

# 1

# Méthodes physiques d'analyse

## 1. pH d'une solution

### a) Détermination par le calcul

Le pH (potentiel hydrogène) d'une solution est lié à sa concentration en ions oxonium  $[H_3O^+]$ . Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^0}\right) \text{ avec } \begin{cases} [H_3O^+] \text{ en } mol \cdot L^{-1} \\ C^0 : \text{ la concentration standard} \\ C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \log(ab) &= \log(a) + \log(b) \\ \log\left(\frac{a}{b}\right) &= \log(a) - \log(b) \end{aligned}$$

Pages 26 et 27

Réciproquement, il est possible de calculer la concentration en ions oxonium connaissant le pH de la solution :

$$[H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH}$$

Plus la concentration en ion oxonium est élevée, et plus le pH est faible (pH est une fonction décroissante de  $[H_3O^+]$ )

### b) Détermination par mesure

Le papier pH ou les indicateurs colorés donnent une indication sur la valeur du pH (précision d'environ une unité de pH).

Pour plus de précision, on utilise un pH-mètre. La mesure est fiable pour des pH compris entre 1 et 13, soit pour des concentrations variant entre  $10^{-1}$  et  $10^{-13} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'incertitude sur la mesure avec les pH-mètres du lycée est de 0,1 unité.

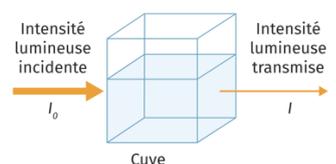
Exercices 27 à 30 page 74

## 2. Identification par spectroscopie

### a) Principe de la spectroscopie

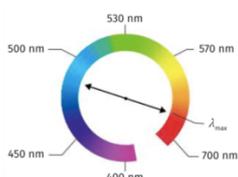
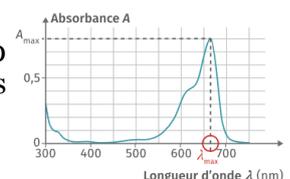
L'analyse spectroscopique est une technique basée sur l'absorption de certains rayonnements par substance à analyser.

On distingue la spectroscopie UV-visible de la spectroscopie IR, car ces deux techniques utilisent des rayonnements de longueurs d'onde différentes et fournissent des informations différentes.



### b) Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible utilise des rayonnements compris entre 100 nm et 800 nm. Ces rayonnements peuvent être absorbés par les électrons de certaines liaisons moléculaires.



La couleur apparente d'une espèce colorée éclairée sous lumière blanche se déduit de son spectre dans le domaine du visible : il s'agit de la couleur complémentaire du rayonnement pour lequel l'absorbance est maximale.

Pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution, sans unité, correspond à la somme des absorbances dues à chaque espèce colorée  $X_i(aq)$ . C'est le **loi de Beer-Lambert** :

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n k_{i,\lambda} \cdot [X_i]$$

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i,\lambda} \cdot \ell \cdot [X_i]$$

$A_\lambda$ : absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$

$k_{i,\lambda}$ : coefficient de proportionnalité à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $L \cdot mol^{-1}$ )

$\varepsilon_{i,\lambda}$ : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$\ell$ : épaisseur de la cuve (cm)

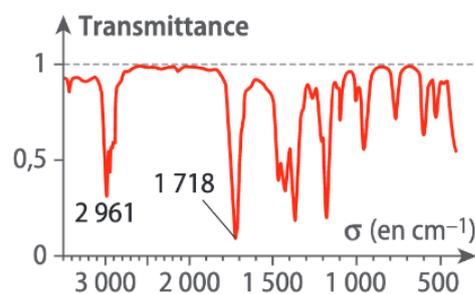
$[X_i]$ : concentration de l'espèce colorée ( $mol \cdot L^{-1}$ )

Exercices 42 et 43 page 75

### c) Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge utilise des rayonnements de longueur d'onde comprise entre  $2,5 \mu m$  et  $25 \mu m$  (soit  $4\,000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces rayonnements permettent de faire vibrer les liaisons moléculaires.

Sur un spectre IR, on analyse les bandes d'absorption pour identifier des liaisons et en déduire la présence de groupes caractéristiques.



Spectre IR de la butanone

Un spectre IR présente habituellement la transmittance  $T$ , grandeur sans unité égale au rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente, en fonction du nombre d'onde  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ avec } \begin{cases} \sigma \text{ en } m^{-1}, \text{ le plus souvent en } cm^{-1} \\ \lambda \text{ en } m \end{cases}$$

Famille	Alcool	Acide carboxylique	Aldéhyde	Cétone	Ester	Amide	Amine
Groupe caractéristique	$-O-H$	$\begin{array}{c} -C-O-H \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-H \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-O- \\    \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-N- \\    \quad   \\ O \quad H \end{array}$	$\begin{array}{c} -N- \\   \\ H \end{array}$
Liaisons et nombres d'onde (en $\text{cm}^{-1}$ )	O—H : 3 200 à 3 600		C—H : 2 800		C—O : 1 300	N—H : 3 100 à 3 500, parfois deux bandes	
	C=O : vers 1 700, bande fine et profonde						

Exercices 31, 32 page 74 et 45 page 75

### 3. Conductimétrie

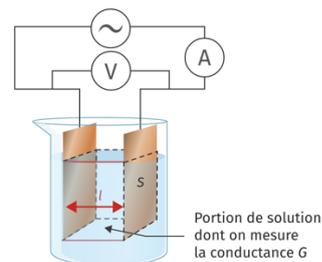
#### a) Conductance d'une portion de solution

Une portion de solution ionique placée entre deux plaques métalliques se comporte comme un conducteur ohmique.

