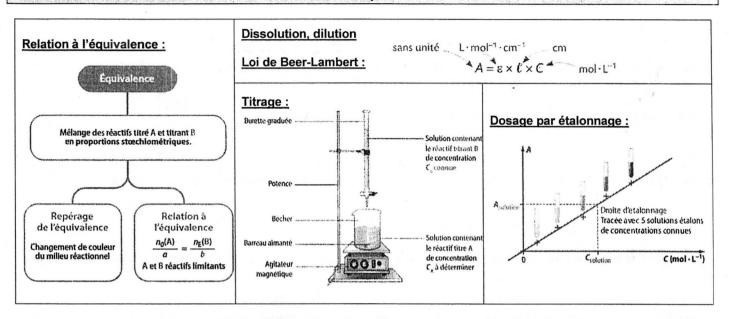


Prérequis



Eléments de programme à maitriser

Savoirs:

- Connaître les domaines de validité des lois de Beer-Lambert et de Kohlrausch.
 - o Pour quelle concentration la loi de Beer-Lambert est-elle valide ?
 - o Pour quelle concentration la loi de Kohlrausch est-elle valide ?
- Connaitre la méthode de dosage par étalonnage
 - o Quelles sont les étapes d'un dosage par étalonnage ?
- Connaitre la méthode de titrage par suivi de réaction.
 - Quelles sont les étapes d'un suivi de titrage pH métrique ?
 - Quelles sont les étapes d'un suivi de titrage conductimétrique ?
- Connaître le vocabulaire associé : solution titrante, solution titrée, équivalence.
 - o Qu'est-ce qu'une solution titrante?
 - o Qu'est-ce qu'une solution titrée ?
 - o Qu'est-ce que l'équivalence ?
 - o Quel est le schéma d'un titrage?
- Connaitre la relation entre les espèces chimiques à l'équivalence.
 - o Quelle est la relation entre les espèces chimiques à l'équivalence ?
 - o Quelle est la relation mathématique entre les quantités de matière des espèces chimiques à l'équivalence ?

Savoir-faire

- Exploiter un spectre UV-visible pour identifier une espèce chimique.
- Exploiter un spectre IR pour identifier un groupe caractéristique.
- Exploiter les lois de Beer-Lambert, Kohlrausch pour déterminer une concentration ou une quantité de matière.
- Utiliser la méthode du dosage par étalonnage pour déterminer une concentration.
- Réaliser un titrage pour déterminer une quantité de matière, une masse ou une concentration (et savoir faire le schéma du montage).
- Savoir justifier les pentes des droites lors d'un suivi par titrage conductimétrique (utilisation de la loi de Kohlrausch).

Capacité expérimentale pour ECE

- Réaliser des mesures d'absorbance, de pH, de conductivité en s'aidant d'une notice.
- Tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.
- Mettre en œuvre le protocole expérimental d'un titrage (suivi pH-métrique et conductimétrique).

I) <u>Méthode physique d'analyse</u>

1. 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 mesurée pour des solutions étalons de concentrations connues.

i. Dosage spectrophotométrique

Pour une longueur d'onde λ fixée, si la solution est suffisamment diluée (A inférieur à environ 1,2), l'absorbance A d'une solution est proportionnelle à la concentration C en espèce absorbante

La Loi de Beer-Lambert traduit la proportionnalité entre A et C :

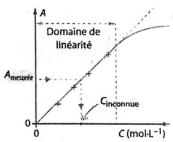
$$\varepsilon$$
 en L·mol⁻¹·cm⁻¹

A sans unité

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

C en mol·L⁻¹

où ℓ est l'épaisseur de solution traversée par la lumière et ε le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante.



ii. Dosage conductimétrique

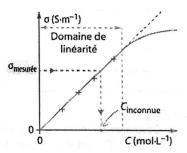
La conductivité σ traduit la capacité d'une solution ionique à conduire le courant électrique. Elle s'exprime en Siemens par mètre (S.m⁻¹).

