

Terminale Spécialité Physique-Chimie	Thème : Constitution et transformations de la matière	M. GINEYS	
Chapitre 2 : Méthodes physiques d'analyse		Cours livre p 33 à 35	

I. Dosage par étalonnage

a. Spectroscopie UV-visible



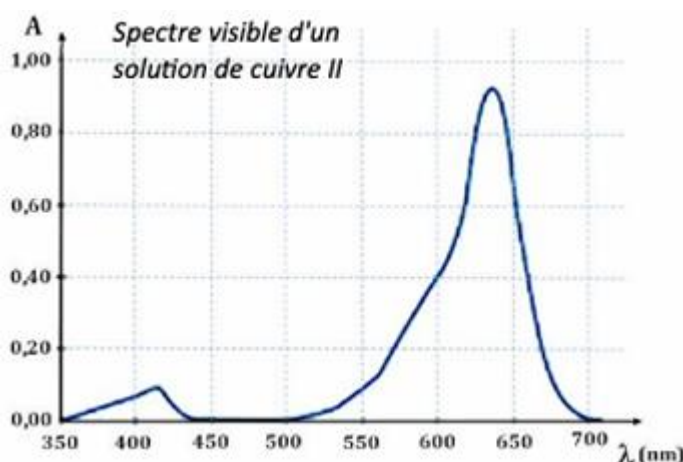
[Vidéo](#)

Lorsque de la lumière polychromatique ou ultraviolette traverse une solution colorée, certaines radiations sont absorbées.

Grâce aux spectrophotomètres, il est possible de mesurer l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde. On obtient alors un graphique : $A = f(\lambda)$ (voir exemple ci-après).

Chaque espèce est caractérisée par une longueur d'onde $\lambda_{\max}$ correspondant au maximum d'absorbance de la solution.

Sur l'exemple ci-contre, on obtient $\lambda_{\max} = \dots\dots\dots$.
D'une manière générale, la couleur associée à $\lambda_{\max}$ est la couleur $\dots\dots\dots$ de la solution (voir cercle chromatique ci-dessous).



Pour une solution colorée, l'absorbance est proportionnelle à la concentration, on appelle cela la loi de Beer-Lambert :

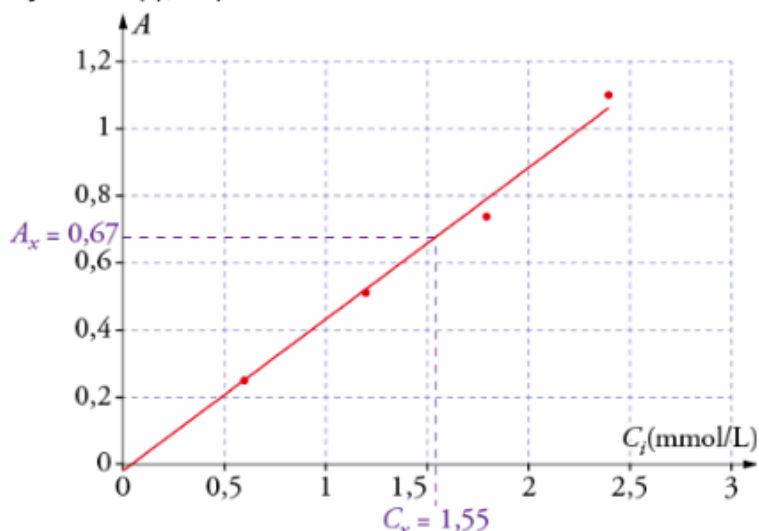
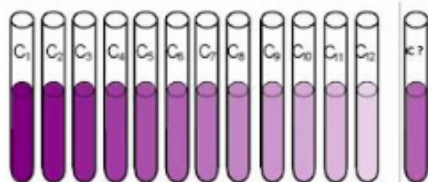
$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c = k \cdot c$$

avec

A l'absorbance (sans unité)
 c la concentration molaire en mol.L^{-1}
 ε le coefficient d'absorption molaire (dépend de λ)
 ℓ l'épaisseur de solution traversée en cm

