Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Cours · Terminale Spécialité Physique-Chimie · Constitution et transformations de la matière · Chapitre 2

II. Cours III. Boîte à outils et synthèse

Nom : ..... Prénom : ..... Classe : ..... Date : .....

SOMMAIRE

II. Cours
2.1 Analyse par mesure d'absorbance
2.2 Conductance et conductivité
2.3 Analyse par mesure de pression
2.4 Dosage par étalonnage
III. Boîte à outils et synthèse
3.1 Concentrations, dilution, unités
3.2 Tableau de synthèse

CAPACITÉS À MAÎTRISER

- Mesurer une **absorbance**, exploiter un spectre et la loi de **Beer-Lambert**
- Mesurer une **conductance**, en déduire une **conductivité**, exploiter la loi de **Kohlrausch**
- Déterminer une **quantité de matière de gaz** par mesure de pression (gaz parfait)
- Réaliser et exploiter un **dosage par étalonnage**.

II Cours

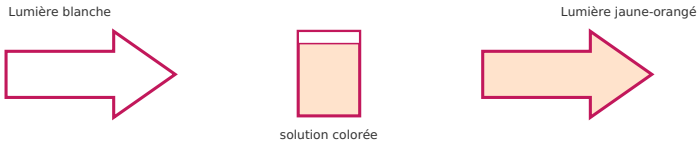
2.1 Analyse par mesure d'absorbance

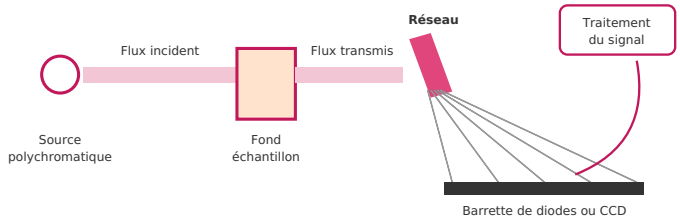
■ Spectre d'absorption d'une solution colorée

Lorsque la **lumière blanche** traverse une solution colorée, certaines longueurs d'onde sont **absorbées** par la solution. La couleur perçue est celle des radiations transmises : elle est complémentaire de celle des radiations absorbées.

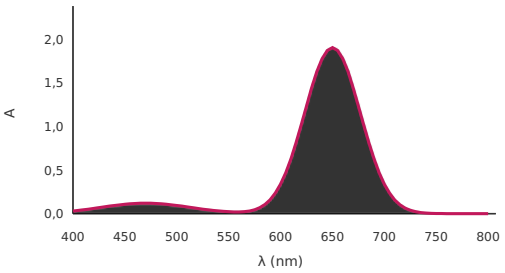
DÉFINITION

L'**absorbance** A_λ est une grandeur physique **sans unité** qui caractérise la capacité de la solution à absorber une radiation de longueur d'onde donnée. Elle se mesure avec un **spectrophotomètre**, qui donne la courbe $A_\lambda = f(\lambda)$ appelée **spectre d'absorption** de la solution.





Principe d'un spectrophotomètre



Spectre d'absorption d'un colorant (schéma)

■ Loi de Beer-Lambert

LOI DE BEER-LAMBERT

L'absorbance A_λ à une longueur d'onde λ donnée d'une solution colorée est :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C$$

A_λ : absorbance à la longueur d'onde λ (sans unité) · ε_λ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) · ℓ : largeur de la cuve (cm) · C : concentration en soluté apporté ($mol \cdot L^{-1}$)

- Le coefficient ε_λ dépend de **l'espèce chimique** et de la **longueur d'onde** λ.
- L'absorbance 0 est attribuée au solvant seul : cette opération s'appelle **faire le blanc**. La loi s'applique une fois le blanc réalisé.
- Pour des conditions expérimentales fixées (ε_λ, λ et ℓ constants), l'absorbance est **proportionnelle à la concentration**.

