

1 QU'EST-CE QU'UN DOSAGE PAR ETALONNAGE ?

➤ Dosages par étalonnage

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique (par exemple l'absorbance ...), caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions dites solutions étalons. Le dosage par étalonnage est une car elle ne met pas en jeu de réaction chimique.



capsule

On étudiera 2 types de dosage par étalonnage :

➤ Dosage par spectrophotométrie (Activité Schtroumph)

On réalise une échelle de teintes à partir de solutions étalons de concentrations connues.

On mesure l'absorbance A de chaque solution afin de tracer le graphe $A = f(C)$ appelée courbe d'étalonnage. Pour des solutions diluées, d'après la loi de, le graphe montre que l'absorbance A est à la concentration C.



Loi de

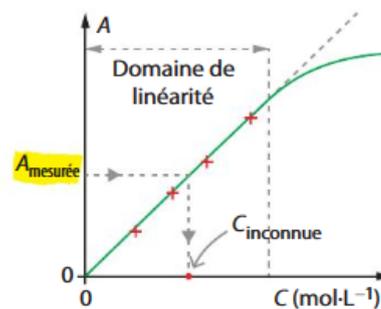
L'absorbance A d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration molaire C de l'espèce chimique responsable de cette couleur :

$$A = \epsilon \times l \times C = k \times C$$

ϵ (coefficient d'extinction molaire) x l (largeur de la cuve)

La mesure de l'absorbance de la solution « inconnue » permet de déterminer sa concentration en l'espèce colorée.

A Loi de Beer-Lambert



➤ La loi de Beer-Lambert correspond au domaine de linéarité de la courbe $A = f(C)$. Dans ce domaine : $A = k \times C$.

➤ Dosage par conductimétrie (Activité sérum physiologique)

Qu'est-ce que la conductance d'une solution ?

La **conductance G** d'une solution, exprimée en siemens (S), est l'inverse de sa résistance R. Elle traduit sa capacité à **conduire le courant électrique**.

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

conductance (en S) → **G** ← intensité du courant (en A)
résistance (en Ω) ← ← tension (en V)

La conductance d'une solution dépend de la température, de la nature et de la concentration de la solution étudiée mais aussi de la géométrie de la cellule de mesure.

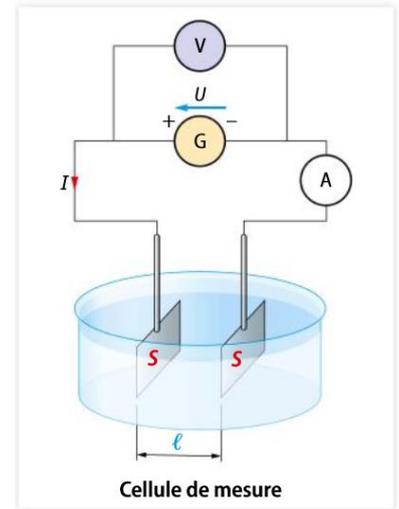


FIG. 9 Dispositif expérimental de mesure de la conductance d'une solution ionique.

Qu'est-ce que la conductivité d'une solution ?

La conductivité notée σ d'un ion en solution traduit sa capacité à conduire le courant électrique.

La **conductivité σ** est une grandeur proportionnelle à la conductance. Elle ne dépend que de la température et de la nature de la solution.

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

conductivité (en $S \cdot m^{-1}$) → **σ** ← écart entre les électrodes (en m)
surface des électrodes (en m^2) ← ← conductance (en S)



capsule

Loi de Kohlrausch :

La conductivité σ d'une solution ionique diluée contenant les ions X_i de concentration $[X_i]$ et de conductivité molaire ionique λ_i a pour conductivité σ :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$$

λ_i appelée conductivité molaire ionique de l'espèce ionique en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

La conductivité σ d'une solution diluée d'un seul soluté ionique dissout est **proportionnelle** à la concentration molaire en soluté ionique apporté :

$$\sigma = \lambda \cdot C$$

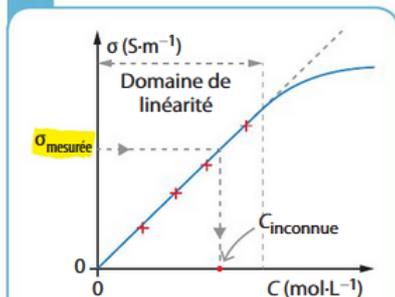
en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

La conductivité des solutions est mesurée à l'aide d'un conductimètre qui aura été préalablement étalonné.