Remarque importante : Cette loi n'est valable que pour des solutions peu concentrées (c'est-à-dire inférieure à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

- ▶ En déterminant les coordonnées ($A_{\max}$ et $\lambda_{\max}$) du maximum d'absorption, on peut identifier l'espèce chimique responsable de la couleur.
- ▶ En préparant une échelle de teinte et en traçant $A = f(c)$, on peut retrouver la concentration d'une solution dont on connaît l'espèce chimique colorée.



b. Conductimétrie

Définition :

La conductivité notée σ est la capacité d'une solution à conduire le courant. Elle s'exprime en $S.m^{-1}$ (avec S = siemens)

Loi de Kohlrausch :

Chaque ion a une conductivité ionique molaire λ (en $S.m^2.mol^{-1}$), qui quantifie sa capacité à conduire le courant (cette valeur dépend de sa charge, de sa taille, etc.). On a alors la relation suivante appelée loi de Kohlrausch :

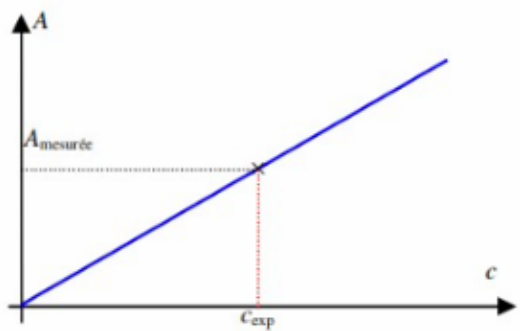
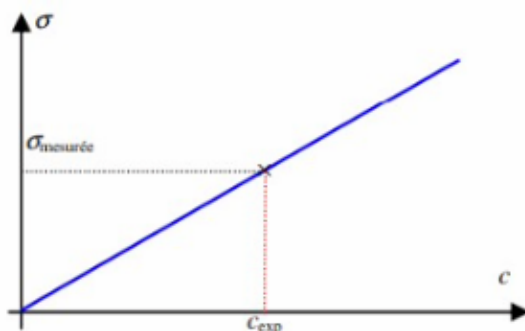
$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i] \quad \begin{array}{l} \sigma \text{ la conductivité molaire en } S.m^{-1} \\ \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique en } S.m^2.mol^{-1} \\ [X] \text{ la concentration en } mol.m^{-3} \end{array}$$

Remarques :

- Cette loi n'est valable que pour des concentrations très faibles. Plus la concentration de la solution est élevée, plus la différence entre sa conductivité réelle et la conductivité prévue par la loi de Kohlrausch sera importante.
- Les concentrations doivent être exprimées en $mol.m^{-3}$ car les λ s'expriment en $S.m^2.mol^{-1}$ ($1 mol.L^{-1} = 10^3 mol.m^{-3}$).

La loi de Kohlrausch nous indique que la **conductivité** d'une solution, à une température donnée, **est proportionnelle à la concentration des ions** qu'elle contient (ceci étant vrai tant que la concentration de la solution n'est pas trop élevée).

Comparaison des méthodes :

Méthode	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Particularité de la solution à doser	L'espèce chimique à doser doit être colorée	La solution ne doit contenir qu'un seul type d'anion et qu'un seul type de cation
Grandeur mesurée	Absorbance	Conductivité
Loi utilisée	Loi de Beer Lambert : $A = k \times c$	Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$
Etapas importantes	- Choisir une longueur d'onde adéquate (située au maximum d'absorption de l'espèce dosée) - À partir d'une gamme de solutions de concentration connue, tracer une droite d'étalonnage $A = f(c)$. Ne pas oublier de faire un blanc	- Une solution contenant deux ions, il faut connaître la relation qui lie leur concentration et celle de la concentration en soluté apportée c. - À partir d'une gamme de solutions de concentration connue, tracer une droite d'étalonnage $\sigma = f(c)$.
Courbe obtenue		
Détermination de la concentration	Mesurer A pour la solution inconnue et en déduire sa concentration par lecture graphique.	Mesurer σ pour la solution inconnue et en déduire sa concentration par lecture graphique.

