

Fiche

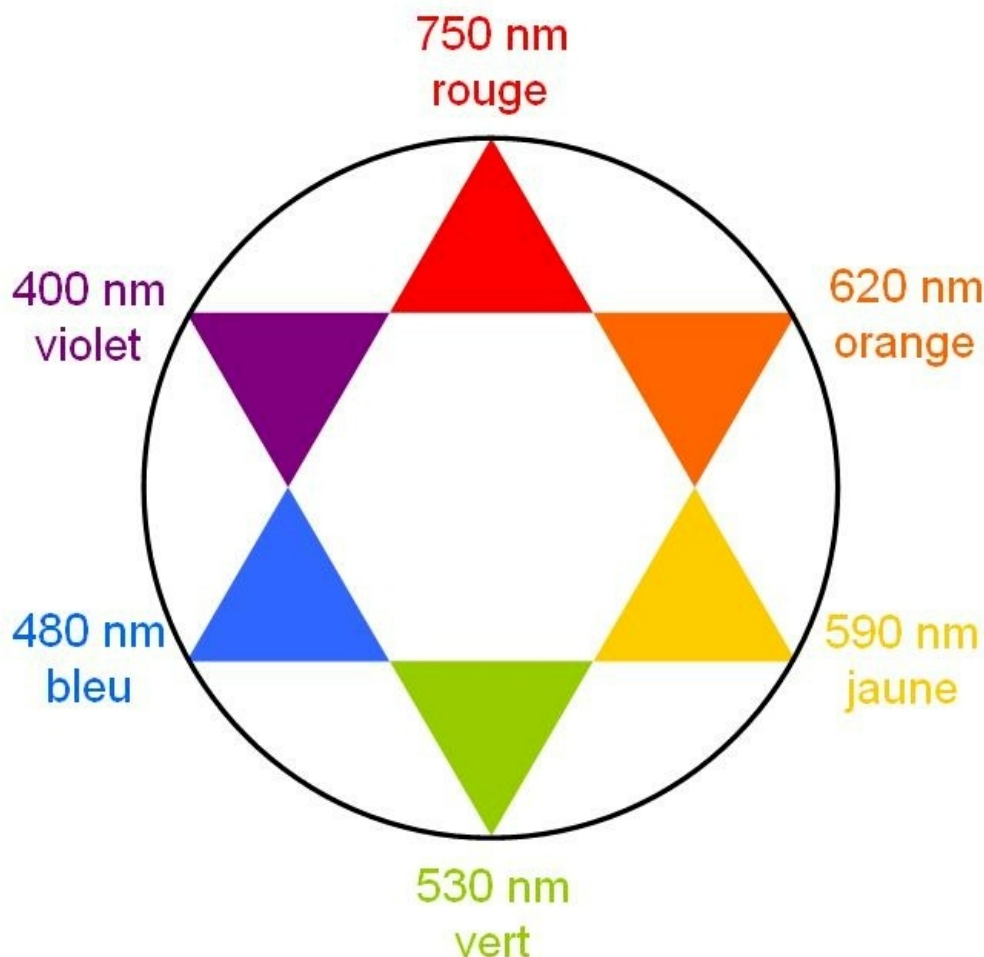
Analyser la composition d'un système, c'est notamment déterminer les espèces chimiques qu'il contient et leurs quantités. Les méthodes spectroscopiques, basées sur l'absorption d'énergie par une espèce chimique, permettent de connaître les espèces en présence dans la solution. Le dosage permet quant à lui de déterminer avec précision la concentration d'une espèce dans cette solution.

I. Comment identifier une espèce chimique par spectroscopie ?

Les méthodes de **spectroscopie**, que l'on appelle également **analyse spectrale**, permettent d'**identifier des espèces chimiques** en étudiant les **interactions entre la matière et une onde électromagnétique**. On accède ainsi à leur spectre d'absorption. On les classe selon le type de rayonnement utilisé.

La **spectroscopie UV-visible** met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm pour les rayonnements UV, et entre 400 et 800 nm pour les rayonnements visibles. L'absorption de ces radiations par un composé entraîne des transitions électroniques.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la **variation de l'absorbance** en fonction de la longueur d'onde λ . Si la valeur maximum de λ appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la **couleur complémentaire** de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).



L'absorption est le plus souvent due à l'existence de doubles liaisons conjuguées. D'autres facteurs peuvent influencer sur la couleur d'une molécule : présence de groupes caractéristiques, pH du milieu, solvant, etc.

La **spectroscopie infrarouge** (IR) met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 16 μm . L'absorption de ces radiations par une molécule correspond à des transitions vibrationnelles. Un spectre IR est constitué par la représentation des variations du pourcentage de transmission en fonction du **nombre d'onde** σ en cm^{-1} . On a $\sigma = \frac{1}{\lambda}$.

