

Méthodes physiques d'analyse

Dosage spectrophotométrique et conductimétrique,
spectroscopie IR

Classe de Terminale – Spécialité SPC

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz

Rappels

Le but est de revoir les différentes formules des molécules et leurs nomenclature.

Faire l'exercice 1 du chapitre

S'aider si besoin du fichier « formules.pdf »

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz

Regarder les 2 vidéos suivantes

- vidéo 1 (youtube, Isabelle Tarride)
<https://www.youtube.com/watch?v=2-n7jEn-LJ0>
- vidéo 2 (youtube, Dominique Bouissiere)
<https://www.youtube.com/watch?v=JTiwzHkVXgY>

Rappels

Ces vidéos ont permis de comprendre que la liaison entre 2 atomes n'est pas figée ou **statique**. C'est au contraire une liaison **dynamique** qui évolue en fonction des interactions entre la molécule et la lumière.

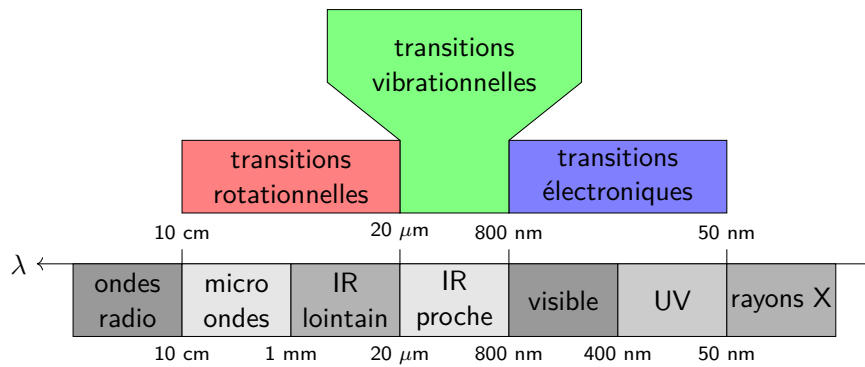
Cette interaction entre la molécule et la lumière (visible ou non) apporte de l'énergie à la molécule. Suivant la longueur d'onde de la lumière absorbée,

- les électrons des atomes composant la molécule peuvent accéder à des niveaux d'énergie plus élevés
→ transition électronique
- la longueur (**élongation**) et les angles (**déformation**) des liaisons peut varier
→ transition vibrationnelle
- la molécule peut se mettre à tourner
→ transition rotationnelle

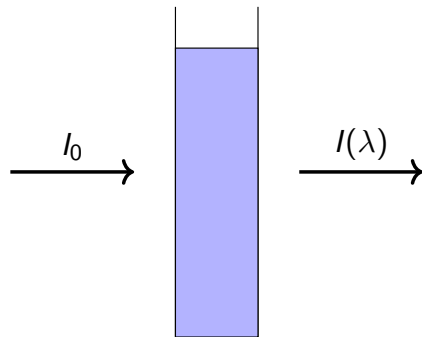
énergie d'une molécule

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{atomes}} + \mathcal{E}_{\text{vibration}} + \mathcal{E}_{\text{rotation}}$$

toutes ces énergies sont **quantifiées**

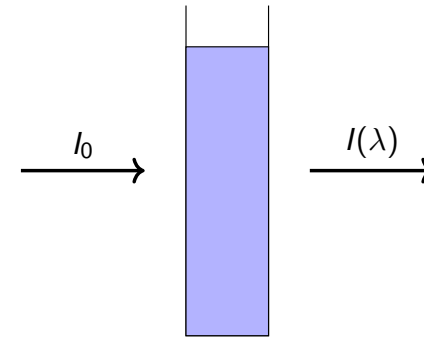


- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 **Spectre IR**
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz



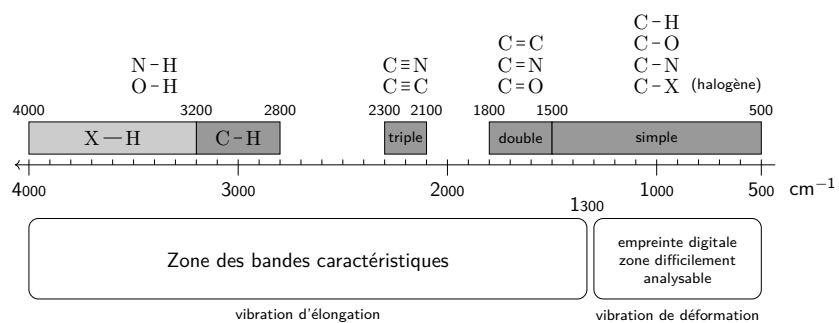
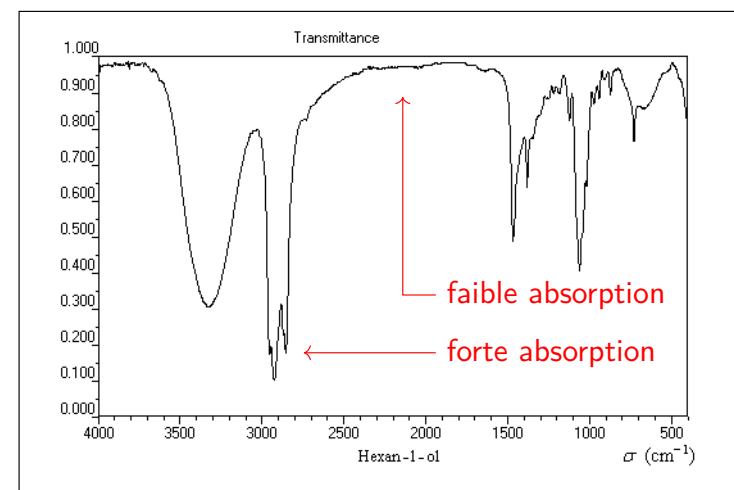
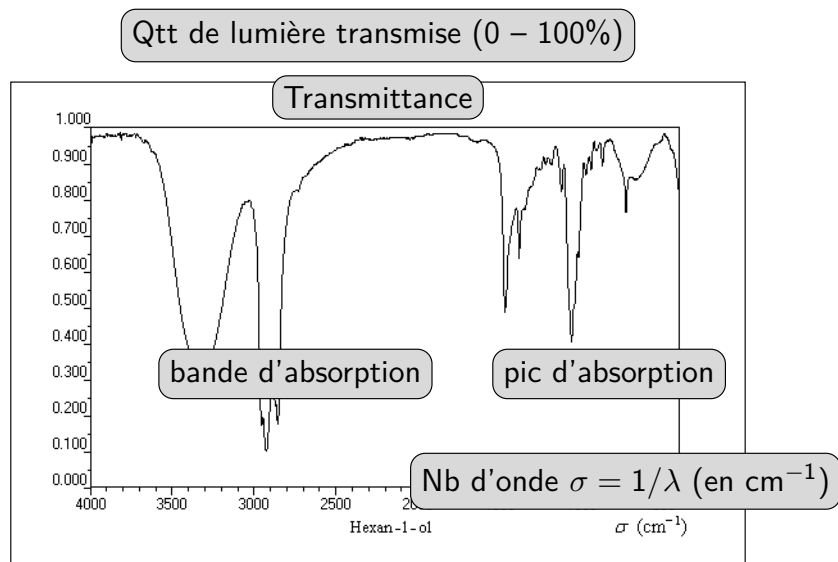
On envoie une certaine intensité lumineuse I_0 sur un échantillon

- une partie est absorbée par l'échantillon
- une partie I est absorbée à certaines longueur d'onde



$$\text{Transmittance } T = \frac{I}{I_0} \text{ (en \%)}$$

$$\text{Absorbance } A = -\log T \text{ (sans unité)}$$



Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	F(Forte),m
O-H alcool lié	élongation	3200-3400	F,large
N-H amine	élongation	3100-3500	m (moyenne)
C-H C_{digonal}	élongation	3300-3310	
C-H C_{trigonal}	élongation	3000-3100	m ou f (faible)
C-H $C_{\text{tétragonal}}$	élongation	2800-3000	m ou f
C-H aldéhyde	élongation	2750-2900	F
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	m
$C\equiv C$	élongation	2100-2250	F à m, large
C=O ester	élongation	1700-1740	F
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	F
C=O acide carboxylique	élongation	1680-1710	F
C=C	élongation	1625-1685	m
N-H amine	déformation	1560-1640	F
C-C	déformation	1000-1250	F

- les énergies de déformation de la liaison C–C sont trop faibles pour apparaître ici ($400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$)
- on identifie des groupes caractéristiques, pas des molécules

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz

Définitions dosage/titrage

Doser un échantillon, c'est déterminer la valeur d'une grandeur inconnue de cet échantillon **sans le détruire**. Si l'échantillon est détruit par la méthode de mesure, alors on parle de **titrage**.

