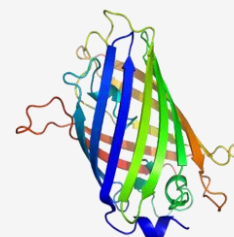
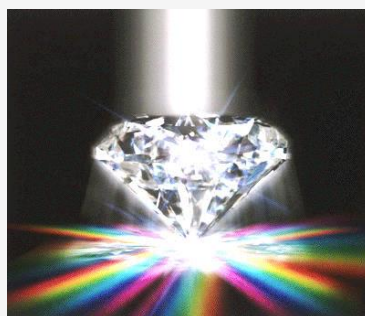


Détermination Structurale

BUT 3 MCPC

Cours : 7 x 1h15
TD : 12 x 1h30



OBJECTIFS ET COMPÉTENCES À ACQUÉRIR

Connaitre les possibilités des techniques d'analyse basiques
Savoir combiner les informations tirées des techniques spectroscopiques
Détermination de la structure de molécules chimiques

PROGRAMME

Rappel des différentes méthodes Chromatographiques et Spectroscopiques

Analyse élémentaire

Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^2D , ...)

Spectrométrie de masse

PLAN GENERAL DU COURS

Chap I :

Rappel des techniques chromatographiques

Chap II :

Rappel des techniques spectroscopiques optiques

Chap III :

Analyse élémentaire

Chap IV :

Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

-Rappel RMN ^1H

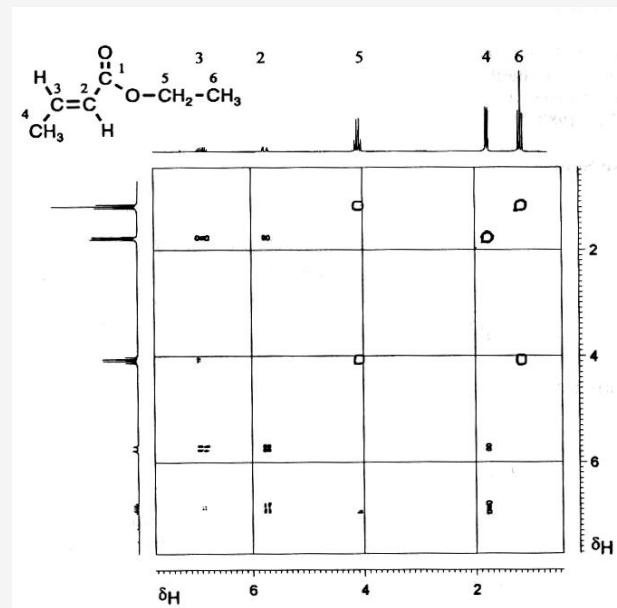
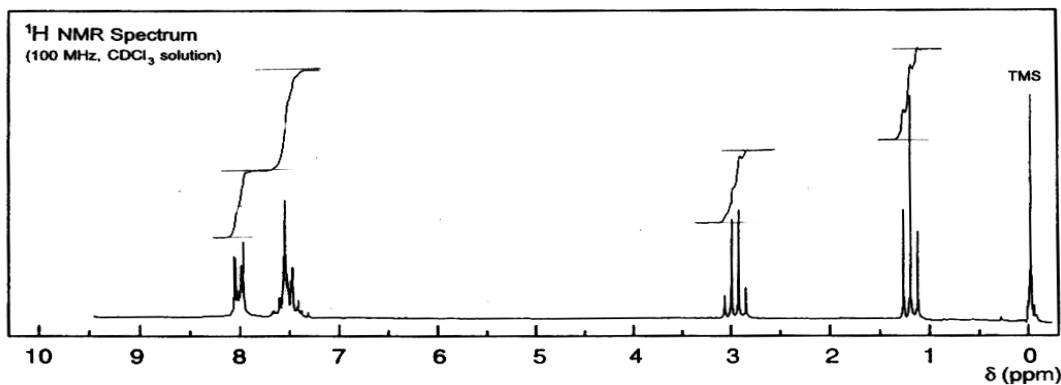
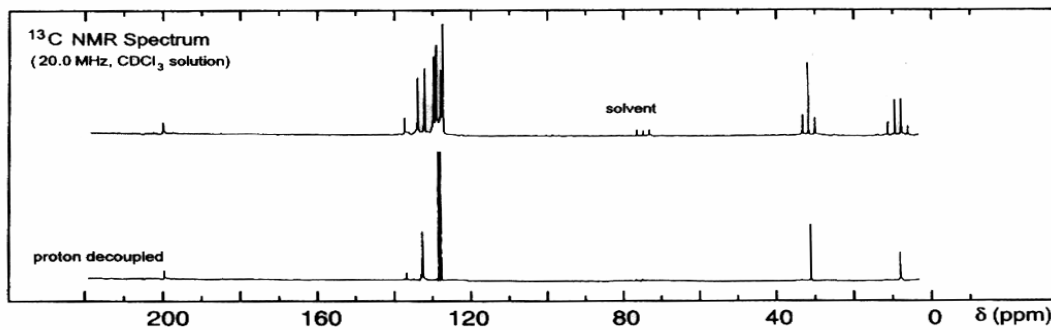
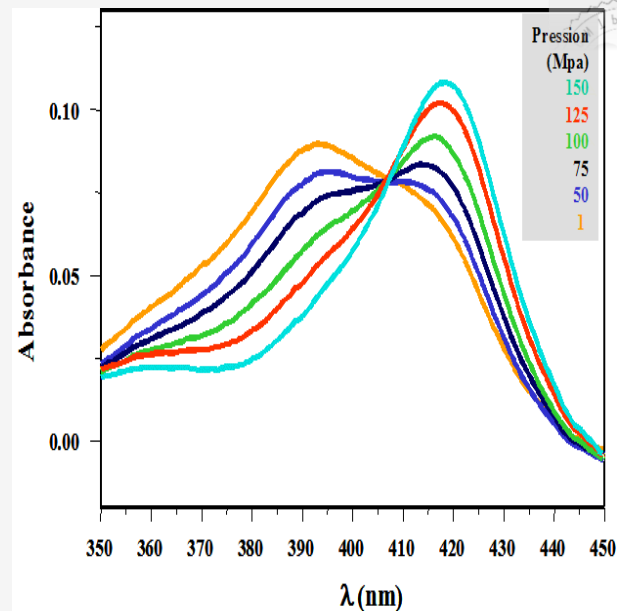
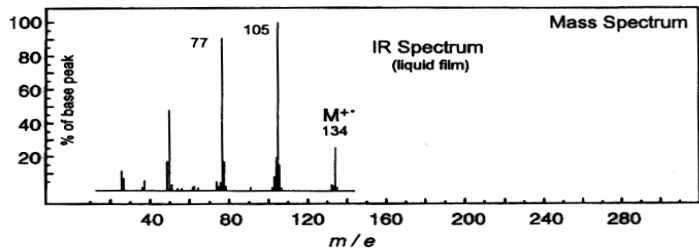
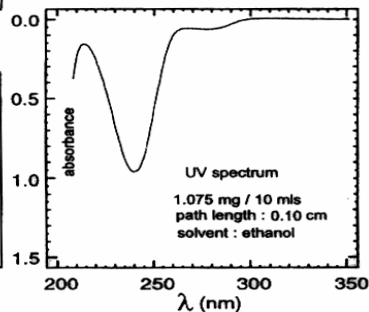
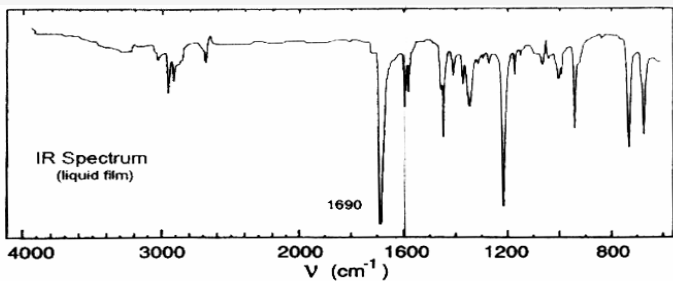
-RMN ^{13}C