Chaque ion participe de manière spécifique à la conduction du courant électrique. On lui attribue une conductivité molaire ionique notée λ qui lui est propre. Ainsi, la conductivité d'une solution dépend de la nature des ions présents ainsi que de la concentration de la solution de ces ions.

Une solution ionique diluée contenant les ions X_i de concentration en quantité de matière $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_{X_i} a une conductivité σ :

$$\lambda_{X_i} \text{ en } S \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sigma \text{ en } S \cdot m^{-1} \qquad \sigma = \sum_{i} \lambda_{X_i} \times [X_i] \qquad [X_i] \text{ en } \text{mol} \cdot m^{-3}$$



Si la solution ionique est suffisamment diluée ($C < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et ne contient qu'un seul soluté ionique, la conductivité σ est proportionnelle à sa concentration C en soluté ionique apporté. La <u>loi de Kohlrausch</u> traduit la proportionnalité entre σ et C: $k \text{ en } S \cdot L \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\sigma \text{ en } S \cdot m^{-1}$$
 $\sigma \text{ en } M \cdot M = M \times C \wedge M = C \text{ en mol} \cdot L^{-1}$

Remarque: Les lois de Kohlrausch et Beer-Lambert ont des équations analogues.

2. Détermination d'une quantité de gaz

À l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités (molécules ou atomes) en mouvement désordonné. Un gaz est dit « parfait » si la taille de ses entités est négligeable devant la distance qui les sépare et si les interactions entre elles sont négligeables.

À basse pression, tous les gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

L'équation d'état du gaz parfait s'écrit :

Pression en Pa
$$P \times V = n \times R \times T$$
Température en K
$$Volume en m^{3}$$
R en Pa : m³ · mol⁻¹ · K⁻¹

R est la constante des gaz parfaits : R = 8,314 Pa·m³·mol-¹·K-¹.

A 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 :

R en Pa·m³·mol⁻¹·K⁻¹
$$V_m = \frac{R \times T}{P}$$

P en Pa

On peut déduire de V et Vm la quantité de matière :

$$n \text{ en mol} \qquad n = \frac{V}{V_{\text{m}}} \qquad V \text{ en L}$$

$$V_{\text{m}} \text{ en L·mol}$$

Spectroscopie

i. UV-visible

Les solutions colorées absorbent dans le domaine visible, entre 400 et 800 nm. Les solutions incolores peuvent absorber des radiations dans le domaine ultra-violet. Le graphe qui représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ est appelé spectre d'absorption « UV-visible ».

La valeur de la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du spectre d'absorption, de même que l'allure du spectre, peuvent permettre l'identification d'une espèce chimique

	(Dienence)	Acide carboxylique O – H	2 500 - 3 200 Bande forte et très large 1 680 - 1 710 Bande forte et fine
ge fine	forte movenne fable	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

Liaisons

Alroal O-H

Cétone

Aldéhyde C-H

C=O

Exemple de table de spectroscopie IR

ii. Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse des molécules utilisée en chimie organique. L'identification des bandes d'absorption du spectre IR nécessite l'utilisation de tables de spectroscopie IR qui indiquent l'intensité de la bande d'absorption d'une liaison chimique et sa largeur

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

II) Méthode chimique

Titre massique et densité d'une solution

Le titre massique noté w d'une solution est le quotient de la masse de soluté contenu dans un échantillon de solution par la masse de l'échantillon. Il s'exprime en pourcentage ou sans unité.

msoluté msolution

Nombres d'ondes

(cm-1)

3 200 - 3 400 Bande forte et large

1705-1725

Bande forte et fine

2750-2900 2 bandes movennes

et fines

1720-1740

Bande forte et fine

Remarque: Le titre massique peut parfois être appelé pourcentage massique noté Pm.

$$\rho = \frac{m_{solution}}{v_{solution}}$$

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

Principe titrage

Un titrage est une méthode de dosage qui consiste à déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique à l'aide d'une transformation chimique.

