

Dosages par étalonnage : spectrophotométrie et conductimétrie

COURS • C04 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	8
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	10
Exercices	10
Corrigés	12

Ce que tu dois savoir faire

- Expliquer la couleur perçue d'une solution à partir de son spectre d'absorption et du cercle chromatique.
- Définir l'absorbance et la relier à l'intensité lumineuse transmise par la solution.
- Choisir la longueur d'onde de travail d'un dosage spectrophotométrique à partir d'un spectre.
- Énoncer la loi de Beer-Lambert, préciser l'unité de chaque grandeur et ses conditions de validité.
- Définir la conductance et la conductivité d'une solution, et les relier aux grandeurs mesurées (tension, intensité, géométrie de la cellule).
- Expliquer qualitativement la loi de Kohlrausch par analogie avec la loi de Beer-Lambert, et l'utiliser avec les conductivités ioniques molaires.
- Préparer une gamme de solutions étalons par dilution d'une solution mère.
- Tracer et exploiter une droite d'étalonnage pour déterminer une concentration inconnue.
- Convertir une concentration en quantité de matière en concentration en masse, et tenir compte d'une dilution préalable de l'échantillon.
- Discuter la validité d'un dosage par étalonnage (domaine de linéarité, mesure dans la gamme, température, solution limpide).

Cours

1. Doser une espèce : pourquoi l'étalonnage ?

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration (en quantité de matière, notée c , en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ou en masse, notée C_m , en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Deux grandes familles de méthodes existent :

- les **dosages par étalonnage**, objets de ce chapitre, qui ne transforment pas l'espèce dosée : on mesure une grandeur physique qui dépend de la concentration (absorbance, conductivité) et on la compare à celle de solutions de concentrations connues ;
- les **titrages**, qui reposent sur une réaction chimique consommant l'espèce titrée (chapitre suivant).

Un dosage par étalonnage est **non destructif** : l'échantillon mesuré peut être récupéré. Il est rapide, se prête aux mesures en série (contrôle qualité, laboratoire d'analyses) et fonctionne même pour de très faibles concentrations.

Le principe est toujours le même : on dispose d'une grandeur physique Y (absorbance A ou conductivité σ) qui est **proportionnelle** à la concentration c de l'espèce dosée dans un certain domaine. On prépare des **solutions étalons**, de concentrations connues, on mesure Y pour chacune, on trace Y en fonction de c (la **courbe d'étalonnage**, ici une droite passant par l'origine), puis on mesure Y pour l'échantillon et on en déduit sa concentration.

Dosage par étalonnage

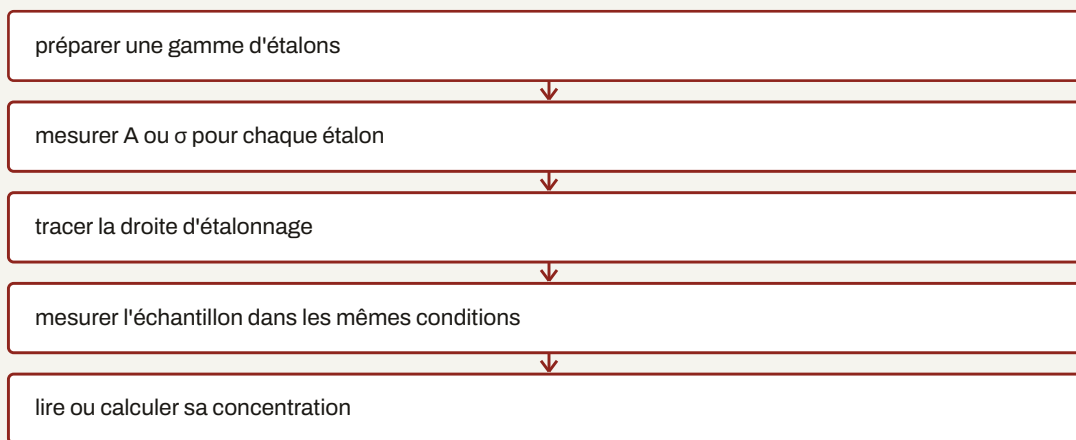


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

2. Couleur d'une solution et spectre d'absorption

La lumière blanche est constituée de radiations de longueurs d'onde comprises environ entre 400 nm et 800 nm (domaine visible). Un ordre de grandeur des couleurs associées :

Domaine (nm)	Couleur de la radiation
400 à 450	violet
450 à 500	bleu

Domaine (nm)	Couleur de la radiation
500 à 570	vert
570 à 590	jaune
590 à 620	orange
620 à 800	rouge

Une solution est **colorée** lorsqu'une espèce qu'elle contient **absorbe** une partie des radiations visibles. L'œil perçoit alors la superposition des radiations **non absorbées** (transmises). Si la solution absorbe principalement dans un domaine de couleur, elle prend la **couleur complémentaire** de ce domaine, lue sur le **cercle chromatique** : deux couleurs diamétralement opposées sont complémentaires.

