

Chap II : Analyse d'un système chimique par des méthodes physiques.

Analyser consiste à déterminer les quantités de matière en mol ou les concentrations des espèces chimiques présentes dans un échantillon.

Les méthodes physiques mettent en œuvre des appareils de mesures qui n'altèrent pas l'échantillon (*méthodes non destructive*)

Exemple de grandeurs physiques mesurables en solution :

Grandeurs physiques : nom et symbole	unité	Appareil de mesure	Particularité de l'espèce chimique
pH	SANS	pH-mètre	Présente des propriétés acidobasiques
ABSORBANCE A	SANS	spectrophotomètre	Colorée (ou incolore qui absorbe des UV)
CONDUCTIVITÉ sigma σ	Siemens par mètre : S.m ⁻¹	conductimètre	ionique
PRESSION P	Pascal Pa	pressiomètre	gazeuse

I. Analyse par mesure de pH

Ressources : Chap I

Le pH permet de déterminer la concentration en ion oxonium grâce à la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}}$$

c^0 est la concentration de référence, appelée **concentration standard** et exactement égale à 1 mol.L⁻¹

II. Analyse par mesure de pression.

Ressources V02a

À l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités (molécules, atomes) en mouvement désordonné. Un gaz est dit parfait si la taille de ses entités est négligeable devant la distance qui les sépare et si les interactions entre elles sont négligeables. À basse pression tous les gaz sont dits "parfaits".

L'équation d'un gaz parfait permet de calculer la quantité de matière d'un gaz à partir de sa pression :

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

Labels around the equation:

- Pression en Pa (above P)
- Volume en m³ (below V)
- Quantité en mol (above n)
- Température en K (above T)
- R en Pa · m³ · mol⁻¹ · K⁻¹ (below R)

R est la **constante des gaz parfaits** : $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarques : 1 bar = 10⁵ Pa ; 1 kL = 1 m³ ou 1L = 10⁻³ m³ ; T (K) = $\theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

L'équation des gaz parfaits permet de montrer qu'à température et pression fixées, *une même quantité de gaz parfait occupe le même volume quel que soit le gaz.*

1,0 mole de gaz occupe donc toujours le même volume à T et P fixées : C'est le volume molaire.

$$n \text{ en mol} \rightarrow n = \frac{V}{V_m} \quad \begin{array}{l} V \text{ en L} \\ V_m \text{ en L} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

Attention aux unités !

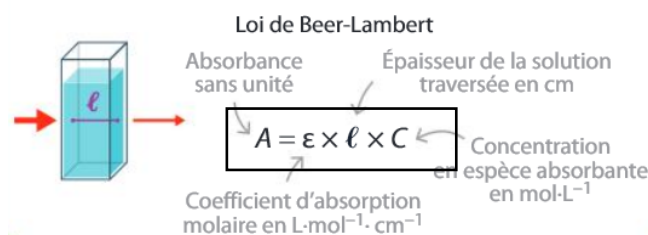
Dans ce cas le volume de gaz est exprimé en litre !

III. Analyse par mesure d'absorbance

Ressources V02b

L'absorbance A est une grandeur sans unité qui caractérise la capacité d'une solution à absorber des radiations. La concentration en espèce colorée est liée à l'absorbance par la **loi de Beer-Lambert**.

Lorsque la concentration effective de l'espèce colorée en solution [espèce colorée] est égale à la concentration en soluté apporté C :



Lorsque l'absorbance ne dépasse pas 1,5, que *les solutions sont limpides et peu concentrées* ($< 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la loi de Beer-Lambert peut s'écrire

$$A = k \times C$$

L'absorbance de l'espèce colorée est alors proportionnelle à la concentration en espèce colorée.

Une mesure de l'absorbance d'une solution colorée donne donc accès à sa concentration et donc à la quantité de matière de l'espèce colorée.

Méthode d'analyse par spectrophotométrie :

- Choisir la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'espèce dissoute analysée.
- Fermer le spectrophotomètre pour éviter les lumières parasites.
- Faire le blanc, c'est-à-dire régler l'absorbance à zéro avec le solvant.

IV. Analyse par mesure de conductance ou conductivité.

Ressources : V02c et TP02

1°- La conductivité.

La conductivité, notée σ , est une grandeur physique qui traduit la capacité d'une solution à conduire le courant électrique grâce à ses ions.

La conductivité d'une solution dépend de la nature des ions et de leur concentration.

La conductivité est liée à ces 2 paramètres par la **loi de Kohlrausch**, qui s'écrit, pour des solutions peu concentrées ($< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) :

La conductivité σ d'une solution ionique contenant des ions notés X_i , de concentrations $[X_i]$ et de conductivités ioniques molaires λ_i a pour expression :

σ : conductivité de la solution ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

λ_i : conductivité ionique molaire de l'ion X_i ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

$[X_i]$: concentration effective de l'ion X_i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Attention à l'unité !!

La conductivité molaire ionique λ est caractéristique de chaque ion et ne dépend que de la température.

