



Chapitre 3 : Méthode physique d'analyse d'un système chimique

I. Dosage par étalonnage

1) Principe

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

2) Dosage spectrophotométrique

La grandeur physique comparée est l'absorbance qui est mesurée grâce à un spectrophotomètre.

Loi de Beer-Lambert

- Pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance A_λ d'une espèce chimique en solution est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce chimique, à l'épaisseur l de solution traversée :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

- ε_λ est le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire. Il dépend l'espèce chimique et de la longueur d'onde utilisée.
- Avec : A_λ sans unité ; l en cm ; c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ε_λ en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Cette loi n'est valable que pour des solutions suffisamment diluées ($c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3) Dosage conductimétrique

La grandeur physique concernée est la conductivité qui est mesurée grâce à un conductimètre.

a- Conductance

Si l'une au moins des espèces chimiques étudiées est un ion, on peut déterminer la capacité de cette solution à conduire le courant électrique en mesurant sa conductance. La conductance G d'une portion de solution est l'inverse de sa résistance, c'est donc le quotient de l'intensité I qui la traverse par la tension U à ses bornes.



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

Avec G en Siemens
I en Ampère
U en Volt

b- Conductivité

Afin de s'affranchir de l'influence des facteurs géométriques de l'instrument de mesure on peut définir la conductivité d'une solution :

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

S est la surface immergée des électrodes en m² (souvent en cm²)

L la distance entre les 2 électrodes en m (souvent en cm)

σ en Siemens par m (plus souvent en mS/cm)

c- Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'un ion X en solution traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Elle dépend de sa nature, de la température et de la concentration molaire [X] suivant la relation :

$$\sigma = \lambda \cdot [X]$$

σ en Siemens/mètre (S/m)

[X] en mol.m⁻³

λ la conductivité molaire ionique de l'ion qui dépend de la température en S.m².mol⁻¹

La conductivité est une grandeur additive : pour une solution contenant plusieurs ions 1, 2, etc... La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots = \sum \lambda_i \cdot [X]_i$$

Les limites :

- Pour des concentrations faibles ($c \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), la conductivité est bien proportionnelle à la concentration. La courbe est bien une droite. Au-delà, il n'y a plus de relation de proportionnalité.
- Cette méthode n'est valable que si la solution ne contient qu'un seul soluté ionique.

II. Analyse par mesure de pression

1) Loi des gaz parfait

Soit un échantillon de gaz de volume V (en m³) contenant une quantité de matière n (en mol) à la pression P (en Pa) et à la température T en Kelvin (K). L'équation des gaz parfait s'écrit :



$$P.V = n.R.T$$

Avec R la constante des gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Rappel : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Limite : Cette équation n'est valable que pour des pressions inférieures à $5 \times 10^5 \text{ Pa}$.

2) Volume molaire

D'après la loi d'Avogadro-Ampère, pour une pression et un volume donné, tous les gaz possèdent la même valeur molaire. Il peut être déterminé par l'équation des gaz parfait :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R.T}{P}$$

III. Analyse par méthode spectroscopique

1) Rappels de spectroscopie UV-visible

Le rayonnement UV-visible peut entraîner des transitions électroniques d'une espèce chimique dont l'absorption peut être représentée par un spectre représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il permet d'en déduire la couleur de la solution. Son allure dépend de la conductance.

2) Rappels de spectroscopie IR

Dans une molécule, les liaisons covalentes peuvent se déformer ou vibrer sous l'action du rayonnement infrarouge et peuvent être identifiées par des bandes caractéristiques sur le spectre IR. Il représente la transmittance en fonction du nombre d'onde. L'étude des bandes d'absorption va donc nous renseigner sur la présence de groupes caractéristique dans la molécule étudiée. Seule la partie du spectre de nombre d'onde supérieur à 1500 cm^{-1} sera étudiée afin de déterminer ces groupes. L'autre partie du spectre est appelée « empreinte digitale » de la molécule car les pics qui la constituent sont spécifiques à cette molécule.