Chap V :

Spectrométrie de masse

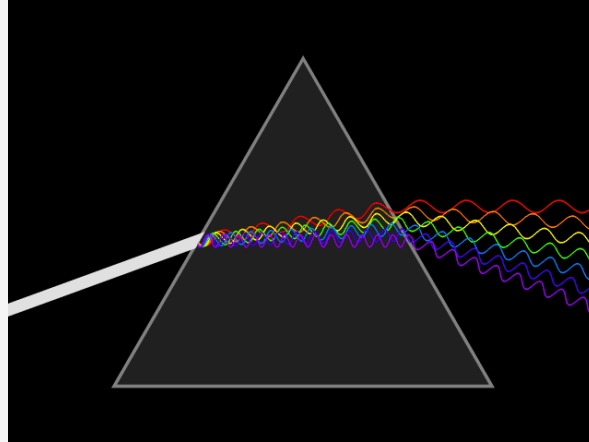
Détermination Structurale

exemples de spectres

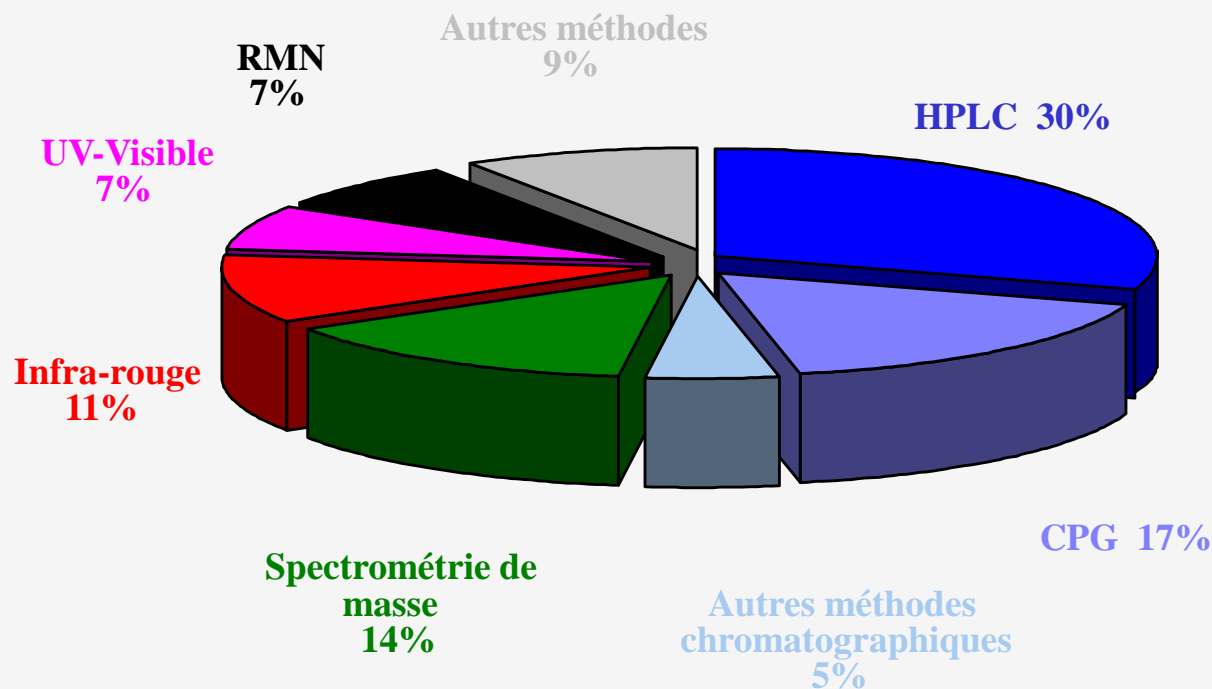


Chapitre I :

Rappel des techniques Chromatographique



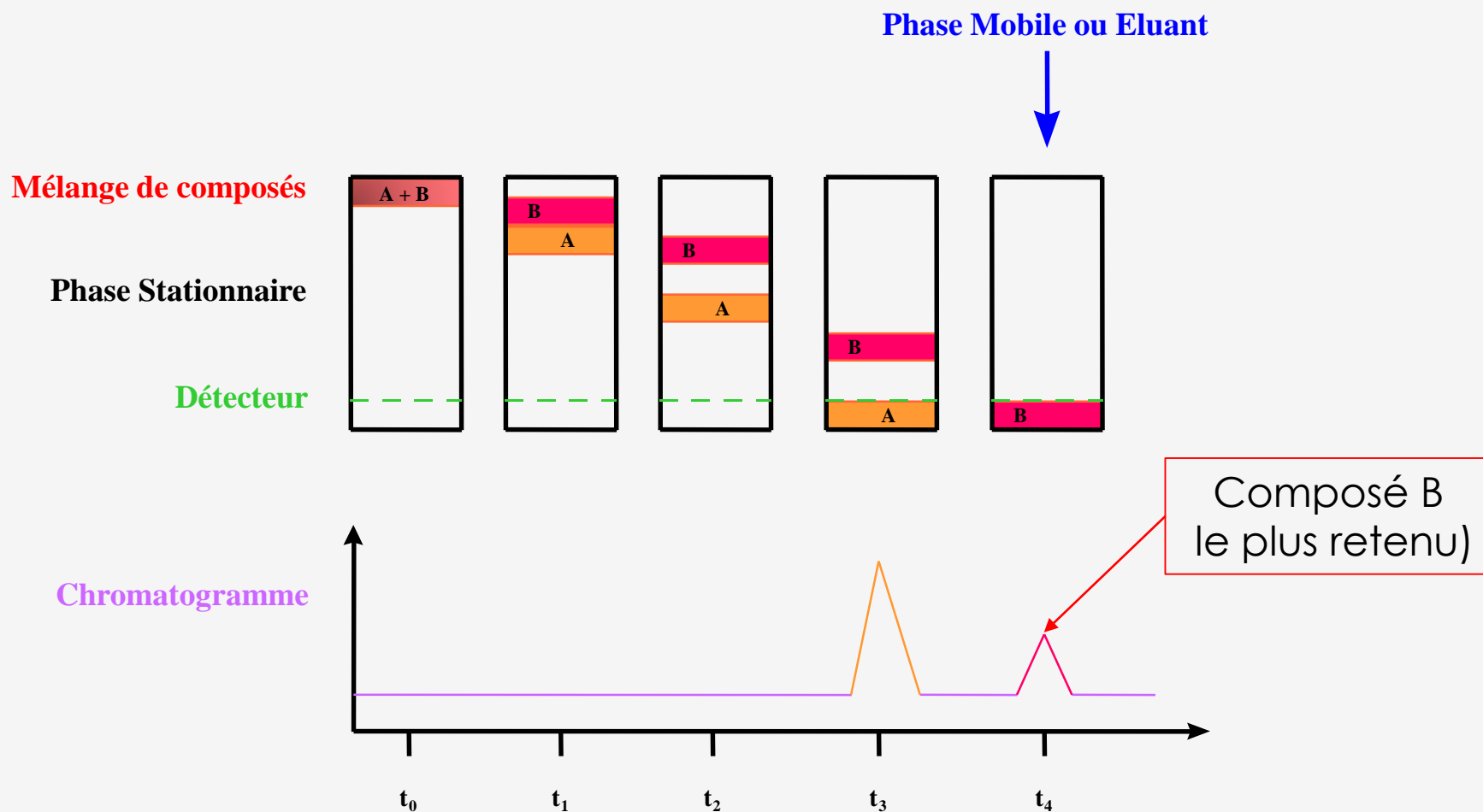
Séparation des constituants chimiques d'un mélange complexe



Identification et dosage

Procédé non destructif.

