

Méthodes physiques d'analyse

I. Analyse par spectroscopie UV-Visible.(100nm - 800 nm)

1. Spectre d'absorption d'une solution colorée.

Si on envoie une lumière incidente, par exemple une **lumière blanche**, sur une solution colorée de sulfate de cuivre, une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est transmise.

La solution est colorée car elle absorbe des radiations de la lumière visible.



2. L'absorbance

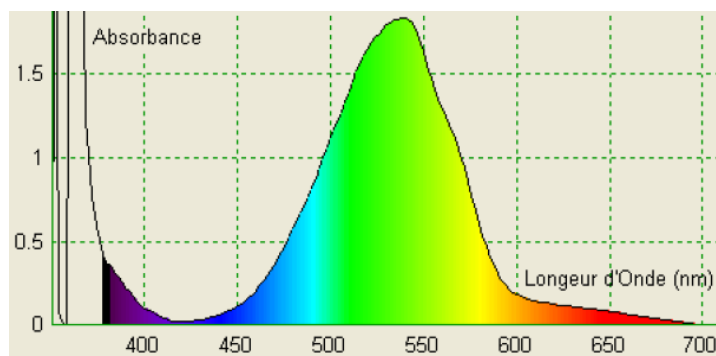
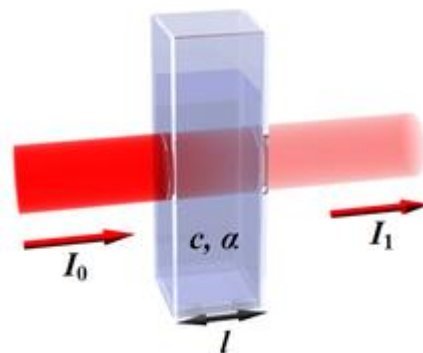
Principe du **spectrophotomètre** :

Lorsqu'un faisceau de lumière polychromatique contenant toutes les longueurs d'onde du visible traverse une espèce colorée dissoute dans un solvant, certaines longueurs d'onde sont plus ou moins absorbées par ce soluté alors que d'autres passent sans être atténuées.

Ainsi, pour les longueurs d'onde λ partiellement absorbées, l'intensité du faisceau transmis I_1 est inférieure à l'intensité incidente I_0 .

Pour chaque longueur d'onde λ on définit alors : l'**absorbance (sans unité)**

$$A = - \log I_1/I_0$$



Doc1 : Absorbance solution de permanganate de potassium

A retenir :

- Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans un seul domaine de longueur d'onde, sa couleur en solution est la couleur complémentaire de celle absorbée.
- Il faut mesurer l'absorbance pour la longueur d'onde la plus absorbée.



3. La loi de Beer - Lambert

D'après la **loi de Beer - Lambert**, l'**absorbance A** d'une espèce chimique en solution est proportionnelle à sa **concentration C** :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

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

Avec :

- ε le **coefficient d'extinction** molaire qui caractérise la capacité qu'a une espèce donnée à absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée.
- **la largeur de la cuve** du spectrophotomètre où l'on mesure l'absorbance

$$\Leftrightarrow A = cste \times C$$

La proportionnalité entre l'absorbance d'une solution et sa concentration en soluté est valable pour :

- Des solutions limpides
- Des absorbances inférieures à 2
- Des solutions peu concentrées

II. Analyse par Spectroscopie IR

La spectroscopie IR utilise des rayonnement de longueur d'onde comprise entre $2,5 \mu m$ et $25 \mu m$ soit un nombre d'onde σ compris de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Ces rayonnements permettent de faire vibrer les liaisons moléculaires.

