



La mesure du pH abordée dans le chapitre 1 fait aussi partie des techniques physiques d'analyse d'un système chimique. Ce chapitre présentera d'autres techniques.

I. Conductimétrie

A. Conductance d'une portion de solution

Une portion de solution ionique placée entre deux plaques métalliques se comporte comme un conducteur ohmique (« résistance »).

Définition : Une cellule de conductimétrie est composée de deux plaques appelées **électrodes**, de surface S et séparées par une distance l .

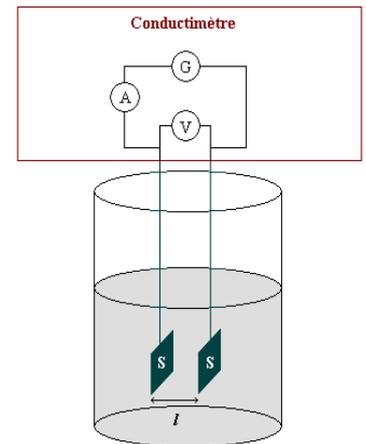
En appliquant, une **tension alternative** U (généralement de fréquence 500 Hz) aux bornes de cette cellule, on peut déterminer la **résistance de la portion de solution** comprise entre les deux électrodes grâce aux mesures de U et I et par l'application de la **loi d'Ohm** :

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

Définition : La **conductance**, notée G est l'inverse de la résistance et caractérise l'aptitude de la portion de la solution à conduire le courant électrique.

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

La conductance s'exprime en **Siemens (S)** équivalent à Ω^{-1} .



Activité : Calcul d'une conductance.

On introduit deux électrodes dans une solution de chlorure de sodium.

On mesure une tension électrique $U = 0,50 \text{ V}$ et une intensité courant électrique $I = 124 \mu\text{A}$.

Calculer la conductance G de la solution.

Remarque : la conductance G dépend entre autres de la géométrie de la cellule de mesure. Si les plaques sont plus espacées, ou si leur surface est plus petite, alors la conductance est plus faible.

B. Conductivité d'une solution

De manière à s'affranchir des caractéristiques S et l de la cellule de conductimétrie et de manière à définir l'**aptitude à conduire le courant électrique de la solution toute entière** et non plus de la portion de solution comprise entre les 2 électrodes, on définit la **conductivité notée σ** .

Elle s'exprime en fonction de la conductance suivant la relation :

$$\sigma = k \cdot G \quad \text{avec} \quad k = \frac{l}{S}$$

k est la constante de cellule (exprimée en m^{-1}) qui dépend des caractéristiques S et l .

La **conductivité σ s'exprime donc en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ et plus généralement en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et se mesure avec un conductimètre.**

Activité : Calcul d'une conductivité.

Soit une cellule de conductimétrie composée de deux électrodes de superficie $S = 1,0 \text{ cm}^2$, soit $S = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, et distantes de $l = 2,0 \text{ cm} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ m}$.

On mesure à l'aide d'une cellule, une conductance $G = 1,2 \times 10^{-3} \text{ S}$ dans une solution, calculer la conductivité de cette solution.

C. Loi de Kohlrausch

Pour une solution suffisamment diluée, la conductivité σ peut également se calculer théoriquement à l'aide des **conductivités molaires ioniques** notée λ_{X_i} de chacun des ions X_i présents dans la solution. On utilise pour cela la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \times [X_i]$$

Où $[X_i]$ représente la concentration molaire de l'espèce chimique X_i attention elle doit être exprimée en **mol. m⁻³** !!

Les **conductivités molaires ioniques** λ_{X_i} **sont des données** connues et répertoriées dans des tables. Elles dépendent :

- De la mobilité naturelle de l'ion
- De leur solvatation (entouré de bcp de molécule d'eau ?)
- De la température
- De leur charge électrique (plus il est chargé, mieux il conduit)

Rappel conversion d'unité : 1 mol.m⁻³ = 10⁻³ mol.L⁻¹.