Principe



Principe

Un chromatogramme est caractérisé par

La position des pics (temps)

caractéristique d'un constituant

Facteurs de Rétention

Aire des pics

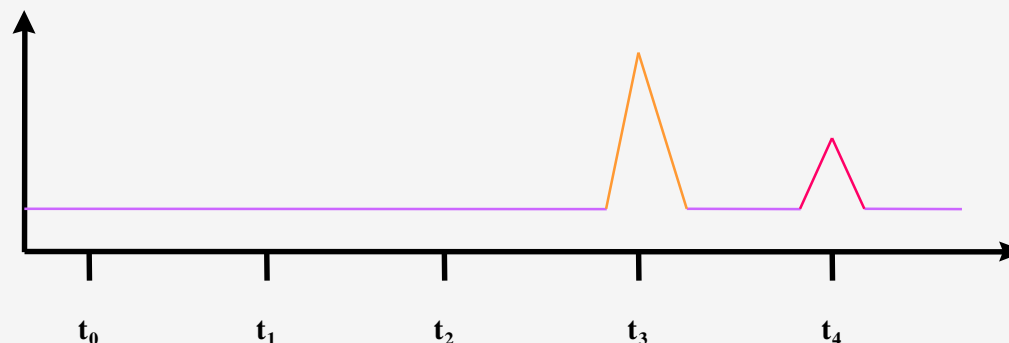
Proportionnelle à la quantité de constituants

La largeur des pics

Efficacité de la séparation

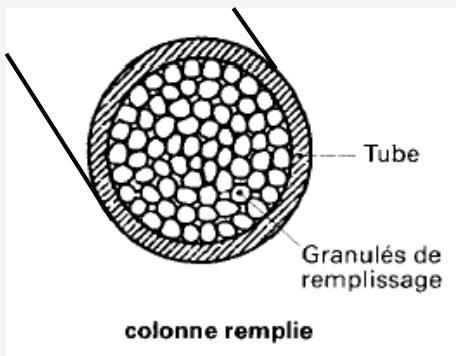
Facteurs de Résolution

Chromatogramme



Principe

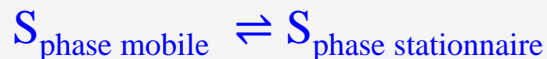
Facteurs de Rétention



Colonne recouverte de phase stationnaire

Circulation de la phase mobile en continu

Un soluté S se partage alors entre les deux phases suivant l'équilibre



Cet équilibre est plus ou moins déplacé suivant l'affinité chimique (polarité ou apolarité) de S avec l'une ou l'autre des phases

« qui se ressemble s'assemble »

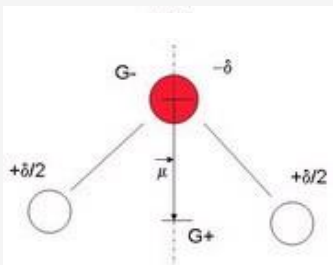
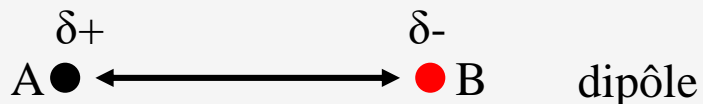
Principe

Facteurs de Rétention

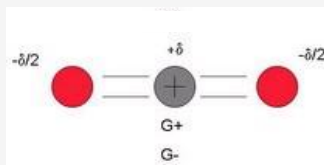
Polarité

Une molécule est *polaire* si elle présente un *moment dipolaire* (charges de signes opposés éloignées les unes des autres)

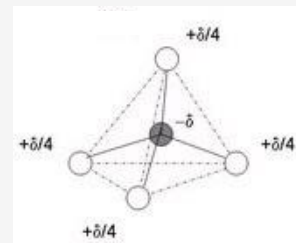
Conséquence de la différence d'électronégativité entre les atomes.



H₂O : polaire



CO₂ : apolaire



CH₄ : apolaire

Principe

Facteurs de Rétention

Classement de la polarité de groupements chimiques usuels

Polaires

(-OH, -COOH, -NH₂, -(C=O)NH₂)

Moyennement polaires

(-O- , -C=O, -COH, -COOR)

Non polaires (ou apolaires)