Pour qu'une transformation chimique puisse être utilisée pour un titrage, elle doit être totale, rapide et unique.

L'équation modélisant la réaction support du titrage s'écrit : a A + b B → c C + d D

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs titré et titrant. La relation à l'équivalence permet de déterminer la quantité du réactif titré :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

Quantité de matière de réactif titrant B versé à l'équivalence (mol)

Remarque: L'équivalence correspond aussi à l'état du système chimique pour lequel il y a changement de réactif limitant.

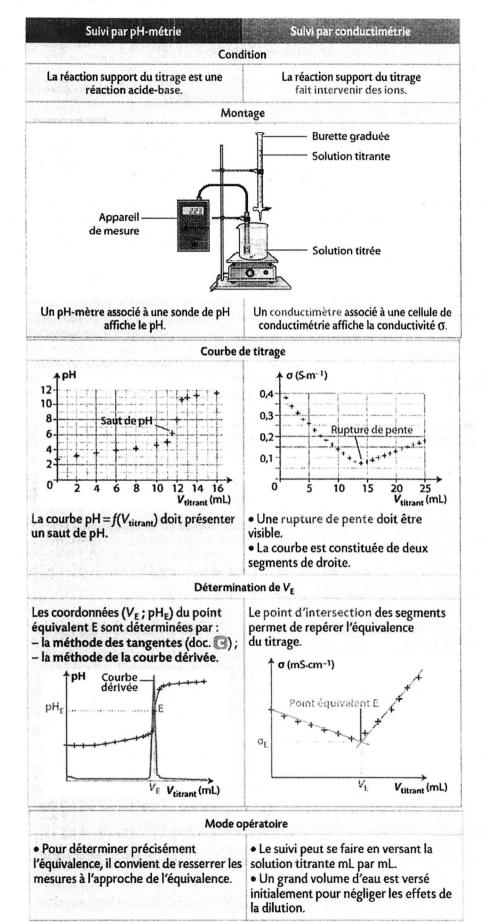
Suivi d'un titrage

Etablir la composition du système, au cours du titrage, consiste à déterminer les quantités de matière des différentes espèces.

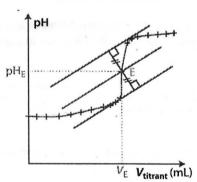
Pour l'équation générale modélisant la réaction de titrage, on peut établir le tableau d'avancement suivant :

	Volume versé V	a A(aq)	+ <i>b</i> B(aq) —	→ c C(aq)	+ d D(aq)
Avant l'équivalence	v < v _e	$n_0(A) - \frac{a}{b} \cdot V \cdot c_B$	• 0	$\frac{c}{b} \cdot V \cdot c_{\theta}$	$\frac{d}{b} \cdot V \cdot c_{B}$
À l'équivalence	V = V _E	0	0	$\frac{c}{b} \cdot V_{\xi} \cdot c_{B}$	$\frac{d}{b} \cdot V_{\rm F} \cdot c_{\rm B}$
Après l'équivalence	v > v _E	0	$(v-v_{\rm E})\cdot c_{\rm B}$	$\frac{p}{c} \cdot N^{\epsilon} \cdot c^{B}$	$\frac{d}{b} \cdot V_{E} \cdot c_{B}$

Un titrage peut être suivi par colorimétrie, par pH-métrie ou par conductimétrie. Les méthodes, même si elles s'intéressent à des grandeurs physiques différentes sont similaires.



Méthode des tangentes :



- **1** Tracer deux tangentes à la courbe pH = $f(V_{titrant})$ parallèles avant et après le saut de pH.
- ② Tracer une troisième parallèle équidistante des deux autres.
- L'intersection de la parallèle équidistante et de la courbe détermine le point équivalent E.