II. Détermination d'une quantité de gaz

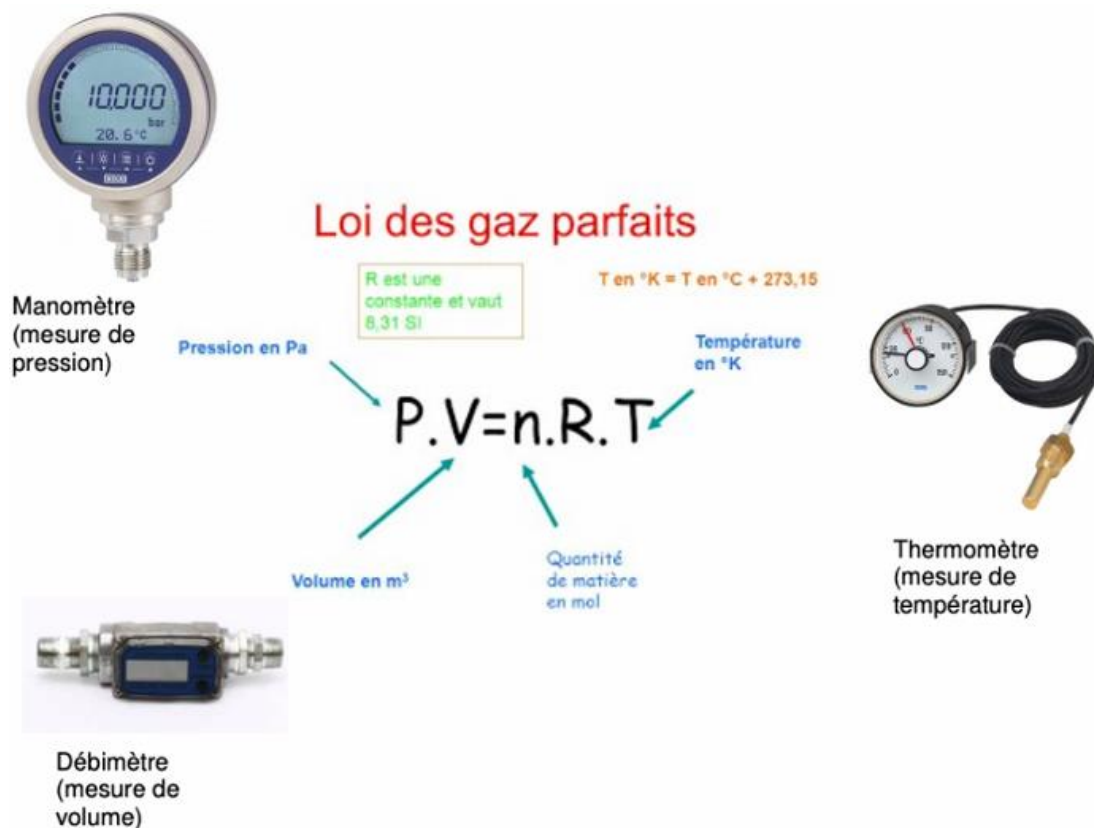
a. Modèle et définition

Un gaz est composé de molécules en mouvement désordonné, très espacées les unes des autres et qui entrent en collision avec les parois du récipient qui contient le gaz (et entre elles).

Un gaz parfait est un modèle permettant de simplifier les calculs.

On considère qu'un gaz est parfait si :

- Les entités chimiques qui le constituent (atomes, molécules) sont considérées comme étant ponctuelles (volume de l'entité nul $V = 0$) ;
- Si on peut négliger les interactions entre les entités qui le constituent (chocs, interactions électriques, interactions gravitationnelles...) ;
- Seuls les chocs entre ces entités et les parois du système seront pris en compte.



b. Limites du modèle

En réalité, un atome (ou une molécule) a un volume non nul qui fait qu'il (ou elle) aura forcément des chocs avec les autres.

Les interactions entre molécules ne peuvent pas toujours être négligées (ex : liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals, ...).

On peut **considérer un gaz comme approchant le modèle du gaz parfait** seulement dans le cas d'un gaz **dilué** (peu d'entités et éloignées les unes des autres) et à de **faibles pressions**.

