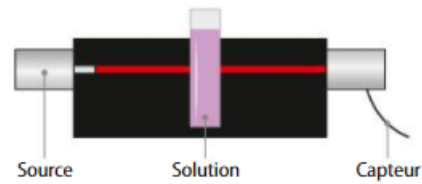


# Analyse d'un système

## I. Analyse par mesure d'absorbance



### Loi de Beer-Lambert :

$A_\lambda$  : absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité)

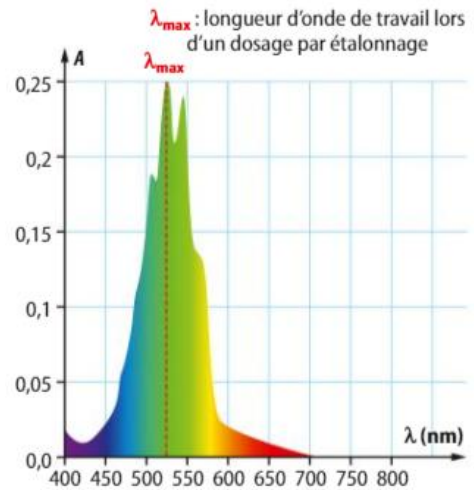
$\ell$  : largeur de la cuve (cm)

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times \ell \times C = k_\lambda \times C$$

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

$C$  : concentration en soluté apporté ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### Spectre d'absorption

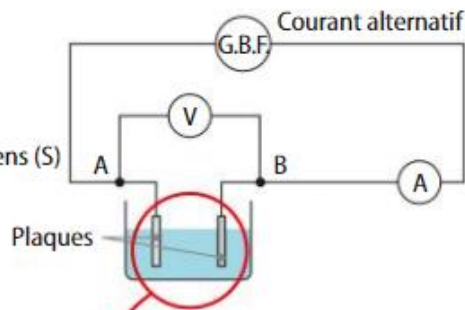


## II. Analyse par mesure de conductance et de conductivité

### Conductance d'une portion de solution

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

$G$  : conductance en siemens (S)  
 $R$  : résistance ( $\Omega$ )  
 $I$  : intensité (A)  
 $U$  : tension (V)



### Conductivité d'une solution

Loi de Kohlrausch :

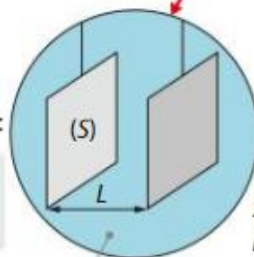
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times [X_i]$$

$\sigma$  : conductivité d'une solution ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )  
 $\lambda_i$  : conductivité ionique molaire de l'ion  $X_i$  ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 $[X_i]$  : concentration effective de l'ion  $X_i$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

### Constante de cellule ( $\text{m}^{-1}$ )

$$k_{\text{cell}} = \frac{L}{S}$$

$S$  : surface des plaques ( $\text{m}^2$ )  
 $L$  : distance entre les plaques (m)



Portion de solution

Remarque : la conductivité  $\sigma$  est relié à la conductance  $G$  par la relation :  $G = \frac{L}{S} \sigma = k_{\text{cell}} \sigma$

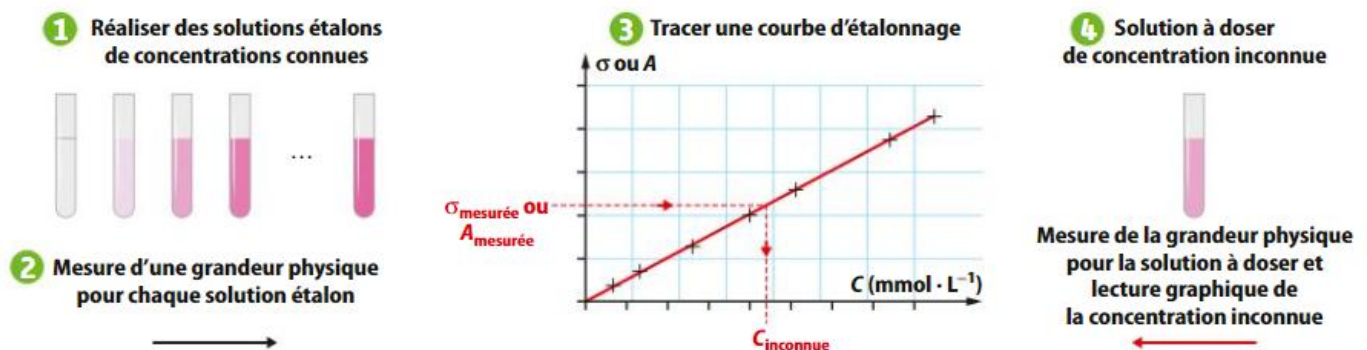
### III. Analyse par mesure de pression

#### Equation d'état du gaz parfait

$n$  : quantité de matière (mol)  
 $P$  : pression du gaz en pascal (Pa)  
 $V$  : volume du gaz ( $m^3$ )  
 $T$  : température en kelvin (K) avec  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273$   
 $R$  : constante des gaz parfaits avec  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

