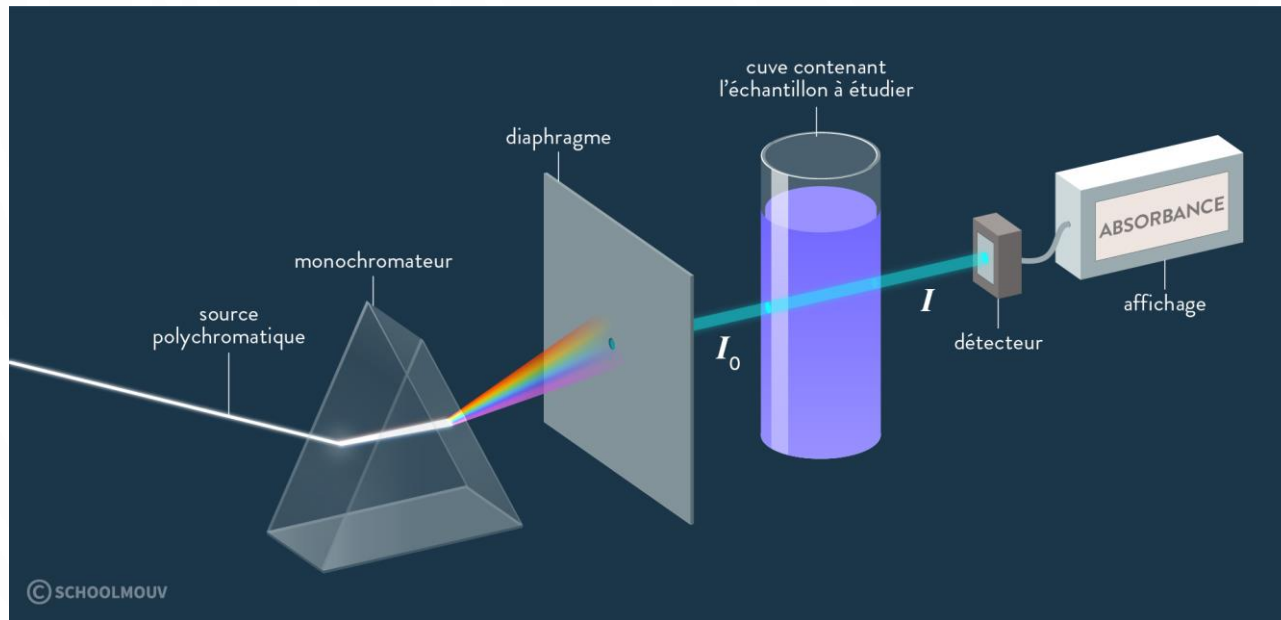
Quelle est la couleur de la substance dont le spectre est représenté ci-dessus ?

Cette substance absorbe majoritairement dans le jaune / vert, elle apparaît donc violet rouge.