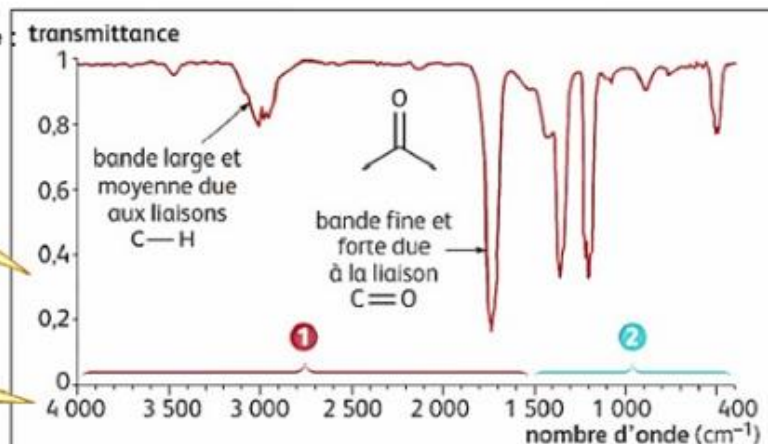
III. Spectroscopie infrarouge

a. Allure des spectres IR

Un spectre IR se présente de la manière suivante :

Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption. Les bandes sont donc orientées vers le bas.

L'axe des abscisses est orienté vers la gauche.



On trouve :

- ▶ en abscisse, le nombre d'onde, exprimé en L'échelle est orientée ;
- ▶ en ordonnée, la **transmittance** en pourcentage.

Les pics vers le bas représentent les pics d'absorption de l'espèce analysée. Ils permettent grâce à des tables de données de déterminer le **type de liaisons** présentes dans la substance analysée :

- ▶ Les pics entre 1500 et 4000 cm^{-1} (1) permettent de retrouver les groupes caractéristiques d'une molécule. Chaque pic est caractérisé par sa **position** (nombre d'onde), sa **largeur** (large ou fin) et son **intensité** (transmittance) ;
- ▶ Les pics entre 400 et 1500 cm^{-1} (2) est « l'empreinte digitale » de la molécule. Elle n'est exploitée que par comparaison avec un spectre de référence (sauf pour le cas des ester)

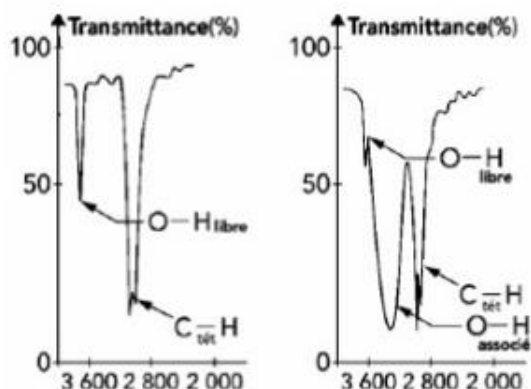
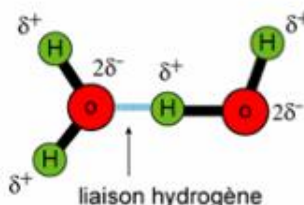
Exemple de tableau :

Type de liaison	Nb d'onde (cm^{-1})	Largeur	Intensité
O - H (libre)	3580 - 3670	fine	moyenne
O - H (liée)	3200 - 3400	large	forte
N - H (libre)	3300 - 3500	fine	faible
N - H (liée)	3100 - 3300	large	forte
N - H	1560 - 1640	moyenne	Moyenne à forte
C - H	2800 - 3100	large	Moyenne à forte

Type de liaison	Nb d'onde (cm^{-1})	Largeur	Intensité
C - H aldéhyde	2750 - 2900	moyenne	moyenne
C = O ester	1700 - 1750	fine	forte
C = O acide	1680 - 1720	fine	forte
C = O carbonyle	1650 - 1730	fine	forte
C = O amide	1650 - 1700	fine	forte
C = C	1600 - 1700	variable	Moyenne à forte
C - O ester	1000 et 1300	double fine	forte

b. Particularité de la liaison hydrogène

La présence de liaisons hydrogène O-H, influence les positions et l'allure des bandes d'absorption. Ainsi les pics d'absorption étroit de moyenne intensité due à la liaison O-H est observée en phase gazeuse autour de 3600 cm^{-1} . Alors qu'en phase condensée (état lié) la liaison hydrogène O-H engendre l'apparition d'un pic large de forte intensité vers 3300 cm^{-1} . (Voir exemple de l'éthanol ci-contre).



