

Introduction : Le sérum physiologique qui n'est qu'une solution d'eau salée ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$) de concentration bien définie est très contrôlée, car il est utilisée en puériculture pour le lavage du nez, des yeux et des oreilles. Comment vérifier la concentration en sel ?

I°) Les dosages par étalonnage :

1°) Définition d'un dosage par étalonnage :

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la d'une espèce chimique en solution en comparant une **grandeur physique** (conductance, absorbance, tension électrique) de la solution avec la même grandeur physique mesurée pour des **solutions étalons** (solution dont on connaît avec précision la grandeur physique et la concentration).

On étudiera 2 types de dosage par étalonnage: - dosage conductimétrique
- dosage spectrophotométrique

2°) Dosage conductimétrique : <https://www.youtube.com/watch?v=TbEFav6PIJ0>

Exemple : Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium. Comment déterminer la concentration en chlorure de sodium dans le sérum physiologique sachant que l'on dispose de solution étalon de chlorure de sodium de concentration connue et d'un conductimètre?

a°) Mode opératoire :

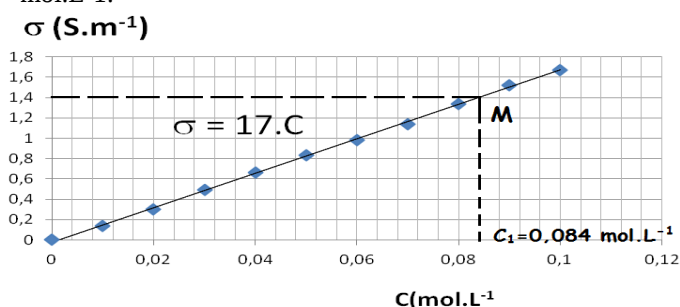
1°) on mesure la conductivité de chaque solution étalon (étalonner le conductimètre au préalable)

$C \times 10^{-2}$ (mol/L)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
σ (S.m ⁻¹)	0	0,14	0,30	0,49	0,66	0,83	0,98	1,14	1,34	1,52	1,67

2°) on trace la courbe représentation la conductivité σ (S.m-1) en fonction de la concentration C des solutions étalons.

3°) on mesure la conductivité σ_1 de la solution de concentration C_1 inconnue. Par exemple $\sigma_1 = 1,4 \text{ S.m-1}$.

4°) on détermine graphiquement (ou à l'aide de l'équation $\sigma = 17.C$) l'abscisse C_1 du point M d'ordonnée σ_1 : $C_1 = 0,084 \text{ mol.L-1}$.



b°) Notions de conductivité :

La conductivité σ traduit la capacité d'une solution ionique à conduire le courant électrique, elle s'exprime en Siemens par mètre noté $\text{S} \times \text{m}^{-1}$.

Chaque ion participe à la conduction du courant donc chaque ion à une conductivité molaire ionique noté λ qui lui est propre. Cette conductivité dépend aussi de la concentration de chaque ion. La conductivité d'une solution ionique se trouve encore grâce à la formule :

$$\sigma = \sum \lambda_{\text{M}^+} \times [\text{M}^+] + \sum \lambda_{\text{M}^-} \times [\text{M}^-]$$

(exemple σ sérum physiologique : $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-]$)

λ représente la conductivité molaire ionique de l'ion considéré et se donne en $\text{S} \times \text{m}^2 \times \text{mol}^{-1}$. C'est une grandeur que l'on trouve dans les tables. **Attention !!!!! : dans cette formule** la concentration molaire des différents ions se donne en mol/m^3 pour avoir une conductivité en $\text{S} \times \text{m}^{-1}$.