4.3 PRINCIPES DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

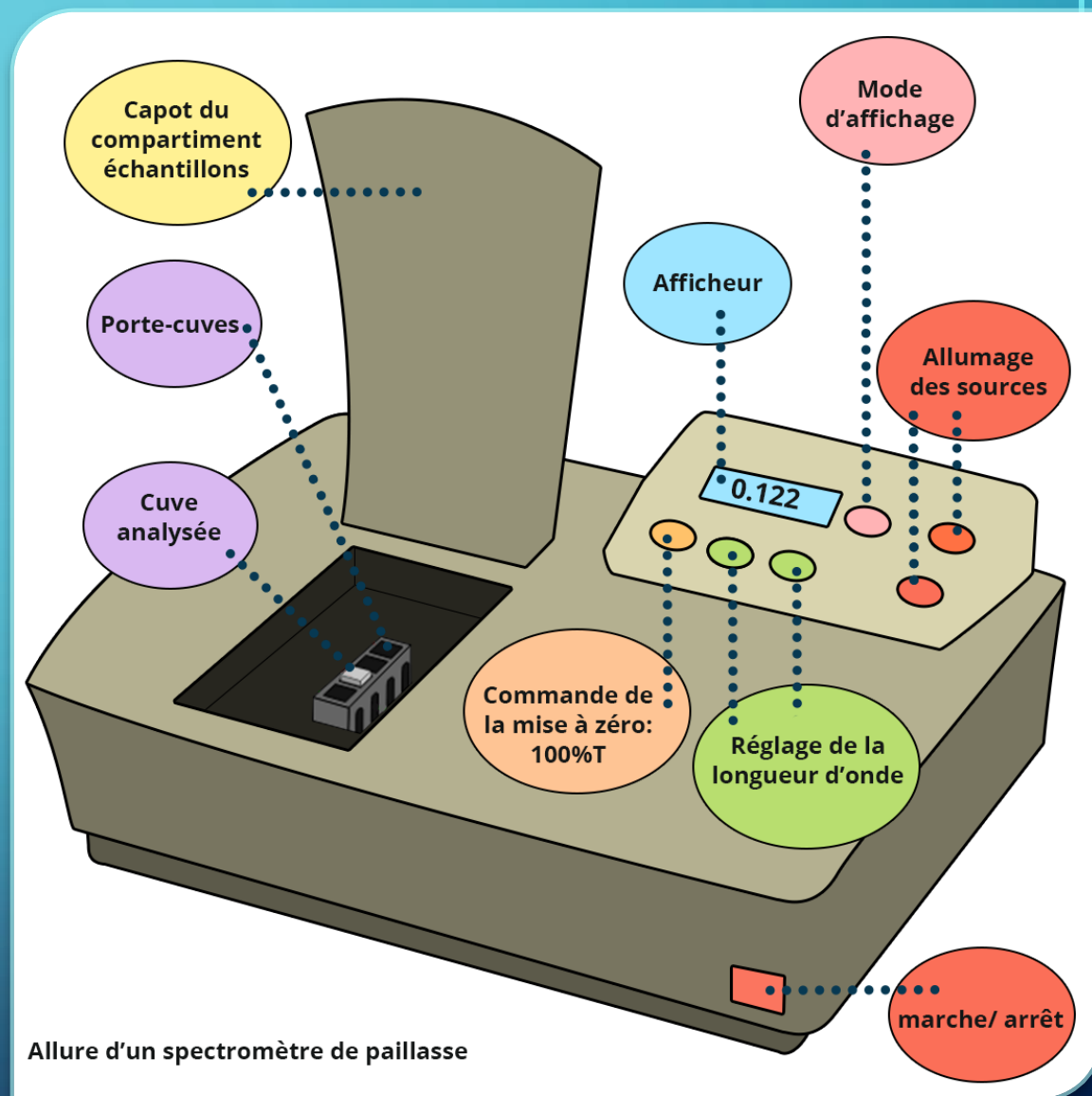
- La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse basée sur l'interaction de la lumière ultraviolette (UV) et visible (200–800 nm) avec la matière.
- Lorsqu'une molécule ou un ion en solution est exposé à ce type de rayonnement, il peut **absorber** une partie de cette lumière. Cette absorption correspond à la transition d'électrons d'un état de faible énergie (état fondamental) vers des niveaux d'énergie plus élevés (état excité).
- Chaque substance présente un profil d'absorption caractéristique qui dépend de sa **structure moléculaire**, en particulier des systèmes conjugués d'électrons π ou des groupes fonctionnels spécifiques.
- Cette absorption est enregistrée sous forme d'un **spectre**, qui permet d'**identifier** ou de **quantifier** une espèce chimique.

Principaux éléments d'un spectromètre UV-visible



- Le monochromateur a pour rôle de délivrer une lumière monochromatique. Il est souvent réalisé à l'aide d'un **réseau de diffraction**.
- Le spectre réalisé par le monochromateur est projeté sur un écran percé qui ne laisse passer qu'un fin faisceau de lumière quasi monochromatique.
- I_0 correspond à l'intensité lumineuse avant absorption.
- I correspond à l'intensité lumineuse après absorption.

- Afin de déterminer l'absorbance d'un échantillon, il y a nécessité de faire un « blanc ».
- On réalise deux cuves, l'une « analyse » contient la substance à doser, l'autre « blanc » contient les mêmes ingrédients à l'exception de la substance à doser, en général elle ne contient que le solvant.
- Une fois le blanc introduit, on fait le zéro, c'est-à-dire qu'on règle l'appareil pour qu'il ne tienne pas compte de l'absorbance due au blanc (cuve + solvant).
- Les mesures des analyses suivantes ne donneront que l'absorbance de la substance absorbante contenue dans les échantillons.
- Ces mesures se font à une longueur d'onde donnée qu'il a fallu régler au préalable.