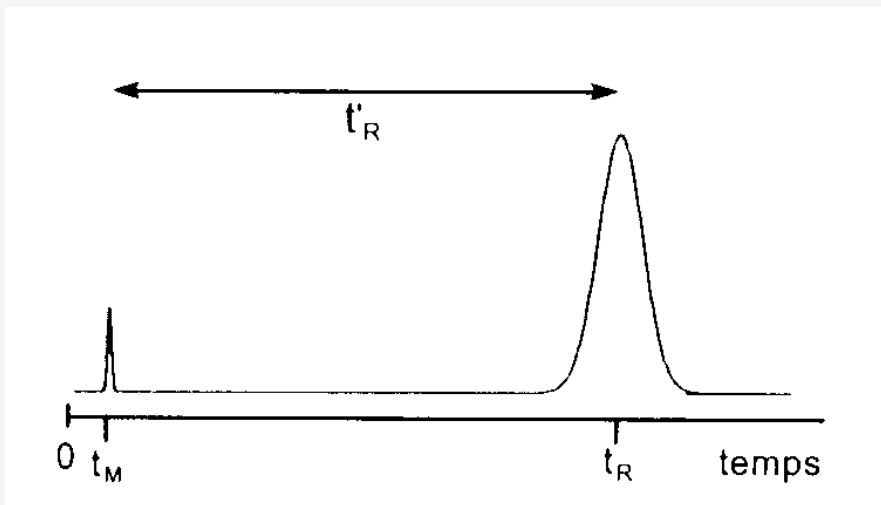
Chaînes alkyles, cycles aromatiques

Principe

Facteurs de Rétention

Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, le soluté sera plus ou moins

Ceci aura un impact sur le temps de rétention (t_R)



t_M = temps mort
 temps nécessaire pour qu'un soluté non retenu
 traverse la colonne

t_R = temps de rétention

t'_R = **temps de rétention réel** = $t_R - t_M$

Principe

Facteurs de Résolution (R ou R_s)

Correspond à l'aptitude de séparation d'un système de chromatographie

Multifactorielles

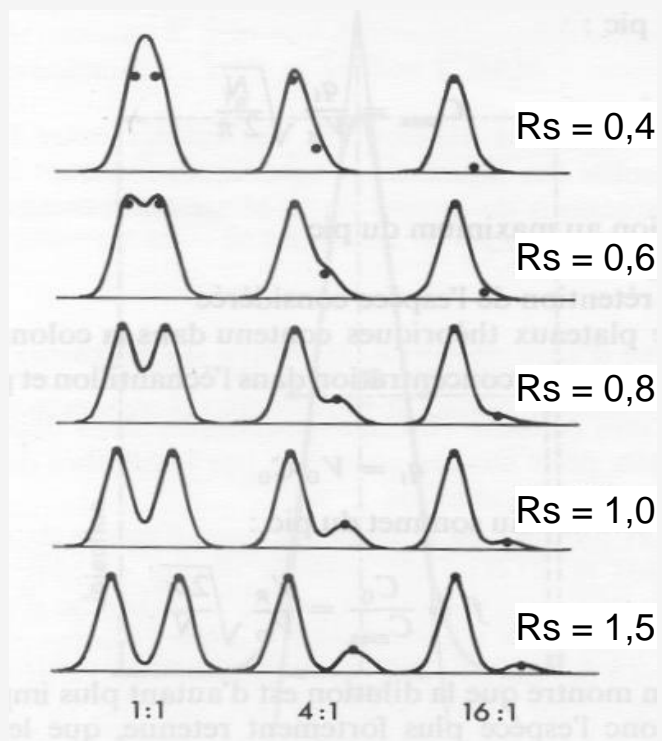
finesse des pics, temps d'analyse, chevauchement des pics

Due à de nombreux paramètres

Eluant(s), colonne, débit, température, polarité...

Principe

Facteurs de Résolution (R_s ou R_s)



- si $R_s < 1$: séparation *insuffisante*
- si $1 \leq R_s \leq 1,4$: séparation *acceptable*
- **si $1,4 < R_s \leq 1,6$: séparation optimale**
- si $R_s > 1,6$: séparation *excessive* (au détriment du temps d'analyse).