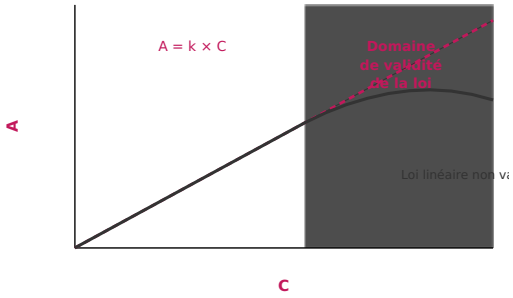
$$A_\lambda = k_\lambda \times C \quad \text{avec} \quad k_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell \quad (L \cdot mol^{-1})$$

DOMAINE DE VALIDITÉ

La proportionnalité entre l'absorbance et la concentration est valable pour :

- des absorbances **inférieures à 2** ;
- des solutions **limpides** ;
- des solutions **peu concentrées**.

On travaille de préférence à la longueur d'onde λ_{max} de **absorbance maximale**, pour une mesure précise.



EXEMPLE

Un spectrophotomètre mesure une absorbance $A_{525} = 0{,}103$ pour une solution de permanganate de potassium. Calculer la concentration apportée en soluté C sachant que le coefficient de proportionnalité à 525 nm vaut $k_{525} = 225\times10^{1}$ L·mol^{-1}.

$A_{525} = k_{525} \times C \Rightarrow C = A_{525} / k_{525} = 0{,}103 / (225\times10^{1}$ L·mol$^{-1}) \approx$ **$4{,}58\times10^{-5}$ mol·L^{-1}**

HISTOIRE DES SCIENCES

Le physicien-astronome **Pierre Bouguer** (1729) puis **Johann Heinrich Lambert** (1760) montrent que la lumière s'atténue de façon exponentielle en traversant un milieu absorbant. En 1852, le physicien allemand **August Beer** relie cette atténuation à la concentration de la solution : la loi de Beer-Lambert est née.

2.2 Analyse par mesure de conductance et de conductivité

■ Conductance d'une portion de solution

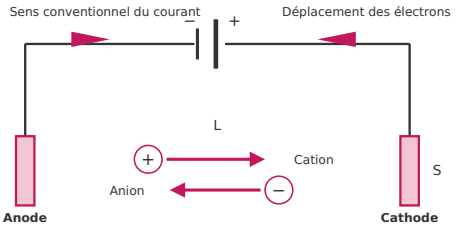
Les **solutions ioniques** (ou électrolytiques) conduisent le courant électrique par un **double déplacement des ions** : les **cations** se déplacent dans le sens conventionnel du courant, les **anions** en sens inverse.

CONDUCTANCE

La conductance G d'une portion de solution comprise entre deux plaques quantifie son caractère conducteur. C'est l'**inverse de la résistance**.

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

G en siemens (S) · R en ohm (Ω) · I en ampère (A) · U en volt (V)



Cellule de mesure et déplacement des ions (schéma de principe en courant continu)

La conductance se mesure en **courant alternatif de haute fréquence**, afin d'éviter l'électrolyse de la solution.

■ Conductivité d'une solution

La conductance dépend de **facteurs liés à la cellule de mesure** et de **facteurs liés à la solution ionique**.

POUR UNE SOLUTION IONIQUE DONNÉE

La conductance est :
- **proportionnelle** à la surface S des plaques ;
- **inversement proportionnelle** à la distance L entre les plaques.

POUR UNE CELLULE DE MESURE DONNÉE

La conductance :
- est **proportionnelle** à la concentration C en soluté apporté ;
- dépend de la **nature des ions** ;
- dépend de la **température**.

CONDUCTIVITÉ σ

$$G = \sigma \times S/L \Leftrightarrow \sigma = G \times L/S = G \times k_{cell} \quad \text{avec} \quad k_{cell} = L/S$$

- σ (S·m⁻¹) est une caractéristique de **la solution** : elle ne dépend pas de la cellule de mesure.
- k_{cell} (m⁻¹) est la **constante de cellule** : elle ne dépend que de la géométrie de la cellule de mesure.
- Un **conductimètre** doit être **étalonné** au préalable avec une solution étalon de chlorure de potassium, afin de fixer k_{cell}. Il peut ensuite afficher directement la conductivité.