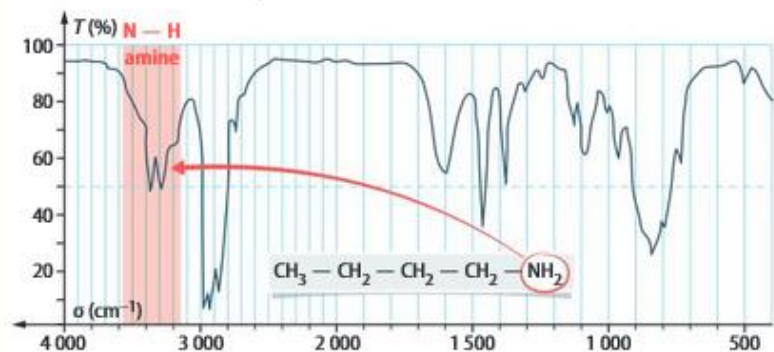
Sur un spectre IR, on analyse les bandes d'absorption pour identifier des liaisons et en déduire les présences de groupes caractéristiques.

F Nombres d'ondes et allures des bandes d'absorption de quelques liaisons

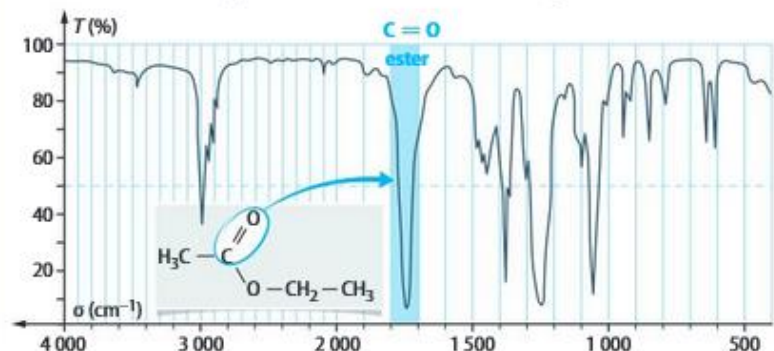
Liaisons	Nombres d'ondes (cm^{-1})
Alcool O - H	3 200 - 3 400 Bande forte et large
Cétone C = O	1 705 - 1 725 Bande forte et fine
Aldéhyde C - H	2 750 - 2 900 2 bandes moyennes et fines
C = O	1 720 - 1 740 Bande forte et fine
Acide carboxylique O - H	2 500 - 3 200 Bande forte et très large
C = O	1 680 - 1 710 Bande forte et fine
Ester C = O	1 700 - 1 740 Bande forte et fine
Alcène C = C	1 625 - 1 685 Bande moyenne
Amine N - H	3 100 - 3 500 Bande moyenne

Exemples :

Spectre IR du butan-1-amine



Spectre IR de l'éthanoate d'éthyle



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

III. Analyse par mesure de conductance et de conductivité.

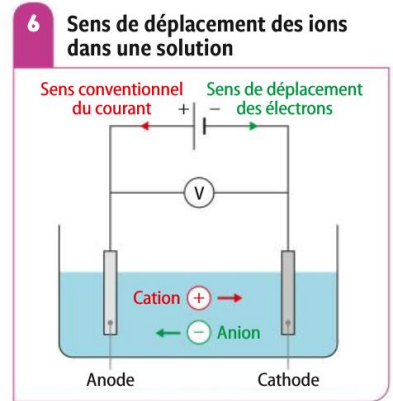
1. Conductance d'une portion de solution.

Les solutions ioniques ont la propriété de conduire le courant électrique par un double déplacement des ions dans la solution.

► La conductance G , d'une portion de solution comprise entre deux plaques, permet de quantifier le caractère conducteur d'une solution. Elle se définit comme l'inverse de la résistance R :

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

G : conductance en siemens (S) I : intensité du courant en ampère (A)
 R : résistance en ohm (Ω) U : tension entre les plaques en volt (V)



2. Conductivité d'une solution.

Pour une solution donnée, la conductance dépend de facteurs liés à la cellule de mesure (voir TP) et de facteurs liés aux caractéristiques de la solution.

- Pour une solution ionique donnée, la conductance d'une portion de solution est :
 - Proportionnelle à la surface S des plaques ;
 - Inversement proportionnelle à la distance L entre les plaques.
- Pour une cellule de mesure donnée, la conductance d'une portion de solution :
 - Est proportionnelle à la concentration en soluté C
 - Dépend de la nature de la solution
 - Dépend de la température de la solution.