Principe

Optimisation d'une chromatographie

Rétention



Résolution

← Trouver le meilleur compromis

Analyse **qualitative**

Identification des espèces grâce à leur temps de rétention

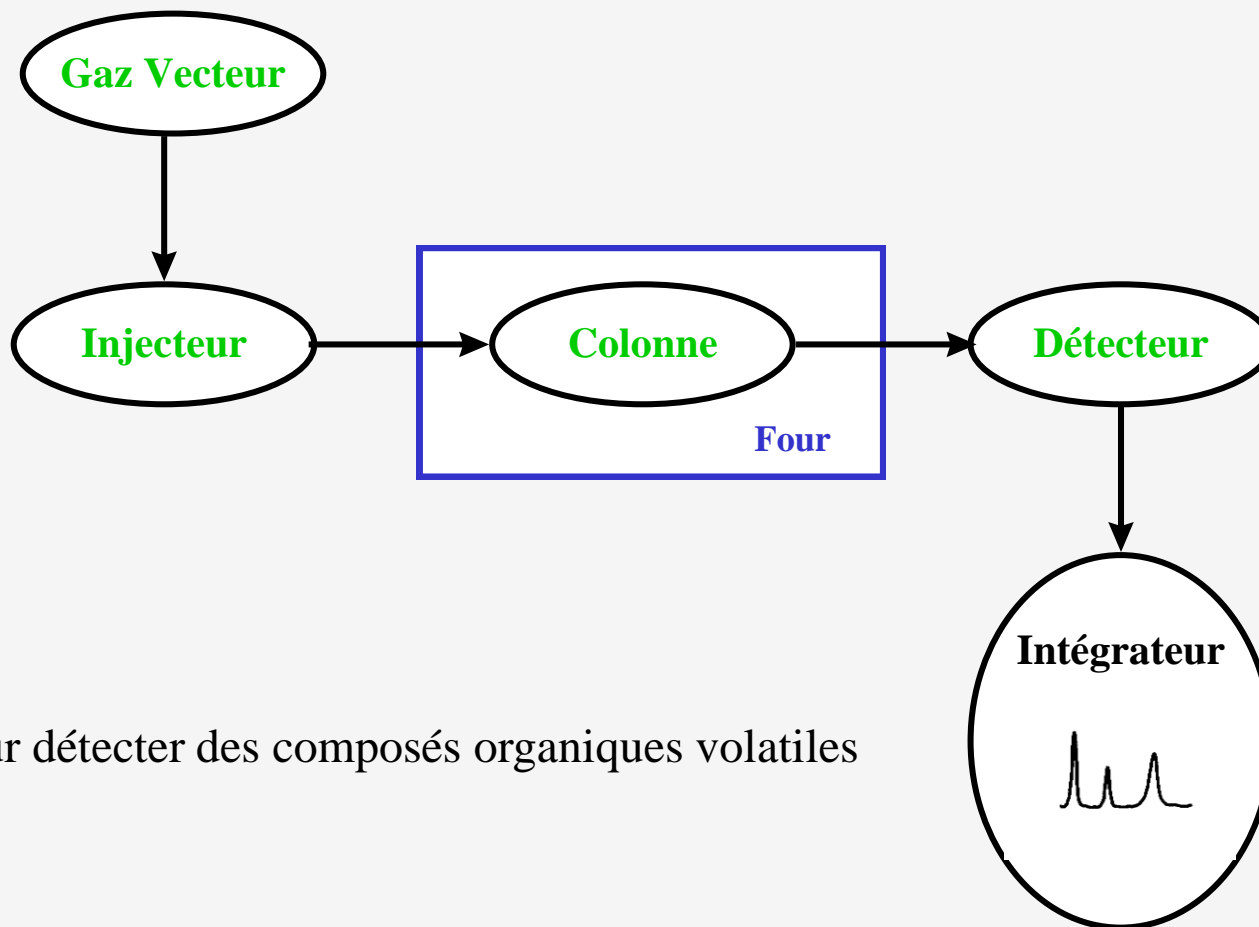
Analyse **quantitative**

Dosage possible grâce au calcul de la surface des pics

