

Analyses physiques

TERMINALE

1 Doser sans détruire : le principe de l'étalonnage

Définition

Doser une espèce, c'est déterminer sa concentration dans une solution. Un **dosage par étalonnage** compare une grandeur physique mesurée sur la solution inconnue à celle de solutions **étalons** de concentrations connues.

Propriété

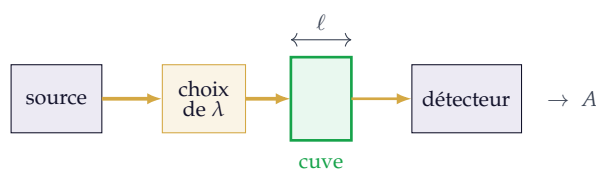
La démarche est toujours la même :

1. préparer une **gamme d'étalonnage** (dilutions d'une solution mère) ;
2. mesurer la grandeur physique (A ou σ) pour chaque étalon ;
3. tracer la **courbe d'étalonnage** : on obtient une droite passant par l'origine ;
4. mesurer la grandeur sur la solution inconnue et lire sa concentration sur la droite.

Un dosage par étalonnage est **non destructif** : l'échantillon n'est pas transformé, contrairement au titrage (chapitre 3), qui repose sur une réaction chimique.

2 Spectrophotométrie : la loi de Beer-Lambert

Une espèce colorée absorbe une partie de la lumière qui la traverse. Le spectrophotomètre mesure l'**absorbance** A , grandeur *sans unité*.



Propriété

Loi de Beer-Lambert

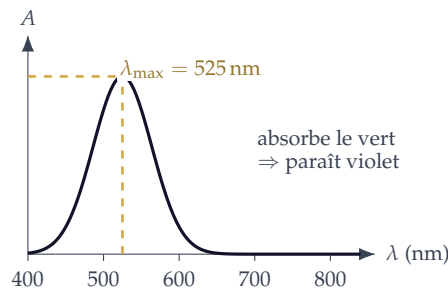
$$A = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times c$$

ε_{λ} : coefficient d'absorption molaire ($\text{L}/(\text{mol cm})$), qui dépend de l'espèce *et* de λ ; ℓ : largeur de la cuve (cm) ; c : concentration (mol/L).

À λ et ℓ fixés, $\varepsilon_{\lambda} \ell$ est une constante : A est **proportionnelle à c** , soit $A = k c$.

Domaine de validité : solutions **diluées** (en pratique $A \lesssim 2$), espèce **colorée** (qui absorbe à λ), lumière **monochromatique**, même cuve pour toutes les mesures.

Choisir la longueur d'onde de travail. On enregistre d'abord le spectre d'absorption de l'espèce et on se place à son maximum λ_{max} : c'est là que la mesure est la plus sensible et la moins sensible aux erreurs de réglage.



3 Exploiter une droite d'étalonnage

Méthode — Doser le permanganate de potassium

Quatre étalons de KMnO_4 sont mesurés à $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$, dans une cuve de $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

c ($\times 10^{-4} \text{ mol/L}$)	0	2,0	4,0	6,0	8,0
A	0	0,25	0,50	0,75	1,00

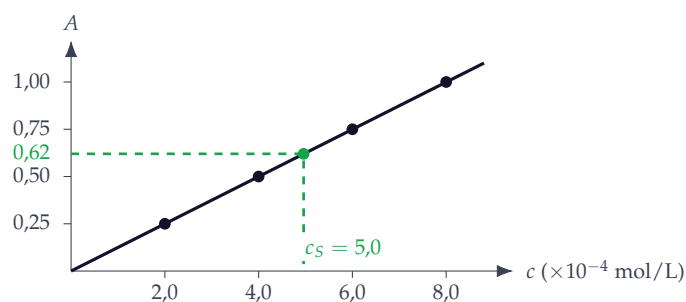
1. Les points sont alignés avec l'origine : la loi de Beer-Lambert s'applique. Le coefficient directeur se calcule sur le point le plus éloigné de l'origine (le plus précis) :

$$k = \frac{A}{c} = \frac{1,00}{8,0 \times 10^{-4}} = 1,25 \times 10^3 \text{ L/mol}$$

2. La solution S à doser donne $A_S = 0,62$. On inverse la relation $A = kc$:

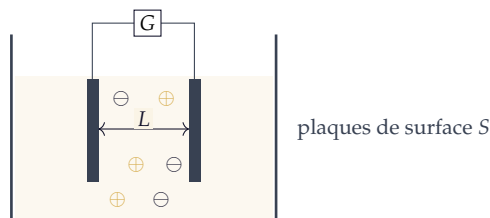
$$c_S = \frac{A_S}{k} = \frac{0,62}{1,25 \times 10^3} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3. Cohérence : $A_S = 0,62$ est compris entre 0,50 et 0,75, donc c_S doit être entre 4,0 et 6,0 $\times 10^{-4} \text{ mol/L}$. ✓



4 Conductimétrie : conductance et conductivité

Une solution ionique conduit le courant : le conductimètre mesure la **conductance** G (en siemens, S) entre les deux plaques d'une cellule plongée dans la solution.



