

Thème VI

Méthodes d'analyse en chimie

Fiches associées

1	Dosages	4
2	Titrages	5
2.1	Généralités sur les titrages	5
2.1.1	Les différents types de titrage	6
2.1.2	Conditions sur la réaction de titrage	6
2.1.3	En pratique	6
3	Détermination de la structure d'un composé	7
3.1	Détermination de la structure cristalline	7
3.1.1	Obtention de rayons X	7
3.1.2	Loi de BRAGG	7
3.1.3	Détermination de la structure	8
3.2	Caractérisation du volume poreux	8
3.2.1	Isotherme BET	8
3.2.2	Utilisation des isothermes	9
4	Détermination de grandeurs physiques par des méthodes spectroscopiques	10
4.1	Utilisation de la spectroscopie UV-visible	10
4.1.1	Détermination du coefficient d'absorption molaire	10
4.1.2	Utilisation du diagramme de TANABE-SUGANO	10
4.2	Utilisation de la fluorimétrie	10
4.2.1	Description de l'expérience	11
4.2.2	Détermination d'un rendement quantique de fluorescence	11

Pédagogie Ce à quoi il faut faire attention : quels apports par rapport à la terminale dans cette (ces) leçon(s) ?

Fiche 1

Dosages

Ressources utilisées

- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; sur scholarvox
- FOSSET, Chimie physique expérimentale ; sur scholarvox

Introduction

Pédagogie Leçon que l'on peut placer à plusieurs niveaux, complexité de l'opération de dosage pouvant être abordée de plusieurs façons.

Nécessité de la chimie analytique : identifier, caractériser et quantifier les espèces chimique ! Entre dans le contrôle qualité en industrie, pour l'étude de l'impact environnemental des activités humaines...

Conclusion

Fiche 2

Titrages

Ressources utilisées

- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; sur scholarvox
- FOSSET, PCSI, tout-en-un ; sur scholarvox
- FOSSET, Chimie physique expérimentale ; sur scholarvox
- Titrage d'une eau de JAVEL,
http://sitedesciences.free.fr/wp-content/uploads/ANNEXES_20072008/BTS1/NOUVEAU%20REFERENTIEL%2020072008.pdf

Introduction

Pédagogie Leçon que l'on peut placer à plusieurs niveaux, complexité de l'opération de dosage pouvant être abordée de plusieurs façons.

Il s'agirait, en première année de licence, d'aborder avec plus de recul les titrages vus en lycée : reprendre la réaction de titrage, comprendre les limites d'une mesure et avoir une autonomie sur les incertitudes à y attacher. Bien sûr, dans l'idéal, ce cours ne serait pas si théorique qu'aujourd'hui, mais serait à dispenser comme un cours-TP.

Le cours-TP suivrait naturellement des cours sur les équilibres en solutions aqueuses, avec notamment les équilibres acides/bases et les équilibres d'oxydoréduction.

Dans ce cours sur les titrages, nous allons aborder une partie de la chimie bien particulière : la chimie analytique. Il s'agit d'un domaine qui vise à identifier, caractériser et quantifier les espèces chimiques dans un échantillon, un environnement. Ce pan est très important, pas dans la vie de tous les jours mais *pour* la vie de tous les jours : il s'agit de la science du contrôle qualité, du contrôle de l'impact de l'Humain sur l'environnement... Quand on pense au contrôle qualité, dans notre société, on peut penser au contrôle de tout produit de consommation ; un exemple très simple, que l'on pourra aborder en TP, est le contrôle de l'acidité d'un vinaigre.

Lors des cours précédents, vous avez en effet vu qu'il existait, dans les solutions aqueuses notamment, des équilibres de plusieurs sortes : acidobasique, d'oxydoréduction... Ces réactions peuvent permettre d'étudier la présence, la quantité, d'une espèce chimique dans un milieu.

Commençons par nous attarder sur le terme « Titrage ».

Exemple Nombreux exemples traités dans le FOSSET PCSI.

2.1 Généralités sur les titrages

Un titrage est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réactif qui réagit avec lui de façon *totale et rapide*.

2.1.1 Les différents types de titrage

Titration directe l'espèce à titrer réagit directement avec l'espèce titrante ;

Titration indirecte l'espèce à titrer réagit d'abord avec une première espèce introduite, puis deux types : « en retour » ou « par déplacement », respectivement on titre le reste de l'espèce introduite ou on titre le produit de la réaction de celle-ci avec l'espèce initiale.

2.1.2 Conditions sur la réaction de titrage

2.1.3 En pratique

Avant le titrage déterminer approximativement le volume de la solution titrante : savoir si la burette utilisée sera adaptée. On peut aussi réaliser une simulation avec **dozzaqueux** !

Pendant le titrage en fonction du suivi : prise de point différente, noter les incertitudes de la verrerie, du matériel...

Après le titrage évaluer les incertitudes, prendre du recul sur le matériel, les informations issues du commerce...

Conclusion

Fiche 3

Détermination de la structure d'un composé

Ressources utilisées

— Très largement inspiré du plan de L. BRIDOU et de la correction faite par L. GUILLEMENEY

Introduction

Pédagogie Leçon à placer à un niveau de L3, puisqu'on s'intéresse en particulier à la structure d'un composé cristallin. Il faut donc un certain recul en cristallographie, ainsi qu'une culture autour des différents matériaux et de leur utilisation (on se focalise ici sur une zéolithe, que les élèves auront pu voir sur un cours de catalyse hétérogène).

