

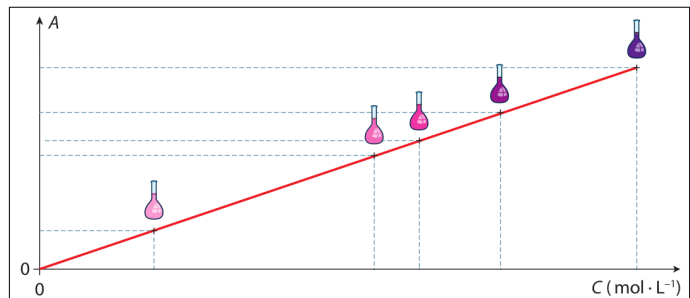
Partie A. Détermination de la concentration d'une espèce chimique : dosages par étalonnage

**Les dosages par étalonnage permettent de déterminer la concentration d'une espèce chimique d'un échantillon de manière non destructive.**

- Ils reposent sur la mesure d'une grandeur physique, dont la valeur dépend de la concentration de l'espèce dosée. En effet, lorsque les solutions ne sont pas trop concentrées, il est fréquent que la grandeur physique et la concentration soient proportionnelles.
- Pour réaliser un dosage par étalonnage, la grandeur physique d'un échantillon de la solution contenant l'espèce à doser, est comparée à la même grandeur physique pour une gamme de solutions étalons de concentrations connues.

### 1. Rappel de première : loi de Beer Lambert pour les solutions colorées

- Une solution colorée absorbe les radiations colorées de sa couleur complémentaire de longueur d'onde  $\lambda$ .
- Pour la longueur d'onde  $\lambda$ , on peut mesurer cette absorbance  $A_\lambda$  par photométrie, où un échantillon de la solution est traversé par un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ .



Plus la solution est concentrée en l'espèce chimique colorée, plus la teinte de la solution colorée est intense, plus l'absorbance est élevée.

**À une longueur d'onde donnée, l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution colorée diluée et la concentration  $c$  en l'espèce colorée correspondante sont proportionnelles :**

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times \ell \times c$$

L'absorbance  $A_\lambda$  est sans unité

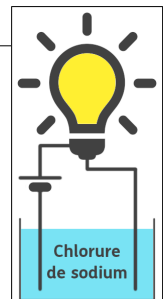
La concentration  $c$  s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\ell$  est la longueur de solution traversée par la lumière en cm

$\epsilon_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

### 2. Cas des solutions ioniques

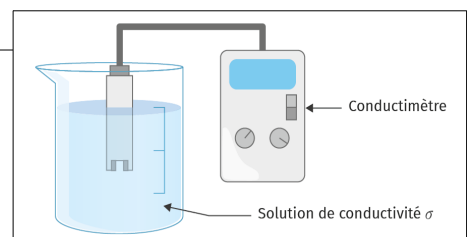
- Une solution ionique conduit le courant électrique de manière différente selon :
  - ↳ la concentration des différents ions de la solution
  - ↳ la nature des ions de la solution
- La conductivité électrique  $\sigma$  d'une solution ionique traduit sa capacité à conduire le courant électrique. Plus le passage du courant est facile, plus la solution est conductrice, plus sa conductivité est grande.



#### 2.1. Mesure de la conductivité d'une solution ionique

- Pour mesurer la conductivité d'une solution, on utilise une cellule conductimétrique reliée à un conductimètre.

**La conductivité  $\sigma$  d'une solution s'exprime en Siemens par mètre ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et se mesure à l'aide d'un conductimètre.**



## 2.2. Expression de la conductivité : cas d'une solution de chlorure de sodium

• Dans le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) la conductivité dépend des concentrations en ion sodium  $[\text{Na}^+_{(aq)}]$  et en ion chlorure  $[\text{Cl}^-_{(aq)}]$ .

↳ La conductivité due aux ions sodium  $\sigma_{\text{Na}^+}$  est proportionnelle à la concentration  $[\text{Na}^+_{(aq)}]$  et s'exprime :  $\sigma_{\text{Na}^+} = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+_{(aq)}]$  où  $\lambda_{\text{Na}^+}$  est la conductivité molaire ionique de l'ion sodium  $\text{Na}^+_{(aq)}$ .

