

LA CONDUCTIMETRIE & SPECTROPHOTOMETRIE

1. CONDUCTIMETRIE

1.1. COURANT ELECTRIQUE DANS UNE SOLUTION ELECTROLYTIQUE.

Un électrolyte est un liquide qui conduit le courant électrique.

Dans un électrolyte, le courant électrique est dû au déplacement simultané des anions et des cations qui constituent cet électrolyte:

Les anions se déplacent dans le même sens que les électrons: vers la borne + du générateur.

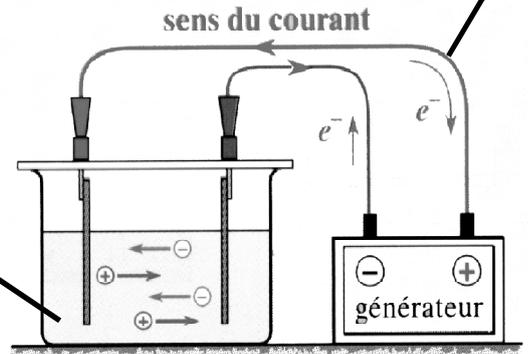
Les cations se déplacent dans le même sens que le sens conventionnel du courant: vers la borne - du générateur.

Une solution moléculaire (eau pure, huile) ne conduit pas le courant électrique.

Dans un conducteur métallique, le courant électrique est dû au déplacement d'ensemble des électrons libres.

Le générateur provoque la circulation de ces électrons.

Le sens de déplacement des électrons est opposé au sens conventionnel du courant.



1.2. CONDUCTIVITE IONIQUE.

La **conductivité** σ est une caractéristique de la solution. Elle représente la capacité de cette solution à conduire l'électricité. Elle s'exprime en $S.m^{-1}$.

C'est une **propriété de l'ensemble de la solution**. A une température donnée, en utilisant la même solution, on obtient des valeurs de conductivité identiques quelle que soit la cellule de conductimétrie utilisée.

La **conductivité** dépend: **- LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION.**

La conductivité d'une solution ionique augmente quand la concentration molaire en soluté apporté croît.

- LA NATURE DES IONS.

La conductivité d'une solution d'électrolyte dépend de la nature des ions présents.

1.3. RELATION ENTRE LA CONDUCTIVITE ET LA CONCENTRATION.

De toutes ces formules vues l'année dernière, une seule est réellement rencontrée dans les sujets du bac:

La conductivité σ d'une solution contenant des ions X_i s'écrit:

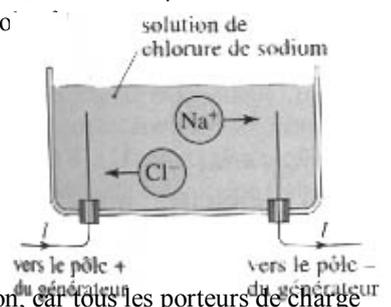
$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_{i(aq)}] \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \lambda_i \text{ la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ en } S.m^2.mol^{-1} \\ [X_{i(aq)}] \text{ la concentration en } mol.l^{-1} \end{array}$$

Exemple.

La conductivité de la solution de chlorure de sodium, qui contient les ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ et sodium $Na^+_{(aq)}$ a pour expression

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+_{(aq)}] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-_{(aq)}]$$

avec $[Na^+_{(aq)}] = [Cl^-_{(aq)}] = c$ on en déduit $\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$



Cations	
$H^+_{(aq)}$	$3,5 \times 10^{-2}$
$K^+_{(aq)}$	$7,4 \times 10^{-3}$
$NH_4^+_{(aq)}$	$7,4 \times 10^{-3}$
$Ag^+_{(aq)}$	$6,2 \times 10^{-3}$
$Na^+_{(aq)}$	$5,0 \times 10^{-3}$
$Li^+_{(aq)}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Anions	
$HO^-_{(aq)}$	$2,0 \times 10^{-2}$
$Br^-_{(aq)}$	$7,8 \times 10^{-3}$
$I^-_{(aq)}$	$7,7 \times 10^{-3}$
$Cl^-_{(aq)}$	$7,6 \times 10^{-3}$

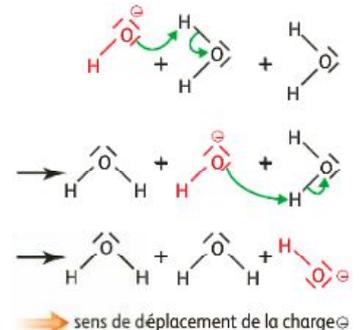
Remarque

□ Σ signifie que la somme porte sur tous les ions en solution, car tous les porteurs de charge participent à la conductivité. il faut donc tenir compte de **tous** les ions présents en solution.

□ $[X_{i(aq)}]$ désigne la concentration molaire de l'ion X_i dans la solution étudiée. La possibilité de réactions entre les ions ne doit pas être oubliée puisque des ions peuvent disparaître ou se former.

