

CH C2 - Analyse par des méthodes physiques

Programme officiel :

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière

1. Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

B) Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
Absorbance ; loi de Beer-Lambert Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch	Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ... pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations. <i>Mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.</i>

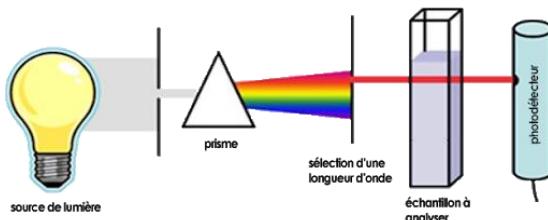
CH C2 - Analyse par des méthodes physiques

1. L'absorbance : rappels de 1ère

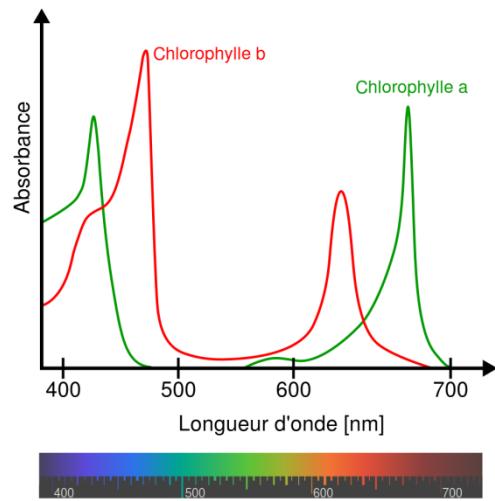
1.1. Définitions et principe

L'**absorbance A** d'une solution caractérise sa capacité à absorber une radiation lumineuse. C'est une grandeur **sans unité** qui dépend de la nature des espèces en solutions et de la longueur d'onde. Plus A est grand, plus la radiation lumineuse est absorbée.

L'absorbance se mesure grâce à un spectrophotomètre dont le principe très simplifié est le suivant :



Exemple de spectres obtenus :



1.2. Loi de Beer-Lambert

Pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance A d'une espèce en solution est proportionnelle à sa concentration c, à la largeur de la cuve l et à la nature de l'espèce chimique ε_λ . C'est la **loi de Beer-Lambert** :

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

Avec : A_λ : Absorbance (sans unité)

ε_λ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : largeur de la cuve (en cm)

c : concentration molaire de l'espèce colorée étudiée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Attention : Cette loi est valable pour des solutions limpides et peu concentrées.

Remarques :

Quand on étudie une seule espèce colorée dans des cuves identiques on simplifie cette loi par : $A = k \times c$ avec k = coefficient de proportionnalité

Avant de faire la mesure de la solution avec le spectrophotomètre, il faut « **faire le blanc** », c'est-à-dire faire une mesure avec une cuve identique et contenant uniquement le solvant dans lequel est l'espèce colorée à étudier. Ceci permet par la suite de ne prendre en compte que l'absorbance de l'espèce étudiée, un peu comme la tare pour une balance.

2. La conductance

2.1. Définitions

Une solution est conductrice si elle contient des ions. Plus une solution contient des ions, plus elle sera conductrice, moins elle en contient plus elle résistera au passage du courant électrique.

On définit alors une nouvelle grandeur appelée **conductance G** qui est l'inverse de la résistance :

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

R en Ω (ohm) ; G en Ω^{-1} ou en S (siemens).

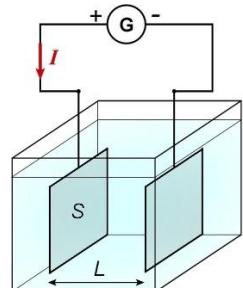
La conductance dépend de la solution (conductivité) mais aussi de l'appareil de mesure (électrode). Ainsi, on admet la relation :

$$G = K \sigma$$

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

K : facteur de proportionnalité qui dépend de l'appareil de mesure (en m),

pour des électrodes planes, de surface S, distantes d'une longueur L, on a $K = \frac{S}{L}$.



La conductance se mesure à l'aide d'un **conductimètre**. En réalisant l'étalonnage de la cellule à l'aide d'une solution de chlorure de potassium de concentration précise, l'appareil affichera directement la conductivité de la solution.

2.2. Loi de Kohlrausch

La **conductivité σ** d'une solution dépend de la nature et de la concentration molaire des ions présents mais aussi de la température de la solution.

Ainsi, on définit pour chaque ion, sa **conductivité ionique molaire λ** .

Pour des ions monochargés, la **loi de Kohlrausch** permet de déterminer la conductivité de la solution :

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

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

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

$[X_i]$: concentration de l'espèce X_i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Exemple : Pour une solution ne contenant que les ions Na^+ et Cl^- on aura :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

Validité : Cette loi est valable pour des solutions diluées (pour considérer les ions indépendants les uns des autres) et est sensible à la température.

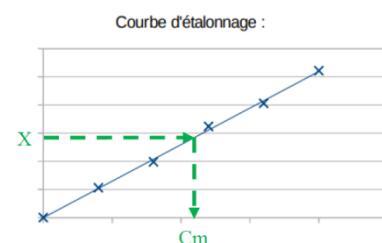
Attention : Les concentrations sont en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ alors qu'on travaille en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut donc penser à convertir : $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Le dosage par étalonnage

Le principe du dosage par étalonnage a été vu en 2^{nde} avec l'étude de la masse volumique d'une solution en fonction de sa concentration en masse ; et en 1^o spécialité avec la spectrophotométrie et la loi de Beer-Lambert.

Pour ce faire, la méthode consiste à réaliser une gamme étalon de solutions à différentes concentrations et de mesurer une grandeur physique (masse volumique, absorbance, conductivité, ...) pour chaque solution. On trace alors la courbe de la grandeur X en fonction de la concentration : c'est la **droite d'étalementage**.

On peut alors déterminer la concentration inconnue d'un échantillon par la mesure de sa grandeur X puis par lecture graphique (pointillés verts) ou en utilisant l'équation de la droite d'étalementage.



Cette technique s'applique également pour la conductivité (voir TP 1 CH C2 - Analogie entre la loi de Beer-Lambert et la loi de Kohlrausch).