

2 Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Thème : Constitution et transformations de la matière

Contenus	Capacités attendues
pH et relation $\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard. Absorbance ; loi de Beer-Lambert Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch Spectroscopie infrarouge et UV-visible. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.	Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H_3O^+ , la valeur du pH de la solution et inversement. Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations. Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.

I. Le pH d'une solution

L'acidité d'une solution est liée à la présence des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ en solution. Plus il y a d'ions H_3O^+ , plus la solution est acide.

Le pH (**p**otentiel **H**ydrogène) est un indicateur d'acidité de la présence des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ en solution.

Définition 1

Pour une solution aqueuse diluée, le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right)$$

c° est appelé **concentration standard** : $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réciproquement, on calcule la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par la relation :

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

Attention

Ces deux relations ne sont valables que pour des solutions diluées, soit pour des concentrations en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Propriété 1

- Lorsque la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente, le pH diminue.
- Une solution acide possède un pH faible. Une solution basique possède un pH élevé.

Activité 1.

Exercices 9, 10, 11, 13 p 51

II. La spectroscopie infrarouge (IR)

II. 1. Principe de la spectroscopie

Les niveaux d'énergie des molécules sont quantifiés. Ces niveaux d'énergie dépendent de la nature des atomes ET de la nature des liaisons. Ils sont un reflet des groupes caractéristiques de la molécule.

Une molécule ne peut absorber un photon que si l'énergie du photon correspond exactement à celle permettant un changement de niveau de la molécule.

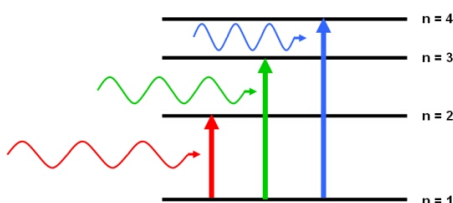


FIGURE 2.1 – Absorption de photons par une molécule

II. 2. Le spectre IR

On envoie sur une molécule une lumière polychromatique (dont le domaine de longueur d'onde est situé dans l'IR). Certaines longueurs d'onde sont absorbées, alors que d'autres ne le sont pas.

Remarque

Un spectre IR apporte des informations sur la nature des liaisons, et permet d'identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule étudiée.

Des tables de données spectroscopiques permettent d'attribuer les bandes d'absorption à des groupes caractéristiques d'atome.

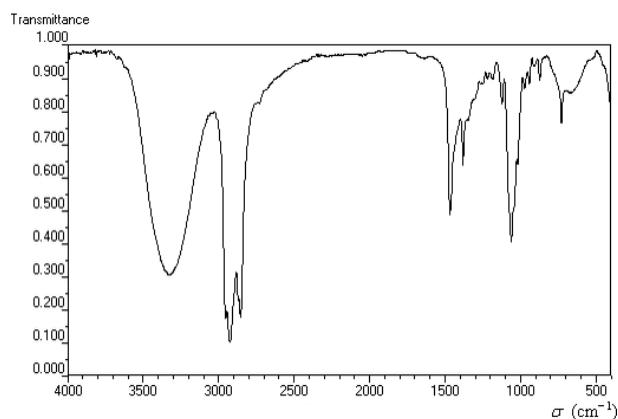


FIGURE 2.2 – Exemple de spectre infrarouge

Définitions 2

- La transmittance T (sans unité - exprimé en %) est le quotient de l'intensité lumineuse transmise par l'intensité lumineuse incidente.
- Le nombre d'onde ν est l'inverse de la longueur d'onde. Il s'exprime généralement en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Activité 2.

- ▷ Activité - contenu d'une bouteille de vin
- ▷ 17, 18, 19 p 52

III. Le dosage par étalonnage

III. 1. Principe du dosage

Définition 3

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique (absorbance, conductivité, ...) à la même grandeur physique mesurée pour de solutions étalons de concentrations connues.

Un dosage par étalonnage utilise une courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration d'une solution.

Mode opératoire

- ▷ Préparer une échelle de concentration de solutions étalons par dilution d'une solution mère.
- ▷ Pour chaque solution, mesurer la grandeur physique.
- ▷ Tracer la courbe d'étalonnage donnant la grandeur physique en fonction de la concentration.
- ▷ Mesurer la grandeur physique de la solution à doser.
- ▷ Utiliser la courbe pour déterminer graphiquement sa concentration.