Loi de **Kohlrausch**: la conductivité σ d'une solution ionique diluée ($C < 10^{-2} \text{ mol/L}$) est proportionnelle à la concentration molaire ionique C en soluté apporté $\sigma = k \times C$ Unité légale: σ ($\text{S} \times \text{m}^{-1}$); k (constante liée aux ions en solution ($\text{S} \times \text{L} \times \text{m}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$); C (par contre dans cette formule C en $\text{mol} \times \text{L}^{-1}$)

Exemple : si on prend le cas du sérum physiologique de concentration en ions $[\text{Na}^+]_{\text{aq}}$ et $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}}$ égales (car issu de NaCl qui après dissolution donne autant de Na^+ que de Cl^-) on a $\sigma = \dots\dots\dots$
comme la dissolution du sel est totale on a $\sigma = \dots\dots\dots$

3°) Dosage par spectrophotométrie : animation dosage spectrophotométrie

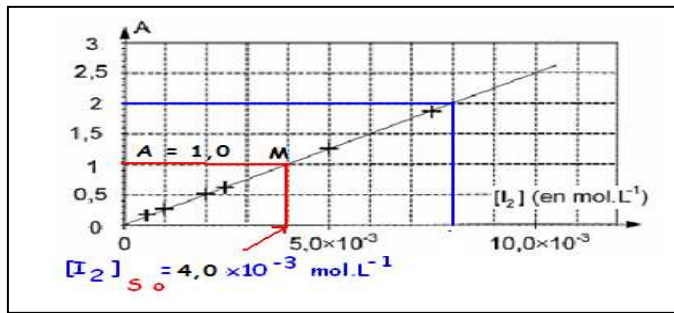
<https://web-labosims.org/animations/absorbance/abs.html>

Exemple : Le Lugol (composition : eau iodée) est un antiseptique couramment utilisé. Pour déterminer la concentration en diiode de la solution de Lugol par spectrophotométrie on procède de la manière suivante:



a°) Mode opératoire :

- 1°) Déterminer l'absorbance de 6 solutions étalons de diiode de concentration connues (la mesure de l'absorbance A de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV visible réglé à la longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$. Le spectrophotomètre utilisé admet une gamme de mesures pour l'absorbance de $A_0 = 0$ à $A_{\max} = 2,00$. Parmi les espèces chimiques présentes le diiode est la seule espèce qui absorbe à 500 nm). Ne pas oublier de faire le blanc ($A=0$) au préalable avec de l'eau distillée.
- 2°) Tracer la courbe d'étalonnage $A = f([I_2])$



- 3°) Mesurer l'absorbance de la solution de Lugol de concentration inconnue : $A_{\text{So}} = 1,00$.
- 4°) Déterminer graphiquement (ou avec l'équation de la droite) la valeur de la concentration inconnue. Elle correspond à l'abscisse $[I_2]_{\text{So}}$ du point M d'ordonnée $A = 1,0$: $[I_2]_{\text{So}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

b°) Notion d'absorbance :

Loi de Beer Lambert : pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorante:

$A = \epsilon \times l \times C = k \times C$ ou ϵ est le coefficient d'extinction molaire propre à l'espèce absorbante en $\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$
 l est l'épaisseur de la solution traversée par la lumière en cm.

Comme nous ne changeons pas d'espèce ni de cuve ϵ et l restent inchangés donc $A = \dots\dots\dots$

Unité: A (sans unité), C ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$), k ($\text{L} \times \text{mol}^{-1}$)

II°) Analyse par mesure de la pression d'un gaz :



Lors de certaines réactions chimiques un gaz peut être émis dans ce cas on peut remonter à la concentration ou quantité de matière présentes au départ en mesurant la pression du gaz formé.

a°) Equation des gaz parfaits : animation flash gaz parfait

https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_fr.html

Le gaz parfait est un modèle simplifié des gaz. Ce modèle est construit sur les deux hypothèses suivantes:

- Les molécules sont considérées comme des points matériels. C'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.
- On néglige toutes les interactions entre les molécules à l'exception des interactions qui ont lieu lors des chocs entre ces molécules.

