ANALYSES PHYSIQUES

— TERMINALE – PHYSIQUE-CHIMIE —

1. DOSER SANS DÉTRUIRE : LE PRINCIPE DE L'ÉTALONNAGE

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

Méthode **non destructive** : l'échantillon n'est pas transformé, contrairement au titrage (chapitre 3).

Démarche

1. préparer une **gamme d'étalonnage** (dilutions d'une solution mère) ;
2. mesurer A ou σ pour chaque étalon ;
3. tracer la **droite d'étalonnage**, qui passe par l'origine ;
4. mesurer la solution inconnue et lire sa concentration.

2. SPECTROPHOTOMÉTRIE : LOI DE BEER-LAMBERT 3. DROITE D'ÉTALONNAGE

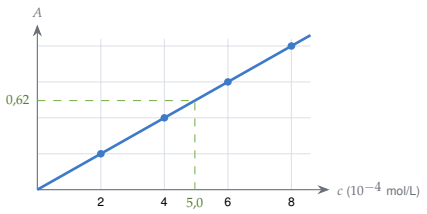
Le spectrophotomètre mesure l'**absorbance** A (sans unité) d'une espèce colorée.

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

ε_λ : coefficient d'absorption molaire ($\mathrm{L/(mol \cdot cm)}$), dépend de l'espèce et de λ ; ℓ : largeur de cuve (cm) ; c en $\mathrm{mol/L}$. À λ et ℓ fixés : $A = k\,c$.

Validité : solution **diluée** ($A \lesssim 2$), espèce **colorée**, lumière **monochromatique**, même cuve. On travaille à λ_{max}, où la mesure est la plus sensible. L'espèce paraît de la couleur **complémentaire** de celle qu'elle absorbe.

Exemple : permanganate à 525 nm



$k = \dfrac{1{,}00}{8{,}0 \times 10^{-4}} = 1{,}25 \times 10^{3}\ \mathrm{L/mol}$; pour $A_S = 0{,}62$:

$$c_S = \frac{A_S}{k} = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol/L}$$

Cohérence : $0{,}50 < A_S < 0{,}75$, donc c_S entre $4{,}0$ et $6{,}0 \times 10^{-4}$.

4. CONDUCTIMÉTRIE : CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITÉ

Le conductimètre mesure la **conductance** G (S) entre deux plaques de surface S distantes de L. On lui préfère la **conductivité** σ, propre à la solution :

$$G = \sigma \times \frac{S}{L} \qquad (\sigma \text{ en S/m})$$

Loi de Kohlrausch

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

λ_i en $\mathrm{S \cdot m^2/mol}$, $[X_i]$ en $\mathrm{mol/m^3}$. Un seul soluté : σ proportionnelle à c.

λ ($\times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2/mol}$) : H_3O^+ 35,0 ; HO^- 19,9 ; Na^+ 5,01 ; K^+ 7,35 ; Cl^- 7,63.

Exemple : (Na^+, Cl^-) à $c = 1{,}0\ \mathrm{mol/m^3}$:
$\sigma = (5{,}01 + 7{,}63) \times 10^{-3} \times 1{,}0 = 12{,}6\ \mathrm{mS/m}$. Pour $\sigma_S = 31{,}0\ \mathrm{mS/m}$: $c_S = 2{,}4 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol/L}$.

Deux pièges

$1\ \mathrm{mol/L} = 1000\ \mathrm{mol/m^3}$; loi valable en solution **diluée** ($c \lesssim 10^{-2}\ \mathrm{mol/L}$).

5. IDENTIFIER UNE ESPÈCE PAR SPECTROSCOPIE

- **UV-visible** : λ_{max} renseigne sur l'espèce et sa couleur ;
- **Infrarouge** : chaque liaison absorbe à un nombre d'onde σ caractéristique et révèle les **groupes caractéristiques**.

En IR, l'axe est **orienté vers la gauche** et l'on trace la transmittance : les bandes pointent vers le **bas**.

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

Lecture : bande très large vers $3000\ \mathrm{cm^{-1}}$ + bande fine à $1710\ \mathrm{cm^{-1}}$ ⇒ groupe **carboxyle** $-COOH$.

À RETENIR

- Étalonnage : droite par l'origine, méthode non destructive.
- Beer-Lambert : $A = \varepsilon\,\ell\,c$, soit $A = kc$.
- Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$.
- IR : C=O 1700–1750 ; O–H acide très large.
- $1\ \mathrm{mol/L} = 1000\ \mathrm{mol/m^3}$.

pierre-carree.fr