Couples de couleurs complémentaires

rouge et cyan

vert et magenta

bleu et jaune

orange et bleu-vert

violet et jaune-vert

Repères complémentaires, sans séquence causale

Exemples : une solution de permanganate de potassium absorbe surtout dans le vert (vers 525 nm), elle paraît magenta (violet-rose). Une solution de sulfate de cuivre(II) absorbe dans le rouge et l'orange, elle paraît bleue (cyan). Une solution de diiode absorbe dans le bleu et le violet, elle paraît jaune-brun.

Le **spectre d'absorption** d'une espèce est la courbe donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Il présente en général une ou plusieurs bandes. La longueur d'onde du maximum d'absorption est notée $\lambda_{\max}$. Le spectre est caractéristique de l'espèce (et de son solvant) : il sert à l'identifier et à choisir la longueur d'onde de travail.

Pour un dosage, on règle le spectrophotomètre à $\lambda_{\max}$: l'absorbance y est la plus grande, donc la mesure la plus sensible, et, au sommet d'une bande, une petite erreur sur le réglage de λ change peu la valeur de A .

3. Absorbance et spectrophotomètre

Un **spectrophotomètre** comporte une source de lumière blanche, un **monochromateur** (réseau ou prisme) qui sélectionne une radiation de longueur d'onde λ choisie, une **cuve** transparente contenant la solution, d'épaisseur ℓ (souvent 1,00 cm), et un **détecteur** qui mesure l'intensité lumineuse.

On note I_0 l'intensité lumineuse reçue par le détecteur à travers la cuve contenant le solvant seul, et I celle qui est reçue à travers la cuve contenant la solution. On définit :

- la **transmittance** $T = I / I_0$, nombre compris entre 0 et 1 (souvent donné en pourcentage) ;
- l'**absorbance** $A = \log(I_0 / I) = -\log T$.

L'absorbance est une grandeur **sans unité**, positive. $A = 0$ signifie que rien n'est absorbé ($I = I_0$) ; $A = 1$ signifie que 10 % de la lumière seulement est transmise ($T = 0,10$) ; $A = 2$, 1 % seulement. Comme l'échelle est logarithmique, au-delà de $A \approx 2$ le détecteur ne reçoit presque plus rien et la mesure devient imprécise. Le domaine de mesure fiable va environ de 0,1 à 1,5.

Avant toute série de mesures, on **fait le blanc** (ou « zéro ») : on place dans l'appareil une cuve remplie de solvant (ou d'une solution contenant tout sauf l'espèce dosée) et on règle $A = 0$ à la longueur d'onde choisie. On élimine ainsi l'absorption due à la cuve et au solvant.

4. La loi de Beer-Lambert

Énoncé. Pour une solution diluée d'une espèce colorée, éclairée par une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , l'absorbance est proportionnelle à la concentration c de l'espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

- A : absorbance, sans unité ;
- ℓ : épaisseur de solution traversée (longueur de la cuve), en cm ;
- c : concentration en quantité de matière de l'espèce absorbante, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- ε : **coefficient d'absorption molaire**, en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Il dépend de l'espèce, de la longueur d'onde, du solvant et de la température.

À longueur d'onde et cuve fixées, la loi s'écrit simplement $A = k \cdot c$, avec $k = \varepsilon \cdot \ell$ (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$). C'est cette proportionnalité qui fonde le dosage par étalonnage.

Pourquoi une proportionnalité ? Chaque entité absorbante a une certaine probabilité d'absorber un photon qui la croise. Si l'on double le nombre d'entités rencontrées par le faisceau, que ce soit en doublant la concentration ou l'épaisseur, on double la « quantité d'absorption » mesurée par A . Le logarithme dans la définition de A est précisément ce qui rend A additive et proportionnelle, alors que l'intensité transmise, elle, décroît de façon exponentielle avec c et ℓ .

Conditions de validité.

- La solution doit être **diluée** (en pratique c inférieure à environ $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; au-delà, les entités interagissent et la droite s'incurve vers le bas).
- La lumière doit être **monochromatique**.
- La solution doit être **limpide** (pas de trouble ni de précipité qui diffuse la lumière).
- L'espèce ne doit pas réagir ni se transformer pendant la mesure (photodégradation, réaction avec le solvant).
- L'absorbance doit rester dans le domaine de mesure fiable de l'appareil.

Additivité. Si plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde et n'interagissent pas, les absorbances s'ajoutent : $A = \varepsilon_1 \cdot \ell \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot \ell \cdot c_2$. Ainsi, une boisson verte contenant un colorant jaune et un colorant bleu peut être analysée en mesurant à deux longueurs d'onde bien choisies.

