

Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Vidéo : [Accéder à la vidéo du cours](#)

Manuel : pages 33 à 36 (hors partie « gaz parfait »)



Vidéo du cours

Le dosage d'un système chimique, comme une solution, permet d'accéder à la quantité de matière de soluté en solution, et donc à la concentration de la solution. On parle de **dosage par méthode physique** lorsqu'on mesure une caractéristique physique de la solution. Les caractéristiques physiques étudiées en terminale sont principalement l'absorbance et la conductivité, mais il en existe bien d'autres.

Contrairement aux titrages, où l'échantillon est détruit, on n'altère pas la solution lors de la mesure : on parle de **méthode non destructive**.

2.1 La spectrophotométrie UV-visible

2.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement reprend les notions de synthèse soustractive vues en première. Une solution colorée transmet la lumière de « couleur identique » et absorbe sa couleur complémentaire.

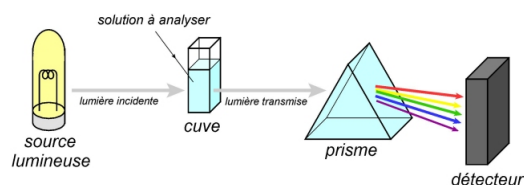


FIGURE 1 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible

Il suffit d'envoyer de la lumière blanche à travers la solution ; en dispersant la lumière qui traverse l'échantillon, on peut ensuite mesurer à l'aide d'un détecteur les radiations lumineuses qui ont été transmises et en déduire celles qui ont été absorbées.

À retenir

Une solution colorée possède un maximum d'absorbance dans sa couleur complémentaire. Si l'on connaît ce maximum d'absorbance, il suffit de s'aider d'un cercle chromatique pour en déduire la couleur de la solution.

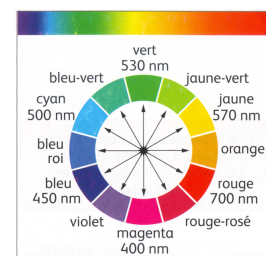


FIGURE 2 – Le cercle chromatique

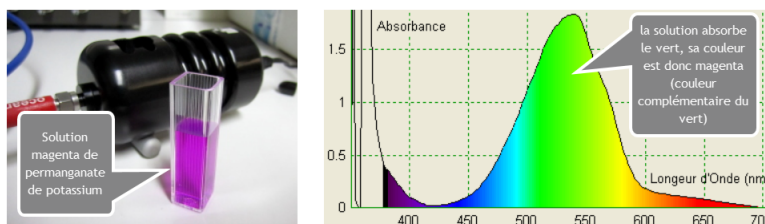


FIGURE 3 – La solution de permanganate de potassium absorbe les radiations vertes : la couleur transmise est donc la couleur complémentaire du vert, le magenta.

2.1.2 Loi de Beer-Lambert

Σ ♥ Formule à connaître

La **loi de Beer-Lambert** relie l'absorbance à la concentration d'une solution pour une longueur d'onde donnée :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C$$

Avec :

- A_{λ} l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde donnée, qui s'exprime **sans unité**;
- ε_{λ} le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique en solution pour une longueur d'onde donnée ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);
- ℓ la longueur (ou épaisseur) de cuve, c'est-à-dire la distance parcourue par la lumière entre les deux faces transparentes (cm);
- C la concentration en quantité de matière de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

♥ À retenir

Pour une solution diluée, l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à sa concentration.

2.2 Conductance et conductivité d'une solution

Une solution électrolytique est une solution qui permet le transport du courant électrique. Dans les solides, les porteurs de charges sont les électrons libres présents notamment dans les métaux : ils « transportent le courant électrique ».

En solution, ce sont les ions qui sont les porteurs de charges. Selon la nature et la concentration des ions en solution, les solutions conduisent plus ou moins le courant électrique.

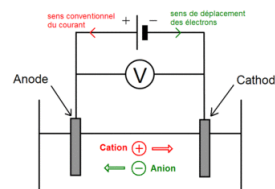


FIGURE 4 – Déplacement des porteurs de charge

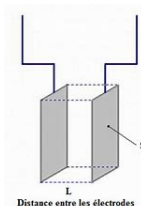


FIGURE 5 – Mesure d'une conductance

Remarque

La conductance G d'une solution est une mesure directe de sa capacité à conduire le courant électrique. Pour une solution donnée, elle dépend de la surface et de la distance entre les électrodes. La conductance est :

- proportionnelle à la surface des plaques immergées en solution;
- inversement proportionnelle à la distance entre les plaques.

La conductance G est reliée à la tension U et à l'intensité I par la relation :

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

Avec :

- G la conductance en siemens (S);

- I l'intensité du courant en ampère (A) ;
- U la tension en volt (V).

La conductance est en fait l'inverse de la résistance R : $G = \frac{1}{R}$.

Pour éviter d'obtenir des valeurs différentes selon les plaques utilisées, on définit la **conductivité** σ d'une solution par :

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

La conductivité s'exprime en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) : attention, il y a souvent des conversions à savoir faire!

Le rapport $\frac{\ell}{S}$ est une constante pour un conductimètre donné, c'est ce que l'on appelle la **constante de cellule**. C'est cette valeur que l'on règle lors de l'étalonnage du conductimètre.

2.3 Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions qui la composent ainsi que de leur concentration.

Σ♥ Formule à connaître

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution est égale à la somme des conductivités de chaque ion en solution,

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

Avec :

- λ_i la conductivité molaire ionique ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$), qui caractérise la capacité d'un ion à conduire le courant électrique ;
- $[X_i]$ la concentration de l'ion en solution, exprimée en mole par mètre cube ($mol \cdot m^{-3}$).