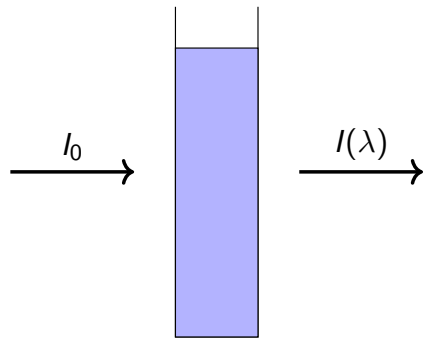
Pour déterminer la valeur inconnue d'une grandeur, nous avons besoin d'une **référence**.

Pour parler de cette référence, on utilise une vieille image agricole : l'**étalon**.

Pendant longtemps, il y a eu un mètre étalon : une barre d'exactly 1m de long, maintenue à une température donnée, qui servait de référence de longueur. Quand on a besoin, on venait comparer une autre barre à cette barre de référence.

On parle aussi d'étalonner un appareil de mesure pour que la mesure soit correcte. Ou de construire une **courbe d'étalonnage** pour avoir une référence.

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 Déterminer une quantité de gaz



Une solution est colorée parce qu'elle absorbe une partie de la lumière reçue I_0 et laisse passer le reste $I(\lambda)$.

On définit la quantité (formule hors programme)

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

que l'on appelle **absorbance** de la solution (log est la fonction mathématique *logarithme décimal*).

On mesure l'absorbance A pour chaque longueur d'onde λ : on obtient un **spectre d'absorption**

Courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration 0,5 mmol / L

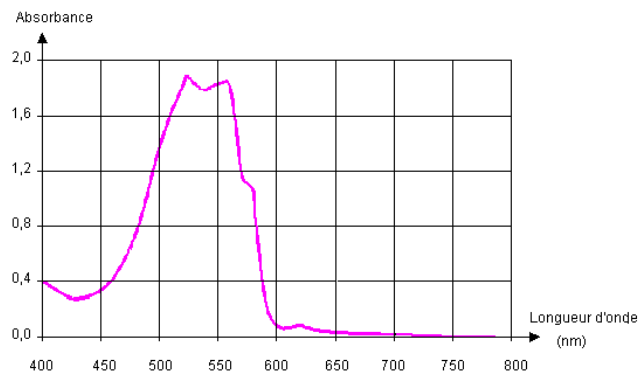


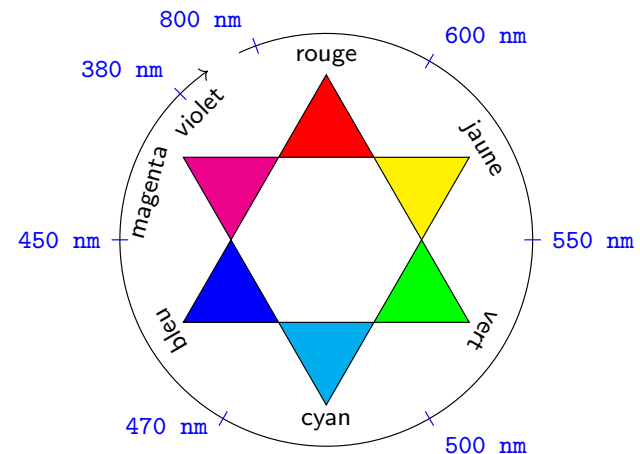
Figure 5

La mesure est **la plus précise** là où l'absorption est **maximale** !
 λ_{\max} = longueur d'onde du maximum d'absorption (ici 520 nm)

Définition

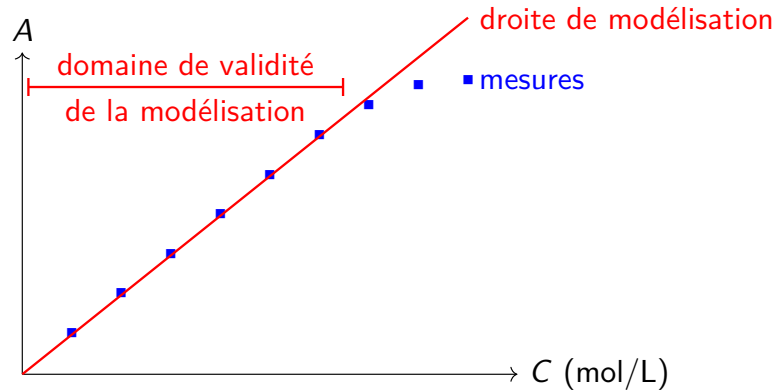
L'absorbance A d'une solution est une quantité sans unité représentative de la quantité de lumière **absorbée** par la solution à une longueur d'onde λ donnée.