Ordres de grandeur de ϵ à $\lambda_{\max}$: environ $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'ion cuivre(II) hydraté, environ $2 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour l'ion permanganate, plus de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour certains colorants alimentaires. Plus ϵ est grand, plus on peut doser des concentrations faibles.

5. Conductance et conductivité d'une solution

Une solution contenant des **ions** conduit le courant électrique : sous l'effet d'une tension, les cations se déplacent dans un sens et les anions dans l'autre. Une solution de sucre (molécules) ne conduit pratiquement pas ; l'eau pure conduit très peu.

On mesure la conduction à l'aide d'une **cellule conductimétrique** : deux plaques parallèles de surface S , séparées d'une distance L , plongées dans la solution et soumises à une tension alternative U (l'alternatif évite l'électrolyse). On mesure l'intensité I du courant.

Conductance. La conductance G de la portion de solution comprise entre les plaques est l'inverse de sa résistance :

$$G = I / U = 1 / R$$

G s'exprime en **siemens** (S), avec $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. On utilise souvent le mS (10^{-3} S).

Conductivité. G dépend de la géométrie de la cellule : elle augmente avec la surface S des plaques et diminue avec leur écartement L . Pour obtenir une grandeur qui ne dépend que de la solution, on définit la **conductivité** σ par :

$$G = \sigma \cdot S / L, \text{ soit } \sigma = G \cdot L / S$$

Avec S en m^2 et L en m , σ s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Le rapport L / S , propre à chaque cellule, est appelé constante de cellule (en m^{-1}). Un conductimètre affiche directement σ après avoir été **étalonné** avec une solution de conductivité connue (souvent une solution de chlorure de potassium).

La conductivité d'une solution dépend :

- de la **nature des ions** (leur charge, leur taille, leur mobilité dans l'eau) ;
- de leurs **concentrations** ;
- de la **température** (σ augmente d'environ 2 % par degré) : on mesure étalons et échantillon à la même température.

Unités usuelles à manier avec soin : $1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et $1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

6. La loi de Kohlrausch

Approche qualitative. Chaque ion présent participe au transport du courant. Si l'on double la concentration d'un soluté ionique, on double le nombre de porteurs de charge, et la conductivité double. C'est le même raisonnement que pour l'absorbance : chaque entité absorbante « contribue » à A , chaque ion « contribue » à σ . Pour une solution diluée d'un seul soluté ionique, on a donc :

$$\sigma = k \cdot c$$

où k est une constante qui dépend du soluté et de la température. C'est l'analogie conductimétrique de $A = k \cdot c$.

Forme quantitative. Chaque ion $X^\pm$ contribue à la conductivité proportionnellement à sa concentration $[X^\pm]$, avec un coefficient $\lambda^\pm$ appelé **conductivité ionique molaire** :

$$\sigma = \sum \lambda^\pm \cdot [X^\pm]$$

- σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$;
- λ en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (souvent donnée en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- $[X]$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, et non en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme $1\text{ L} = 10^{-3}\text{ m}^3$, on a $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 1\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pour une solution de chlorure de sodium de concentration c : $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$, donc $\sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot c$, ce qui retrouve $\sigma = k \cdot c$ avec $k = \lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$.

Quelques valeurs à 25 °C :

Ion	λ ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	35,0
HO^-	19,9
K^+	7,35
Cl^-	7,63
NO_3^-	7,14
Na^+	5,01
Ca^{2+}	11,9
SO_4^{2-}	16,0

Les ions H_3O^+ et HO^- ont des conductivités ioniques molaires bien plus grandes que les autres : la charge s'y transmet par sauts de protons d'une molécule d'eau à la voisine, sans que l'ion lui-même ait à traverser toute la solution. Une solution acide ou basique conduit donc beaucoup mieux qu'une solution saline de même concentration.

Conditions de validité. La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des **solutions diluées** (en pratique c inférieure à environ $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Au-delà, les ions s'entourent d'ions de signe opposé qui freinent leur mouvement, et σ croît moins vite que c . C'est pourquoi on dilue fortement les solutions concentrées (comme le sérum physiologique) avant de les doser.

7. Préparer une gamme d'étalons par dilution

Les étalons s'obtiennent en général par **dilution** d'une **solution mère** de concentration c_0 connue. Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté prélevée se conserve :

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$$

où V_0 est le volume de solution mère prélevé et V_1 le volume de la solution fille. Le **facteur de dilution** est $F = c_0 / c_1 = V_1 / V_0$ (toujours supérieur à 1).

Protocole : prélever V_0 avec une **pipette jaugée** (précise), l'introduire dans une **fiolle jaugée** de volume V_1 , compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser. Les éprouvettes graduées et les béchers ne sont pas assez précis pour cela.

On choisit les concentrations de la gamme de façon à **encadrer** la concentration attendue de l'échantillon, en restant dans le domaine de validité de la loi (droite). Si l'échantillon est trop concentré, on le **dilue** d'un facteur connu F avant la mesure, puis on multiplie la concentration trouvée par F .