📎 Remarque

Les unités utilisées diffèrent d'un exercice à l'autre : attention aux conversions !

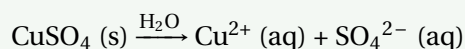
✓ Exemple

La conductivité d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II est $\sigma = 4,5 mS \cdot m^{-1}$. En déduire la concentration molaire en soluté $CuSO_4$ apporté.

Données : conductivités molaires ioniques

- $\lambda_{Cu^{2+}} = 10,7 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$;
- $\lambda_{SO_4^{2-}} = 16,0 mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

L'équation de dissolution du sulfate de cuivre II dans l'eau s'écrit :



On a donc $[Cu^{2+}] = [SO_4^{2-}] = C$.

D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{Cu^{2+}} [Cu^{2+}] + \lambda_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}] = (\lambda_{Cu^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) C$$

d'où

$$C = \frac{\sigma}{\lambda_{Cu^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}} = \frac{4,5}{10,7 + 16,0} = 1,7 \times 10^{-1} mol \cdot m^{-3} = 1,7 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$$

2.4 Le dosage par étalonnage

2.4.1 Principe de fonctionnement

À retenir

Un **dosage** consiste à déterminer la concentration ou la quantité de matière présente dans un échantillon. Dans un **dosage par étalonnage**, on trace une droite d'étalonnage en mesurant une grandeur physique à partir de solutions étalons, puis on en déduit la concentration de la solution à analyser.

- Si l'espèce chimique est colorée, on peut utiliser l'absorbance de la solution comme grandeur ;
- Si l'espèce chimique à analyser est un ion, on peut réaliser un dosage par étalonnage par méthode conductimétrique.

La relation de Beer-Lambert et la loi de Kohlrausch ne sont valables que pour des solutions diluées.

2.4.2 Mise en pratique

À partir d'une solution mère, on prépare une gamme de solutions étalons (solutions filles) dont la concentration en soluté est connue de façon très précise, en utilisant de la verrerie de précision : fioles et pipettes jaugées.

Pour chaque solution, on mesure l'absorbance ou la conductivité, puis on trace la droite d'étalonnage : absorbance ou conductivité en fonction de la concentration.

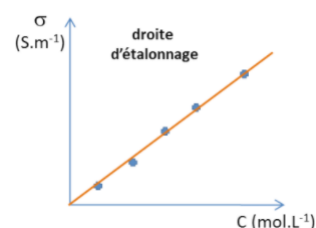


FIGURE 6 – Tracé de la droite d'étalonnage

Il suffit ensuite de mesurer la conductivité ou l'absorbance de la solution dont on cherche la concentration, puis de déterminer le point de la courbe d'étalonnage qui correspond à cette valeur. Attention, il faut se fier à la droite moyenne tracée et non aux points de mesure.

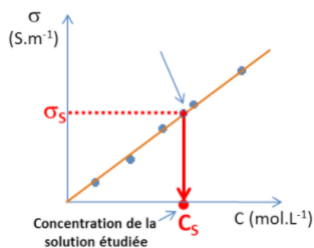


FIGURE 7 – Lecture graphique de la concentration de la solution

Σ ♥ Formule à connaître

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté prélevé dans la solution mère est égale à celle présente dans la solution fille : seul de l'eau a été ajoutée. Ainsi,

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$$

d'où

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

2.5 La spectroscopie infrarouge

Une onde électromagnétique (OEM) dans le domaine de l'infrarouge possède une énergie capable d'exciter les liaisons chimiques : celles-ci se mettent alors à vibrer selon plusieurs modes différents.

À retenir

La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier les groupes caractéristiques présents dans une molécule. En effet, chaque type de liaison (C–H, C–O, C=O...) se met à vibrer pour une fréquence de l'OEM incidente bien précise.

En pratique, les graduations ne se font pas en fréquence mais en nombre d'onde. Le lien entre ces deux grandeurs n'est pas au programme de terminale.

✓ Exemple

Spectre infrarouge de la molécule de méthanol CH₃OH.

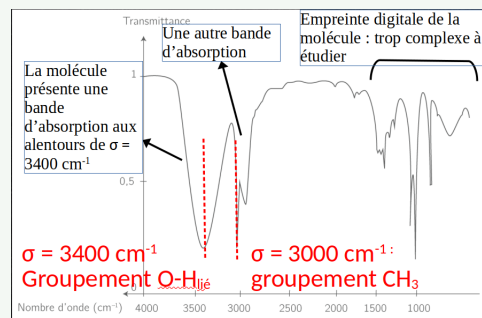


FIGURE 8 – Spectre infrarouge de la molécule de méthanol

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾
O – H _{libre} ⁽²⁾	3580-3650	F ; fine
O – H _{lié} ⁽²⁾	3200-3400	F ; large
N – H	3100-3500	M
C – H _{tri} ⁽³⁾	3000-3100	M
C – H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030-3080	M
C – H _{tét} ⁽⁵⁾	2800-3000	F
C – H _{aldéhyde}	2750-2900	M

FIGURE 9 – Table de correspondance en spectroscopie infrarouge

Il apparaît dans le spectre de la molécule étudiée une bande d'absorption à $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, ce qui met en évidence la présence d'une liaison O – H d'après la table fournie.
Il apparaît également une bande d'absorption à $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, ce qui met en évidence la présence d'une liaison C – H. Ces observations sont cohérentes avec la structure de la molécule étudiée.

2.5.1 Compétences travaillées

Maîtrise			
Compétence			
Exploiter la loi de Beer-Lambert et la loi de Kohlrausch pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations.			
Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.			
Compétence expérimentale : mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.			