

# PARTIE: Constitution et transformation de la matière

- Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène
- Identifier les couples acide-base mis en jeu et établir l'équation d'une réaction acide-base.
- Représenter le schéma de Lewis d'un acide ou d'une base
- Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique

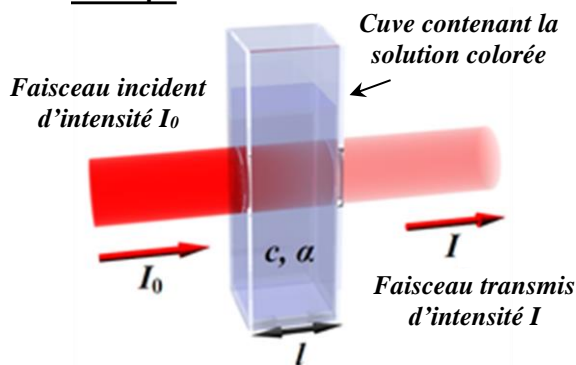
## Chapitre 5

### Analyse d'un système chimique par des méthodes physiques

En chimie, on peut avoir besoin d'identifier des espèces chimiques (ex : pendant et après une synthèse) ou de déterminer leurs concentrations (ex : analyse sanguine, contrôle de qualité d'une eau ou d'un lait ...). Pour cela on fait appel à des méthodes physiques tels que la spectroscopie (UV-visible, IR) ou le dosage par étalonnage grâce à des mesures de pH, d'absorbance A, de conductivité  $\sigma$ , de pression p ...

## I. Analyse par mesure d'absorbance ou de transmittance

### I.1 Principe



Lorsqu'un faisceau de lumière polychromatique contenant toutes les longueurs d'onde du visible traverse une espèce colorée dissoute dans un solvant, l'intensité du faisceau transmis  $I$  est inférieure à l'intensité  $I_0$ .

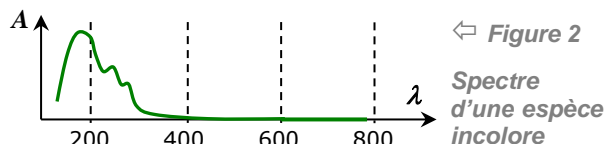
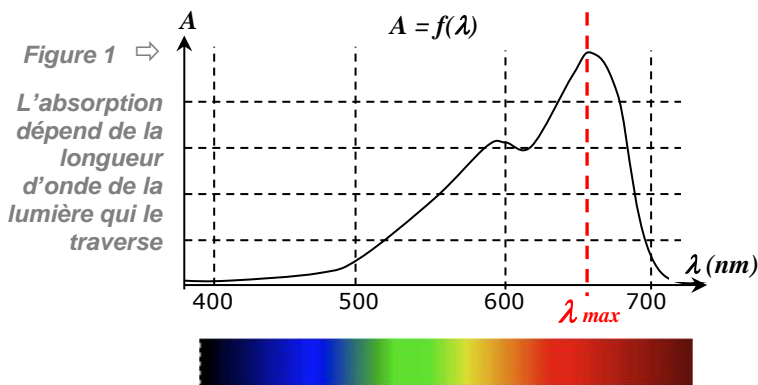
Cette diminution d'intensité est due à l'absorption plus ou moins importante par la substance colorée de certaines des longueurs d'onde incidentes.

Pour chaque longueur d'onde, on définit alors :

- la transmittance :  $T = \frac{I}{I_0}$
- l'absorbance (sans unité) :  $A = -\log \frac{I}{I_0}$

Remarques :

- Chaque longueur d'onde de la lumière incidente va être plus ou moins arrêtée par l'espèce dissoute (figure 2)
- Dans le cas d'une espèce incolore en solution (eau sucrée par exemple),  $A = 0$  quelque soit  $\lambda_{\text{visible}}$  (fig. 2)



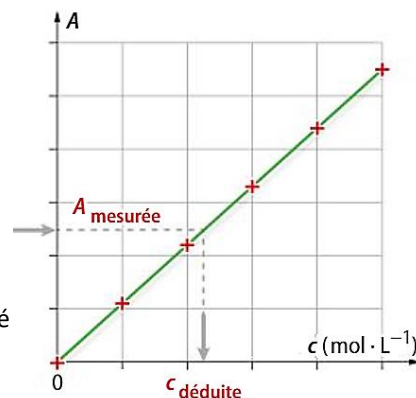
### I.2 Détermination d'une concentration grâce à la loi de Beer