8. Exploiter une droite d'étalonnage

On reporte les points (c_i ; Y_i) des étalons sur un graphique. Si la loi est vérifiée, les points sont alignés sur une **droite passant par l'origine** (aux erreurs de mesure près). On trace la droite qui passe au plus près des points (à la règle, ou par régression linéaire avec un tableur ou une calculatrice) et on détermine son coefficient directeur k .

Deux façons d'obtenir la concentration de l'échantillon dont on a mesuré Y_e :

- **graphiquement** : on place Y_e sur l'axe des ordonnées, on rejoint la droite horizontalement, puis on lit l'abscisse c_e ;
- **par le calcul** : $c_e = Y_e / k$.

Règles de bonne exploitation :

- l'échantillon doit être mesuré **dans les mêmes conditions** que les étalons (même λ , même cuve, même température, même cellule) ;
- Y_e doit se trouver à **l'intérieur** de la gamme : on n'extrapole pas au-delà du dernier étalon, car rien ne garantit que la proportionnalité y soit encore vraie ;
- un point aberrant (erreur de dilution) s'écarte nettement de la droite : on l'écarte ou on refait l'étalon ;
- si la courbe s'incurve aux fortes concentrations, on ne garde que la partie linéaire.

Enfin, on exprime le résultat sous la forme demandée : concentration en quantité de matière c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ou concentration en masse $C_m = c \cdot M$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), où M est la masse molaire de l'espèce, en n'oubliant pas le facteur de dilution éventuel.

	Spectrophotométrie	Conductimétrie
Grandeur mesurée	absorbance A (sans unité)	conductivité σ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
Espèces dosables	espèces colorées (ou absorbant en UV)	espèces ioniques
Loi	$A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$	$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$
Forme simple	$A = k \cdot c$	$\sigma = k \cdot c$
Réglage préalable	blanc avec le solvant, choix de λ_{max}	étalonnage de la cellule, température
Validité	solution diluée, limpide, lumière monochromatique	solution diluée, température fixée

Exemples résolus

Exemple 1 : choisir la longueur d'onde et appliquer la loi de Beer-Lambert

Énoncé. Le spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium présente un maximum à $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$. À cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption molaire de l'ion permanganate MnO_4^- vaut $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. a) Justifier la couleur de la solution. b) Dans une cuve de 1,00 cm, une solution donne $A = 0,60$. Calculer sa concentration. c) Quelle fraction de la lumière est transmise ?

Résolution. a) 525 nm appartient au domaine du vert. La solution absorbe le vert et transmet le reste : elle prend la couleur complémentaire du vert, le **magenta** (violet-rose).

b) D'après la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$, donc : $c = A / (\epsilon \cdot \ell) = 0,60 / (2,4 \times 10^3 \times 1,00) = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration est inférieure à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: la loi est applicable. $c = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) $T = 10^{-A} = 10^{-0,60} \approx 0,25$. Environ 25 % de la lumière à 525 nm est transmise.

Exemple 2 : dosage du permanganate dans une solution antiseptique

Énoncé. Une solution antiseptique contient du permanganate de potassium KMnO_4 ($M = 158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), annoncé à $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose d'une solution mère de KMnO_4 à $c_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prépare cinq étalons de 50,0 mL et on mesure leur absorbance à 525 nm dans une cuve de 1,00 cm.

$c (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,048	0,096	0,144	0,192	0,240

La solution antiseptique, mesurée telle quelle, donne $A = 0,152$. a) Quel volume de solution mère faut-il prélever pour préparer l'étalon à $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? b) Montrer que les mesures vérifient la loi de Beer-Lambert et déterminer k. c) Calculer la concentration en masse de l'antiseptique et la comparer à l'indication.

Résolution. a) Conservation de la quantité de matière lors de la dilution : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$, donc $V_0 = c_1 \cdot V_1 / c_0 = (2,0 \times 10^{-5} \times 50,0) / (2,0 \times 10^{-4}) = 5,0 \text{ mL}$. On prélève **5,0 mL** de solution mère à la pipette jaugée, on les verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL et on complète à l'eau distillée.

b) Calculons A / c pour chaque étalon : $0,048 / (2,0 \times 10^{-5}) = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, et de même pour les autres points ($0,096 / 4,0 \times 10^{-5} = 2,4 \times 10^3$, etc.). Le rapport est constant : A est proportionnelle à c, les points sont alignés sur une droite passant par l'origine. La loi de Beer-Lambert est vérifiée, avec $k = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ce qui correspond à $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\ell = 1,00 \text{ cm}$).

c) $A = 0,152$ est comprise entre 0,144 et 0,192 : la mesure est dans la gamme. $c = A / k = 0,152 / (2,4 \times 10^3) = 6,33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m = c \cdot M = 6,33 \times 10^{-5} \times 158,0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 10,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, en accord avec l'indication du fabricant.