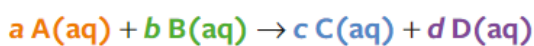
### IV. Dosage par étalonnage



### V. Dosage par titrage

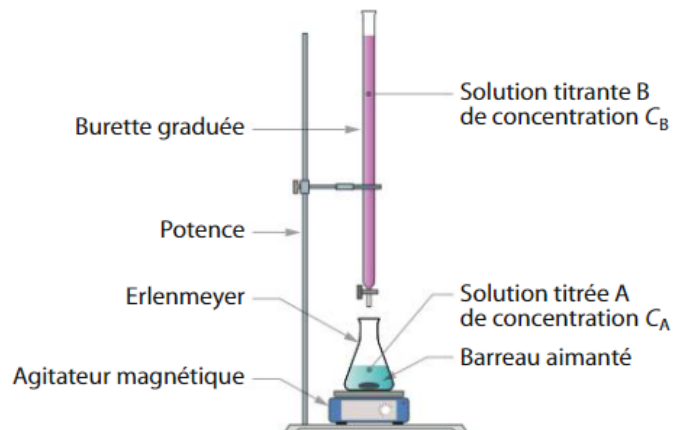
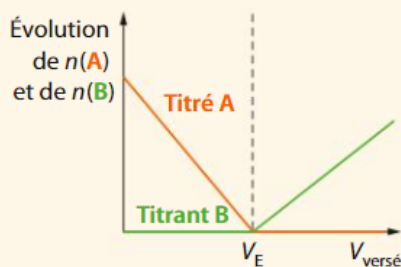
#### 1. Principe du titrage

#### La réaction support du titrage d'équation



La transformation chimique réalisée au cours d'un titrage doit être rapide, totale et unique.

#### Quantités de matière au cours du titrage



**À l'équivalence :** Les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

$$n_E(A) = n_i(A) - a \times x_E = 0$$

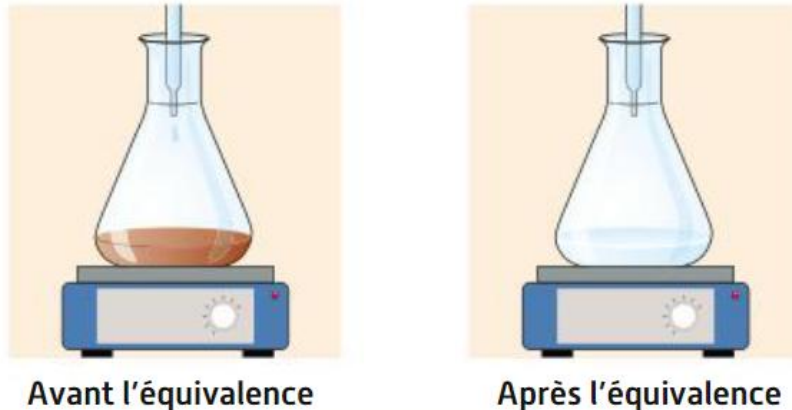
$$\text{et } n_E(B) = n_{E, \text{versé}}(B) - b \times x_E = 0$$

$$\text{d'où : } \frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_{E, \text{versé}}(B)}{b} \text{ soit } \frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$$

## 2. Titrage colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de teinte du milieu réactionnel.

2 titrages successifs sont mis en œuvre : 1 titrage rapide puis 1 titrage précis à la goutte près.



### Le cas particulier des indicateurs colorés acido-basiques

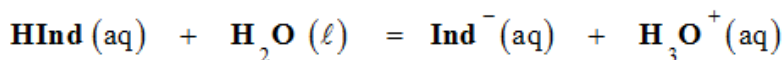
Ce sont des indicateurs dont la teinte dépend du pH de la solution.

Ils possèdent une zone de virage.

	3,1		4,4
Hélianthine	Rouge	Zone de Virage orange	Jaune
	6,0		7,6
B.B.T	Jaune	Zone de Virage vert	Bleu
	8,2		10
Phénolphthaléine	Incolore	Zone de virage Rose très pâle	Rose

- Un indicateur coloré convient pour un dosage acido-basique si sa zone de virage contient la valeur du pH du mélange réactionnel à l'équivalence.
- L'indicateur est convenablement choisi si l'ajout d'une seule goutte de solution titrante s'accompagne à la fois du passage par l'équivalence et d'un changement de couleur de l'indicateur.
- Les indicateurs colorés sont constitués par des couples acide faible / base faible dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

Écriture symbolique de la réaction avec l'eau:



teinte (1)

teinte (2)

$$K_{Ai} = \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HInd}]_{\text{eq}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{Ai} + \log \left( \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HInd}]_{\text{eq}}} \right)$$