B Conductivité molaire ionique λ_{X_i} de quelques ions à 25°C

Ions	λ_{X_i} en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Na ⁺	5,01
H ₃ O ⁺	34,98
Cl ⁻	7,63
HO ⁻	19,86

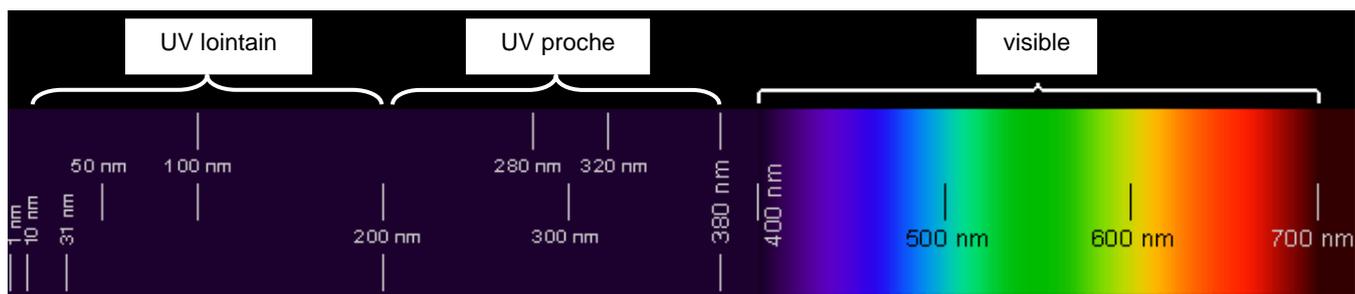
C Loi de Kohlrausch



➤ La loi de Kohlrausch correspond au domaine de linéarité de la courbe $\sigma = f(C)$. Dans ce domaine : $\sigma = k \times C$.

2 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

➤ Domaines de longueurs d'onde



Pour les appareils usuels, les domaines utiles de longueur d'onde dans les domaines UV-Visible sont :

UV	Visible
$200 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$	$380 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$

➤ Principe

[Animation à télécharger](#)

On utilise ici un spectrophotomètre qui va mesurer l'absorbance.

- **L'absorbance** mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On l'appelle également densité optique ou extinction. Il s'agit d'une **grandeur sans unité** donnée par la relation :

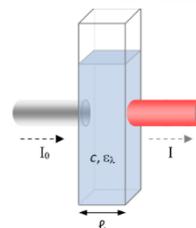
$$A_{\lambda} = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$$

Avec :

I = intensité lumineuse transmise (après la cuve)

I_0 = intensité lumineuse (à une longueur d'onde λ), avant la cuve

A_{λ} = **absorbance** (ou densité optique) à une longueur d'onde λ (sans unité)



L'absorption de lumière

- La **transmittance** est définie par :

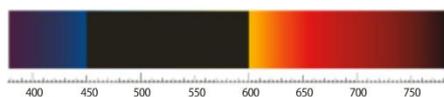
$$T = \frac{I}{I_0}$$

➤ Couleur et spectre

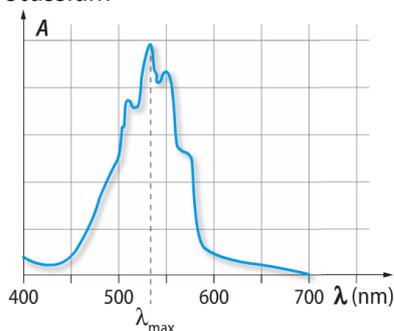
A RETENIR :

- Le tracé l'intensité de l'énergie absorbée (**absorbance A**) par la molécule en fonction de la longueur d'onde λ s'appelle le de l'espèce chimique ou de la solution étudiée. Il comporte des bandes assez larges et peu nombreuses et est caractérisé par sa longueur d'onde au maximum d'absorption (λ_{max}) ;
- La **couleur perçue** d'une solution est la de la couleur correspondant au **maximum d'absorption** de son spectre d'absorption.

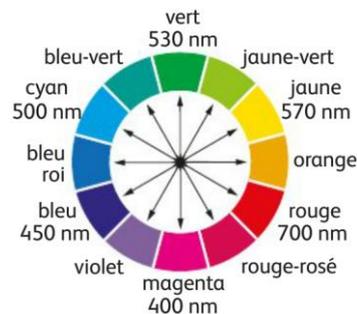
Exemple : la solution de permanganate de potassium



Spectre de la lumière blanche après traversée de la solution de permanganate de potassium



Spectre d'absorption de la solution de permanganate de potassium



Cercle chromatique : les couleurs situées à l'opposé sont complémentaires

⇒ La radiation absorbée par la solution de permanganate de potassium est le ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$), elle apparaîtra donc de couleur

3 SPECTROSCOPIE IR

➤ Un peu de chimie organique ... (nomenclatures, familles et groupes caractéristiques)

➤ Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur l'absorption de radiations infrarouges par des molécules. C'est une spectroscopie d'absorption mettant en jeu des radiations dont le domaine de longueur d'onde est compris entre 2,5 μm et 16 μm . Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour vérifier la pureté d'une substance synthétisée.