Exemple 3 : dosage conductimétrique du sérum physiologique

Énoncé. Le sérum physiologique est une solution de chlorure de sodium ($M = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) annoncée à $9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On le dilue 20 fois, puis on mesure la conductivité de la solution diluée : $\sigma = 97,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$. On dispose des étalons suivants, à 25 °C :

c (mmol·L ⁻¹)	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
σ (mS·m ⁻¹)	12,6	25,3	50,6	75,8	101

Données : $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Pourquoi diluer le sérum avant la mesure ? b) Retrouver la pente de la droite d'étalonnage à partir de la loi de Kohlrausch. c) Déterminer la concentration en masse du sérum.

Résolution. a) Le sérum non dilué a une concentration voisine de $9,0 / 58,5 \approx 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, bien au-dessus de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la loi de Kohlrausch n'y est plus valable, et sa conductivité sortirait largement de la gamme d'étalonnage. Dilué 20 fois, il est à environ $7,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, à l'intérieur de la gamme.

b) Pour NaCl, $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$, donc $\sigma = (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot c = 12,64 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \times c$. Avec c en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$), la pente vaut **12,64 mS·m⁻¹ par mmol·L⁻¹** : pour $c = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ on prévoit $\sigma = 12,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, ce que confirme le tableau.

c) Concentration de la solution diluée : $c_1 = \sigma / k = 97,0 / 12,64 = 7,67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (valeur dans la gamme). Concentration du sérum : $c = 20 \times c_1 = 153 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,153 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentration en masse : $C_m = c \cdot M = 0,153 \times 58,5 = 8,98 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. $C_m \approx 9,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme à l'indication (soit 0,9 % en masse, la masse volumique étant voisine de $1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Méthodes et pièges

- **Méthode type** : préparer la gamme par dilution (pipette jaugée, fiole jaugée), faire le blanc ou étalonner le conductimètre, mesurer les étalons, vérifier l'alignement des points, déterminer k, mesurer l'échantillon dans les mêmes conditions, calculer $c = Y / k$, puis appliquer le facteur de dilution et la masse molaire.
- Ne confonds pas couleur absorbée et couleur perçue : une solution qui paraît bleue absorbe dans l'orange et le rouge, c'est donc là qu'il faut régler le spectrophotomètre.
- Règle la longueur d'onde sur λ_{max} , pas sur une longueur d'onde où la solution est transparente : tu mesurerai des absorbances quasi nulles, inexploitable.
- Dans la loi de Kohlrausch, les concentrations sont en **mol·m⁻³** : $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. Oublier cette conversion donne une conductivité 1000 fois trop petite.
- N'extrapole jamais au-delà du dernier étalon : si la mesure de l'échantillon dépasse la gamme, dilue-le d'un facteur connu et recommence.
- N'oublie pas de multiplier par le facteur de dilution à la fin : c'est l'erreur la plus fréquente dans les corrigés de bac.
- L'absorbance n'a pas d'unité, la transmittance non plus ; ϵ a une unité ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), et $k = \epsilon \cdot \ell$ aussi ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Une droite d'étalonnage doit passer par l'origine : si ce n'est pas le cas, soupçonne un blanc mal fait ou une espèce parasite qui absorbe ou conduit.
- En conductimétrie, mesure tous les points à la même température : sinon les écarts dus à la température se confondent avec ceux dus à la concentration.

Vers le PASS

En PASS, la spectrophotométrie est partout en biochimie et en physiologie : dosage des protéines, suivi d'une réaction enzymatique par l'apparition ou la disparition du NADH (qui absorbe à 340 nm, avec $\epsilon = 6,22 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), mesures de concentration au laboratoire d'analyses médicales. Les questions portent souvent sur les conditions de validité de Beer-Lambert, l'additivité des absorbances, les conversions d'unités et l'exploitation d'une gamme étalon, parfois sous forme de calculs rapides sans calculatrice. La conductimétrie, elle, prépare la notion d'ions en solution, d'osmolarité et de propriétés des solutions électrolytiques, étudiées avec la solubilité et l'osmose.

Suite en PASS : Solubilité, osmose et mesures optiques

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Une solution laisse passer 25 % de la lumière incidente à une longueur d'onde donnée. a) Calculer son absorbance. b) Quelle transmittance correspond à $A = 1,0$? à $A = 2,0$?
2. a) Une solution absorbe principalement entre 500 et 560 nm. Quelle est sa couleur ? b) Une solution de diode paraît jaune. Dans quel domaine absorbe-t-elle et à quelle longueur d'onde approximative faut-il régler le spectrophotomètre pour la doser ?
3. Une espèce a un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à λ_{max} . a) Calculer l'absorbance d'une solution à $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une cuve de 1,00 cm. b) Que devient-elle dans une cuve de 2,00 cm ? c) Quelle concentration donnerait $A = 1,0$ dans la cuve de 1,00 cm ?
4. Une cellule conductimétrique a des plaques de surface $S = 1,0 \text{ cm}^2$ séparées de $L = 1,0 \text{ cm}$. Sous une tension $U = 1,20 \text{ V}$, l'intensité vaut $I = 3,6 \text{ mA}$. a) Calculer la conductance G et la résistance R de la portion de solution. b) En déduire la conductivité σ de la solution en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.
5. On donne $\lambda(\text{K}^+) = 7,35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. a) Calculer la conductivité d'une solution de chlorure de potassium à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b) Même question à $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. c) Quelle erreur commet-on si l'on garde c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Niveau 2 : type bac