Propriété

La conductance dépend de la géométrie de la cellule. On lui préfère la **conductivité** σ , propre à la solution :

$$G = \sigma \times \frac{S}{L} \quad \Longleftrightarrow \quad \sigma = G \times \frac{L}{S}$$

G en S, σ en S/m, S en m², L en m. Le rapport L/S est la **constante de cellule**, fournie par le constructeur.

Propriété

Loi de Kohlrausch — la conductivité est la somme des contributions de *tous* les ions présents :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion X_i (S m²/mol), $[X_i]$ en mol/m³.

Pour une solution ne contenant qu'un seul soluté ionique, σ est **proportionnelle** à sa concentration c .

Conductivités molaires ioniques à 25 °C ($\times 10^{-3}$ S m²/mol) :

$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$ $\lambda(\text{HO}^-) = 19,9$ $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$ $\lambda(\text{K}^+) = 7,35$ $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$

Deux pièges à conductivité. • Les concentrations de la loi de Kohlrausch sont en mol/m³ :
 $1 \text{ mol/L} = 1000 \text{ mol/m}^3$.

• La loi n'est valable qu'en solution **diluée** ($c \lesssim 10^{-2} \text{ mol/L}$) : au-delà, les ions se gênent et la droite s'incurve. Les ions H_3O^+ et HO^- ont des λ bien plus grandes que les autres — retenez-le pour le chapitre 3.

Méthode — Doser une solution de chlorure de sodium

On mesure la conductivité de quatre étalons de (Na^+, Cl^-) :

c ($\times 10^{-3}$ mol/L)	1,0	2,0	3,0	4,0
σ (mS/m)	12,6	25,3	37,9	50,6

1. On vérifie la valeur attendue par la loi de Kohlrausch, pour $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1,0 \text{ mol/m}^3$:

$$\sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \times c = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,0 = 12,6 \times 10^{-3} \text{ S/m}$$

soit 12,6 mS/m : conforme à la mesure. ✓

2. Coefficient directeur de la droite d'étalonnage :

$$k = \frac{50,6}{4,0 \times 10^{-3}} = 1,27 \times 10^4 \text{ mSL/(mol)}$$

3. Une solution inconnue donne $\sigma_S = 31,0 \text{ mS/m}$:

$$c_S = \frac{\sigma_S}{k} = \frac{31,0}{1,27 \times 10^4} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Valeur bien comprise entre celles des étalons à 2,0 et 3,0 $\times 10^{-3} \text{ mol/L}$. ✓

5 Identifier une espèce par spectroscopie

Propriété

La spectroscopie sert ici à **identifier**, pas à doser.

- **UV-visible** : la position de $\lambda_{\max}$ renseigne sur l'espèce et sur sa couleur (elle paraît de la couleur *complémentaire* de celle qu'elle absorbe).
- **Infrarouge** : chaque liaison absorbe dans un domaine de nombres d'onde $\bar{\nu}$ caractéristique, ce qui révèle les **groupes caractéristiques** de la molécule.

Liaison	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Aspect	Groupe révélé
O–H (alcool)	3200–3600	large	alcool
O–H (acide)	2500–3200	très large	acide carboxylique
N–H (amine)	3100–3500	fine, double	amine
C=O	1700–1750	fine, intense	aldéhyde, cétone, acide, ester
C–H	2800–3000	fine	chaîne carbonée

Méthode — Lire un spectre IR

Un spectre présente une bande *très large* vers 3000 cm⁻¹ et une bande fine et intense à 1710 cm⁻¹. La bande fine à 1710 signe une liaison C=O ; la bande très large entre 2500 et 3200 signe le O–H d'un acide. Les deux ensemble caractérisent le groupe **carboxyle** –COOH : la molécule est un **acide carboxylique** (chapitre 1).

En IR, l'axe des abscisses est **orienté de la droite vers la gauche** (nombres d'onde décroissants) et l'axe vertical porte souvent la *transmittance* : les bandes pointent alors vers le **bas**.

À retenir

- Dosage par étalonnage : gamme d'étalons → droite passant par l'origine → lecture de c . Méthode **non destructive**.
- **Beer-Lambert** : $A = \varepsilon_{\lambda} \ell c$, donc $A = k c$ à $\lambda_{\max}$ fixée. Espèce colorée, solution diluée.
- **Conductimétrie** : $G = \sigma S/L$ et **Kohlrausch** $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, avec $[X_i]$ en mol/m³.
- **Spectroscopies** : UV-visible → couleur et $\lambda_{\max}$; IR → groupes caractéristiques (C=O à 1700–1750, O–H acide très large).
- **Piège** : 1 mol/L = 1000 mol/m³ dans la loi de Kohlrausch.