

Fiche de cours

Analyse par des méthodes physiques

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 PH D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Définition. Le **pH** d'une solution aqueuse diluée est défini à partir de la concentration en ions oxonium par

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \quad \text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le pH est *sans unité*. Rappels : $\log(10^x) = x$, $\log(ab) = \log a + \log b$, $\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$.

Propriété. Une solution est d'autant plus acide que son pH est *petit*. Diluer 10 fois une solution dont les ions oxonium ne sont ni consommés ni produits lors de la dilution (cas de l'acide chlorhydrique) divise $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par 10 et *augmente* le pH d'une unité; ce n'est pas vrai pour toutes les solutions acides (voir le chapitre 9). La définition n'est valable que pour des solutions **diluées** ($[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2 SPECTROPHOTOMÉTRIE : LOI DE BEER-LAMBERT

Définition. L'**absorbance** A , mesurée par un spectrophotomètre à une longueur d'onde λ donnée, est une grandeur *sans unité* qui mesure l'atténuation de la lumière traversant la solution.

Propriété — loi de Beer-Lambert. Pour une solution *diluée* d'une espèce colorée, à λ fixée, $A = \varepsilon \ell c$: ε est le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (propre à l'espèce, à λ et au solvant), ℓ l'épaisseur traversée en cm, c la concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À ℓ et λ fixées, $A = k c$ est **linéaire** en c .

Méthode — choisir la longueur d'onde de travail. tracer le **spectre d'absorption** $A = f(\lambda)$ et se placer à λ_{max} , longueur d'onde du maximum d'absorbance : la mesure y est la plus sensible. La couleur *perçue* de la solution est la couleur **complémentaire** de la radiation la plus absorbée (absorber le vert donne du magenta).

3 CONDUCTIMÉTRIE : LOI DE KOHLRAUSCH

Définition. La **conductance** G (en S) mesurée par une cellule et la **conductivité** σ de la solution (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) sont reliées par $G = \sigma / k_{\text{cell}}$, où la **constante de cellule** $k_{\text{cell}} = L/S$ (en m^{-1}) est le rapport de la distance entre les plaques à leur surface.

Propriété — loi de Kohlrausch. Pour une solution *diluée*, la conductivité est la *somme* des contributions de tous les ions présents :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i la conductivité molaire ionique en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $[X_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; σ est alors en $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$. **Conversion** : $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

4 ÉQUATION D'ÉTAT DU GAZ PARFAIT

Propriété. Pour un gaz assimilé à un **gaz parfait** (gaz peu dense), $P V = n R T$, avec P en Pa, V en m^3 , T en K ($T = \theta + 273,15$) et $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Le **volume molaire** vaut $V_m = \frac{V}{n} = \frac{R T}{P}$: il ne dépend que de P et T , pas de la nature du gaz.

5 SPECTROSCOPIES UV-VISIBLE ET INFRAROUGE

Propriété. Un **spectre UV-visible** (λ de 200 nm à 800 nm) renseigne sur la couleur d'une espèce. Un **spectre infrarouge** donne la transmittance en fonction du **nombre d'onde** (en cm^{-1} , de 4 000 à 500) : chaque *bande d'absorption* est associée à une liaison, donc à un **groupe caractéristique**, identifié à l'aide d'une *table fournie*.

■ DONNÉES — Quelques bandes infrarouges caractéristiques

- O – H d'un alcool (lié) : $3\,200$ à $3\,400\text{ cm}^{-1}$, bande *forte et large* • O – H d'un acide carboxylique : $2\,500$ à $3\,200\text{ cm}^{-1}$, très large.
- N – H d'une amine : $3\,300$ à $3\,500\text{ cm}^{-1}$ (bandes fines) • C – H : $2\,800$ à $3\,000\text{ cm}^{-1}$.
- C = O (aldéhyde, cétone, acide, ester) : $1\,650$ à $1\,750\text{ cm}^{-1}$, bande *intense et fine* • C = C : $1\,625$ à $1\,685\text{ cm}^{-1}$.

6 DOSAGE PAR ÉTALONNAGE

Définition. Dans un **dosage par étalonnage**, on mesure une grandeur physique (A , σ , G) sur une série de **solutions étalons** de concentrations connues, on trace la **courbe d'étalonnage** de cette grandeur en fonction de c , puis on y reporte la mesure faite sur la solution à doser.

Méthode — exploiter une courbe d'étalonnage. vérifier que les points sont alignés avec l'origine, déterminer le coefficient directeur k , puis calculer $c = A/k$ (ou σ/k). Ce dosage est *non destructif*.

7 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Passer du pH à $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et inversement ; prévoir l'effet d'une dilution sur le pH.
- Exploiter un spectre d'absorption pour choisir λ , puis la loi de Beer-Lambert pour déterminer une concentration.
- Exploiter une mesure de conductance ou de conductivité avec la loi de Kohlrausch (conversions d'unités).
- Déterminer une quantité de matière, un volume ou une pression de gaz avec $PV = nRT$.
- Identifier un groupe caractéristique sur un spectre infrarouge ; exploiter une courbe d'étalonnage pour doser une espèce.

8 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — du pH à la concentration

Une solution a un pH de 3,40. Alors $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-3,40} = 4,0 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Si on la dilue 10 fois sans que les ions oxonium soient consommés ni produits, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le nouveau pH vaut $-\log(4,0 \times 10^{-5}) = 4,40$: le pH augmente d'une unité.

★ EXEMPLE — loi de Beer-Lambert

À $\lambda_{\text{max}} = 540\text{ nm}$, une solution de permanganate de potassium a une absorbance $A = 0,48$ dans une cuve d'épaisseur $\ell = 1,0\text{ cm}$, avec $\varepsilon = 2,4 \times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Alors $c = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0,48}{2,4 \times 10^3 \times 1,0} = 2,0 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

★ EXEMPLE — conductivité et conversions

Solution de chlorure de potassium à $c = 1,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,0\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, avec $\lambda(\text{K}^+) = 7,35$ et $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63$ en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$: $\sigma = (7,35 + 7,63) \times 1,0 = 15,0\text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 1,50 \times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

★ EXEMPLE — gaz parfait

Un flacon de $V = 250\text{ mL} = 2,50 \times 10^{-4}\text{ m}^3$ contient du dioxygène à $P = 1,013 \times 10^5\text{ Pa}$ et $\theta = 20^\circ\text{C}$, soit $T = 293\text{ K}$: $n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 2,50 \times 10^{-4}}{8,314 \times 293} = 1,04 \times 10^{-2}\text{ mol}$.

✗ PIÈGES

- Oublier les conversions en conductimétrie : λ_i en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ impose $[X_i]$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$, pas en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Confondre conductance G (en S, propre à la cellule) et conductivité σ (en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, propre à la solution).
- Utiliser $PV = nRT$ avec V en litres, P en bars ou T en degrés Celsius : le système international est obligatoire.
- Croire que la solution a la couleur de la radiation absorbée : elle a la couleur *complémentaire*.
- Appliquer Beer-Lambert à une solution trop concentrée, ou avec un ε mesuré à une autre longueur d'onde.