6. Le bleu brillant (E133, $M = 792,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) colore une boisson. Son spectre présente un maximum à 630 nm. On prépare des étalons et on mesure à 630 nm, cuve de 1,00 cm :

$c (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,13	0,26	0,39	0,52	0,65

La boisson, diluée 10 fois, donne $A = 0,47$. a) Justifier le choix de 630 nm et la couleur de la boisson (le bleu brillant est le seul colorant). b) Pourquoi a-t-on dilué la boisson ? c) Déterminer la concentration en bleu brillant de la boisson. d) En déduire sa concentration en masse, en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. On veut doser une solution de sulfate de cuivre(II) par spectrophotométrie à 800 nm (cuve de 1,00 cm).

a) Quelle masse de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = 249,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) faut-il dissoudre pour préparer 100,0 mL de solution mère à $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? b) Quels volumes de solution mère

faut-il prélever pour préparer 50,0 mL d'étalons à 1,0 ; 2,0 ; 3,0 et $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$? Nommer la verrerie. c) Les étalons donnent $A = 0,12 ; 0,24 ; 0,36 ; 0,48$. Calculer ϵ . d) L'échantillon donne $A = 0,30$. Déterminer sa concentration.

8. On dose une solution concentrée de chlorure de potassium par conductimétrie, à 25 °C.

c (mmol·L ⁻¹)	0,50	1,0	1,5	2,0
σ (mS·m ⁻¹)	7,5	15,0	22,5	30,0

On dilue la solution inconnue 50 fois ; la solution diluée a une conductivité $\sigma = 18,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. a) Déterminer le coefficient k de la relation $\sigma = k \cdot c$ et le comparer à $\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$ (données de l'exercice 5). b) Calculer la concentration de la solution inconnue. c) Pourquoi n'a-t-on pas mesuré directement la solution inconnue ?

9. On étalonne un spectrophotomètre avec une espèce colorée (cuve de 1,00 cm) :

c (mmol·L ⁻¹)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80
A	0,21	0,42	0,63	0,84	1,15	1,35

a) Délimiter le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée et donner k. b) Un échantillon donne $A = 1,30$. Peut-on utiliser cette mesure ? Proposer une solution. c) Dilué 4 fois, l'échantillon donne $A = 0,37$. Calculer sa concentration. d) Calculer ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Une boisson verte contient de la tartrazine (jaune, notée T) et du bleu brillant (noté B). On mesure, dans une cuve de 1,00 cm : $A(630 \text{ nm}) = 0,52$ et $A(427 \text{ nm}) = 0,55$. Données : à 630 nm, $\epsilon(\text{B}) = 1,30 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et T n'absorbe pas ; à 427 nm, $\epsilon(\text{T}) = 2,6 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon(\text{B}) = 2,0 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

a) Pourquoi la boisson paraît-elle verte ? b) Déterminer la concentration de B. c) En utilisant l'additivité des absorbances, déterminer la concentration de T. d) Quelle erreur relative ferait-on sur la concentration de T en négligeant l'absorption de B à 427 nm ?

11. Données à 25 °C, en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{Na}^+) = 5,01$; $\lambda(\text{K}^+) = 7,35$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$.

a) Calculer la conductivité d'une solution contenant $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium et $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure de potassium. b) Comparer les conductivités de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) et de chlorure de sodium de même concentration $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Expliquer la différence. c) Une solution d'acide chlorhydrique a une conductivité de $85,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Calculer sa concentration.

12. On étalonne une cellule conductimétrique avec une solution de chlorure de potassium à $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de conductivité tabulée $\sigma = 0,1413 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25 °C. La cellule mesure alors $G = 1,50 \text{ mS}$.

a) Calculer la constante de cellule L / S. b) Plongée dans une autre solution, la cellule mesure $G = 0,80 \text{ mS}$. Calculer la conductivité de cette solution. c) Calculer la conductivité de la solution étalon prévue par la loi de Kohlrausch (données de l'exercice 5) et l'écart relatif avec la valeur tabulée. Interpréter.

Corrigés

1. a) $T = I / I_0 = 0,25$. $A = -\log T = -\log 0,25 = \log 4 = 0,602$.