La spectroscopie **RMN (résonance magnétique nucléaire)** du proton exploite les transitions énergétiques des **noyaux d'hydrogène** H^+ placés dans un champ électromagnétique et soumis à un rayonnement appartenant au domaine des radiofréquences, de longueur d'onde comprise entre 10^{-1} et 10^3 m. L'absorption d'une radiation de fréquence convenable conduit à une transition du niveau le plus

bas vers le niveau le plus haut : ce phénomène est appelé résonance.

On introduit une grandeur indépendante de l'intensité du champ magnétique, appelée **déplacement chimique** δ (en ppm).

Les protons ayant des environnements différents résonnent à des fréquences différentes ; réciproquement, les protons possédant le même environnement chimique résonnent à la même fréquence et ont donc le même déplacement chimique : ils sont dits **équivalents**.

La **courbe d'intégration** du spectre permet de déterminer le nombre de protons correspondant à chaque signal. Le nombre de signaux obtenus est égal au nombre de groupes de protons équivalents.

Lorsqu'un proton H^+ ou un groupe de protons équivalents possèdent n protons voisins équivalents et éloignés de 3 liaisons, le signal obtenu est constitué de $(n + 1)$ pics appelés $(n + 1)$ - uplet : **singulet** lorsqu'il n'y a pas de couplage, **doublet** quand il y a un couplage avec un proton, **triplet** quand le couplage se fait avec deux protons, etc.

Les protons du **groupe hydroxyle** $-OH$ ne présentent pas de couplage, du fait de l'échange rapide entre les molécules : ils apparaissent donc sous forme de singulets.

II. Comment doser par étalonnage ?

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution par comparaison d'une propriété physique de l'échantillon (absorbance, conductivité, etc.) à celle de solutions étalons de concentration connue, grâce au tracé d'une courbe d'étalonnage :

- si l'espèce à doser est colorée, la grandeur mesurée est l'**absorbance**, il s'agit d'un **dosage spectrométrique** ;
- si l'espèce à doser est un ion, la grandeur mesurée est la **conductivité**, il s'agit d'un **dosage conductimétrique**.

III. Comment doser par titrage ?

Réaliser un **dosage par titrage direct** consiste à déterminer la concentration de l'espèce à doser en la faisant intervenir dans une réaction chimique. Un volume précis (prise d'essai) de **la solution titrée** (espèce à doser) est placé dans un bécher, puis on ajoute progressivement la **solution titrante** de concentration connue, placée dans la burette. La réaction chimique se produisant entre les espèces titrante et titrée est appelée réaction support du titrage. Elle doit être **totale, rapide et univoque** (les réactifs ne doivent pas intervenir dans une autre réaction).

Le suivi du titrage peut être réalisé de différentes façons :

- par **conductimétrie**, le changement du sens de variation de la courbe de conductivité indique l'équivalence ;
- par **pH-métrie**, la brusque variation du pH indique le point d'équivalence (c'est également le point où la dérivée de la fonction pH (V) est maximum) ;
- par **suivi colorimétrique**, le changement de couleur indique l'équivalence.

 Exercice n°1

Zoom sur...

Dosage par titrage

L'**équivalence d'un titrage** correspond à l'état final du système chimique, pour lequel les réactifs (espèces titrée et titrante) ont été introduits en proportions stœchiométriques et sont donc entièrement consommés. Le volume total de solution titrante versée pour atteindre l'équivalence est appelé volume équivalent V_E .

Si l'équation de la réaction du dosage s'écrit $a A + b B \rightarrow c C + d D$, alors à l'équivalence, on a $\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$ avec :

- a, b, c et d , nombres stœchiométriques pour chaque espèce chimique ;
- A et B, les réactifs titré et titrant ;
- C et D, les produits de la réaction ;
- n_A , la quantité de matière introduite initialement pour le réactif titré ;
- n_B , la quantité de matière introduite à l'équivalence pour le réactif titrant.

Notions-clés

La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert permet de **mesurer la concentration d'une solution colorée**. Pour les solutions suffisamment diluées, l'absorbance (à longueur d'onde fixée) est proportionnelle à la concentration. On a $A = k \times c$, avec :

- A , l'absorbance de la solution (sans unité) ;
- c , la concentration molaire de l'espèce colorée ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

- k , le coefficient de proportionnalité ($L \cdot \text{mol}^{-1}$).

La loi de Kohlraush

La loi de Kohlraush permet de **mesurer la concentration d'une solution conductrice**. Elle relie la conductivité d'une solution à sa concentration en espèces ioniques. Elle s'écrit :

$$\sigma_{\text{solution}} = \sum \lambda_i \times c_i, \text{ avec :}$$

- σ , la conductivité de la solution ;
- c_i , la concentration de l'espèce i ;
- λ_i , la conductivité de l'espèce ionique i .