

MC Méthode

Lucie Marpaux

October 2021

UV visible

Spectroscopie : Etude des systèmes physico chimiques par les propriétés spectrales des ondes électromagnétiques qu'ils émettent ou absorbent.

Interactions lumière matière pour sonde la matière à différentes échelles. RMN : Squelette carboné (agencement relatif), IR : nature des fonctions : vibration de liaisons, UV-visible : niveaux électroniques.

Chopper : fait passer la moitié du signal par l'échantillon, l'autre moitié par la référence

Blanc initial : Permet de corriger toutes les imperfections du système, prise en compte de l'absorption du solvant des irrégularités des cuves.

Rôle d'un système bi faisceau : prise en compte d'une variation de température d'intensité de la lampe. Ne permet pas de s'affranchir du blanc.

$\log(I/I_0)$ (I_0 celui du blanc)

Beer Lambert entre 0,1 et 1. ϵ caractéristique de l'espèce et de la transition, dépend de λ , de T et du solvant.

Faire le spectre de l'eau de Javel au préalable (jaune mais juste une queue dans le visible/ absorbe dans l'UV)

Sur un montage cinétique : faire les 3 ordres

Attention le spectro de gauche ne fait pas le blanc

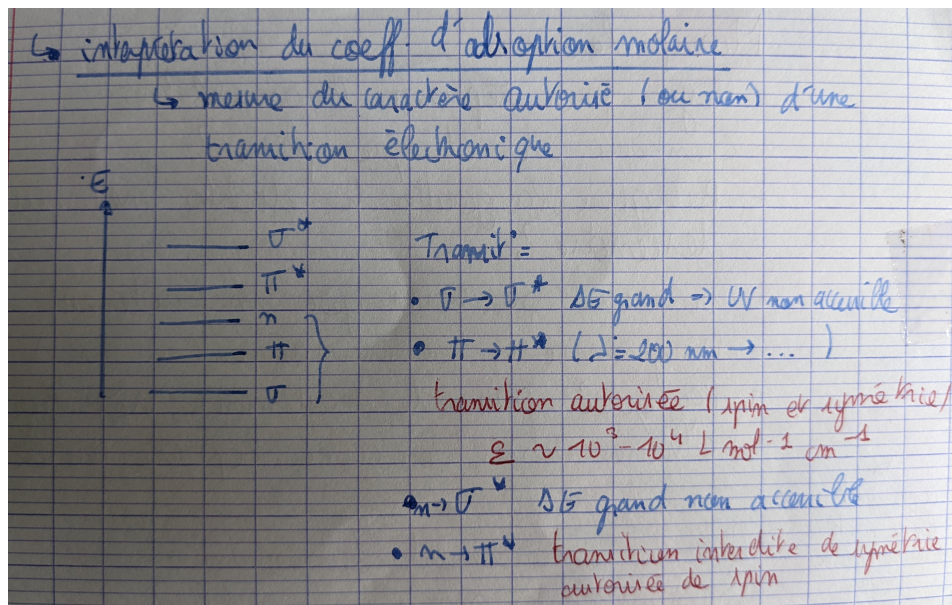


FIGURE 1

Spectro UV-visible : Domaine de longueur d'onde : 200 à 400 nm UV $E > 3\text{eV}$ 400-800 nm visible : $1,5 < E < 3 \text{ eV}$

Information recueillie : transition entre niveaux électroniques. Choc limite durée de vie des états excités.

Pourquoi on a une bande et pas un pic ? Du fait de couplages vibrationnels / rotationnels, effet doppler (déplacement des espèces), effet de Lorentz (chocs entre particules : incertitude durée de vie, incertitude sur E)