Les variables d'état, pression P, volume V, température T et quantité de matière n, d'un gaz parfait en équilibre et au repos sont liées par une relation appelée **équation d'état des gaz parfaits** (valable pour des faibles pressions et pour des températures éloignées de la température d'ébullition du gaz)

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

P du gaz en pascal (Pa) rappel 1 bar = 10^5 Pa
V : volume du gaz en mètre cube (m^3) 1 $\text{m}^3 = 10^3$ L
T en kelvin (K) T (K) = T(°C) + 273,15
n en mole (mol)
R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ S.I}$)

Exemple : sous une pression de $1,20 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à 22°C , un échantillon de gaz supposé parfait occupe un volume de 0,31 L, la

quantité de matière de gaz correspondante est $n = \frac{1,20 \times 10^5 \times 0,31 \times 10^{-3}}{8,314 \times (273,14 + 22)} = \dots\dots\dots$

b°) Volume molaire et quantité de gaz :

Dans les conditions normales de pression et de température (CNPT).

Ces conditions normales sont: $P_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $T_0 = 273 \text{ K}$ (0°C).

Le volume molaire noté V_m est le volume occupé par une mole de molécules de gaz donc $n = 1,00$ Alors:

$$V_m = 1,00 \times R \times T_0 / P_0$$

$$\Rightarrow V_m = \dots\dots\dots$$

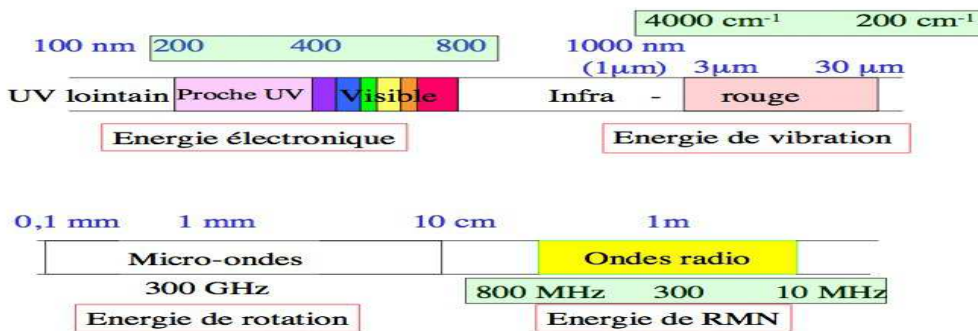
On peut ainsi relier la quantité de gaz formé n à son volume par le biais du volume molaire :

$$n (\text{mol}) = \frac{V (\text{en L})}{V_m (\text{en L} \times \text{mol}^{-1})}$$

III°) La spectroscopie :

1°) Introduction à la spectroscopie :

La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude de ses interactions avec des radiations électromagnétiques. Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant les électrons formant les liaisons chimiques, les atomes impliqués dans les liaisons voire les noyaux atomiques eux-mêmes.

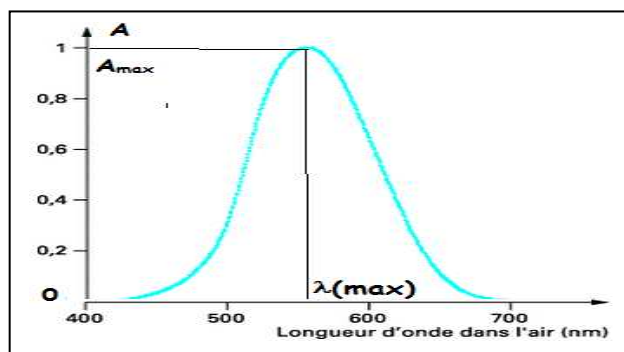


2°) Principe de fonctionnement d'un spectroscope :

Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de :

- une source de lumière blanche
- **un monochromateur** permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise (sur le schéma la longueur d'onde vaut 551 nm)
- **un séparateur de faisceau**. En sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser.
- la comparaison des 2 faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'**absorbance** **A** de l'échantillon.

- la courbe $A = f(\lambda)$ qui représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est appelée le **spectre de l'échantillon**.