↳ La conductivité due aux ions chlorure  $\sigma_{\text{Cl}^-}$  est proportionnelle à la concentration  $[\text{Cl}^-_{(aq)}]$  et s'exprime :  $\sigma_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-_{(aq)}]$  où  $\lambda_{\text{Cl}^-}$  est la conductivité molaire ionique de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-_{(aq)}$ .

• La conductivité d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) est la somme des conductivités due aux ions sodium  $\text{Na}^+_{(aq)}$  et aux ions chlorure  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  :  $\sigma = \sigma_{\text{Na}^+} + \sigma_{\text{Cl}^-}$ .

ion	$\lambda$ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,98
$\text{HO}^-$	19,86
$\text{Br}^-$	7,81
$\text{I}^-$	7,68
$\text{Cl}^-$	7,63
$\text{K}^+$	7,35
$\text{NH}_4^+$	7,34
$\text{NO}_3^-$	7,142
$\text{Ag}^+$	6,19
$\text{Na}^+$	5,01
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,09
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,23

Finalement, la conductivité de la solution de chlorure de sodium est :  $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+_{(aq)}] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-_{(aq)}]$

## 2.3. Loi de Kohlrausch

À température donnée, une solution diluée contenant les ions  $X_{i(aq)}$  de concentrations en quantité de matière  $[X_{i(aq)}]$  et de conductivité molaire ionique  $\lambda_{xi}$  a une conductivité  $\sigma$  qui vaut :

$$\sigma = \sum_i \lambda_{X_i} \times [X_{i(aq)}]$$

↳ Attention aux unités :

	$\sigma$	$c$	$\lambda$
Unité SI	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Chimistes	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

## 2.4. Expression simplifiée de Loi de Kohlrausch et dosage par étalonnage

• La conductivité d'une solution diluée ( $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est proportionnelle à la concentration en soluté apporté dans le cas d'une solution ne contenant qu'un seul soluté ionique.

Expression simplifiée de la loi de Kohlrausch dans le cas d'un soluté unique en solution diluée :

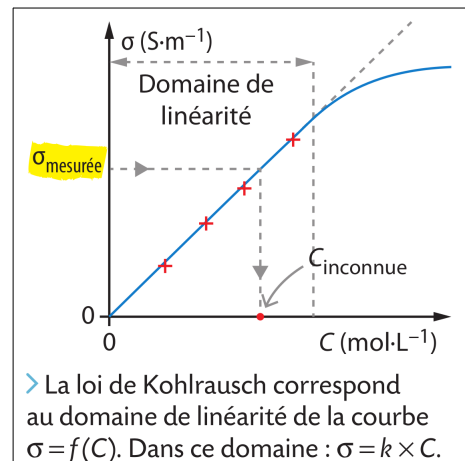
$$\sigma = k \times c_{\text{soluté}}$$

• La conductivité est une grandeur physique utilisable pour les dosages par étalonnage.

↳ Les grandeurs  $\sigma$  et  $c$  sont proportionnelles.

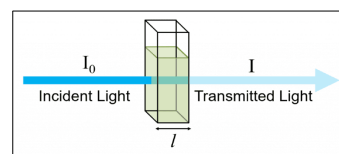
↳ La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine.

Les solutions étalons utilisées doivent avoir une concentration en soluté apporté  $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  afin d'obtenir une fonction linéaire.



## Partie B. Détermination de la nature d'une espèce chimique : spectroscopies

Éclairé par un faisceau lumineux monochromatique, un échantillon de matière transmet ou absorbe le rayonnement reçu, en fonction de sa structure microscopique.



Une analyse spectroscopique consiste à balayer toutes les longueurs d'onde d'une portion du spectre électromagnétique et à enregistrer l'intensité transmise / absorbée en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

**Les longueurs d'onde absorbées par un échantillon d'une espèce chimique sont liées à la structure microscopique de l'entité étudiée. Les spectroscopies relient le spectre de la lumière absorbée à la structure des entités chimiques, différente selon la plage balayée.**

Spectroscopie UV-visible	Spectroscopie Infrarouge	Spectroscopie RMN (Hors Prog.)
$50 \text{ nm} < \lambda_{\text{UV-lointains}} < 200 \text{ nm}$ $200 \text{ nm} < \lambda_{\text{UV-visible}} < 800 \text{ nm}$	$800 \text{ nm} < \lambda_{\text{Infrarouge}} < 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$\lambda_{\text{RMN}} > 1 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
⇒ Conjugaisons et insaturations	⇒ Groupes fonctionnels	⇒ Squelette carboné et groupes fonctionnels