On admet, de façon générale, que l'indicateur coloré prend sa teinte acide si :

$$[\text{HInd}] > 10 \times [\text{Ind}^-] \Rightarrow \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 10 \Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < \frac{1}{10} \Rightarrow \log \left( \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right) < -1$$

$$\text{pK}_{\text{Ai}} + \log \left( \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right) < \text{pK}_{\text{Ai}} - 1$$

$$\text{pH} < \text{pK}_{\text{Ai}} - 1$$

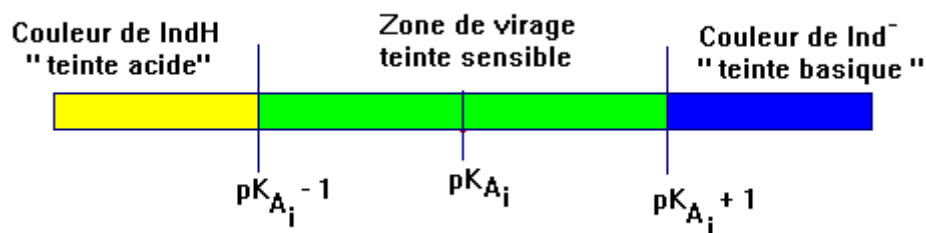
On admet, de façon générale, que l'indicateur prend sa teinte basique si :

$$[\text{Ind}^-] > 10 \times [\text{HInd}] \Rightarrow \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10 \Rightarrow \log \left( \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right) > 1$$

$$\text{pK}_{\text{Ai}} + \log \left( \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \right) > \text{pK}_{\text{Ai}} + 1$$

$$\text{pH} > \text{pK}_{\text{Ai}} + 1$$

Dans la zone de  $\text{pH}$ , comprise entre  $\text{pK}_{\text{Ai}} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{Ai}} + 1$ , l'indicateur coloré prend sa teinte sensible. Les couleurs des teintes acide et basique se superposent. Cette zone est appelée zone de virage de l'indicateur coloré.



#### Exemple : B.B.T. (Bleu de bromothymol)

Domaine de prédominance : zone de virage : 6,0 - 7,6.



Remarque :

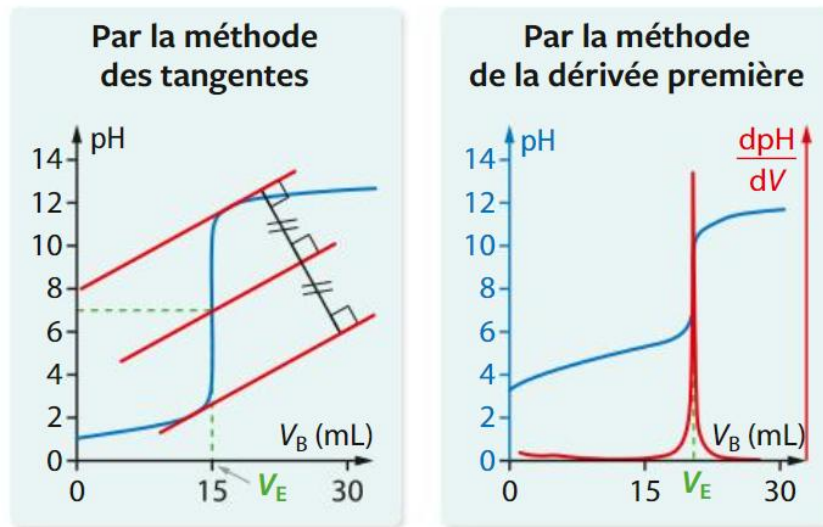
- La zone de virage est inférieure à 2 unités  $\text{pH}$  car la teinte acide est jaune et la teinte basique est bleue.
- L'œil peut bien distinguer les deux couleurs.
- Il se peut que la zone de virage soit supérieure à 2 unités  $\text{pH}$  si l'œil a du mal à distinguer les deux couleurs.

### 3. Titration par suivi pH-métrique

Il met en jeu une transformation acide-base entre les réactifs titrant et à titrer.

Le point d'équivalence est le point d'inflexion de la courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{titrante}})$ .

Détermination expérimentale du volume  $V_E$  à l'équivalence :



**La méthode des tangentes :**

- On trace deux tangentes à la courbe  $\text{pH} = f(V_B)$ , parallèles et situées de part et d'autre du point d'équivalence (point d'inflexion de la courbe) et suffisamment proche de l'équivalence.
- On trace ensuite la parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celles-ci.
- Son point d'intersection avec la courbe définit le point d'équivalence **E**.

### 4. Titration par suivi conductimétrique

Il est possible si au moins un réactif de la réaction de titrage est un ion. L'évolution de la concentration provoque une variation de conductivité.

Si au cours d'un titrage conductimétrique la dilution est négligeable, alors le graphe  $\sigma = f(V_{\text{réactif ajouté}})$  est constitué de deux droites.

**Le point d'intersection de ces droites permet de repérer l'équivalence du titrage.**

Détermination expérimentale du volume  $V_E$  à l'équivalence :