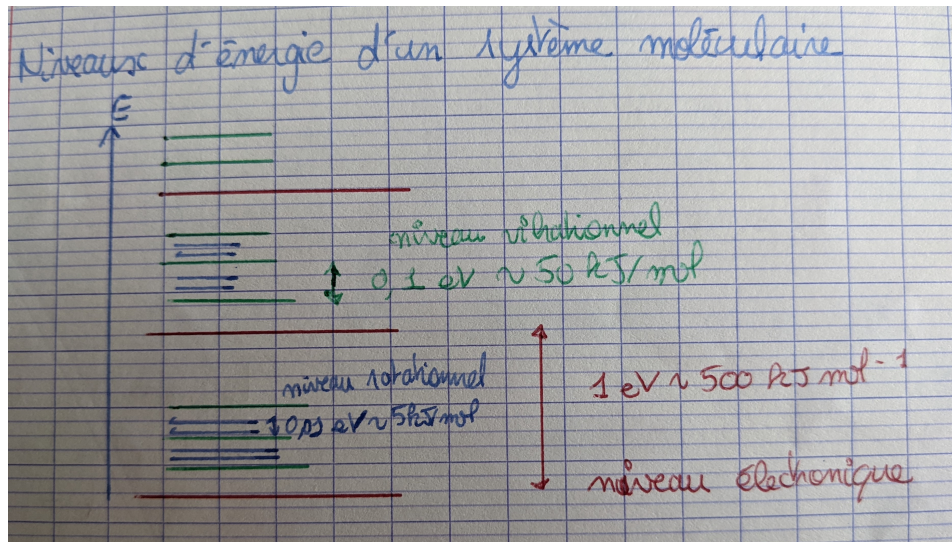


FIGURE 2

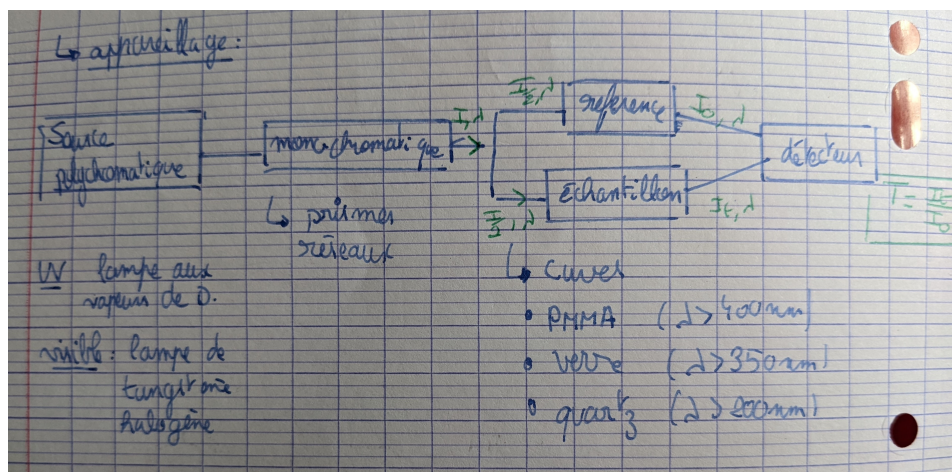


FIGURE 3

Limite de la loi de Beer Lambert : $A < 1$ (par saturation du détecteur), c suffisamment faible (pas d'interaction entre molécules), absence d'agrégats (pas de diffusion), absence de réaction photochimiques, absence de composés luminescents

Conductimétrie

Le conductimètre c'est deux plaques entre lesquelles on mesure U et i . La solution correspond à une résistance et un condensateur en parallèle. En cherchant la fonction de transfert :

Car $\text{Im}(Z)=0$ donc $U=Ri$

Comment le conducteur choisit ce point ? La fréquence de mesure dépend de la gamme

En manip' on peut voir un saut de conductivité quand il passe d'un côté à l'autre du point $\text{im}(Z)=0$.

Pour régler le problème on bloque le calibre

La loi de Kohlraush est une surestimation des λ car le λ c'est celui à $C=0$

$\lambda(H + /HO-)$ est grand par mécanisme par saut de Brotius

(faire attention si ramené par unité de charge ou pas)

Attention ne pas dire que λ dépend de c puis non : indépendant dans certaines conditions (solutions diluées, petite gamme)

Comparaison de titrages : Corriger la dilution : $\sigma_{corrig} = \sigma(V_0 + V)/V_0$ (on se ramène à la condition qu'on aurait mesuré) car $\sigma = \sum \lambda C_i = \sum \lambda n_0 / (V + V_0)$ (WTF)

Attention : Noter le volume d'eau.

Modélisation : linéaire

Modèle : borne

Attention ne pas faire confiance à l'incertitude de regressi

Au début : On dose les protons ($H^+ + HO^- = H_2O$) On ne compte pas dans les points

Outils, tangentes, méthode des tangentes avec clic

Pour voir quelle méthode est pertinente : connaître V_{eq} théorique puis voir si les points de fin de titrages se recouvrent

Volume equivalent différent de point de fin de titrage

Chromatographie

Flamme faite avec air synthétique : O_2 : comburant Source de H_2 : Combustible

Phase mobile : gaz vecteur Phase stationnaire : polymère (liquide visqueux quand chauffé)

Equilibre qui se met en place avec une constante de partage : $K = \frac{C_{espece}}{C_{espece}}$

Modulation : p_{N_2} analyse plus rapide, temps de retention diminué : séparation moins efficace

T_{four} environs égal à $T_{bullition}$ du moins volatil : bonne séparation (T_{four} diminue, séparation augmente)