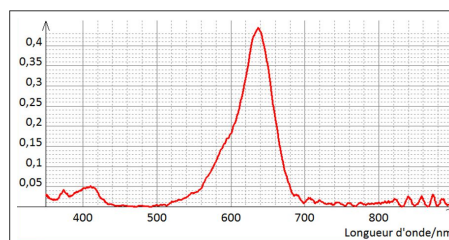
### 3. Spectroscopie UV-Visible

- Les molécules qui présentent des doubles liaisons conjuguées ( C=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=C alternance de liaisons simple - double) absorbent dans l'UV et dans le visible.
- L'étude de molécules présentant un enchaînement de double liaisons C=C conjuguées de plus en plus long montre une augmentation de la longueur d'onde absorbée par la molécule.

<b>Éthène</b> $\lambda = 172 \text{ nm}$	<b>Hexatriène</b> $\lambda = 258 \text{ nm}$	<b><math>\beta</math>-carotène</b> $\lambda = 455 \text{ nm}$
<chem>C=C</chem>	<chem>C=CC=CC=C</chem>	<chem>C=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=CC=C1C=CC(=C)C(C)C1</chem>

- L'étude de l'absorbance UV-Visible d'une espèce chimique permet d'en déduire la présence de double liaisons C=C conjuguées plus ou moins prononcée.

**La longueur d'onde de l'absorbance maximale d'un spectre d'absorption UV-Visible, ou l'identification de ce dernier par comparaison à une banque de spectres, permet d'identifier une espèce chimique.**



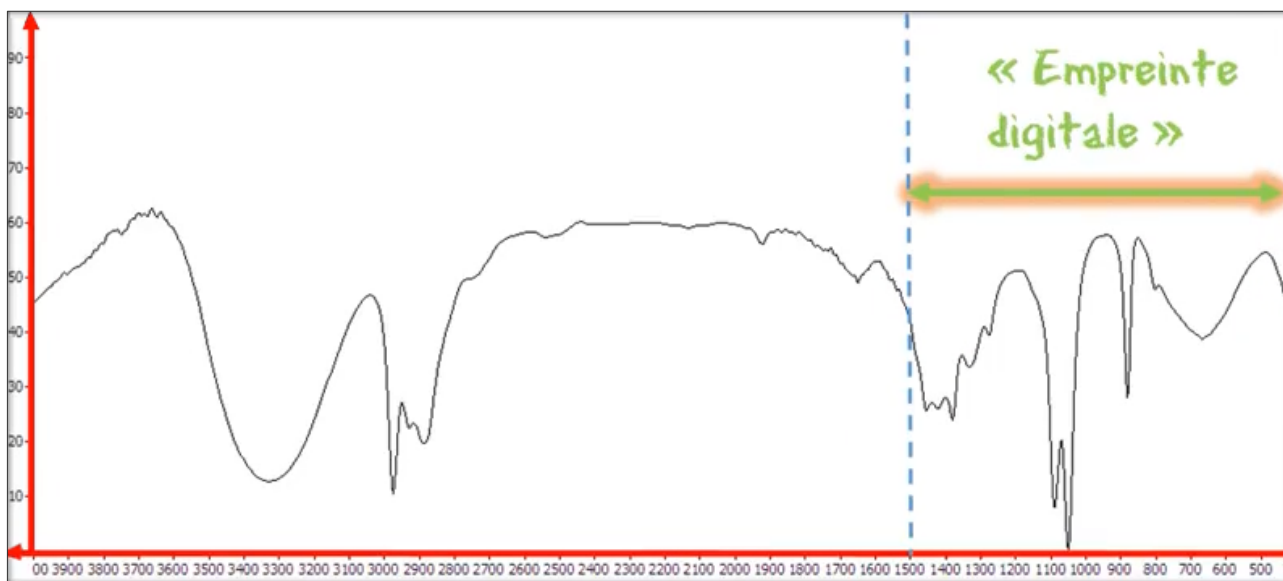
Spectre d'absorption du bleu patenté. Le pic à  $\lambda = 638 \text{ nm}$  est caractéristique.

#### 4. Rappel de première : Spectroscopie infrarouge ou IR

Le spectre produit par un spectroscope IR renseigne sur les liaisons entre atomes présents, et permet donc d'identifier les groupes caractéristiques des entités chimiques de l'échantillon.