La tension  $U$  appliquée entre deux plaques métalliques plongeant dans la solution est proportionnelle à l'intensité  $I$  du courant dans le circuit, selon la loi d'Ohm  $U=R \cdot I$ .

Plutôt que la résistance  $R$ , on utilise en chimie la conductance  $G$  exprimée en siemens (S) :

$$G = \frac{1}{R} \text{ avec } \begin{cases} G \text{ en siemens } S \\ R \text{ en ohm } \Omega \end{cases}$$



#### b) Conductivité d'une solution

La conductance  $G$  dépend de la géométrie de la cellule de mesure. Si les plaques sont plus espacées, ou si leur surface est plus petite, alors la conductance  $G$  est plus faible

La conductivité  $\sigma$  d'une solution est une grandeur caractéristique de la solution dépendant de sa nature, de sa concentration et de la température. En revanche, elle est indépendante de la cellule de mesure :

$$\sigma = G \times \frac{\ell}{S} \quad \begin{cases} \sigma : \text{conductivité } (S \cdot m^{-1}) \\ G : \text{conductance } (S) \\ \ell : \text{distance entre les plaques} \\ S : \text{surface des plaques} \end{cases}$$

Cette relation est le plus souvent simplifiée par :

$$\sigma = k \times G, \text{ avec } k \text{ la constante de cellule exprimée en } m^{-1}$$

#### c) Loi de Kohlrausch

Pour une solution suffisamment diluée (inférieure à  $10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ), contenant les ions  $X_1(aq)$ ,  $X_2(aq)$ , ..., et  $X_n(aq)$ , la conductivité  $\sigma$  de la solution s'exprime selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_1 \times [X_1] + \lambda_2 \times [X_2] + \dots + \lambda_n \times [X_n]$$

Soit,

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

Les valeurs des conductivités molaires ioniques étant fournies, la mesure de la conductivité permet de déterminer la valeur de la concentration de la solution.

Ion	Conductivité molaires ioniques à 25 °C (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
$H_3O^+$	$35,0 \times 10^{-3}$
$HO^-$	$19,8 \times 10^{-3}$
$Na^+$	$5,0 \times 10^{-3}$
$Cl^-$	$7,6 \times 10^{-3}$
$NO_3^-$	$7,1 \times 10^{-3}$
$K^+$	$7,3 \times 10^{-3}$
$SO_4^{2-}$	$16,0 \times 10^{-3}$
$Ni^{2+}$	$10,8 \times 10^{-3}$

Exercices 56 page 77 et 66 page 79

## 4. Dosage par étalonnage

**Doser** une espèce chimique en solution consiste à **déterminer sa concentration en quantité de matière** dans la solution. **Doser par étalonnage** consiste à mesurer une **grandeur physique** dont la valeur dépend de la concentration  $C$  de l'espèce chimique en solution. C'est une méthode de dosage non destructive.

**Méthode pour déterminer la concentration de la solution inconnue**  $C_{inconnue}$

- Réaliser une gamme étalon (au moins 5 solutions) de concentrations  $c_i$ .
- Mesurer la grandeur physique pour chaque solution de la gamme étalon.
- Réaliser la représentation graphique du tableau de mesures obtenu.
- Mesurer la grandeur physique pour la solution dont on veut déterminer la concentration.
- Lire graphiquement la valeur de  $C_{inconnue}$  ou utiliser l'équation de droite modélisée.

Exercices 35 page 74 ; 54 page 77 ; 61 page 78 ; 70 page 81 et 72 page 82

## 5. La loi des gaz parfaits

À l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités (atomes ou molécules) en mouvement désordonné. Un gaz est dit « parfait » si la taille des entités est négligeable devant la distance qui les sépare et si les interactions entre elles sont négligeables.

À basse pression, tous les gaz peuvent être considérés comme parfaits.



L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :

$$P \times V = n \times R \times T \left\{ \begin{array}{l} P : \text{Pression en Pa} \\ V : \text{Volume en m}^3 \\ n : \text{quantité en mol} \\ R : \text{constante des GP} \\ T : \text{température en K} \end{array} \right.$$

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

À température et pression fixée, une quantité de gaz parfait occupe le même volume molaire quel que soit le gaz.

Le volume molaire  $V_m$  d'un gaz parfait est le volume occupé par une mole de ce gaz :

$$V_m = \frac{R \times T}{P}$$

Le volume molaire  $V_m$  permet de relier la quantité de gaz  $n$  à son volume  $V$ , c'est la loi d'Avogadro-Ampère

$$V = n \times V_m$$

La valeur du volume molaire  $V_m$  sera donnée dans les énoncés ou sera à retrouver à partir de la loi des gaz parfaits.

Exercices 68 page 79 et 73 page 82