Colonnes polaires : PEG Colonne apolaire : Siloxane

Toujours commencé par T_{four} puis colonne

Détecteurs : FID (ionisation se colle au plaque), inconvénient : destructive

Catharomètre : non destructive

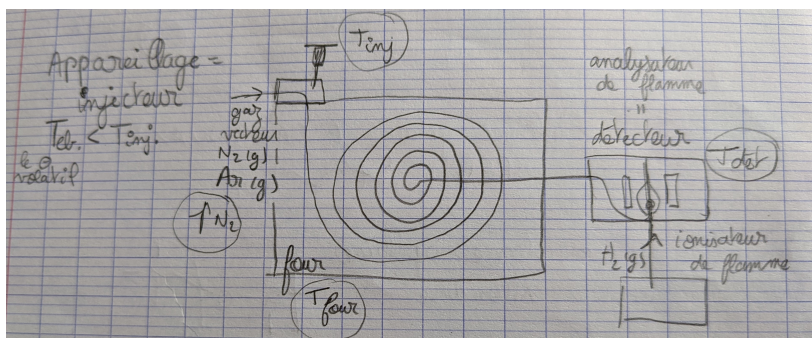


FIGURE 4

Type de chromatographie :

- Chromatographie d'exclusion stérique
- Chromatographie d'adsorption (CCM/Colonne)
- Chromatographie de partage (phase gazeuse)
- Chromatographie échangeuse d'ions

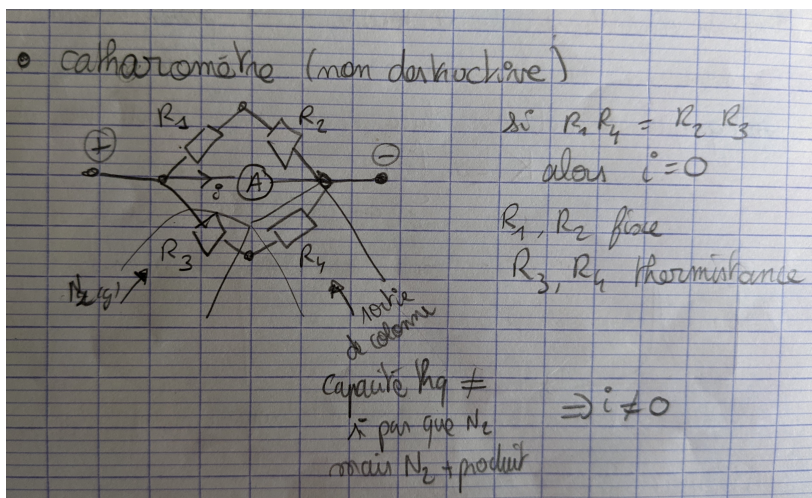


FIGURE 5

1 Suivi cinétique

Mettre pas de blanc Démarrer : se règle à la longueur d'onde Faire le mélange et lancer l'acquisition
 Calcul : $\ln(A-A_{\text{infini}})$ dans combinaison de courbes
 Exploitation de spectre : Menu pic et vallée / régler seuil Pour régression : fermer le menu pic et vallée