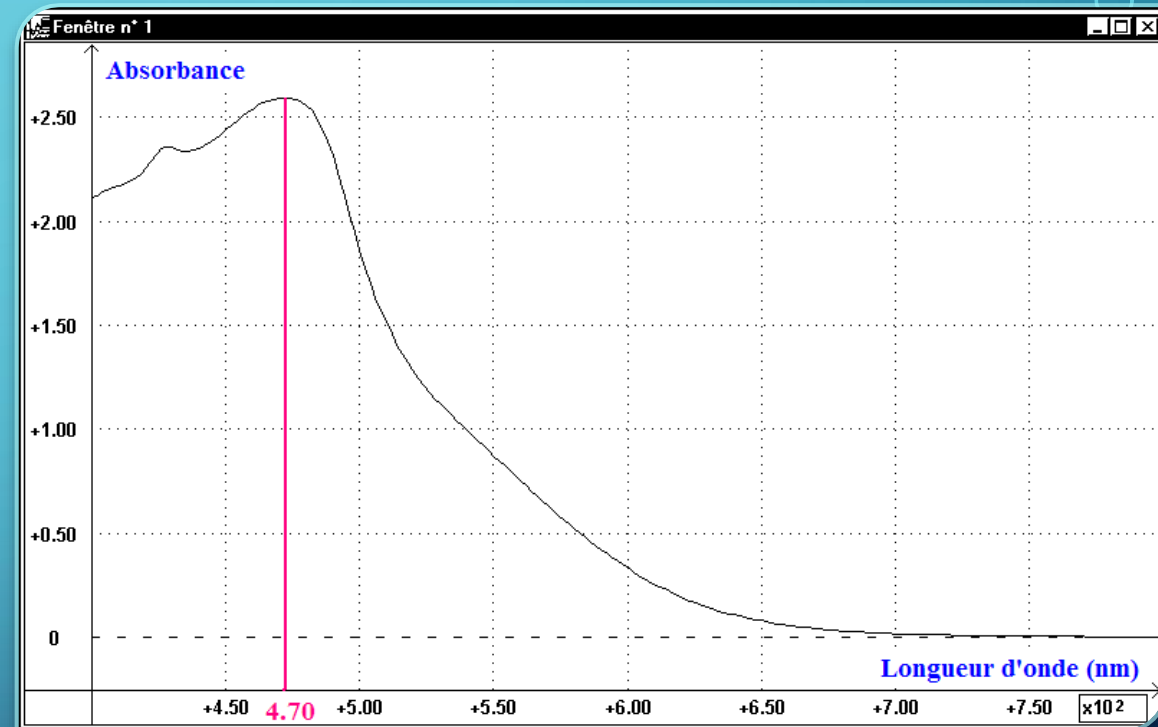


4.5 ANALYSE D'UN SPECTRE UV-VISIBLE

4.5.1 DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE CORRESPONDANT À L'ABSORPTION MAXIMALE

- Réaliser un spectre UV-visible consiste à mesurer l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde et de tracer la courbe $A = f(\lambda)$.

Sur le spectre d'absorption, on peut déterminer λ_{\max} , la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. Cette grandeur sert à l'interprétation du spectre et c'est la longueur d'onde employée pour effectuer un dosage spectrophotométrique.



4.5.2 ANALYSE D'UN SPECTRE

- L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur la valeur de λ_{\max} .
- Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) donc de la présence de liaisons simples, doubles ou triples.
- De nombreuses transitions sont donc possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible. La nature σ ou π des niveaux impliqués reflètent la nature du groupe fonctionnel présent dans l'édifice. Certaines fonctions organiques provoqueront donc une absorption, ce sont des chromophores.