Point culture : Friedrich Kohlrausch



Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (14 octobre 1840 – 17 janvier 1910) est un physicien allemand qui étudia la conductivité des électrolytes et contribua à la compréhension de leur comportement.

Ses recherches portèrent également sur l'élasticité, la thermoélasticité, la conduction thermique ainsi que sur la mesure précise des champs magnétique et électrique.

Activité : Calcul d'une conductivité en utilisant la loi de Kohlrausch.

Soit une solution contenant les ions suivants :

Ion	H ₃ O ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Concentration (en mol.L ⁻¹)	2,00 × 10 ⁻²	1,00 × 10 ⁻²	5,00 × 10 ⁻³
Conductivité molaire ionique (S.m ² .mol ⁻¹)	35,0 × 10 ⁻³	7,1 × 10 ⁻³	16,0 × 10 ⁻³

Exprimer puis calculer la conductivité σ de la solution :

Activité : Calcul d'une concentration de solution en utilisant la loi de Kohlrausch.

Soit une solution de nitrate de nickel de concentration c .

On mesure sa conductivité $\sigma = 5,00 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

L'équation de dissolution est $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$.

Exprimer puis calculer la concentration c de la solution :

Données		
Ion	Ni ²⁺	NO ₃ ⁻
Conductivité molaire ionique (S.m ² .mol ⁻¹)	10,8 × 10 ⁻³	7,1 × 10 ⁻³

II. Analyse spectroscopique

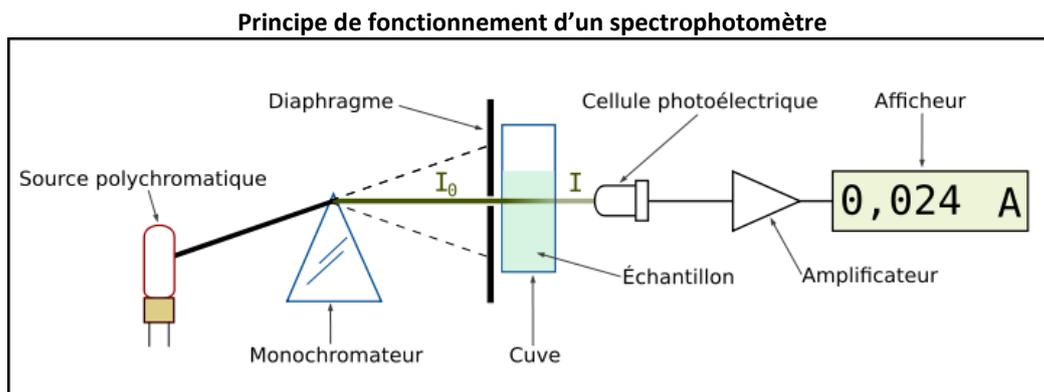
A. Principe de l'analyse spectroscopique

L'analyse spectroscopique est une technique basée sur l'absorption de certains rayonnements par la substance à analyser. Un rayonnement incident (I_0) de longueur d'onde connue traverse la substance étudiée, puis le rayonnement transmis (I) est analysé.

On distingue la spectroscopie UV-visible de la spectroscopie IR, car ces deux techniques utilisent des rayonnements de longueurs d'onde différentes et fournissent des informations différentes.

B. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible utilise des rayonnements compris entre 100 nm et 800 nm. Ces rayonnements peuvent être absorbés par les électrons de certaines liaisons moléculaires. La spectroscopie UV-visible s'effectue avec un spectrophotomètre :



- Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée.
- Dans un spectrophotomètre une source polychromatique envoie de la lumière blanche ($\lambda = 100 \text{ nm}$ à 800 nm) sur un monochromateur qui disperse la lumière.
- Un diaphragme permet de sélectionner un **rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ** qui traverse une cuve contenant l'**échantillon** (solution homogène d'une substance de concentration C) ou une solution de **référence** (le solvant). L'intensité lumineuse à l'entrée de la cuve est notée I_0 tandis que l'intensité lumineuse I à la sortie est mesurée grâce à une cellule photoélectrique.
- **L'absorption** est due à **l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et l'espèce chimique** présente dans la solution. Cela se traduit par une diminution de l'intensité lumineuse ($I < I_0$).
- La comparaison des deux intensités lumineuses respectives I et I_0 permet de calculer l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde λ sélectionnée.
- Pour une longueur d'onde donnée, **l'absorbance** (sans dimension) est définie par la relation :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Remarque : En notant la **transmittance** $T = \frac{I}{I_0}$, l'absorbance s'écrit : $A = -\log(T)$

- La mesure du « blanc » c'est-à-dire de l'absorbance du solvant permet entre autres de déterminer la valeur de I_0 .

Spectre d'absorption d'une espèce chimique

À concentration **C fixée**, L'absorbance d'une espèce colorée évolue avec la longueur d'onde (Cf. Spectre d'absorption ci-contre).

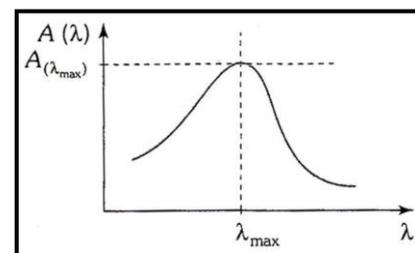
La longueur d'onde de travail doit être λ_{\max} , c'est-à-dire à la **longueur d'onde où le coefficient d'extinction molaire est le plus grand** (plus forte probabilité d'absorption) de manière à minimiser les erreurs sur la mesure de A .

Exemple : le diode I_2 , de couleur **jaune** a un $\lambda_{\max} = 454 \text{ nm}$.

MnO_4^- , de couleur **magenta** a un $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$.

Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

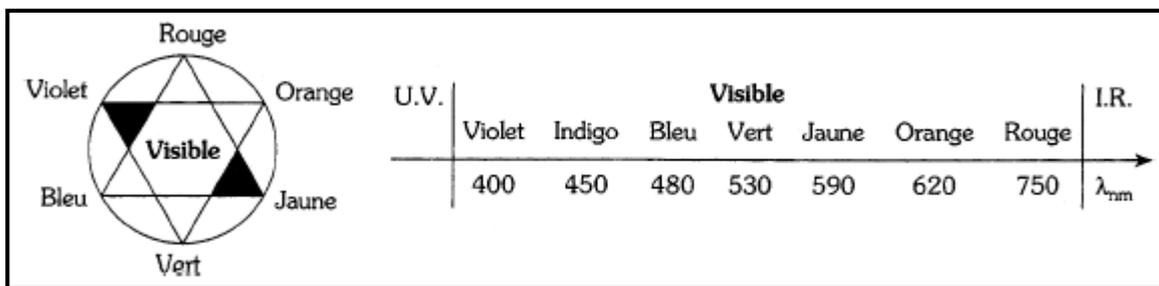
Exemple : Le vert de bromocrésol absorbe à $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ et à $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$, les couleurs complémentaires sont le jaune et le bleu, le mélange donne du vert.



Rappel : émission, absorption et couleur complémentaire.

La couleur observée est toujours la **couleur complémentaire** de la couleur associée aux radiations les plus absorbées. On peut la déduire approximativement grâce au **cercle chromatique** (ci-dessous).

Ex : Si la solution est **jaune** (cas du diode), l'absorption se fait dans le **violet**.