2 Infrarouge

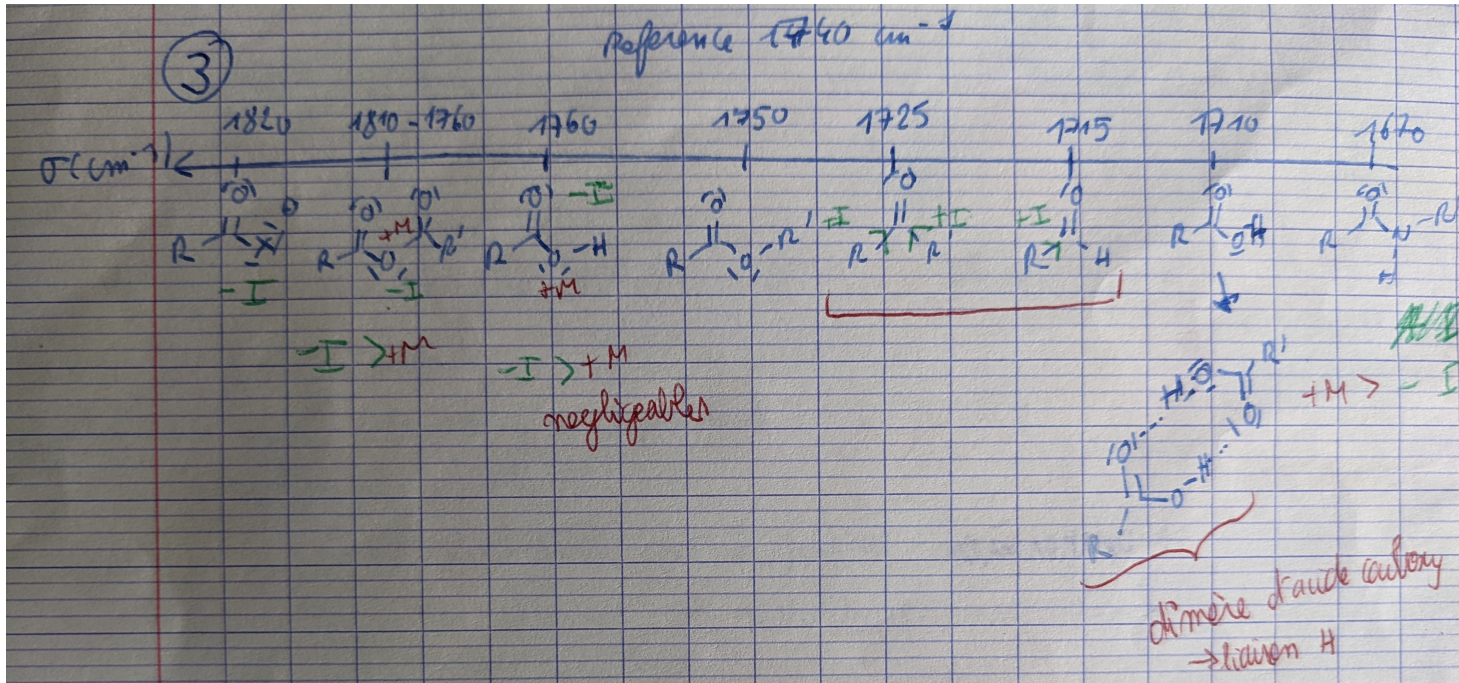


FIGURE 6

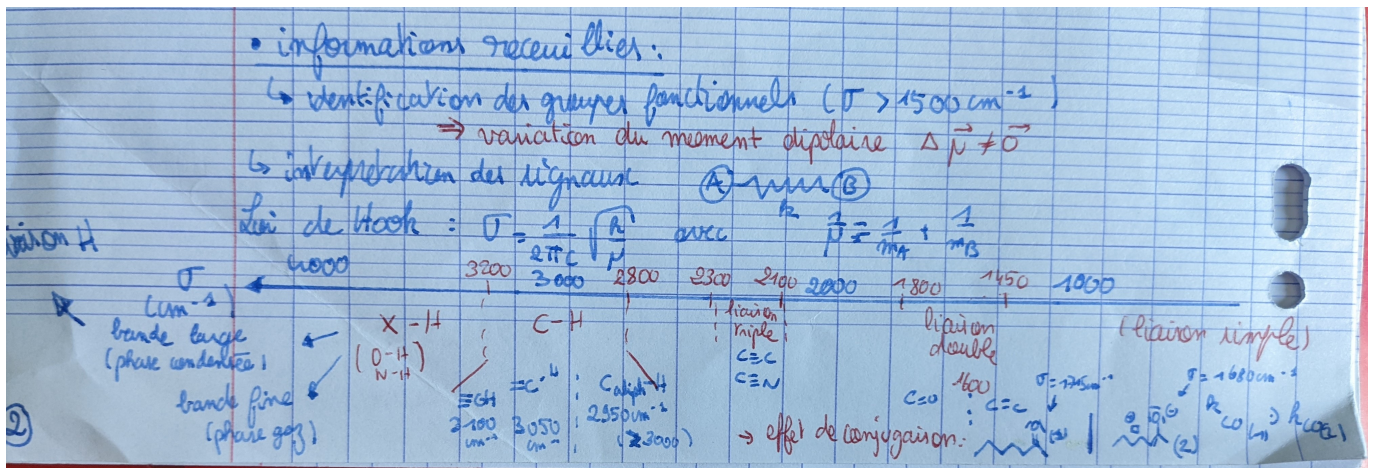


FIGURE 7

3 RMN

Principe : On place notre échantillon dans l'appareil. Cet échantillon est paramagnétique et peut être assimilé à un vecteur dans un modèle simple. Dans l'appareil un champ B puissant force le spin à être dans une direction (par exemple vers le haut). Puis un champ B plus faible est appliqué orthogonalement à ce champ ce qui provoque un mouvement du spin qui revient ensuite vers son état initial aligné au champ B fort en faisant un mouvement de précession caractéristique de son environnement chimique. (Effet Zeeman)