□ Le tableau ci-contre donne les conductivités ioniques molaires des principaux ions en solution aqueuse. Il montre que les **ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ ont une conductivité molaire ionique nettement plus grande que celle des autres ions.**

Leur présence dans une solution confère donc, à celle-ci, à concentration équivalente, une conductivité importante. En effet, en plus du déplacement des ions, il y a un transfert de charges électriques entre les molécules d'eau.

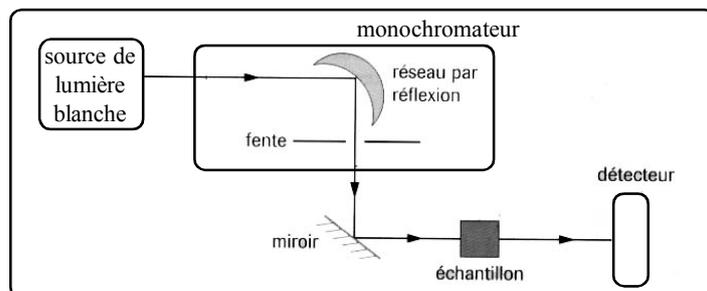


2. SPECTROPHOTOMETRIE

Une espèce chimique est susceptible d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. L'étude de l'intensité du rayonnement (absorbé ou réémis) en fonction des longueurs d'onde s'appelle l'analyse spectrale. Selon les longueurs d'onde considérées, différentes informations sur la structure de l'espèce étudiée peuvent être collectées. Nous allons étudier trois spectroscopies couramment utilisées.

2.1. PRINCIPE & DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par la source est décomposée par le prisme ou un réseau. Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser (échantillon). un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.



Un spectrophotomètre comporte:

- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit $\Delta\lambda$ (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde λ appelée « bande passante ». On peut faire varier la longueur d'onde λ dans des domaines déterminés;
- Un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

2.2. LES GRANDEURS DONNEES PAR L'APPAREIL

Le détecteur de spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui permet d'afficher différentes valeurs.

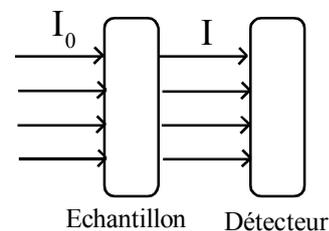
I_0 représente l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

La transmission est définie par
$$T = \frac{I}{I_0}$$

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorption est définie par $a = 1 - T$ Elle n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorbance est définie par $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ Elle s'exprime sans unité, il s'agit d'une échelle logarithmique.



2.3. REALISER UN BLANC.

Pour que la diminution de l'intensité ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption: réflexion sur les parois de la cuve, du solvant, des autres espèces contenues dans la solution...

En vue de s'affranchir de tous ces paramètres, on réalise une opération appelée **réglage du zéro**.

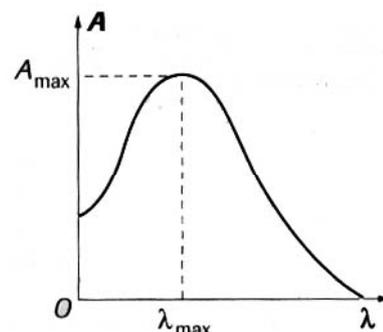
Elle est effectuée avec une cuve contenant le solvant et les espèces autres que celle à étudier; cette solution s'appelle un **blanc**. Cette cuve est placée dans l'appareil et une touche permet de régler la valeur de l'absorbance à zéro et d'afficher zéro sur le spectrophotomètre.

Ce réglage doit être effectué chaque fois que la longueur d'onde de la lumière sélectionnée change.

2.4. RECHERCHE DU MAXIMUM D'ABSORPTION.

On cherche à déterminer la longueur λ_{\max} pour laquelle on obtient un maximum d'absorption. Pour cela, il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique $A = f(\lambda)$. La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée ci-contre.

L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur de la longueur λ_{\max} . λ_{\max} est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le titrage.



2.5. ENONCE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT. (voir Tp X 3 Atelier 1).

L'absorbance d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres.

En résumé, l'absorbance A (sans unité) de la solution est proportionnelle:

- à la longueur l (en cm) de la solution traversée par la lumière;
- à la concentration molaire c (en mol.L⁻¹) de cette solution.

$$A = \epsilon l c$$

Le coefficient de proportionnalité est noté ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹), est appelé coefficient d'extinction molaire. Il dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière.

Remarques.

- Les unités utilisées ne sont pas celles du système international mais ce sont celles employées dans la pratique.
- La relation n'est vraie que dans certaines conditions:
 - la lumière doit être monochromatique;
 - la concentration ne doit pas être trop grande;
 - la solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz);
 - le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente;
 - le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.