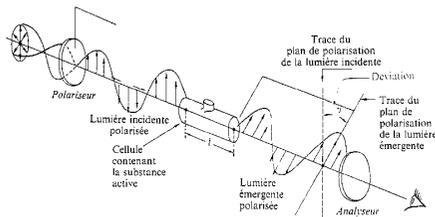


Loi de Biot

Schéma général du polarimètre de Laurent

loi de Biot : une substance optiquement active fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée d'un angle α tel que : $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c$
 $[\alpha]_D^{20}$ pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce étudiée.
 (D : raie D du sodium ; 20 : à 20°C)
 c : concentration en l'espèce optiquement active.
 ℓ : longueur de la cuve (usuellement en dm, pour $[\alpha]_D^{20}$ en $(\text{dm}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})^{-1})$ et c en $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$)
 Cette loi est additive, les valeurs de α peuvent être positives ou négatives (composé (d) : dextrogyre ; (l) lévogyre ; (D) et (L) n'ont pas de rapport (convention biochimiste))
 Les composés énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.



Loi de Beer Lambert

Signification des différents termes

Loi de Beer Lambert :
 Pour une concentration pas trop importante en espèce absorbante, l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration du soluté :
 $A = D.O. = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot c$
A absorbance aussi nommée 'densité optique' D.O..
Sans unité. I_0 intensité lumineuse incidente, I intensité lumineuse transmise.
 ℓ longueur de la cuve, exprimée souvent en cm.
 concentration de l'espèce absorbante, souvent en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 ϵ_{λ} **coefficient d'extinction molaire**, qui dépend de la longueur d'onde de travail (d'où un "spectre" de l'espèce colorée (évolution de A en fonction de la longueur d'onde)); unité usuelle : $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
 L'appareil mesure $A = D.O. = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$

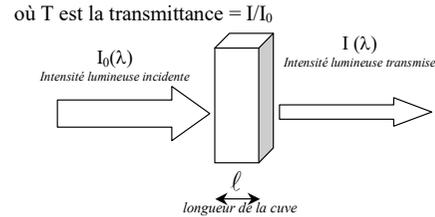
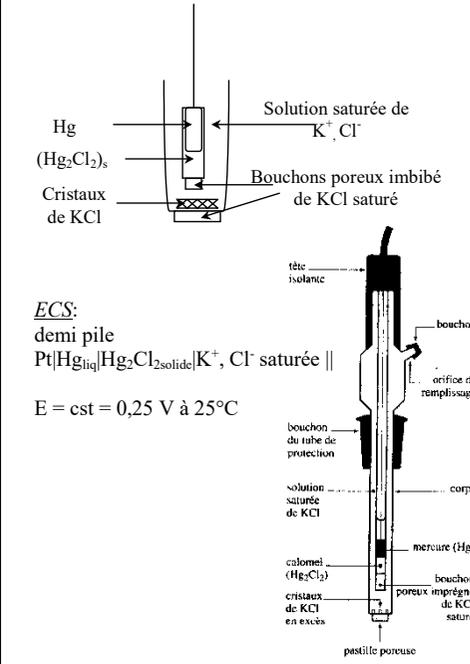
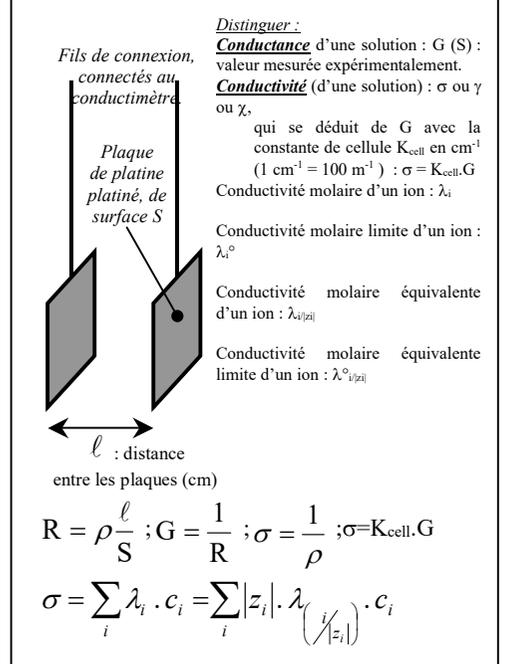


Schéma d'une électrode au calomel saturé



Conductimétrie.

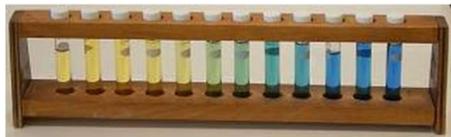
Schéma du conductimètre



pK_A du BBT par UV-visible

Point isobestique

Halochromisme du BBT
(Halochromisme : propriété liant couleur apparente et pH)



Jaune vert bleu

pH croissant

rendement d'une extraction liquide-liquide

Notons A l'acide, $A(ét)$ l'acide dans l'éther, $A(aq)$ l'acide dans l'eau, V_{aq} et $V_{ét}$ se réfèrent aux volumes des phases aqueuses et étherées.

n_0 correspond à la quantité totale d'acide.