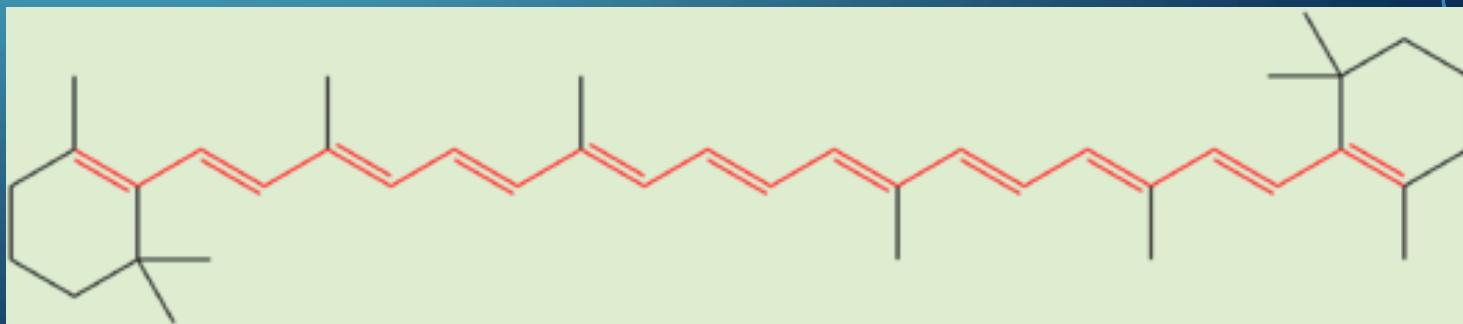
CHROMOPHORES

Chromophore	λ_{max} (nm)	Log(ϵ_{max})
Alcènes conjugués	200 - 350	3,0
Aldéhydes - Cétones	180 - 280	3,0 - 1,5
Acides carboxyliques	190-210	1,5
Groupe nitro	250-400	< 1

La présence de liaisons multiples et de doublets non liants permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible. De plus, la conjugaison du système π conduit à une augmentation du λ_{\max} . Il s'agit de l'effet **bathochrome**.

Si les alcènes absorbent de façon caractéristique dans l'UV, les polyènes voient leur λ_{\max} augmenter avec le nombre de liaisons π conjuguées pour finir par atteindre le domaine du visible pour les grandes molécules conjuguées.

Ainsi, le β -carotène, contenant 11 liaisons C=C conjuguées, a son maximum d'absorption vers 450 nm.



4.6 SPECTROPHOTOMÉTRIE

4.6.1 PRINCIPE DU DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

- Le dosage spectrophotométrique repose sur la mesure de l'absorbance d'une solution, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique absorbante. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les substances absorbant dans le domaine UV-visible.
- Le dosage par étalonnage consiste à comparer l'absorbance de la solution à analyser avec celles d'une série de solutions de concentrations connues (solutions étalons).
- Ces mesures permettent de tracer une courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration. Une fois cette courbe obtenue, on détermine la concentration de l'échantillon inconnu en reportant son absorbance sur la courbe.

La longueur d'onde de travail choisie est λ_{\max} .

4.6.2 LOI DE BEER-LAMBERT

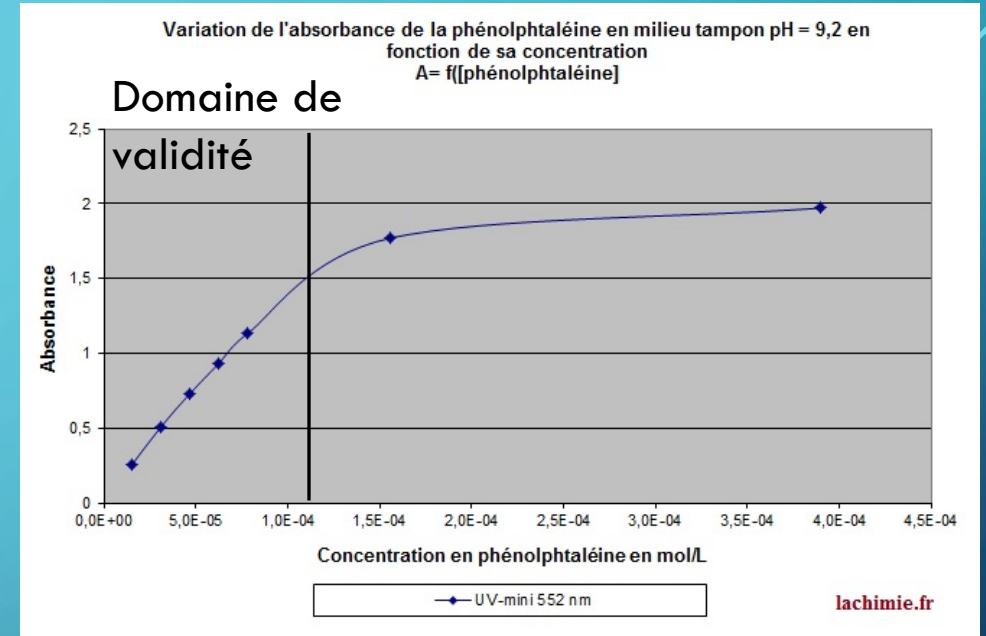
En lumière monochromatique, l'absorbance d'une substance en solution est proportionnelle à sa concentration, à l'épaisseur du liquide traversé et dépend de la longueur d'onde de la lumière :