<https://www.youtube.com/watch?v=RW9zjt4NxdI>

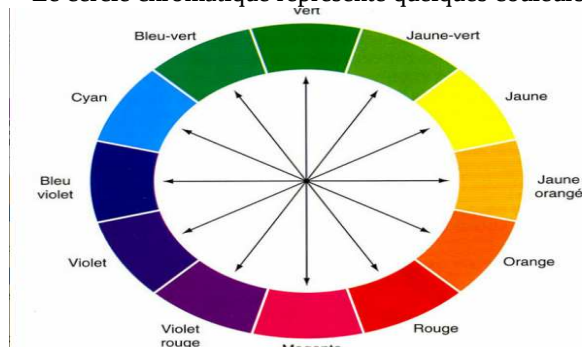
3°) Couleur et absorbance d'une solution colorée :

Une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quelque soit λ .

La couleur d'une espèce est la somme des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe

Exemple : le dichromate de potassium est orange car celui absorbe les radiations violettes, bleues et une partie des radiations vertes. Sa couleur est donc la somme des couleurs complémentaires non absorbées qui sont (d'après le cercle chromatique) La solution a en effet une **couleur orangée**.

Le cercle chromatique représente quelques couleurs ainsi que leur couleur complémentaire (au bout de la flèche !)



3°) Spectroscopie UV et infrarouge :

a) Définition :

La spectroscopie UV et IR concernent des solutions non colorés qui n'absorbent pas entre 400 nm et 800 nm mais plutôt dans le domaine UV (100 à 400 nm) et infrarouge IR (25000 à 25000 nm) . Ces deux spectroscopies sont dans le principe identique à la spectroscopie de solutions colorées mais plus fine. En effet les OEM interagissent avec **les liaisons covalentes de la molécule**. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire **les groupes caractéristiques présents dans la molécule**.

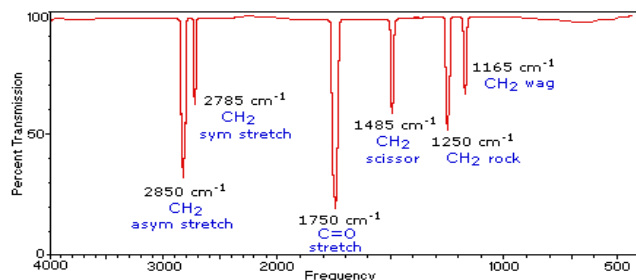
Exemple: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

Le spectre IR du méthanal possède plusieurs pics d'absorption:

- 5 pics correspondant à la liaison entre le carbone et les 2 hydrogènes (notée CH₂ sur le spectre)
- un pic correspondant à la double liaison entre le carbone et l'oxygène.

Ce spectre permet d'affirmer que l'espèce analysée est le premier aldéhyde : le méthanal. Sur le graphique sont indiqués les nombres d'onde (inverse de la longueur d'onde) correspondant aux absorptions les plus importantes.

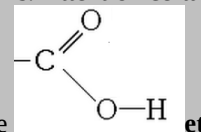
Gas Phase Infrared Spectrum of Formaldehyde, H₂C=O



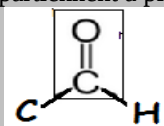
b) Méthode pour analyser un spectre IR :

- 1) Repérer les liaisons chimiques (C-H, N-H, C=O etc..) grâce à leurs nombres d'onde σ en cm^{-1} ($\frac{1}{\lambda}$) sur le spectre IR .
- 2) Rechercher les groupes caractéristiques (hydroxyle OH, carboxyle -COOH etc..) possédant ces liaisons. Attention certaines

liaisons appartiennent à plusieurs groupes. Par exemple la liaison C=O appartient aux groupes carboxyle



carbonyle



- 3) Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus se trouvent dans le spectre IR
- 4) Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager les groupes.

Tableaux de quelques bandes d'absorption avec l'intensité correspondante de l'absorption (F: forte, M: moyen)

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur et intensité
O-H alcool	3200 à 3400	F (forte) , large (L)
O-H acide carboxylique	2500 à 3200	F (forte) , large (L)
N-H	3100 à 3500	M (moyenne)
C _{tri} -H (carbone trigonal)	3000 à 3100	M(moyenne)
C=O ester	1700 à 1740	F (forte) et fine (F)
C=C alcène	1625 à 1685	M
C=O acidecarboxylique	1680 à 1710	F et fine (F)