Principe

Type de chromatographie

CPG

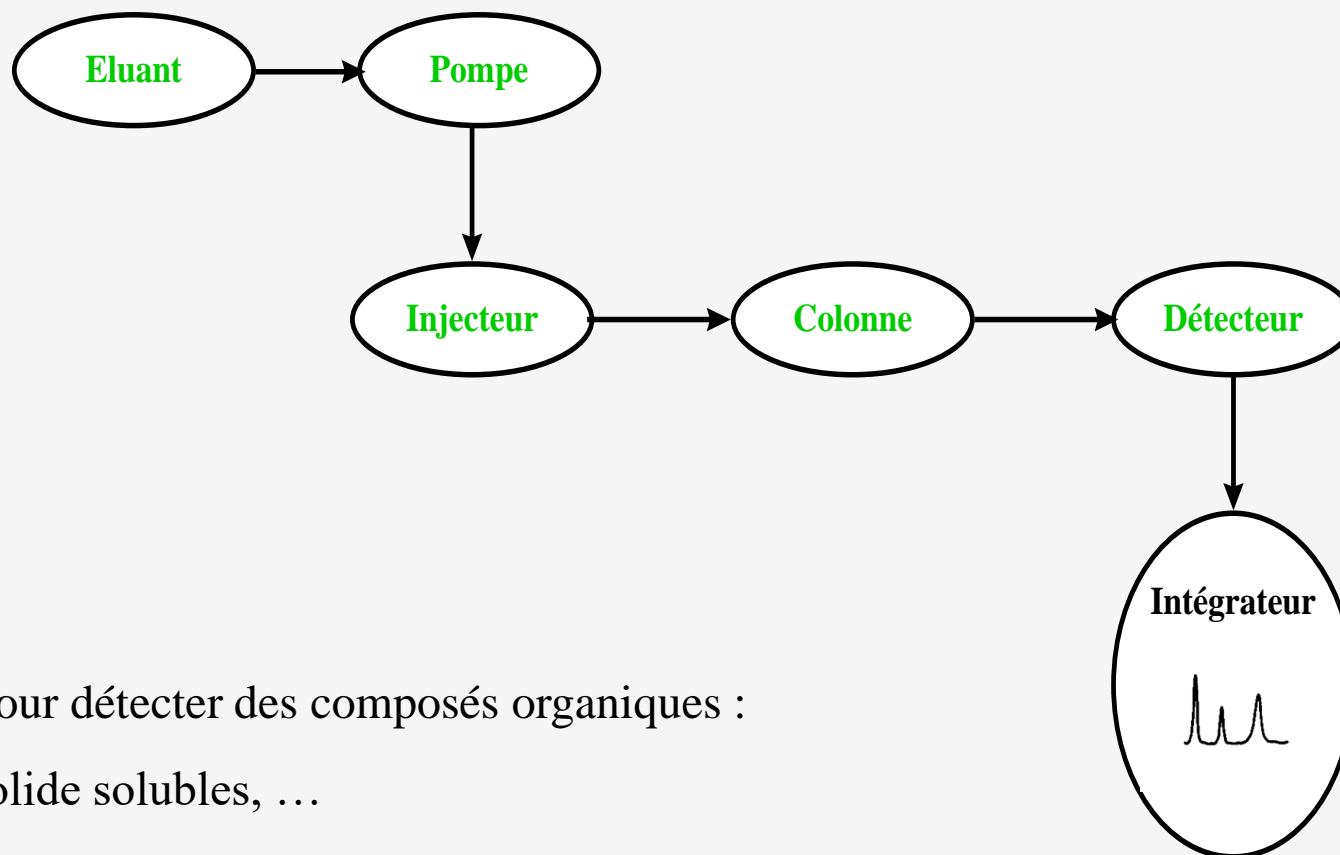


Utilisée pour détecter des composés organiques volatiles

Principe

Type de chromatographie

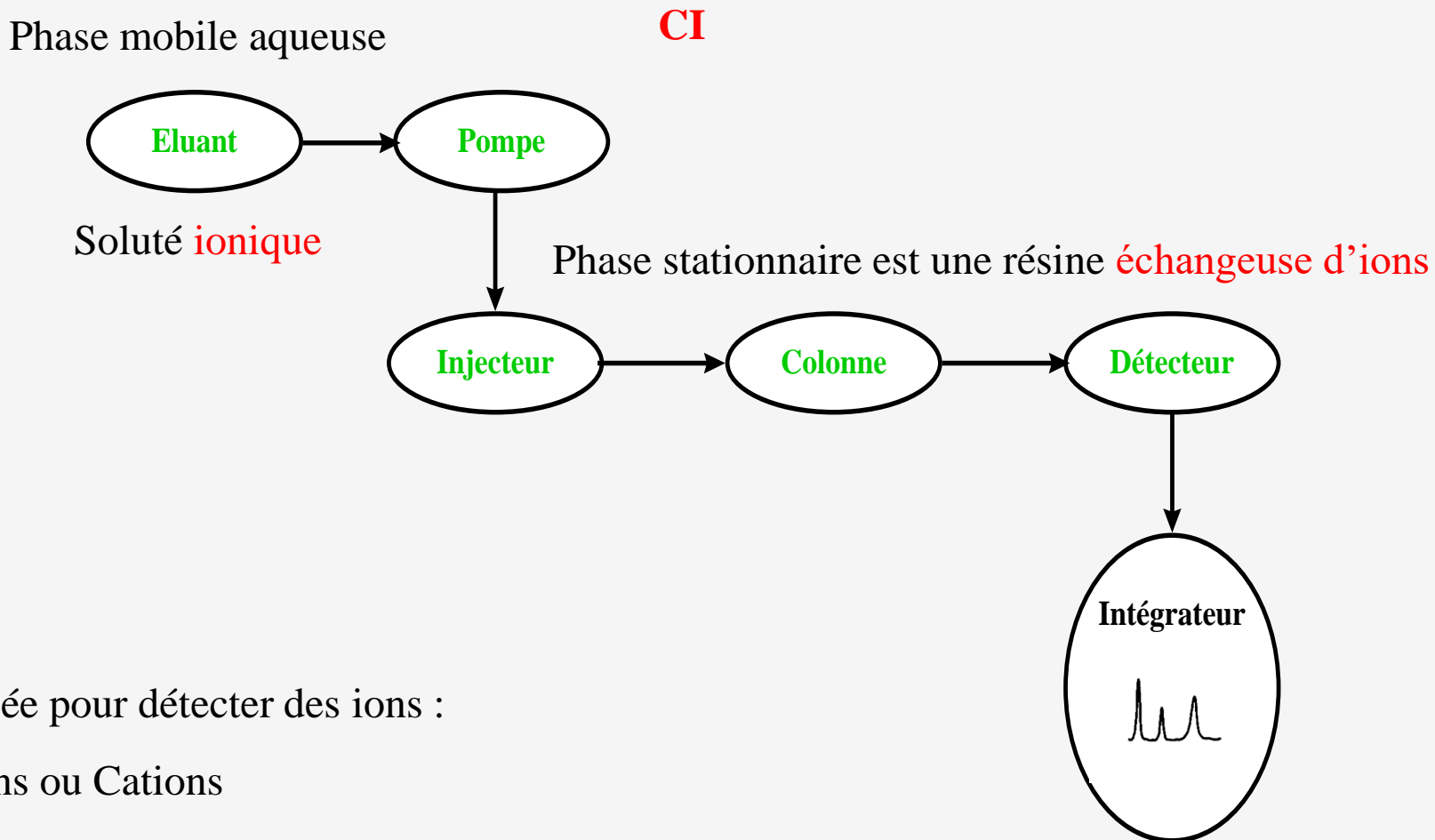
HPLC



Utilisée pour détecter des composés organiques :
liquide, solide solubles, ...