Quel que soit l'état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas immobiles : ils vibrent. L'absorption de radiations par une molécule entraîne des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires c'est-à-dire qu'il se produit des vibrations au sein de la molécule. Ces vibrations peuvent être de 2 natures différentes :

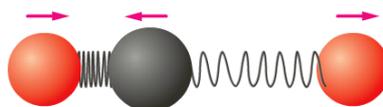


Capsule

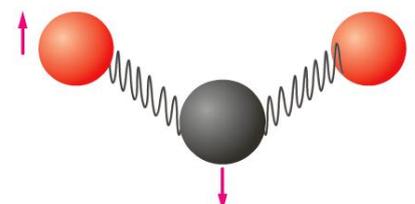
- **Vibration d'élongation** ou de valence : les atomes vibrent suivant l'axe de la liaison chimique qui les relie ;
- **Vibration de déformation** : les atomes vibrent perpendiculairement à l'axe de la liaison chimique qui les relie.



Molécule de CO_2 « au repos »



Mouvement d'élongation



Mouvement de déformation

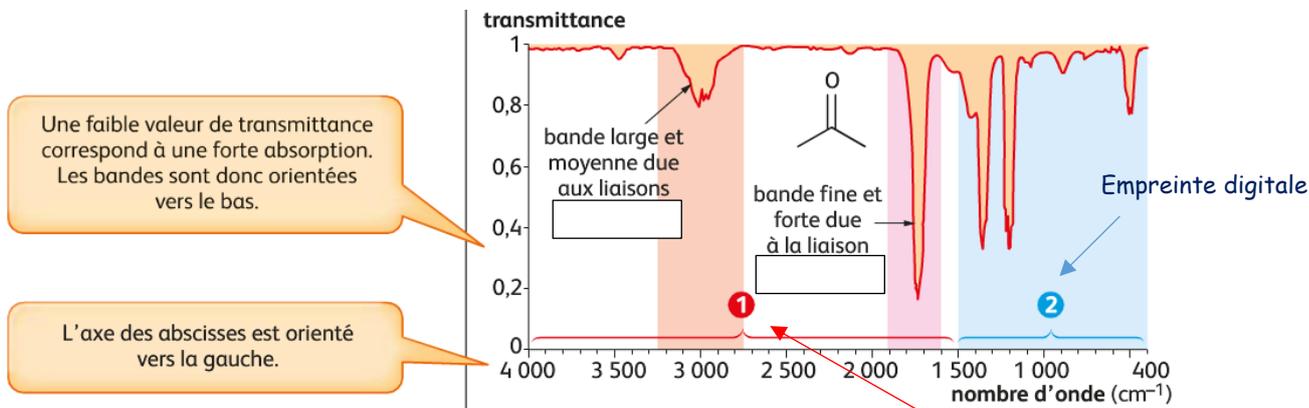
Remarques :

- Les énergies mises en jeu sont plus faibles qu'en spectroscopie UV-Visible (puisque les longueurs d'onde sont plus élevées) ;
- Par convention, en spectroscopie IR, on utilise le nombre d'onde σ (ou $\bar{\nu}$) en abscisse du spectre d'absorption :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \text{longueur d'onde (en cm)} \\ \sigma = \text{nombre d'onde (en cm}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

➤ Exploitation d'un spectre

Un spectre IR est obtenu à l'aide d'un spectromètre IR. Le spectre d'absorption IR est la représentation de la transmittance T de l'espèce en fonction du nombre d'onde σ de la radiation (en cm^{-1}).



Chaque type de liaison produit une bande d'absorption caractéristique dont le nombre d'onde se trouve dans les plages proposées ci-contre :

Famille	Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})
Alcools	O—H	3 200 - 3 700
Cétones	C=O	1 705 - 1 725
Aldéhydes	C—H	2 650 - 2 830
	C=O	1 680 - 1 740
Acides carboxyliques	O—H	2 500 - 3 200
	C=O	1 740 - 1 800

Le spectre IR étudié est le spectre d'un

4 DETERMINATION D'UNE QUANTITE DE MATIERE

➤ Le modèle des gaz parfaits

A l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités en mouvement désordonné.

Un gaz est dit « parfait » si :

- La taille des molécules qui le constituent est négligeable devant la distance qui les sépare (on parle de molécules ponctuelles)
- Les interactions entre molécules de gaz sont négligeables

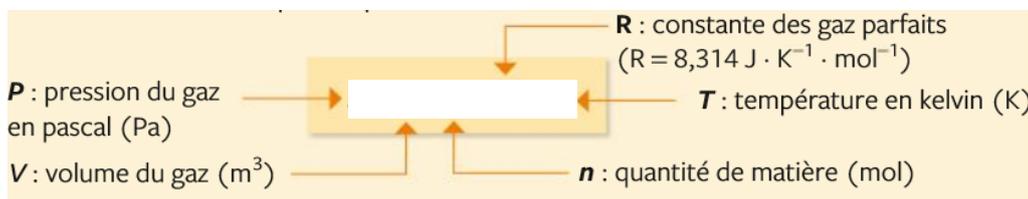


Capsule

Ce modèle est valable pour des faibles pressions et pour des températures éloignées de la température d'ébullition du gaz.