La conductivité d'une solution peut donc s'écrire :

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

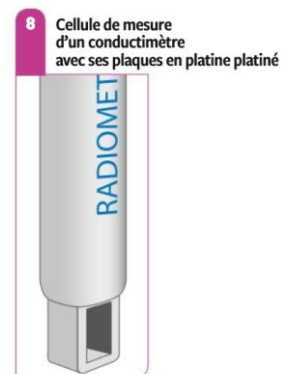
σ : conductivité de la solution en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) L : distance entre les plaques (m)
 G : conductance en siemens (S) S : surface des plaques (m^2)

- La conductivité σ , exprimée en $S \cdot m^{-1}$, est une caractéristique de la solution et ne dépend pas de la cellule.

$$\sigma = G \times k_{\text{cell}}$$

σ : conductivité de la solution en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) k_{cell} : constante de cellule (m^{-1})
 G : conductance en siemens (S)

Avec $k_{\text{cell}} =$



3. Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution ionique contenant des ions notés X_i , de concentrations $[X_i]$ et de conductivités ioniques molaires λ_i a pour expression :

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

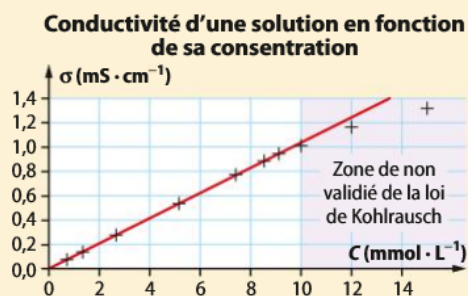
σ : conductivité de la solution ($S \cdot m^{-1}$)

λ_i : conductivité ionique molaire de l'ion X_i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

$[X_i]$: concentration effective de l'ion X_i ($mol \cdot m^{-3}$)

La loi de Kohlrausch traduit la proportionnalité entre la conductivité d'une solution et sa concentration.

Cette proportionnalité n'est valable que pour des solutions peu concentrées telles que $C < 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.



9

Valeurs de conductivités ioniques molaires à 25 °C

Ions	λ ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,9 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,01 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,63 \times 10^{-3}$
Mg^{2+}	$10,6 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$16,0 \times 10^{-3}$
NO_3^-	$7,14 \times 10^{-3}$

IV. Analyse par mesure de pression.

La mesure de pression d'un gaz permet de calculer la quantité de matière contenue dans ce gaz.

Equation d'état du gaz parfait.

Les variables d'état, **pression P** , **volume V** , **température T** et **quantité de matière n** sont liées par l'équation d'état :

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

P : pression du gaz en pascal (Pa)

V : volume du gaz (m^3)

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T : température en kelvin (K)

n : quantité de matière (mol)

- À température et pression fixées, une même quantité de gaz parfait occupe le même volume quel que soit le gaz.

Le **volume molaire V_m** d'un gaz parfait est le volume occupé par une mole de ce gaz :

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

R en $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

T en K

V_m en $m^3 \cdot mol^{-1}$

P en Pa

- Le volume molaire V_m permet de relier la quantité de gaz n à son volume V :

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

n en mol

V en L

V_m en $L \cdot mol^{-1}$

V. Dosage par étalonnage

Doser une solution signifie déterminer expérimentalement sa concentration molaire C ou sa concentration en masse t .

Il existe plusieurs façons de doser une solution, une des méthodes les plus simples étant le dosage par étalonnage.

Cela consiste à mesurer une grandeur physique X dont la valeur dépend de la concentration C de l'espèce chimique.

Caractéristique de l'espèce	Colorée	Conductrice de courant
Méthode de dosage	Mesure de l'absorbance par spectrophotométrie	Mesure la conductivité σ avec un conductimètre

11

Lecture graphique d'une concentration inconnue sur une courbe d'étalonnage