Activité 3.

20 p 52

III. 2. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible utilise des photons dont la longueur d'onde est dans le domaine du visible (400 - 800 nm) et de l'ultraviolet (200 - 400 nm).

III. 2. a. Le spectre d'absorption

Le spectrophotomètre détermine pour chaque radiation, la quantité de lumière absorbée (l'**absorbance**). Le spectre d'absorption représente l'absorbance A de la solution en fonction de la longueur d'onde λ . Il est caractéristique de la solution étudiée.

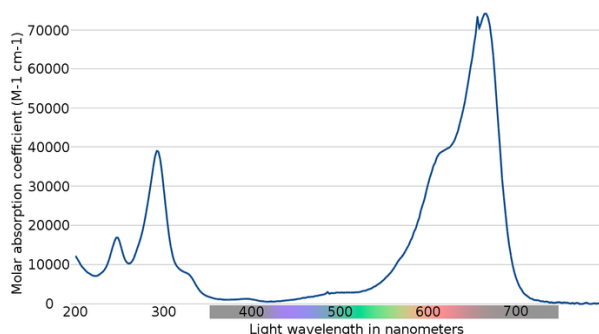


FIGURE 2.3 – Spectre d'absorption UV-visible

III. 2. b. La loi de Beer-Lambert

Remarque

L'absorbance de la solution est mesurée au maximum d'absorption.

Pour une solution contenant un seul soluté, l'absorbance est proportionnelle à la concentration c du soluté :

$$A = k \times c$$

où c est la concentration en mol.L^{-1} et k un coefficient de proportionnalité en L.mol^{-1} .

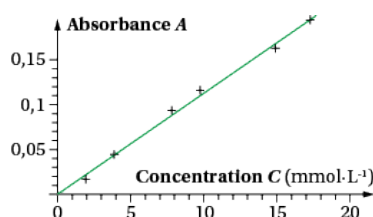


FIGURE 2.4 – Loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert

L'absorbance est une grandeur additive :

$$A = \sum_{i=1}^n k_i \cdot [X_i]$$

L'absorbance est proportionnelle à la concentration.

A : absorbance (sans unité)

k : coefficient de proportionnalité (L.mol^{-1})

$[X_i]$: concentration molaire de l'ion i (mol.L^{-1})

Activité 4.

15, 16, 21 p 53

III. 3. La conductimétrie

Définition 4

La conductance G d'une solution est l'inverse de sa résistance. Elle s'exprime en Siemes (S). Elle traduit la capacité d'une solution à conduire le courant électrique.

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

G : conductance (S)

R : résistance (Ω)

I : intensité (A)

U : tension (V)

Définition 5

La conductivité est une grandeur proportionnelle à la conductance, qui ne dépend que de la nature de la solution.

$$\sigma = k \times G$$

σ : conductivité (S.m^{-1}) k : coefficient de cellule (m^{-1}) G : conductance : (S)

Loi de Kohlrausch

La conductivité est une grandeur additive :

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

La conductivité est proportionnelle à la concentration.

σ : conductivité (S.m^{-1})

λ : conductivité molaire ionique ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$[X_i]$: concentration molaire de l'ion i (mol.L^{-1})

Exemple 1

Une solution aqueuse de chlorure de sodium contient les espèces : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$. Seuls les ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ participent à la conductivité de la solution.

La conductivité de la solution s'écrit donc : $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot c + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot c = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot c$

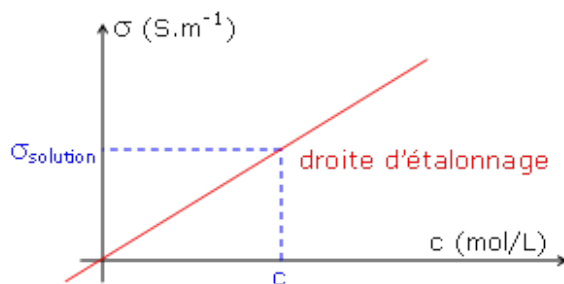


FIGURE 2.5 – Loi de Kohlrausch

IV. Exercices

- ▷ 30 p 56
- ▷ 32 p 56
- ▷ 35 p 57
- ▷ 39 p 59
- ▷ 40 p 60