L'absorbance se mesure avec un **spectrophotomètre**.



Le **cercle chromatique** permet de savoir la couleur de la solution en fonction du maximum d'absorption.
 Pour le permanganate de potassium, on a $\lambda_{\max} = 520$ nm, la solution apparaîtra donc violette.

On se place de manière à faire des mesures précises (à λ_{\max}).
 Comment évolue l'absorbance A en fonction de la concentration en fonction molaire C pour une même solution ?



Dans la **zone de validité de la modélisation**, on voit que l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C (relation linéaire du type $y = ax$) → loi physique de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times \ell \times C$$

ℓ = épaisseur de solution traversée (m)

C = concentration molaire (mol.L^{-1})

$\varepsilon(\lambda)$ = coefficient d'absorption (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$) qui varie avec λ

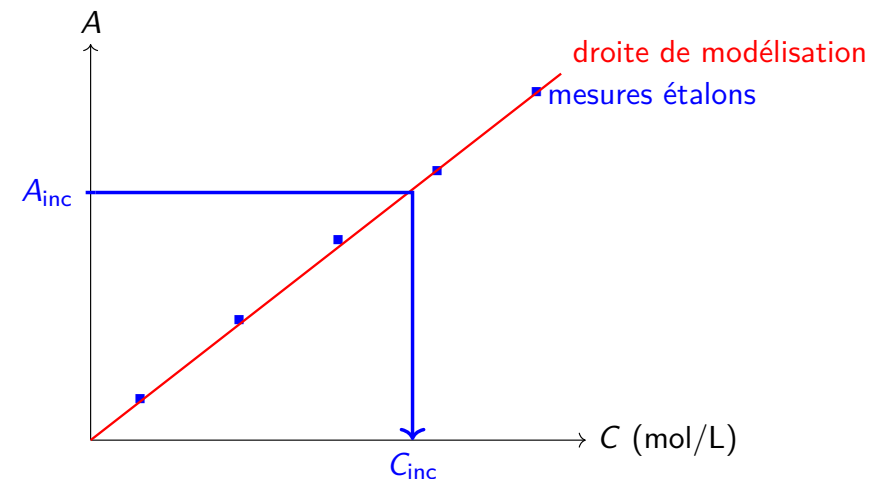
A = absorption de la solution (sans unité) qui varie en fonction de la longueur d'onde λ

On ne connaît pas les valeurs de ε en fonction de λ .

On ne connaît pas non plus l'influence de la cuve et de l'eau sur l'absorption. Si elles étaient parfaitement transparentes, on ne les verraient pas.

Principe du dosage spectrophotométrique

- on se place de manière à faire une mesure précise (λ_{\max})
- par dilution, on prépare une série de solution dont on connaît la concentration (ce sera notre **référence**)
- on mesure l'absorbance pour ces solutions étalons
- on mesure l'absorbance de la solution de concentration inconnue → A_{inc}
- par construction graphique, on détermine la valeur de C_{inc}



Toujours tracer les traits de construction !

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 **Dosage conductimétrique**
- 7 Déterminer une quantité de gaz

Loi de Kohlrausch

Pour une solution suffisamment diluée ($C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et ne contenant qu'un seul soluté ionique de concentration C , il y a proportionnalité entre la conductivité σ et la concentration C :

$$\sigma = k \times C$$

Définition

La **conductivité** σ d'une solution traduit la capacité de cette solution à conduire le courant électrique à travers cette solution.

Les seules charges que l'on trouve en solution sont des ions : seuls les ions participent à la conductivité.

Formule

$$\sigma = \sum_{\text{ions } X_i} \lambda_i \times [X_i]$$

X_i : ion numéro i
 $[X_i]$: concentration de l'ion i
 λ_i : coeff de conductivité ionique molaire

- 1 Représentations d'une molécule, groupe caractéristique et famille chimique
- 2 Une liaison covalente dynamique et non statique
- 3 Spectre IR
- 4 Dosage par étalonnage : besoin d'une référence
- 5 Dosage spectrophotométrique
- 6 Dosage conductimétrique
- 7 **Déterminer une quantité de gaz**

Dans les conditions normales de température et de pression, les gaz peuvent être décrits correctement par le **modèle physique** dit « du gaz parfait » qui relie la pression p subie par le gaz à son volume V , sa quantité de matière n et sa température T .

Loi des gaz parfaits

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

pression p en Pa
volume V en m^3
quantité de matière n en mol
température T en K
constante $R = 8.314$ u.S.I.