$$A = \varepsilon.l.c$$

- l : épaisseur de la solution en m.
- c : concentration molaire de la substance absorbante en mol.m^{-3} .
- ε : coefficient d'absorption molaire qui dépend de λ en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$.

4.6.3 CONDITIONS D'APPLICATION

- La lumière doit être monochromatique.
- La concentration de la solution doit être faible (En général $< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).



- La solution ne doit pas contenir de précipité, de suspension, d'émulsion, ni être fluorescente.

Remarque : on travaille avec la longueur d'onde qui présente le maximum d'absorption pour pouvoir considérer que ε est constant.

EXERCICE 3 :

On mesure l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre, $A = 0,60$.

Le coefficient d'absorption molaire est $\varepsilon = 0,30 \text{ m}^2.\text{mol}^{-1}$ et la longueur de la cuve est $l = 1,0 \text{ cm}$.

1. Calculer la concentration de cette solution en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ puis en $\text{mol}.\text{L}^{-1}$.

5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

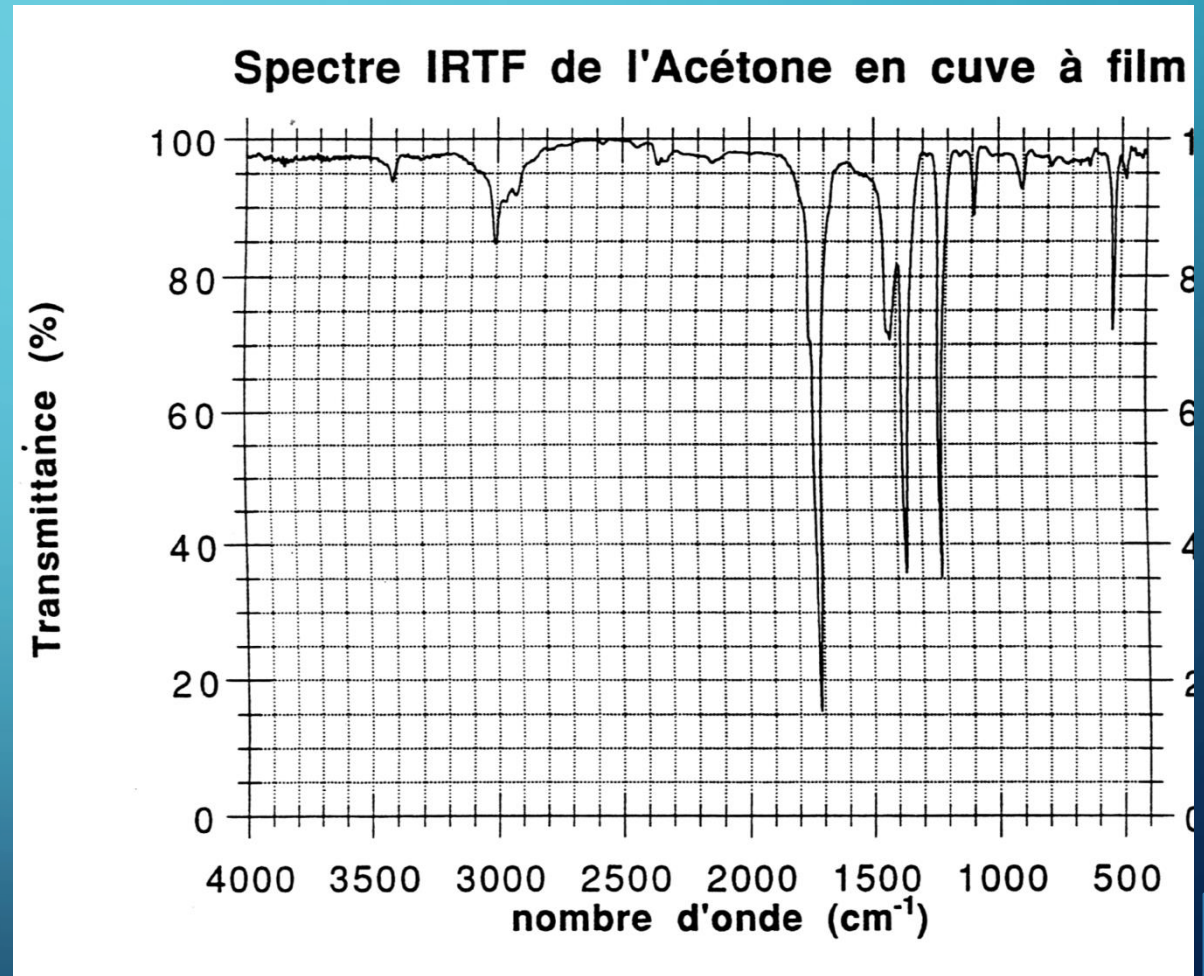
- La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'interaction du rayonnement infrarouge (longueurs d'onde entre 2,5 et 25 μm) avec les molécules.
- Sous l'effet de ce rayonnement, les molécules absorbent l'énergie correspondant aux fréquences des vibrations de leurs liaisons covalentes.
- Chaque liaison chimique vibre à une fréquence spécifique, qui dépend de la masse des atomes impliqués et de la force de la liaison. Ces vibrations incluent des étirements (symétriques ou asymétriques) et des déformations angulaires.