$A \approx 0,60$ b) $T = 10^{-A}$. Pour $A = 1,0$: $T = 10^{-1} = 0,10$, soit **10 %** de lumière transmise. Pour $A = 2,0$: $T = 10^{-2} = 0,010$, soit **1 %**. Une augmentation d'une unité d'absorbance divise la lumière transmise par 10.

2. a) Le domaine 500 à 560 nm correspond au vert. La solution absorbe le vert et transmet le reste ; elle prend la couleur complémentaire du vert : **magenta**.

b) La solution paraît jaune : elle absorbe la couleur complémentaire du jaune, c'est-à-dire le **bleu** (et le violet). On règle donc le spectrophotomètre vers le maximum d'absorption, dans le domaine bleu, vers **450 nm environ** (la valeur exacte se lit sur le spectre).

3. a) $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c = 1,1 \times 10^4 \times 1,00 \times 3,0 \times 10^{-5} = 0,33$.

$A = 0,33$ b) A est proportionnelle à ℓ : en doublant l'épaisseur, on double l'absorbance. $A = 0,66$. c) $c = A / (\epsilon \cdot \ell) = 1,0 / (1,1 \times 10^4 \times 1,00) = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c \approx 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. a) $G = I / U = 3,6 \times 10^{-3} / 1,20 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ S}$. $R = 1 / G = 1 / (3,0 \times 10^{-3}) = 3,3 \times 10^2 \Omega$.

$G = 3,0 \text{ mS}$; $R \approx 333 \Omega$ b) Conversion en unités SI : $S = 1,0 \text{ cm}^2 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; $L = 1,0 \text{ cm} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$. $\sigma = G \cdot L / S = 3,0 \times 10^{-3} \times (1,0 \times 10^{-2} / 1,0 \times 10^{-4}) = 3,0 \times 10^{-3} \times 100 = 0,30 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma = 0,30 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

5. a) Conversion : $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. $[K^+] = [Cl^-] = c$.

$\sigma = (\lambda(K^+) + \lambda(Cl^-)) \cdot c = (7,35 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,0 = 14,98 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 1,50 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ b) $c = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $\sigma = 14,98 \times 10^{-3} \times 2,5 = 3,7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 37 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ (la conductivité est proportionnelle à c : 2,5 fois plus grande). c) En gardant $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ « mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ »}$ dans la formule, on obtiendrait $\sigma = 1,5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, soit une valeur **1000 fois trop petite**, car $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

6. a) 630 nm est la longueur d'onde du maximum d'absorption : la mesure y est la plus sensible et la moins affectée par une petite erreur de réglage. 630 nm se situe dans le rouge-orange ; la boisson absorbe le rouge-orange et paraît de la couleur complémentaire : **bleue** (cyan).

b) La boisson non diluée aurait une absorbance d'environ 4,7, hors de la gamme d'étalonnage et hors du domaine de mesure fiable de l'appareil (au-delà de $A \approx 2$ presque plus de lumière n'est transmise). On la dilue pour **ramener la mesure dans la gamme**. c) Les rapports A / c valent tous $0,13 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$: la loi de Beer-Lambert est vérifiée, $k = 0,13 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$. $A = 0,47$ est dans la gamme (entre 0,39 et 0,52).

Solution diluée : $c_1 = A / k = 0,47 / 0,13 = 3,6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Boisson : $c = 10 \times c_1 = 36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. $c \approx 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d) $C_m = c \cdot M = 3,62 \times 10^{-5} \times 792,8 = 2,87 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. $C_m \approx 29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

7. a) $n = c_0 \cdot V = 5,0 \times 10^{-2} \times 0,1000 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. $m = n \cdot M = 5,0 \times 10^{-3} \times 249,7 = 1,25 \text{ g}$.

$m \approx 1,25 \text{ g}$ (chaque mole de sel hydraté apporte une mole d'ions Cu^{2+}). b) $V_0 = c_1 \cdot V_1 / c_0$ avec $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ et $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: pour $1,0 \times 10^{-2}$: $V_0 = 1,0 \times 10^{-2} \times 50,0 / 5,0 \times 10^{-2} = 10,0 \text{ mL}$; de même 20,0 mL, 30,0 mL et 40,0 mL. $V_0 = 10,0$; **20,0** ; **30,0** ; **40,0 mL**, prélevés à la pipette jaugée (ou à la burette graduée pour plus de souplesse) et complétés dans une fiole jaugée de 50,0 mL. c) $A / c = 0,12 / 1,0 \times 10^{-2} = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour tous les points. Avec $\ell = 1,00 \text{ cm}$: $\epsilon = k / \ell$. $\epsilon = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (valeur faible, typique de l'ion cuivre(II), d'où les concentrations élevées utilisées). d) $c = A / k = 0,30 / 12 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur comprise dans la gamme. $c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

