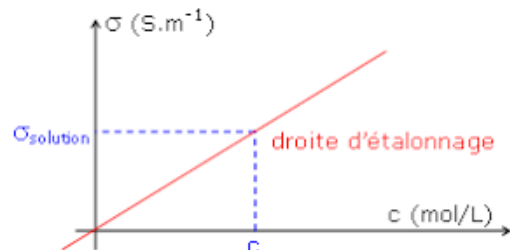
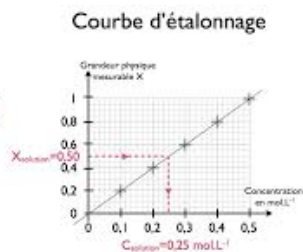
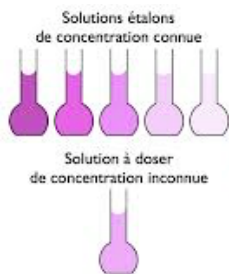




C2

Méthodes physiques d'analyse

- I. Conductimétrie
- II. Spectroscopie
- III. Dosages par étalonnage



C2 - METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE

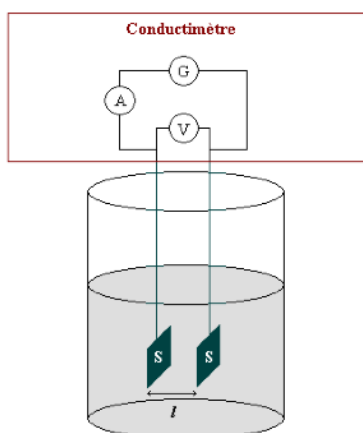
I. Conductimétrie

1. Notion de conductance et de conductivité

La conductance G d'une solution est l'inverse de sa résistance R. Elle traduit sa capacité à conduire le courant électrique.

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

G : conductance en Siemens (S)
R : résistance en ohm (Ω)
I : intensité en ampère (A)
U : tension en volt (V)



Dispositif expérimental de mesure de la conductance d'une solution ionique

Remarques :

- La conductance dépend de la nature de la solution, de sa concentration, de la température et de la géométrie de la cellule de mesure.
- Pour s'affranchir de la géométrie de la cellule de mesure, on utilise la **conductivité σ** .

$$\sigma = G \times \frac{\ell}{S}$$

σ : conductivité (S.m⁻¹)
G : conductance (S)
 ℓ : distance entre les plaques (m)
S : Surface des plaques (m²)

- Relation souvent simplifiée de la sorte :

$$\sigma = \frac{G}{k}$$

k : constante de cellule (m)

2. Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution ionique contenant des ions X_i s'écrit :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

σ : conductivité (S.m⁻¹)
 λ_i : conductivité molaire ionique de l'espèce X_i (S.m².mol⁻¹)
[X_i] : concentration de l'espèce X_i (mol.m⁻³)

On utilise le fait que la conductance G ou conductivité évolue d'une certaine façon avant l'équivalence et d'une autre façon après. L'intersection des deux droites obtenues permet de

Remarque : Cette loi n'est valable que pour des solutions suffisamment diluée.

Application :

- Calculer la conductivité σ d'une solution contenant 10⁻² mol.L⁻¹ de ZnCl₂

Données : $\lambda_{Zn^{2+}} = 10,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{Cl^-} = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$,

ZnCl₂ est un électrolyte totalement dissocié dans l'eau.

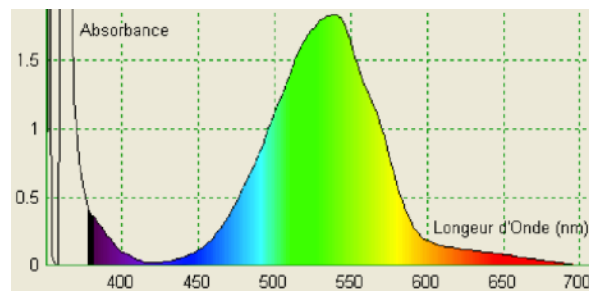
- En déduire la conductance G de la solution, sachant que les caractéristiques de la cellule de mesure de la conductivité sont les suivantes : distance ℓ entre les plaques : 1 cm ; surface S des plaques : 1 cm².

II. Spectroscopie

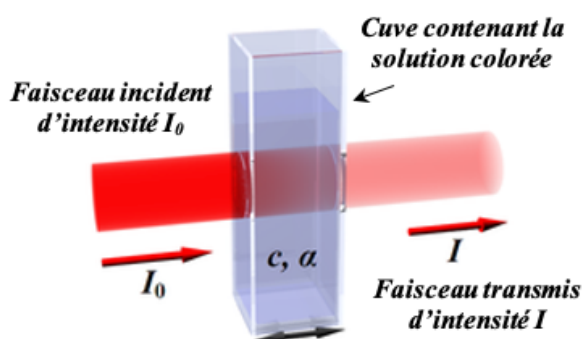
1. Spectre UV-visible

La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{\max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).



Courbe d'étalonnage du permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).

Absorbance :

$$A = -\log T \text{ avec } T = \frac{I}{I_0}$$

A : Absorbance
T : Transmittance
I : Intensité lumineuse transmise ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
 I_0 : Intensité lumineuse incidente ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)

Remarque :

- La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés.

2. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution, à une longueur d'onde donnée, est égale à la somme des absorbances dues à chaque espèce colorée X_i .

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot \ell \cdot [X_i]$$

Soit :

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n k_{\lambda,i} \cdot [X_i]$$

A_λ : Absorbance à la longueur d'onde λ
 $\varepsilon_{\lambda,i}$: Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
 ℓ : largeur de la cuve (cm)
 $[X_i]$: concentration de l'espèce X_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$k_{\lambda,i}$: Coefficient de proportionnalité à la longueur d'onde λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Remarque :

- En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que $A = \varepsilon_{\lambda,i} \cdot \ell \cdot C = k \cdot C$

Application :

- Calculer l'absorbance d'une solution aqueuse de diode de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, placée dans une cuve de largeur $\ell = 5,0 \text{ cm}$ et traversée par une radiation lumineuse de longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$.

Donnée : $\varepsilon_{\lambda} = 900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

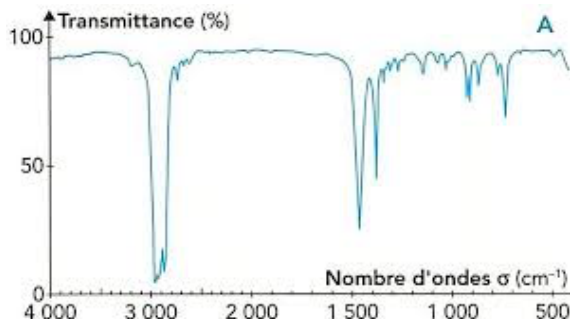
3. Spectre infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est dans son principe semblable à la spectroscopie UV-visible. On irradie un échantillon avec un rayonnement IR, celui-ci interagit avec les liaisons covalentes de la molécule.

L'interaction d'une liaison avec le rayonnement IR se traduit par la mise en vibration de la liaison. La liaison vibre à une certaine fréquence, bien définie, qui dépend de la force de la liaison. Par conséquent, la liaison absorbe certaine(s) longueur(s) d'onde du rayonnement IR qui la traverse.

Ci-contre, le spectre infrarouge du pentane C_5H_{12} . En ordonnées figure la transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon analysé. elle est exprimée en pourcentage.

En abscisse est porté **le nombre d'ondes σ** , inverse de la longueur d'onde λ , ($\sigma = 1/\lambda$), exprimé généralement en cm^{-1} . Les radiations infrarouge exploitées en chimie organique s'étendent de 600 cm^{-1} à $4\ 000\text{ cm}^{-1}$.



Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule.

Les bandes d'absorption associées à chacune des liaisons rencontrées en chimie organique (C—C, C—H, O—H, N—H, C—O, C=C, C=O, etc.) correspondent à un domaine de nombre d'ondes bien précis.

Ainsi, dans le spectre du pentane on reconnaît les bandes d'absorption relatives aux liaisons C—H ($\sigma = 2950\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1460\text{ cm}^{-1}$). En revanche celle relative au groupe C—C est inexploitable.

III. Dosages par étalonnage

Les dosages par étalonnage sont des méthodes de comparaison :

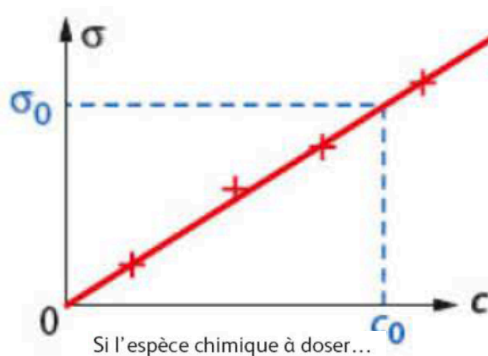
Une solution dont une espèce chimique doit être dosée est comparée à des solutions contenant la même espèce chimique, mais de concentrations connues. Ces dernières sont appelées solutions étalons ; *elles sont préparées par dilution*.

La comparaison porte sur une propriété physique caractéristique de l'espèce chimique à doser :

- sa couleur,
- son absorbance,
- sa conductivité, etc...

Pour augmenter la précision de la détermination de la concentration, on doit s'appuyer sur des **mesures quantitatives**.

Dosage conductimétrique

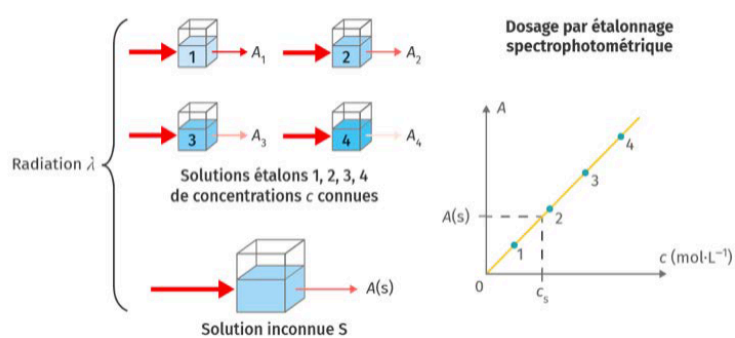


Si l'espèce chimique à doser...

... conduit le courant électrique

↓
conductimétrie

Dosage spectrophotométrique



Si l'espèce chimique à doser....

... est colorée

↓
Spectrophotométrie (ou colorimétrie)