Principe

Type de chromatographie

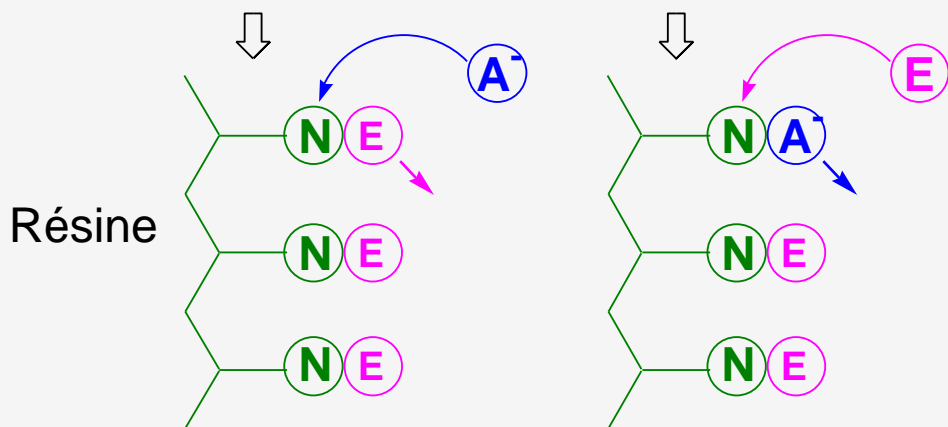
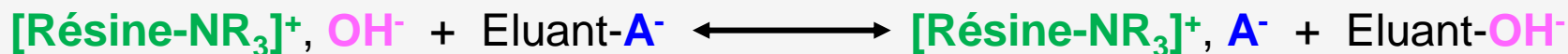


Principe

Type de chromatographie

CI

Ex: séparation des anions, la phase stationnaire est chargé positivement



N = groupement ammonium

E = contre-anion

A = anion à analyser

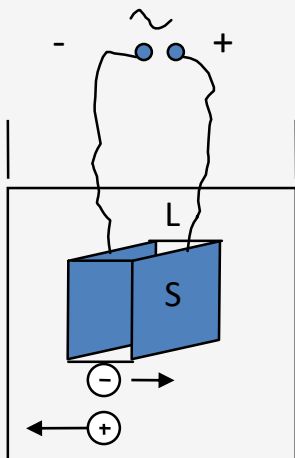
↓ = sens de l'éluion

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique



Pendant une alternance

Sous l'influence d'un champ électrique, le passage du courant dans la solution d'électrolyte est du à la double **migration** des ions de charges opposées.

C'est la **conductivité**

On utilise un **conductimètre** (ohmmètre alimenté en alternatif)

pour mesurer **la résistance** de la solution piégée dans la cellule de mesure

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

De quoi dépend la conductivité de la solution à une température donnée ?

De la nature des espèces ioniques en solution

De leur concentration

Annexe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

Température

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température.
Il faut donc veiller à l'équilibre thermique

Agitation

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture.

Bulles d'air

Prendre soin de ne pas piéger de bulle d'air lorsque l'on plonge la cellule dans la solution .

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique De R à σ

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$$\frac{L}{S} = K$$

CONSTANTE DE LA CELLULE en m^{-1}

ρ

RÉSISTIVITÉ du conducteur électrolytique en $\Omega.m$

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

CONDUCTIVITÉ de l' électrolyte en $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ou $S.m^{-1}$

$$G = \frac{1}{R}$$

CONDUCTANCE de l'électrolytique en Ω^{-1} ou S

$$\sigma = G \frac{L}{S}$$

$S.m^{-1}$

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

Comment déterminer la constante de cellule K ?

K est évaluée en mesurant la conductance G de solution d'électrolyte dont la conductivité σ est parfaitement connue:

$$K = \sigma / G$$

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

Comment déterminer la constante de cellule K ?

K est évaluée en mesurant la conductance G de solution d'électrolyte dont la conductivité σ est parfaitement connue:

$$K = \sigma / G$$

Par exemple: $\sigma_{(\text{KCl } 0,1\text{mol/L})} = 1,289 \text{ S.m}^{-1}$

Si avec la cellule utilisée, la conductance de la solution de KCl 0,1mol/L est $G=0,01289 \text{ S}$ alors la constante de la cellule

$$K = 1,289 / 0,01289 = 100 \text{ m}^{-1}$$

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

Pour caractériser un électrolyte donné on se ramène à une concentration en électrolyte de **1 mol/L**, en définissant la

CONDUCTIVITÉ MOLLAIRE Λ

$$\Lambda = \frac{\sigma}{1000.c}$$

S.m².mol⁻¹

(ATTENTION c est en mol/L et donc 1000c est la concentration en mol/m³)

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

Comme tous les ions contribuent au passage du courant, quel que soit leur signe, on peut écrire:

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

σ_i = conductivité due à l'ion i

Par suite, on définit une **conductivité molaire ionique** λ_i

$$\lambda_i = \frac{\sigma_i}{1000 \cdot c_i} \quad \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Par exemple, la conductivité molaire de l'électrolyte NaCl :

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}$$

Principe

Type de chromatographie

CI

Dosage conductimétrique

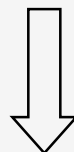
La conductivité molaire est une propriété additive

$$\sigma = 1000 \sum \lambda_i c_i$$

Pour la solution

Pour chaque ion

Chaque ion apporte selon sa nature et sa concentration sa propre contribution à la conductivité de la solution



Une réaction de dosage (acide/base, précipitation, redox), dans laquelle la quantité et/ou la qualité **des ions** en solution varient, peut être suivie en

CONDUCTIMÉTRIE