■ Loi de Kohlrausch

LOI DE KOHLRAUSCH

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

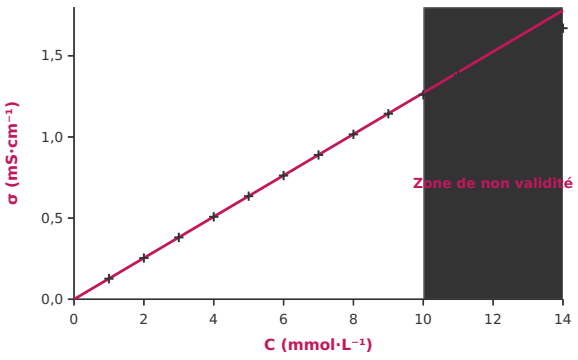
$$\sigma = \Sigma\, \lambda_i \times [X_i]$$

σ en S·m⁻¹ · λ en S·m²·mol⁻¹ · [X] en **mol·m⁻³** · Σ (sigma majuscule) : somme sur tous les ions i.

Doc. · Conductivités ioniques molaires à 25 °C

Ion	λ (S·m²·mol⁻¹)
H_3O^+	35,0×10⁻³
HO^-	19,9×10⁻³
Na^+	5,01×10⁻³
Cl^-	7,63×10⁻³
Mg^{2+}	10,6×10⁻³
SO_4^{2-}	16,0×10⁻³
NO_3^-	7,14×10⁻³

La valeur de λ dépend de la température et de la nature de l'ion.



Conductivité en fonction de la concentration : proportionnalité valable pour C < 10⁻² mol·L⁻¹

EXEMPLE

Soit une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration en soluté C = 1,0×10⁻² mol·L⁻¹. D'après la formule de la solution : $[Na^+] = [HO^-] = C = 1{,}0\times10^{-2}$ mol·L⁻¹ = 1,0×10¹ mol·m⁻³, car 1 m³ = 1 000 L.

$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{HO^-} \times [HO^-] = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \times C$

$\sigma = (5{,}01\times10^{-3} + 19{,}9\times10^{-3}) \times 1{,}0\times10^{1} =$ **0,25 S·m⁻¹**

ÉVITER LES ERREURS
Dans la loi de Kohlrausch, la concentration s'exprime en **mol·m⁻³** et non en mol·L⁻¹.
1 mol·L⁻¹ = 10³ mol·m⁻³ ; 10⁻³ mol·L⁻¹ = 1 mol·m⁻³

UNITÉS S.I.
Unité S.I. : S·m⁻¹. Les conductimètres affichent souvent des S·cm⁻¹ :
1 S·cm⁻¹ = 10² S·m⁻¹
1 mS·cm⁻¹ = 10⁻¹ S·m⁻¹
1 µS·cm⁻¹ = 10⁻⁴ S·m⁻¹

HISTOIRE DES SCIENCES
À la fin du XIX^{e} siècle, le physicien allemand **Friedrich Kohlrausch** (1840-1910) étudie la conductivité des électrolytes et établit que, dans une solution diluée, **chaque ion contribue à la conductivité indépendamment des autres**. C'est le principe de la migration indépendante des ions, à l'origine de la loi qui porte son nom.

2.3 Analyse par mesure de pression

La mesure de la pression d'un gaz permet de **calculer la quantité de matière** contenue dans ce gaz.

■ Modèle du gaz parfait

GAZ PARFAIT
Le gaz parfait est un modèle qui décrit de manière simplifiée le comportement d'un gaz. Il repose sur **deux hypothèses** :
• les molécules sont des **points matériels** (elles sont dites ponctuelles) ;
• toutes les **interactions** entre les molécules de gaz sont **négligeables**.
Ce modèle est valable pour de **faibles pressions** et des températures **éloignées de la température d'ébullition** du gaz.