Si une substance absorbe la lumière à la longueur d'onde λ , son absorbance A (sans dimension) vérifie la loi de Beer-Lambert :

- ϵ_{λ} est le **coefficient d'extinction molaire** (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) caractéristique de la substance soumise à la longueur d'onde λ
- l est la **longueur de la cuve** contenant la substance traversée par le faisceau lumineux (en **cm**)
- C la **concentration** de la substance (en $mol \cdot L^{-1}$)

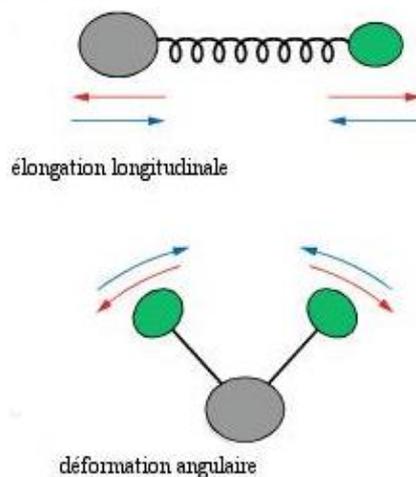
La loi de Beer-Lambert est additive, dans le cas de plusieurs substances : $A = l \sum_i \epsilon_{\lambda,i} C_i$ où C_i est la concentration de l'espèce X_i et $\epsilon_{\lambda,i}$ est son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ .

Remarque : La loi de Beer-Lambert reste vraie tant que les concentrations restent « faibles » (inférieure à $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$).

C. Spectroscopie IR

Origine de l'absorption dans l'infrarouge : les vibrations des atomes

- Quel que soit leur état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas fixes : ils vibrent en permanence.
- Ils subissent des vibrations **d'élongation longitudinale** (symétrique, antisymétrique) et/ou des vibrations de **déformation angulaire** (rotation, cisaillement, balancement, torsion).
- Les molécules possèdent des **fréquences spécifiques** (dites de résonance) pour lesquelles elles entrent en vibration.
- A chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation suivant une fréquence qui lui est propre, correspond une **bande d'absorption** à une longueur d'onde déterminée.
- Le spectre infrarouge regroupe l'ensemble de ces bandes d'absorption et renseigne ainsi sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et donc ses groupes caractéristiques.
- Ici le **rayonnement électromagnétique** ($\lambda = 2500 \text{ nm}$ à 25 000 nm) interagit avec les **liaisons covalentes** de la molécule.



Présentation d'un spectre

Le graphe ci-contre représente le spectre IR de l'hexan-1-ol.

En ordonnée, figure la **transmittance** T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon exprimée généralement en pourcentage : %. Une transmittance de 100 % ou de 1 signifie qu'il n'y a pas d'absorption.

De ce fait, **les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas**.

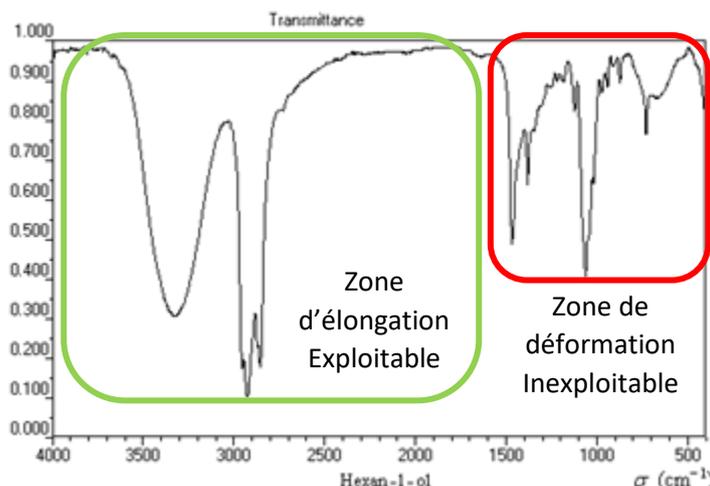
En abscisse, sur un axe orienté de droite à gauche, est porté le **nombre d'ondes** $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, inverse de la longueur d'onde λ , exprimé généralement en cm^{-1} .

Les radiations IR exploitées en chimie organique s'étendent de 1500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} : zone de vibration d'élongation.

En dessous de 1500 cm^{-1} on n'étudie plus les bandes cela correspond à l'**empreinte digitale** de la molécule : zone de vibration de déformation.