8. a) $\sigma / c = 7,5 / 0,50 = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ par $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, identique pour tous les points : **$k = 15,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$** . Avec la loi de Kohlrausch, et $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $k = \lambda(K^+) + \lambda(Cl^-) = 14,98 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, soit **14,98 mS·m²·mol⁻¹** par $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux valeurs concordent.

b) Solution diluée : $c_1 = \sigma / k = 18,6 / 15,0 = 1,24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (dans la gamme). Solution inconnue : $c = 50 \times 1,24 = 62,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c = 6,20 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c) Non diluée, la solution est à $6,2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la loi de Kohlrausch n'y est plus valable (solution trop concentrée) et sa conductivité, voisine de $0,9 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ d'après la droite, serait très loin au-delà du dernier étalon. **On n'extrapole pas : on dilue.**

9. a) Pour les quatre premiers points, $A / c = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ($0,21 / 0,10 = 0,84 / 0,40 = 2,1$). Pour $c = 0,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, on attendrait 1,26 et on mesure 1,15 ; pour 0,80, on attendrait 1,68 et on mesure 1,35 : la courbe s'incurve. **Domaine linéaire : $c \leq 0,40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $k = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$.**

b) $A = 1,30$ est en dehors du domaine linéaire (au-delà de 0,84) : **on ne peut pas utiliser** la relation $A = k \cdot c$. On dilue l'échantillon d'un facteur connu pour ramener A dans la zone linéaire. c) Solution diluée : $c_1 = 0,37 / 2,1 = 0,176 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Échantillon : $c = 4 \times 0,176 = 0,705 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c \approx 0,70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) $k = 2,1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1} = 2,1 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. $\varepsilon = k / \ell = 2,1 \times 10^3 / 1,00$. $\varepsilon = 2,1 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

10. a) La tartrazine absorbe dans le bleu (427 nm) et transmet le jaune ; le bleu brillant absorbe le rouge-orange (630 nm) et transmet le bleu. Le mélange absorbe à la fois le bleu-violet et le rouge-orange : la lumière transmise est surtout **verte**.

b) À 630 nm, seul B absorbe : $A = \varepsilon(B) \cdot \ell \cdot c(B)$, donc $c(B) = 0,52 / (1,30 \times 10^5 \times 1,00) = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c(B) = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ c) À 427 nm, les absorbances s'ajoutent : $A = \varepsilon(T) \cdot \ell \cdot c(T) + \varepsilon(B) \cdot \ell \cdot c(B)$. Contribution de B : $2,0 \times 10^3 \times 1,00 \times 4,0 \times 10^{-6} = 0,008$. Contribution de T : $0,55 - 0,008 = 0,542$. $c(T) = 0,542 / (2,6 \times 10^4 \times 1,00) = 2,08 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $c(T) \approx 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d) En négligeant B : $c'(T) = 0,55 / 2,6 \times 10^4 = 2,12 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écart relatif : $(2,12 - 2,08) / 2,08 \approx 0,015$. **Erreur d'environ 1,5 %**, faible ici car B absorbe peu à 427 nm ; elle serait importante si les bandes se recouvraient davantage.

11. a) Concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$: $[\text{Na}^+] = 2,0$; $[\text{K}^+] = 1,0$; $[\text{Cl}^-] = 2,0 + 1,0 = 3,0$.

$\sigma = 5,01 \times 2,0 + 7,35 \times 1,0 + 7,63 \times 3,0 = 10,02 + 7,35 + 22,89 = 40,26 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 40,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ b) Acide chlorhydrique : $\sigma = (35,0 + 7,63) \times 1,0 = 42,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Chlorure de sodium : $\sigma = (5,01 + 7,63) \times 1,0 = 12,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$. **L'acide conduit environ 3,4 fois mieux**, car l'ion H_3O^+ a une conductivité ionique molaire très élevée : la charge se transmet par sauts de protons entre molécules d'eau. c) $\sigma = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)) \cdot c$, donc $c = 85,3 / 42,63 = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $c = 2,00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12. a) $G = \sigma \cdot S / L$, donc $L / S = \sigma / G = 0,1413 / (1,50 \times 10^{-3}) = 94,2 \text{ m}^{-1}$.

$L / S \approx 94,2 \text{ m}^{-1}$ b) $\sigma = G \cdot (L / S) = 0,80 \times 10^{-3} \times 94,2 = 7,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. $\sigma \approx 7,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 75 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ c) $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$. $\sigma(\text{Kohlrausch}) = 14,98 \times 10^{-3} \times 10,0 = 0,1498 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Écart relatif : $(0,1498 - 0,1413) / 0,1413 = 0,060$. **Écart d'environ 6 %** : la valeur réelle est plus faible que la prévision. À $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on atteint la limite de validité de la loi de Kohlrausch : les interactions entre ions freinent leur déplacement. C'est pourquoi les dosages conductimétriques se font sur des solutions plus diluées.