

CHAPITRE 2

Méthodes physiques d'analyse d'un système chimique

pH · Absorbance · Conductance et conductivité · Volume d'un gaz · Dilution

Spécialité Physique-Chimie — Terminale

SOMMAIRE

1. TP introductif — Contrôle de qualité par dosage par étalonnage
2. Les grandeurs physiques permettant d'analyser un système chimique
3. Le pH d'une solution aqueuse
4. L'absorbance d'une solution — spectrophotométrie et loi de Beer-Lambert
5. La conductance et la conductivité d'une solution — loi de Kohlrausch
6. Le volume d'un gaz — équation d'état des gaz parfaits
7. Rappels sur la dilution

TP — Contrôle de qualité par un dosage par étalonnage

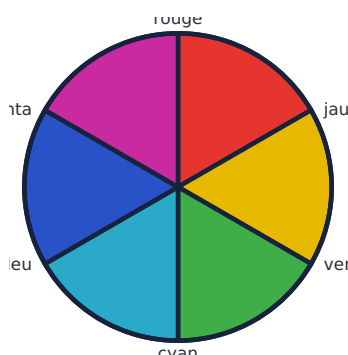
ÉNONCÉ

À la pharmacie, on trouve 250 mL de solution de Dakin (colorée). Cette solution comporte du permanganate de potassium, de formule KMnO_4 .

Objectif : déterminer la masse de KMnO_4 dans le flacon de Dakin, par un dosage par étalonnage utilisant l'absorbance de la solution.

Rappel — Qu'est-ce que l'absorbance ?

Lorsqu'une lumière blanche (contenant toutes les couleurs) traverse une solution colorée, la solution absorbe une partie des radiations lumineuses : elle absorbe la couleur **complémentaire** de la couleur qu'elle nous renvoie. Par exemple, une solution magenta absorbe la lumière verte : c'est cette absorption qui donne sa couleur à la solution.



Cercle chromatique — chaque couleur est diamétralement opposée à sa complémentaire (ex. le vert est complémentaire du magenta)

À RETENIR — TRANSMITTANCE ET ABSORBANCE

$$T = I / I_0$$

- T** transmittance de la solution (sans unité, $0 \leq T \leq 1$)
I₀ intensité lumineuse incidente (avant la cuve)
I intensité lumineuse transmise (après la cuve)

$$A = -\log(T) = \log(I_0 / I)$$

- A** absorbance de la solution (sans unité)

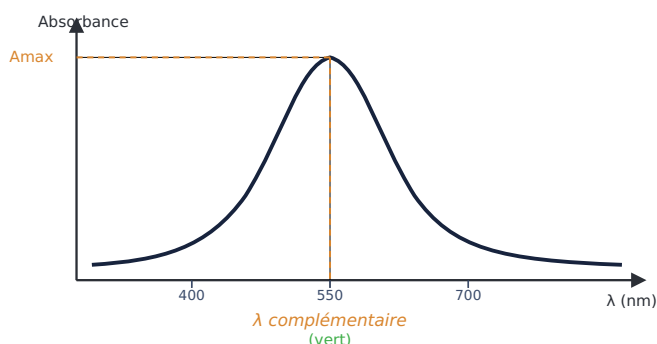
POINT DE VIGILANCE

La transmittance T est le **rapport** I/I_0 (et non un logarithme), et l'absorbance A n'est pas égale à « $1 - T$ » : elle se calcule par $A = -\log(T)$. Ces deux grandeurs sont liées par une relation logarithmique, ce qui permet à l'absorbance de rester proportionnelle à la concentration même pour des solutions très colorées.

Plus une solution absorbe la lumière (peu de lumière transmise, I proche de 0), plus son absorbance A est grande.

Spectre d'absorption et longueur d'onde complémentaire

Le spectre d'absorption d'une espèce colorée représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Il présente un maximum d'absorbance $A_{\max}$ pour une longueur d'onde particulière, appelée **longueur d'onde complémentaire** $\lambda_{\text{complémentaire}}$: c'est la longueur d'onde de la couleur absorbée par la solution (donc la complémentaire de la couleur perçue). C'est à cette longueur d'onde que les mesures de dosage sont les plus précises.