➤ L'équation d'état du gaz parfait

Les variables d'état pression P , volume V , température T et quantité de matière n sont liées par une équation appelée équation d'état qui s'écrit :



Éviter les erreurs

Dans l'équation d'état du gaz parfait le volume V s'exprime en m^3 avec :

$$1 \text{ m}^3 = 1\,000 \text{ L et } 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

La pression P s'exprime en pascal (Pa) avec :

$$1 \text{ bar} = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

La température T s'exprime en kelvin avec :

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

➤ Quantité de matière de gaz et volume molaire

Cette équation permet de calculer une quantité de matière de gaz n connaissant les autres variables.

EXEMPLE Soit un flacon de volume $V = 5,0 \text{ L}$ de dihydrogène gazeux H_2 à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous la pression $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$. Calculer la quantité de matière de dihydrogène contenue dans le flacon.

Le volume molaire V_m d'un gaz parfait est le volume occupé par une mole de ce gaz. Ce volume est le même pour tous les gaz parfaits.

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

$$V_m \text{ en m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_m = \frac{R \cdot T}{P} \quad P \text{ en Pa}$$

Ce volume V_m permet de relier la quantité de matière de gaz n à son volume V :

$$n \text{ en mol} \quad n = \frac{V}{V_m} \quad V \text{ en L}$$

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

L'ESSENTIEL À RETENIR

1 Les dosages par étalonnage

Dosage par étalonnage

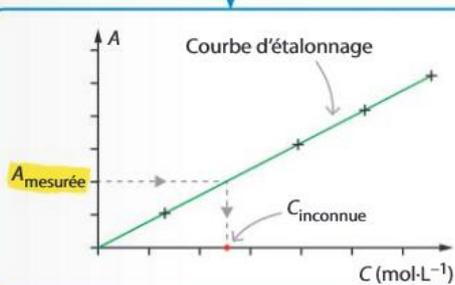
Permet de déterminer la concentration C d'une espèce chimique dissoute en solution.

Dosage spectrophotométrique

Loi de Beer-Lambert

$$A = k \times C$$

k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

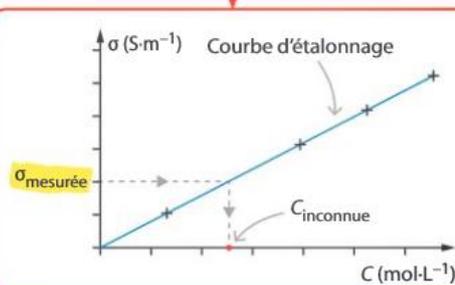


Dosage conductimétrique

Loi de Kohlrausch

$$\sigma = k \times C$$

k en $\text{S} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
 C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$



2 La détermination d'une quantité de gaz

Équation d'état du gaz parfait

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

P en Pa
 V en m^3
 n en mol
 R en $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T en K

Volume molaire V_m du gaz parfait

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

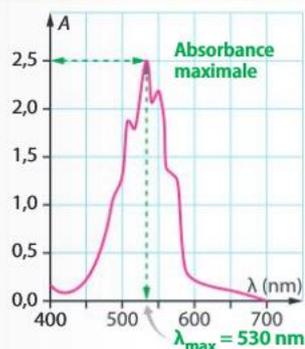
P en Pa
 T en K

$$n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

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

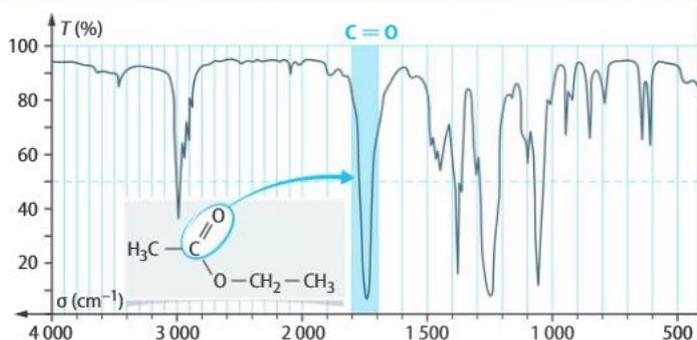
3 La spectroscopie

La spectroscopie UV-visible



Un spectre UV-visible peut permettre l'identification d'une espèce chimique.

La spectroscopie infrarouge



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