Ions	λ_{X_i} en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Na^+	5,01
H_3O^+	34,98
Cl^-	7,63
HO^-	19,86
λ_i à 25 °C	

Exemple : La conductivité σ d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, contenant les ions chlorure $\text{Cl}^- (\text{aq})$ et sodium $\text{Na}^+ (\text{aq})$ s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+]$$

Pour des solutions peu concentrées ne contenant qu'un soluté ($X^{n+} + nY^-$) de concentration en soluté apporté C , la loi de Kohlrausch s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{X^{n+}} \times [X^{n+}] + \lambda_{Y^-} \times [Y^-]$$

Or dans ce cas, $[X^{n+}] = C$ et $[Y^-] = n.C$ donc on peut écrire $\sigma = (\lambda_{X^{n+}} + n.\lambda_{Y^-}) \times C$

Sachant qu'à une température T , les conductivités molaires ioniques sont constantes, on peut écrire :

$\sigma = k \times C$

avec k = constante

La conductivité de la solution est donc proportionnelle à la concentration en soluté apporté.

2°- Mesure de conductivité et conductance

La conductivité se mesure à l'aide d'un conductimètre. Le conductimètre mesure en fait une grandeur appelée **conductance** G qui traduit la « résistance » de la solution à conduire le courant grâce à une cellule constituée de 2 plaques parallèles.

La conductance correspond à **l'inverse de la résistance** et se mesure en **Siemens S**



La conductance dépend de la cellule utilisée, mais pas la conductivité.

En multipliant la conductance mesurée par une constante de cellule, **le conductimètre affiche directement la conductivité en S.m^{-1} .**

V. Les dosages par étalonnage

Ressources : V02d et TP02

Réaliser un dosage par étalonnage consiste à **déterminer la concentration d'une espèce en solution** par **comparaison d'une grandeur physique**, caractéristique de la solution à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons de concentration connues.

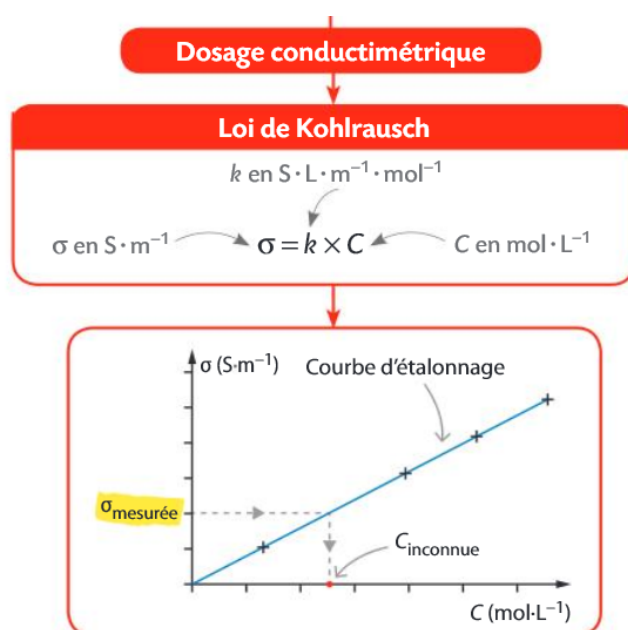
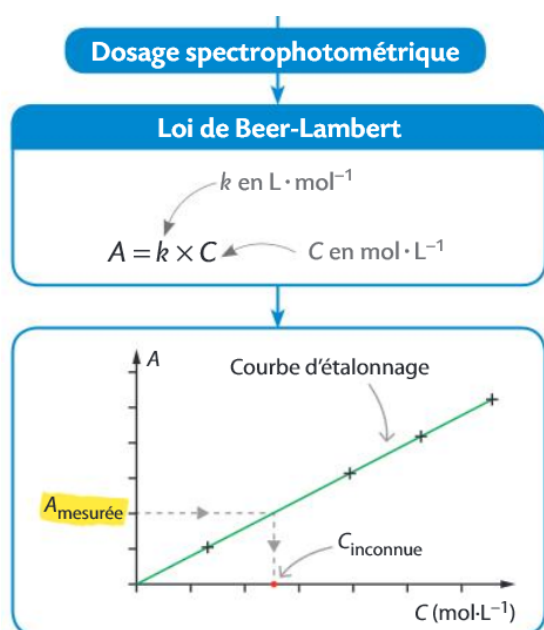
Lorsque la grandeur physique mesurée est l'absorbance A , on parle de dosage *spectrophotométrique*.

Lorsque la grandeur physique mesurée est la conductivité, on parle de dosage *conductimétrique*.

Pour réaliser un dosage par étalonnage, il faut une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide des mesures effectuées sur les solutions étalons.

Méthode du dosage par étalonnage

- Préparer une gamme de solutions étalons (même espèce chimique à différentes concentrations connues)
- Mesurer la grandeur physique pour chaque solution étalon.
- Tracer la courbe d'étalonnage représentant la grandeur physique en fonction de la concentration.
- Mesurer la grandeur physique de la solution de concentration inconnue.
- Utiliser la courbe d'étalonnage pour lire graphiquement la valeur de la concentration inconnue ou éventuellement utiliser l'équation de la courbe modélisée.



VI. La spectroscopie infra-rouge IR

(voir classe de 1^{ère} et plus tard dans l'année)

La spectroscopie IR utilise les ondes pour analyser les molécules organiques en déterminant les groupes caractéristiques qu'elles contiennent à partir des radiations qu'elles absorbent.