Spectre d'absorption d'une espèce colorée — l'absorbance passe par un maximum $A_{\max}$ à la longueur d'onde $\lambda_{\text{complémentaire}}$

LOI DE BEER-LAMBERT

$$A = k \times C = \varepsilon \times l \times C$$

- A** absorbance de la solution (sans unité)
k coefficient directeur de la droite $A = f(C)$, en L.mol^{-1} (à λ et l fixées)
 ε coefficient d'extinction molaire, en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
l largeur de la cuve traversée, en cm
C concentration molaire de l'espèce colorée, en mol.L^{-1}

Le coefficient ε dépend de la nature du soluté coloré, de la longueur d'onde choisie et de la température ; il caractérise l'aptitude d'une espèce à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. Le coefficient k , lui, se lit comme le coefficient directeur de la droite d'étalonnage $A = f(C)$ obtenue expérimentalement : $k = \Delta A / \Delta C$.

DOMAINE DE VALIDITÉ

La loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions **suffisamment diluées** (typiquement $A < 1$ à 2) et pour un rayonnement monochromatique. Au-delà, la relation $A = k \times C$ cesse d'être linéaire.

Utilisation du spectrophotomètre — méthode de l'échelle de teintes

1

Régler l'appareil sur la longueur d'onde complémentaire $\lambda_{\text{complémentaire}}$ de la solution étudiée.

2

Faire le « blanc » : mesurer l'absorbance du solvant seul (eau distillée) pour la régler à zéro.

3

Réaliser une échelle de teintes par dilutions successives d'une solution mère de concentration connue, puis mesurer l'absorbance de chaque solution fille.

À partir d'une solution de permanganate de potassium de concentration connue C_0 , on prépare une échelle de teintes par dilutions successives :

Solution	S1	S2	S3	S4	S5
Facteur de dilution $F = V_{\text{fille}}/V_{\text{mère}}$	F1	F2	F3	F4	F5
$C_{\text{fille}} = C_0/F$	$C_0/F1$	$C_0/F2$	$C_0/F3$	$C_0/F4$	$C_0/F5$
Absorbance mesurée A	...	...	...	...	...

EXPLOITATION — COURBE D'ÉTALONNAGE

- Tracer le nuage de points $A = f(C)$ à partir des mesures de l'échelle de teintes : les points sont alignés (droite passant par l'origine), conformément à la loi de Beer-Lambert.
- Mesurer l'absorbance A_{Dakin} de la solution de Dakin (éventuellement diluée si son absorbance dépasse celle de l'échelle de teintes).
- Par lecture graphique (ou régression linéaire) sur la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration $C(\text{KMnO}_4)$ correspondant à A_{Dakin} .
- En déduire la masse de permanganate de potassium dans le flacon : $m = C \times V \times M$, avec V le volume total de la solution de Dakin et M la masse molaire de KMnO_4 .

I. Les grandeurs physiques permettant d'analyser un système chimique

Le pH, l'absorbance A et la conductance G (ou la conductivité σ) d'une solution, ainsi que le volume V d'un gaz, sont des grandeurs physiques mesurables qui permettent de suivre l'évolution d'un système chimique et d'en déterminer la composition.

A. Le pH d'une solution aqueuse

Le pH d'une solution aqueuse est lié à la concentration en ions oxonium H_3O^+ qu'elle contient : plus la concentration en ions oxonium est importante, plus le pH est faible.

DÉFINITION DU PH

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}_3\text{O}^+] / C^0)$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ concentration en ions oxonium, en mol.L^{-1}

C^0 concentration standard de référence, $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^0 \times 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$$

EXEMPLE

Une solution de $\text{pH} = 3,0$ contient une concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit 10 000 fois plus qu'une solution de $\text{pH} = 7,0$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$).

B. L'absorbance d'une solution

La loi de Beer-Lambert énonce que l'absorbance A d'une solution, mesurable avec un spectrophotomètre, est proportionnelle à la concentration de la ou des espèces colorées qu'elle contient (voir démonstration détaillée dans le TP ci-dessus).

À RETENIR

$$A = k \times C$$

À une longueur d'onde donnée et pour une cuve de largeur fixée, l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à sa concentration en espèce colorée. Le coefficient k dépend du soluté, de la longueur d'onde choisie et de la largeur de la cuve.

L'absorbance mesure la capacité de la solution à absorber la lumière qui la traverse ; elle n'a pas d'unité.

C. La conductance et la conductivité d'une solution

La loi de Kohlrausch énonce que la conductance G et la conductivité σ d'une solution augmentent avec les concentrations des ions qu'elle contient.

La conductance G représente la capacité d'une solution à laisser passer un courant électrique. Elle est l'inverse de la résistance électrique R de la solution, se mesure avec un conductimètre et s'exprime en siemens (S).