On restreint l'étude de la zéolithe à la DRX et à l'utilisation des isothermes BET.

Leçon qui ne vise pas à déterminer la structure d'un composé organique, comme on peut le voir dans d'autres leçons ou fiche (par des méthodes spectroscopiques ou plus généralement, avec l'utilisation de la spectrométrie de masse). Aujourd'hui, nous déterminons la structure d'un composé particulier : une zéolithe.

Exemple Suivi sur toute la leçon (ou presque) : la faujasite, une zéolithe.
(Applicativo : tamis moléculaire, craquage catalytique...)

Objectifs Comprendre le principe de la Diffraction de Rayons X (DRX).
Savoir extraire des données structurales à partir de diffractogrammes et isothermes BET.

3.1 Détermination de la structure cristalline

3.1.1 Obtention de rayons X

Fluorescence X.

3.1.2 Loi de BRAGG

Les rayons X sont alors envoyé en incidence sur l'échantillon, qui constitue un obstacle diffractant. En effet, la distance entre les atomes est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'onde incidente : la lumière diffracte d'un angle θ .

Projection

Voir schéma, BONARDET ou wikipédia.

La mesure de l'angle donne accès aux distances interplanaires d_{hkl} du réseau cristallin : c'est la loi de BRAGG :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

L'intensité de l'onde diffractée dépend alors du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2j\pi(hx_i + hy_i + lz_i)}, \quad (3.2)$$

où f_i est le facteur de forme atomique caractéristique de chaque atome dans la maille...

Pédagogie Relier la loi de BRAGG à l'existence d'interférences constructives qui mènent aux pics du diffractogramme.

Cela permet de déterminer, pour un réseau donné, quels angles de diffraction seront observables et lesquels seront « éteints ».

Projection

Conditions d'existence des pics, voir cours de Delphine CABARET, Documents complémentaires, <http://cge2016.impmc.upmc.fr/>.
Tableau pour la faujasite.

Dans notre cas, il n'y a que des pics indexés sur les indices de même parité : il s'agit donc d'un réseau faces centrées.

3.1.3 Détermination de la structure

Les indices des pics permettent de déterminer la maille ; la faujasite est cubique faces centrées. On peut maintenant remonter, à partir de l'un des pics, au paramètre de maille.

Remarque Structure cristalline de la faujasite est donc élucidée... reste qu'il s'agit d'un matériau poreux, que l'on peut vouloir caractériser par le volume de ces pores : à l'aide de la BET.

3.2 Caractérisation du volume poreux

3.2.1 Isotherme BET

Projection

Hypothèses du modèle de LANGMUIR puis BET.
Équation de l'isotherme.

Histoire Voir fiche BET dans le THÈME V, catalyse hétérogène. BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938.

Remarque Validité de l'équation de l'isotherme, conditions expérimentales : il ne faut pas dépasser la pression de vapeur saturante, sinon le diazote se liquéfie et on n'observe plus uniquement le phénomène d'adsorption !

Pour les phases expérimentales, penser au fait qu'il y a un étalonnage avec He(1) pour les volumes des différents modules du dispositif expérimental.

3.2.2 Utilisation des isothermes

Pour illustrer, utilisons plutôt l'exemple du rutile $\text{TiO}_2(\text{s})$, pour lequel les données sont plus accessibles.

Exemple Voir ATKINS, fiche THÈME V.

Conclusion

La détermination de la structure d'un composé en chimie du solide peut-être plus compliquée, conceptuellement, que la détermination de structure en chimie organique par exemple. Pourtant, les outils expérimentaux et informatiques permettent de réaliser ces études facilement, que ce soit pour la détermination de la structure cristalline à l'aide de la DRX, qui utilise des bases de données, ou l'utilisation de la BET qui se ramène à une équation linéarisée.

D'autres études sont bien sûr accessibles pour compléter l'étude, notamment la spectroscopie infrarouge pour l'étude des propriétés acides des zéolithes ou des silices par exemple...

Fiche 4

Détermination de grandeurs physiques par des méthodes spectroscopiques

Ressources utilisées

- Leçon de B. GREBILLE, corrigée par C. MONNEREAU
- Fiche de M. LECONTE
- MARTINAND-LURIN, 40 expériences

Introduction

Pédagogie Placer en L3 car demande du recul sur la structure des entités chimiques étudiées, le lien entre structure et propriétés.

On redonne ici le lien entre les grandeurs physiques et la spectroscopie, en insistant des aspects expérimentaux et théoriques.

Les pré-requis s'articulent particulièrement autour de notions de chimie et photochimie théorique (absorption, émission par fluorescence/phosphorescence) et des notions expérimentales (caractérisation d'une transition, longueur d'onde et intensité...).

4.1 Utilisation de la spectroscopie UV-visible

4.1.1 Détermination du coefficient d'absorption molaire

4.1.2 Utilisation du diagramme de TANABE-SUGANO

Exemple Sur le chrome Cr^{3+} , voir <https://chem.libretexts.org/>

4.2 Utilisation de la fluorimétrie

Exemple L'anthracène, voir MARTINAND-LURIN.

4.2.1 Description de l'expérience**4.2.2 Détermination d'un rendement quantique de fluorescence****Conclusion**