■ Équation d'état du gaz parfait

ÉQUATION D'ÉTAT
Les variables d'état, pression P, volume V, température T et quantité de matière n, sont liées par :

$$P \times V = n \times R \times T \Leftrightarrow n = (P \times V) / (R \times T)$$

P : pression du gaz (Pa) · V : volume du gaz (m³) · n : quantité de matière (mol) · T : température (K) · R : constante des gaz parfaits, R = 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹

ÉVITER LES ERREURS
Dans l'équation d'état du gaz parfait :
• V en **m³** : 1 m³ = 1 000 L et 1 L = 10⁻³ m³
• P en **pascal (Pa)** : 1 bar = 1,0×10⁵ Pa
• T en **kelvin** : T(K) = θ(°C) + 273,15

VOLUME MOLAIRE D'UN GAZ
Le volume molaire V_m est le volume occupé par **une mole** de gaz : $V_m = V / n$. D'après l'équation d'état : $\mathbf{V_m = R \times T / P}$. À θ = 20 °C et P = 1 013 hPa, tous les gaz parfaits ont le même volume molaire : V_m = **24,0 L·mol⁻¹**.

EXEMPLE
Un flacon de volume V = 5,0 L contient du dihydrogène gazeux H_2 à 20 °C sous la pression P = 1,013×10⁵ Pa. Calculer la quantité de matière de dihydrogène.
Conversions : V = 5,0×10⁻³ m³ et T = 20 + 273 = 293 K.
$n(H_2) = (P \times V) / (R \times T)$ = (1,013×10⁵ Pa × 5,0×10⁻³ m³) / (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹ × 293 K) ≈ **0,21 mol**

HISTOIRE DES SCIENCES
Établir la forme actuelle de l'équation d'état du gaz parfait, qui date de 1834, a demandé le travail de **six savants et quatre lois** :
• **Boyle** (1662) puis **Mariotte** (1679) : pour une quantité de gaz donnée à **température constante**, P × V = constante ;
• **Charles** (1787) : pour un gaz à pression constante, V/T = constante ;
• **Gay-Lussac** (1807) : pour une quantité de gaz donnée à volume constant, P/T = constante ;
• **Avogadro-Ampère** (1811) : des volumes égaux de gaz différents, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules.
En 1834, **Clapeyron** réunit ces résultats en une seule équation d'état.

2.4 Dosage par étalonnage

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

Caractéristique de l'espèce	Espèce colorée	Espèce conductrice de courant
Méthode de dosage	Mesure de l'absorbance A par spectrophotométrie	Mesure de la conductivité σ avec un conductimètre

■ Déterminer la concentration $C_{inconnue}$

1. Fabriquer une série d'**au moins cinq solutions étalons** de concentrations C_i **encadrant** la concentration inconnue.

2. Mesurer la grandeur physique X pour chaque solution étalon.

3. Tracer la **courbe d'étalonnage** représentant X en fonction de C_i.

4. **Modéliser** le graphique : c'est une **droite passant par l'origine**, car l'absorbance et la conductivité sont proportionnelles à la concentration.

5. Mesurer X pour la solution dont on veut déterminer la concentration.

6. Lire graphiquement $C_{inconnue}$ ou utiliser l'équation de la droite modélisée.



Lecture graphique d'une concentration inconnue

BON RÉFLEXE

La pente de la droite d'étalonnage vaut $k_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell$ pour l'absorbance, et $\Sigma \lambda_i$ (par mol·m⁻³) pour la conductivité. Si la solution a été **diluée** avant la mesure, on multiplie la concentration lue par le **facteur de dilution** pour retrouver celle de la solution de départ.

III Boîte à outils et synthèse

3.1 Concentrations, dilution et unités

■ Concentration apportée et concentration effective

La **concentration en soluté apporté** C se calcule à partir de la quantité de matière dissoute : C = n/V = m/(M×V). Les **concentrations effectives** $[X_i]$ des ions se déduisent de l'équation de dissolution.