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, C-O, C=C, C=O, etc.) correspondent à un domaine de nombre d'ondes bien précis récapitulé dans un tableau.



Bandes d'absorption caractéristiques

Sauf exceptions telles que la bande C-O vers 1070 cm^{-1} , les bandes d'absorption exploitables se situent pour des nombres d'ondes supérieurs à 1500 cm^{-1} .

La position de la bande d'absorption dépend de la force de la liaison autrement dit de la différence d'électronégativité entre les deux atomes formant la liaison.

Plus une liaison est forte, plus le nombre d'ondes d'absorption d'élongation σ est élevé.

Ainsi, une liaison O-H se situe à des nombres d'ondes plus élevés que la liaison N-H et que la liaison C-H :

$$\sigma(\text{O} - \text{H}) > \sigma(\text{N} - \text{H}) > \sigma(\text{C} - \text{H})$$

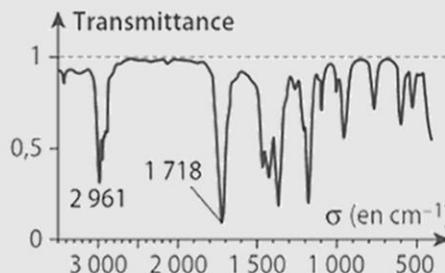
Activité : Identification d'une molécule à l'aide de son spectre IR.

Voici le spectre IR d'une molécule de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$:

Ce spectre correspond à l'une des molécules ci-dessous :



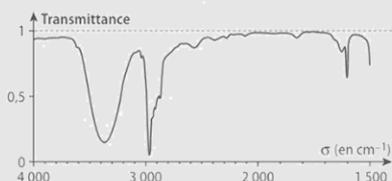
Déterminer quelle est la molécule correspondant à ce spectre en vous aidant du tableau ci-dessous :



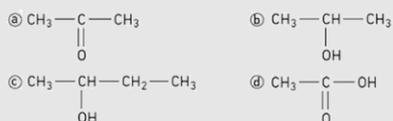
Famille	Alcool	Acide carboxylique	Aldéhyde	Cétone	Ester	Amide	Amine
Groupe caractéristique	$-\text{O}-\text{H}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{N}- \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$
Liaisons et nombres d'onde (en cm^{-1})	O—H : 3 200 à 3 600		C—H : 2 800		C—O : 1 300	N—H : 3 100 à 3 500, parfois deux bandes	
	C=O : vers 1 700, bande fine et profonde						

Activité : Identification d'une molécule à l'aide de son spectre IR (suite).

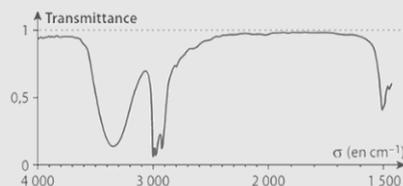
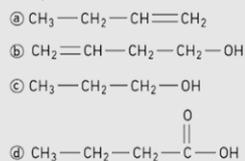
On dispose du spectre infrarouge ci-dessous.



= Laquelle ou lesquelles des molécules ci-dessous peuvent correspondre à ce spectre IR ? Justifier.



Laquelle ou lesquelles de ces molécules correspondent au spectre IR suivant ? Justifier.



III. Dosage par étalonnage

A. Principe d'un dosage par étalonnage

Réaliser un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une **grandeur physique**, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des **solutions étalons**.

Il existe différents dosages par étalonnage, dosage par **spectrophotométrie**, par **conductimétrie**, par **masse volumique**... La grandeur physique mesurée est alors respectivement **l'absorbance**, **la conductivité électrique**, la masse volumique...

La **détermination de la concentration** de la solution inconnue, peut se faire de deux manières :

- Soit **par lecture sur le graphe** de la courbe d'étalonnage,
- Soit par calcul à partir de **l'équation** modélisant le graphe.

Remarque : Le dosage par étalonnage est une **méthode non destructive** car elle ne met pas en jeu de réaction chimique.