CONDUCTANCE

$$G = 1 / R$$

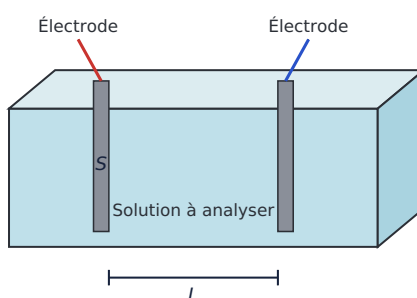
- G** conductance, en siemens (S)
R résistance électrique, en ohms (Ω)

La conductance G d'une solution est égale au produit du facteur de cellule (rapport de la surface S des électrodes sur la distance L qui les sépare) par la conductivité σ de la solution, exprimée en siemens par mètre ($S.m^{-1}$).

RELATION CONDUCTANCE - CONDUCTIVITÉ

$$G = (S / L) \times \sigma$$

- G** conductance, en S
S surface des électrodes, en m^2
L distance entre les électrodes, en m
 σ conductivité de la solution, en $S.m^{-1}$



Dispositif de mesure de la conductance — cellule à deux électrodes de surface S , séparées d'une distance L

CONSEIL PRATIQUE

Pour calculer la conductivité d'une solution, les concentrations des ions doivent être exprimées en moles par mètre cube ($mol.m^{-3}$). Or elles sont souvent données en moles par litre ($mol.L^{-1}$) : il faut

donc les convertir avec la règle suivante :

$$C (\text{mol.m}^{-3}) = C (\text{mol.L}^{-1}) \times 10^3 \quad \text{car} \quad 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

La conductivité σ d'une solution est égale à la somme des contributions de chaque ion présent. La contribution d'un ion est égale au produit de sa conductivité molaire ionique λ (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) par sa concentration.

LOI DE KOHLRAUSCH

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

σ conductivité de la solution, en S.m^{-1}

Σ somme sur tous les ions présents en solution

λ_i conductivité molaire ionique de l'ion i , en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$[X_i]$ concentration de l'ion i , en mol.m^{-3}

soit, pour deux ions : $\sigma = \lambda_1[C_1] + \lambda_2[C_2] + \dots$

REMARQUE

La conductivité σ est proportionnelle à la concentration de la solution étudiée : si la concentration augmente, la conductivité augmente, et donc la conductance G aussi. La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des solutions dont la concentration est inférieure à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solutions diluées).

D. Le volume d'un gaz

L'équation d'état des gaz parfaits montre qu'à pression et température données, le volume V d'un gaz est proportionnel à sa quantité de matière n .

ÉQUATION D'ÉTAT DES GAZ PARFAITS

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

P pression, en Pa

V volume, en m^3

n quantité de matière, en mol

R constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T température, en kelvin (K)

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

RAPPEL — VOLUME MOLAIRE

$$n_{\text{gaz}} = V_{\text{gaz}} / V_m$$

n quantité de matière de gaz, en mol

V_{gaz} volume de gaz, en L

V_m volume molaire, en L.mol^{-1}

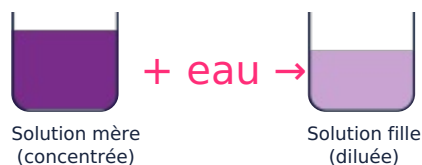
À $\theta = 0^{\circ}\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$: $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

À $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$: $V_m = 24,5 \text{ L.mol}^{-1}$

E. Rappels sur la dilution

Diluer une solution consiste à en diminuer la concentration en ajoutant du solvant, sans changer la quantité de matière de soluté dissous. On peut illustrer ce principe avec un sirop que l'on dilue dans l'eau : la quantité de sirop ne change pas, seul son volume total (et donc sa concentration) est modifié.





CONSERVATION DE LA QUANTITÉ DE MATIÈRE

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$$

On en déduit la relation liant les concentrations et les volumes des solutions mère et fille :

$$C_m \times V_m = C_f \times V_f$$

$$C_m / C_f = V_f / V_m = F$$

C_m, V_m concentration et volume de la solution mère

C_f, V_f concentration et volume de la solution fille

F facteur de dilution ($F > 1$)

$$\text{soit } C_f = C_m / F \text{ et } V_m = V_f / F$$

PROTOCOLE DE DILUTION

1. Prélever un volume V_m de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée (munie d'une propipette).
2. Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de volume V_f .
3. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
4. Boucher puis agiter (retourner plusieurs fois) pour homogénéiser la solution.

EXEMPLE D'APPLICATION

Pour préparer 100 mL d'une solution fille 10 fois moins concentrée que la solution mère ($F = 10$), on prélève $V_m = V_f / F = 100 / 10 = 10$ mL de solution mère à la pipette jaugée, que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL complétée avec de l'eau distillée.