- Les fréquences absorbées par une molécule sont uniques et constituent une sorte d'empreinte caractéristique appelée spectre infrarouge.
- Les spectres IR permettent ainsi d'identifier des groupes fonctionnels dans une molécule (zone d'absorption spécifique) et parfois de confirmer la structure moléculaire complète.

5.1 PRÉSENTATION D'UN SPECTRE IR

Sur un spectre IR on peut lire la transmittance (inverse de l'absorbance) en fonction du nombre d'onde. On interprète les pics d'absorption.

Nombre d'onde :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$



5.2 ABSORPTIONS DES DIFFÉRENTS GROUPES FONCTIONNELS

Nature	cm^{-1}
<i>Alcanes</i>	
$C - H$ élongation	2850-3000
	1450-1470
$C - H$ déformations	1370-1380
<i>Alcènes</i>	
$= C - H$ élongation	3020-3140
$C = C$ élongation	1645
<i>Alcynes</i>	
$\equiv C - H$ élongation	3300
$C \equiv C$ déformation	600-700
<i>Dérivés halogénés</i>	
$C - F$ élongation	1300-1350
$C - Cl$ élongation	750-850
$C - Br$ élongation	500-680
$C - I$ élongation	200-500
<i>Éthers</i>	
$C - O$ élongation	1070-1150
<i>Amines</i>	
$N - H$ élongation	3300-3500

<i>Alcools</i>	
$O - H$ élongation (libre)	3600
$O - H$ élongation (pont H)	3400
$C - O$ élongation	1050
<i>Aldéhydes</i>	
$C = O$ élongation	1725
$C - H$ élongation	2720-2820
<i>Cétones</i>	
$C = O$ élongation	1715
<i>Acides carboxyliques</i>	
$O - H$ élongation (pont H)	500-3300 (large)
$C = O$ élongation	1700-1730
$C - O$ élongation	1210-1320
<i>Esters</i>	
$C = O$ élongation	1735
$C - O$ élongation	1000-1300
<i>Amides</i>	
$N - H$ élongation	3100-3500
$C = O$ élongation	1640-1670