Dissolution	Concentrations effectives
$NaCl(s) \rightarrow Na^+ + Cl^-$	$[Na^+] = [Cl^-] = C$
$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+} + 2\ Cl^-$	$[Ca^{2+}] = C$; $[Cl^-] = 2C$
$FeCl_3(s) \rightarrow Fe^{3+} + 3\ Cl^-$	$[Fe^{3+}] = C$; $[Cl^-] = 3C$
$Na_2SO_4(s) \rightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{2-}$	$[Na^+] = 2C$; $[SO_4^{2-}] = C$

■ Dilution

FACTEUR DE DILUTION

Lors d'une dilution, la quantité de matière de soluté se **conserve** : $C_m \times V_m = C_f \times V_f$.

$$\mathbf{F = C_m / C_f = V_f / V_m}$$

m : solution mère · f : solution fille

Protocole (dilution par 20 pour 100 mL) : $V_m = 100 / 20 = 5{,}0$ mL.

- Prélever 5,0 mL de solution mère à la **pipette jaugée**.
- Les verser dans une **fiole jaugée** de 100 mL.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au **trait de jauge**, boucher et agiter.

■ Conversions utiles

Grandeur	Conversions
Volume	1 m³ = 1 000 L · 1 L = 10^{-3} m³ · 1 mL = 10^{-6} m³
Pression	1 bar = 10^5 Pa · 1 hPa = 10^2 Pa
Température	T(K) = θ(°C) + 273,15
Concentration	1 mol·L⁻¹ = 10^3 mol·m⁻³ · 1 mmol·L⁻¹ = 1 mol·m⁻³
Conductivité	1 mS·cm⁻¹ = 10^{-1} S·m⁻¹ · 1 µS·cm⁻¹ = 10^{-4} S·m⁻¹

3.2 Tableau de synthèse

Méthode	Grandeur mesurée	Instrument	Relation	Ce qu'on en déduit · limites
Absorbance	Absorbance A (sans unité)	Spectrophotomètre (cuve de largeur ℓ)	$A = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C = k_\lambda \times C$	Concentration d'une espèce **colorée** ; valable si $A < 2$, solution limpide et peu concentrée ; mesure à λ_{max} après « le blanc ».
Conductance	Conductance G (S)	Ampèremètre + voltmètre, GBF (courant alternatif)	$G = 1/R = I/U = \sigma \times S/L$	Dépend de la cellule (S, L), de la nature et de la concentration des ions, de la température.
Conductivité	Conductivité σ ($S \cdot m^{-1}$)	Conductimètre étalonné (KCl)	$\sigma = \Sigma\, \lambda_i\, [X_i] = k_{cell} \times G$	Concentration d'une espèce **ionique** ; valable pour $C < 10^{-2}$ mol·L^{-1} ; [X] en mol·m^{-3}.
Pression	Pression P d'un gaz (Pa)	Capteur de pression	$P \times V = n \times R \times T$	Quantité de matière d'un **gaz** ; modèle du gaz parfait (basses pressions) ; V en m³, T en K.
Dosage par étalonnage	Grandeur X (A ou σ)	Solutions étalons + courbe X = f(C)	Droite passant par l'origine	Lecture de $C_{inconnue}$ sur la droite ; ≥ 5 étalons qui encadrent C ; méthode non destructive.

RÉFLEXES POUR RÉSOUDRE UN EXERCICE

- Je **repère la méthode** : absorbance (espèce colorée), conductivité (ions), pression (gaz).
- Je **convertis** : L → m³, bar ou hPa → Pa, °C → K, mol·L^{-1} → mol·m^{-3} (Kohlrausch).
- J'écris l'**équation de dissolution** pour trouver les concentrations effectives $[X_i]$, sans oublier les **coefficients stœchiométriques**.
- Je vérifie le **domaine de validité** : $A < 2$ pour Beer-Lambert, $C < 10^{-2}$ mol·L^{-1} pour Kohlrausch.
- Pour un dosage par étalonnage : droite **passant par l'origine**, étalons qui **encadrent** la concentration inconnue.
- Je n'oublie pas le **facteur de dilution** et je donne un résultat avec **unité** et un nombre de chiffres significatifs adapté.