Cas du dosage par spectrophotométrie :

L'activité 1 a permis de réaliser une **échelle de teinte** en bleu de patenté à partir de **solutions étalons** de concentrations C connues.

La mesure de l'absorbance A de chaque solution permet de tracer le graphe $A = f(C)$ appelé **courbe d'étalonnage** (voir ci-contre).

Pour des **solutions diluées** ($C < 10^{-2}$ mol/L), le graphe montre que **l'absorbance est proportionnelle à la concentration C** .

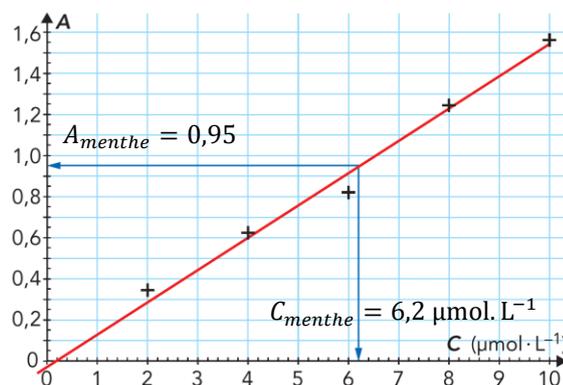
En effet, la **loi de Beer-Lambert** indique que l'absorbance d'une espèce chimique en solution diluée varie comme :

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

A sans unité ; C en mol/L ; ε en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et ℓ en cm ; k en L/mol.

Donc A est bien proportionnelle à C de coefficient directeur

$$k = \varepsilon \cdot \ell$$



La mesure de l'absorbance d'une solution de menthe diluée permet de déterminer sa concentration en colorant E131.

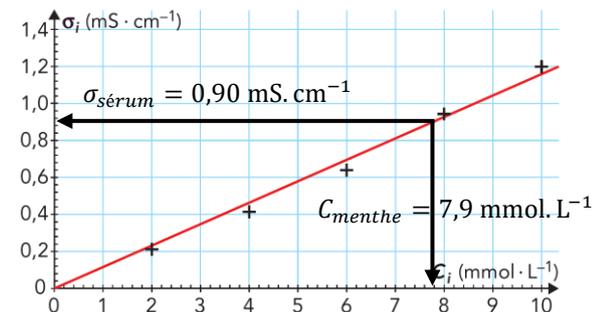
Cas du dosage par conductimétrie :

Le principe du dosage par étalonnage avec un conductimètre est relativement similaire qu'avec un spectrophotomètre.

Des **solutions étalons** de concentrations C connues en chlorure de sodium sont préparées par dilution d'une solution mère.

La mesure de la conductivité σ'_i de chaque solution permet de tracer la **courbe d'étalonnage** $\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_{eau} = f(C)$ (voir ci-contre).

Pour des **solutions diluées** ($C < 10^{-2}$ mol/L), et si la solution ne contient qu'un **seul soluté ionique**, le graphe montre que **la conductivité est proportionnelle à la concentration**.



En effet, la loi de **Kohlrausch** indique que la conductivité σ_i d'une solution diluée d'une espèce ionique X_i dissoute varie comme :

$$\sigma_i = \lambda_i \cdot [X_i] = k \cdot C$$

σ_i en $S \cdot m^{-1}$; $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$; λ_i est la conductivité molaire ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; C en mol/L et k en $S \cdot L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$.

La mesure de la conductivité d'une solution diluée de sérum physiologique permet de déterminer sa concentration.

Les lois de Kohlraush $\sigma = k \cdot C$ et de Beer-Lambert $A = k \cdot C$ ont donc des équations analogues.

B. Limites d'un dosage par étalonnage

Les dosages par étalonnage réalisés dans ce chapitre supposent une relation de proportionnalité entre la concentration de l'espèce étudiée et la grandeur mesurée (conductance ou conductivité, absorbance).

Ceci n'est valable que pour des solutions faiblement concentrées et à une température donnée.