5.3 EXEMPLES DE SPECTRES

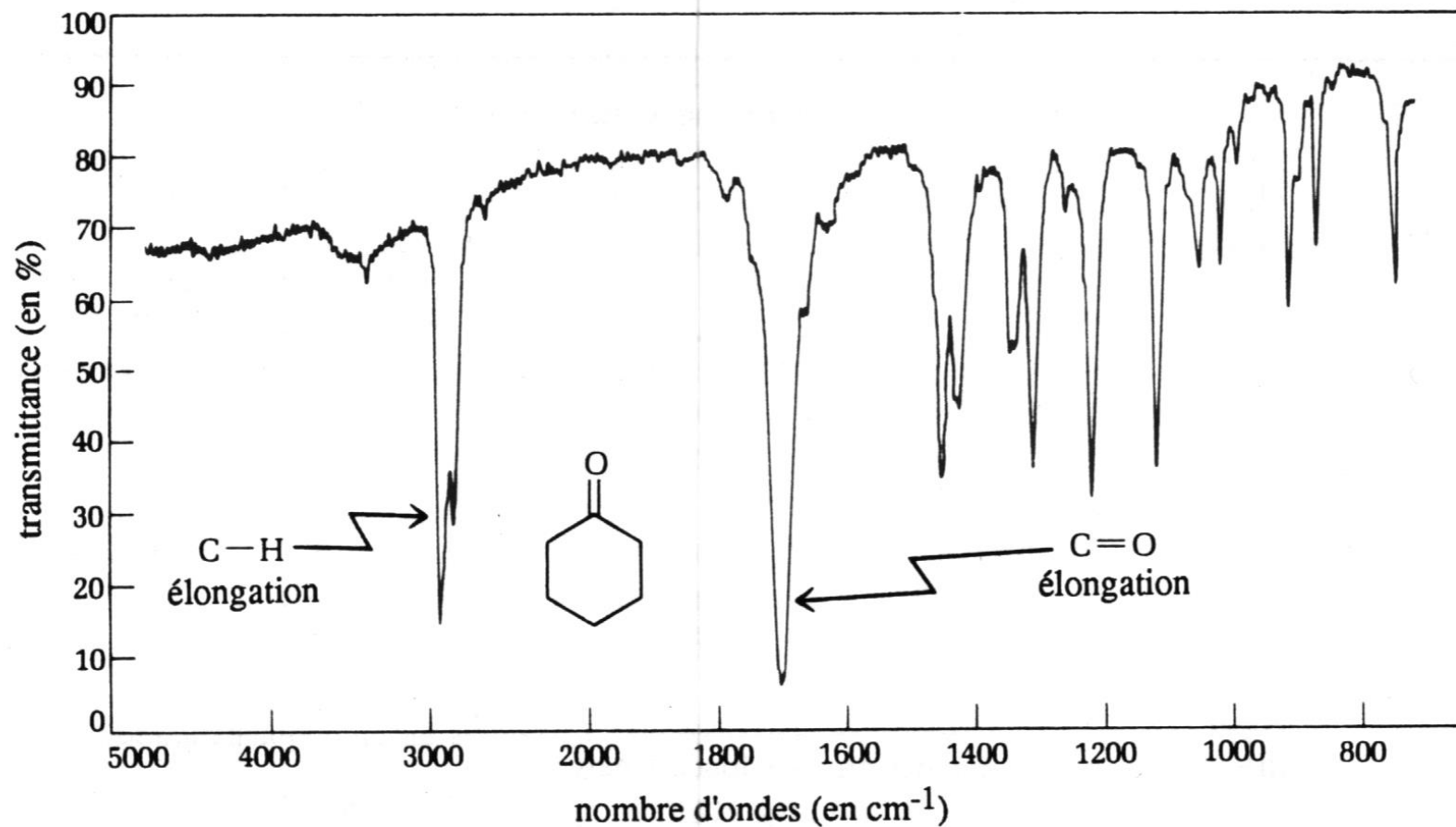
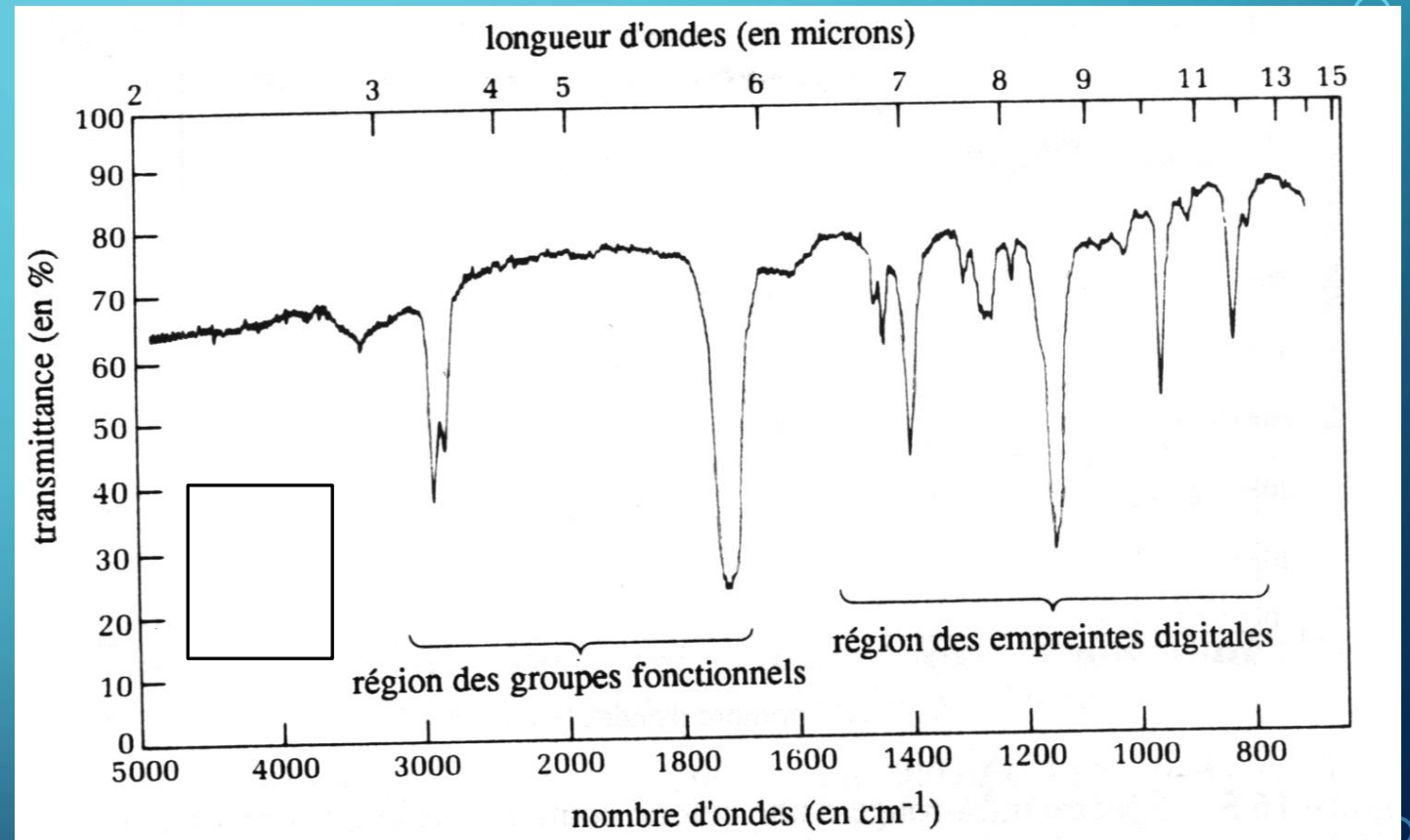


Figure 16.5 Spectre infra-rouge d'une cétone courante : la cyclohexanone. La bande vers $3\,000\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration d'élongation C - H. On attribue la bande vers $1\,700\text{ cm}^{-1}$ à la vibration de la double liaison C = O.

EXERCICE 4 :

Analyser la région des groupes caractéristiques du spectre suivant puis en déduire la famille fonctionnelle de la molécule analysée.



Remarque : La zone des empreintes digitales correspond aux absorptions de basses fréquences. Les bandes d'absorptions complexes obtenues sont uniques pour tout composé particulier.