↳ Axe des ordonnées : les spectres IR sont tracés en transmittance plutôt qu'en absorbance comme pour les spectres UV-visibles.

↳ Axe des abscisses : ce n'est pas la longueur d'onde  $\lambda$  qui est portée sur l'axe des abscisses, mais le nombre d'onde  $\sigma$  qui est l'inverse de la longueur d'onde :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ . Attention, l'axe des abscisses croit vers la gauche.



- La partie du spectre en-deçà de  $\sigma = 1500 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas étudiée.
- L'interprétation des spectres se fait à l'aide de tables de données qui répertorient les nombres d'onde, intensité et largeur des différents pics, en fonction des liaisons mises en jeu.

Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Liaison	
3000-3100	m	C <sub>ar</sub> -H	aromatique
2850-2970	F	C <sub>al</sub> -H	
2700-2900	m	C <sub>ar</sub> -H	aldéhyde
2500-3200	F à m ; large	O-H	acide carboxylique
2100-2260	f	C≡C	
2200-2260	F ou m	C≡N	nitriles
1800-1850	F ; 2bandes	C=O	anhydride
1740-1790	F ; 2bandes	C=O	chlorure d'acide
1735-1750	F	C=O	ester
1700-1740	F	C=O	aldéhyde et cétone
1700-1725	F	C=O	acide carboxylique
1650-1700	F	C=O	amide
1620-1690	m	C=C	
1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes	C=C	aromatique
1500-1550	F ; 2 bandes	N=O	de NO <sub>2</sub>
1290-1360	F ; 2 bandes	N=O	conjugué
3590-3650	F ; fine	O-H	alcool libre
3200-3600	F ; large	O-H	alcool lié
3300-3500	m	N-H	amine primaire : 2 bandes amine secondaire : 1 bande imine
3100-3500	F	N-H	amide
~ 3300	m ou f	C <sub>di</sub> -H	
3030-3100	m	C <sub>ar</sub> -H	
3000-3100	m	C <sub>ar</sub> -H	aromatique
2850-2970	F	C <sub>al</sub> -H	
2700-2900	m	C <sub>ar</sub> -H	aldéhyde
2500-3200	F à m ; large	O-H	acide carboxylique
2100-2260	f	C≡C	
2200-2260	F ou m	C≡N	nitriles
1800-1850	F ; 2bandes	C=O	anhydride
1740-1790	F ; 2bandes	C=O	chlorure d'acide

### 5. Équation d'état du gaz parfait

- La gaz parfait est un modèle de gaz dans lequel les entités (atomes ou molécules en mouvement incessant et désordonné) qui constituent le gaz n'interagissent pas entre elles.
- Les gaz réels peuvent être considérés comme des gaz parfaits pour les basses pressions.

**Pour une quantité de gaz  $n$ , occupant un volume  $V$ , sous une pression  $P$  et à la température  $T$ , l'équation d'état des gaz parfaits est :**

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

$P$  est la pression en Pascal (Pa)

$V$  est le volume en mètre cube ( $m^3$ )

Enfin,  $R$  est la constante des gaz parfait et vaut :  $R = 8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

$n$  est la quantité de gaz étudié en moles (mol.)

$T$  est la température de l'échantillon en Kelvin (K)

### 6. Volume molaire

- À température et pression fixées, une même quantité de gaz parfait occupe le même volume quel que soit le gaz.

**Le volume molaire  $V_m$  correspond au volume d'une mole de gaz. L'équation d'état des gaz parfaits permet de l'exprimer par :**

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

- Le volume molaire est le même pour tous les gaz parfaits ou considérés comme tels, mais il varie en fonction de la température et de la pression. Ainsi, sous pression atmosphérique normale :

$$V_m(0^\circ\text{C}) = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_m(20^\circ\text{C}) = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_m(25^\circ\text{C}) = 24,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_m(100^\circ\text{C}) = 30,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- La quantité de matière  $n$  d'un volume  $V$  de gaz à la température  $T$  sous la pression  $P$  vaut :

$$n = \frac{V}{V_m(P, T)}$$

- Exemple : La quantité de matière d'hélium contenu dans une montgolfière de volume  $V = 2450 \text{ m}^3$  à

$T = 25^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique normale vaut :  $n(\text{He}) = \frac{V}{V_m(T)} = \frac{2450 \times 10^3}{24,5} = 100 \times 10^3 \text{ mol}$ .