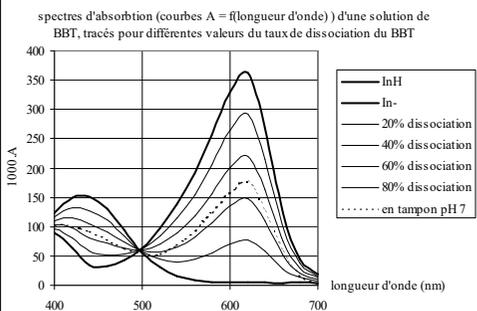
Extraction simple :
$$r = \frac{n(A_{ét})}{n_0}$$

Résolution d'un racémique

Deux énantiomères d_1 et l_1 ayant les mêmes propriétés physiques ne peuvent pas être séparés directement. En général on cherche à les convertir par l'intermédiaire d'une réaction chimique **renversible** (typiquement formation d'un sel par réaction A/B entre une amine et un acide carboxylique, ou estérification, ou acétalisation...) avec un composé **optiquement pur** d_2 (ou l_2) en un mélange de deux **diastéréoisomères** (d_1d_2) et (l_1d_2) que l'on peut alors séparer (différence de solubilité par exemple) car leurs propriétés physiques sont **différentes**.

Loi de Beer Lambert ;

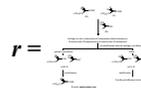
application à la recherche d'une concentration inconnue.



Point isobestique vers 500 nm ; se placer loin du point isobestique pour évaluer $[In^-]/[InH]$.
 A_A, A_B, A_T : absorbance forme Acide/basique/dans le tampon T
 $pH(T) = pK_A + \log\left(\frac{A_T(\lambda) - A_A(\lambda)}{A_B(\lambda) - A_T(\lambda)}\right)$

Courbe en pointillé : tampon $pH_T = 6,85$; on remarque que $[In^-] \approx [In_{total}]/2$ pour $pH = 6,85$, soit $[InH] = [In^-] = [In_{total}]/2$; d'où nK , (indicateur) $\approx 6,9$

Extraction simple :



(1) $n_0 = n(A_{ét}) + n(A_{aq})$
(2) $K = \frac{n(A_{ét})}{n(A_{aq})} \times \frac{V_{aq}}{V_{ét}}$

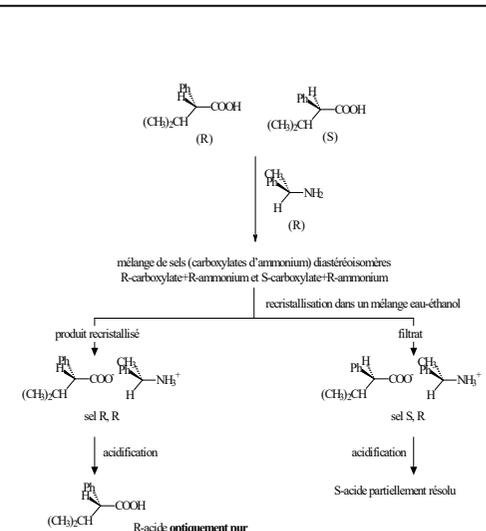
(2) $\Rightarrow n(A_{aq}) = n(A_{ét}) \times \frac{V_{aq}}{V_{ét}} \times \frac{1}{K}$

notons $Q = \frac{V_{aq}}{V_{ét}} \times \frac{1}{K}$, il vient

$n(A_{aq}) = n(A_{ét}) \times Q$
en réinjectant dans (1), il vient :
 $n_0 = n(A_{ét}) \times (1+Q)$

d'où $r = \frac{n(A_{ét})}{n_0} = \frac{1}{1+Q}$

rem : on démontre qu'il vaut mieux extraire avec 2 fois 10 mL de solvant plutôt qu'1 fois avec 20 mL



Démarche expérimentale:

1. tracer le spectre ($A = f(\lambda)$) pour une concentration c fixée) (! à la main : on refait le zéro à chaque longueur d'onde)
2. repérer λ_{max} , longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale.
3. Se placer à $\lambda = \lambda_{max}$, et relever pour différentes valeurs de la concentration de l'espèce étudiée $A(\lambda = \lambda_{max}) = f(c)$: on obtient une droite étalon si la loi de Beer Lambert est vérifiée. Utiliser une seule cuve et aller du plus dilué au plus concentré.
4. Mesurer l'absorbance à $\lambda = \lambda_{max}$ de la solution étudiée, de concentration inconnue. Si cette absorbance appartient à la gamme d'étalonnage du (3), conclure sur la valeur de la concentration + incertitude estimée.