L'essentiel

Les dosages par étalonnage

Dosage par étalonnage

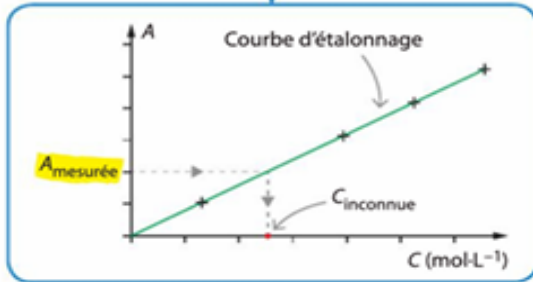
Permet de déterminer la concentration C d'une espèce chimique dissoute en solution.

Dosage spectrophotométrique

Loi de Beer-Lambert

$$A = k \times C$$

k en $L \cdot mol^{-1}$
 C en $mol \cdot L^{-1}$

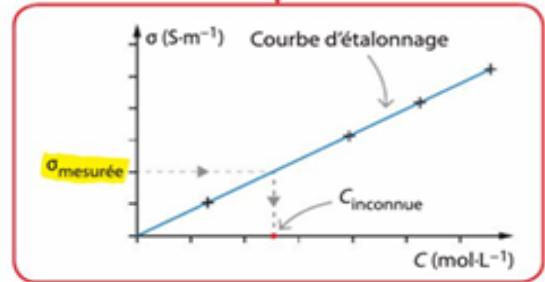


Dosage conductimétrique

Loi de Kohlrausch

$$\sigma = k \times C$$

k en $S \cdot L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$
 σ en $S \cdot m^{-1}$
 C en $mol \cdot L^{-1}$



La détermination d'une quantité de gaz

Équation d'état du gaz parfait

$$P \times V = n \times R \times T$$

P en Pa, V en m^3 , n en mol, R en $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, T en K

$$n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

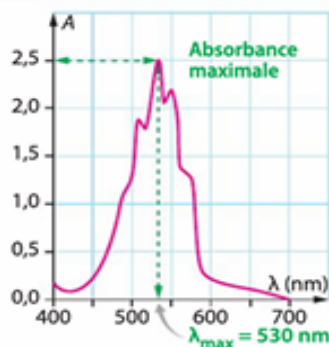
$$n = \frac{V}{V_m}$$

Volume molaire V_m du gaz parfait

$$V_m = \frac{R \times T}{P}$$

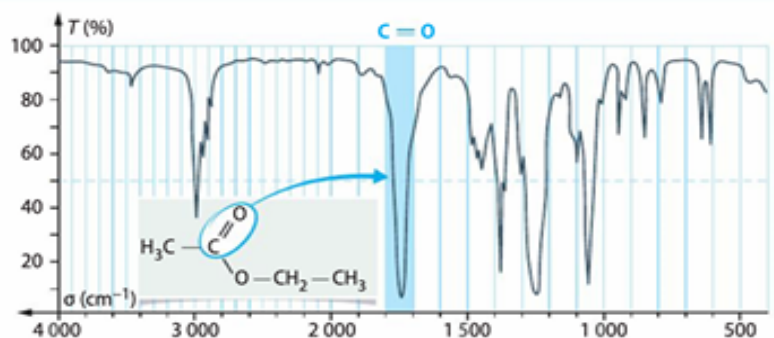
P en Pa, T en K, V_m en $m^3 \cdot mol^{-1}$

La spectroscopie UV-visible



Un spectre UV-visible peut permettre l'identification d'une espèce chimique.

La spectroscopie infrarouge



Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et permet d'en identifier les groupes caractéristiques.