Pour des concentrations suffisamment faibles ( $< 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), l'absorbance A d'une espèce en solution est proportionnelle à sa concentration C. Cette loi, établit par Beer et Lambert, s'écrit :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

$$A = k \times C$$

$\epsilon$	coefficient d'absorption molaire	$l$	longueur de la cuve ( m )
$k$	coefficient de proportionnalité		
$C$ (mol.L <sup>-1</sup> )	concentration de la solution	$A$	absorbance sans unité



On peut ainsi déterminer la concentration d'une espèce en solution grâce à une droite d'étalonnage établie expérimentalement par dilutions successive.

(afin d'augmenter la précision des mesures, il faut le régler le spectrophotomètre avec la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  du spectre d'absorption de l'espèce à analyser)

## II. Analyse par mesure de conductivité

### II.1 Conductance et conductivité

Une conductivité peut aussi se mesurer grâce à un conductimètre. En réalité, ce dernier ne mesure pas directement la conductivité  $\sigma$  mais la conductance  $G$ .

La **conductance  $G$**  d'une solution, exprimée en siemens (S), est l'inverse de sa résistance  $R$ . Elle traduit sa capacité à **conduire le courant électrique**.

$$\text{conductance (en S)} \rightarrow G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

résistance (en  $\Omega$ )

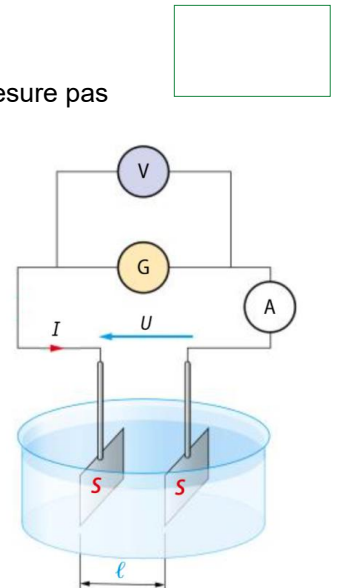
intensité du courant (en A)  
tension (en V)

La conductance d'une solution dépend de la température, de la nature et la concentration de la solution étudiée, mais aussi de la géométrie de la cellule de mesure.

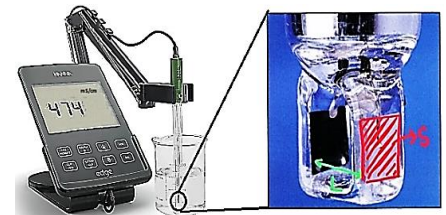
La **conductivité  $\sigma$**  ne dépend que de la température et de la nature de la solution

$$\text{conductance (en S)} \rightarrow G = \sigma \times \frac{S}{\ell}$$

surface des électrodes (en  $m^2$ )  
écart entre les électrodes (en m)  
conductivité (en  $S \cdot m^{-1}$ )



La **conductivité  $\sigma$**  d'une solution se mesure avec un **conductimètre**. Elle traduit sa capacité à conduire le courant électrique.



### II.2 Loi de Kohlrausch

La conductivité dépend de la nature des ions présents et de la concentration de ces ions.

Ainsi, la conductivité d'une solution se calcule avec la formule :

$$\sigma = \lambda_{ion1} \times [ion1] + \lambda_{ion2} \times [ion2] + \dots$$

**Loi de Kohlrausch :**

$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \times [X_i]$$

Valeurs de conductivités ioniques molaires à 25 °C

Ions	$\lambda$ ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
$H_3O^+$	$35,0 \times 10^{-3}$
$HO^-$	$19,9 \times 10^{-3}$
$Na^+$	$5,01 \times 10^{-3}$
$Cl^-$	$7,63 \times 10^{-3}$
$Mg^{2+}$	$10,6 \times 10^{-3}$
$SO_4^{2-}$	$16,0 \times 10^{-3}$
$NO_3^-$	$7,14 \times 10^{-3}$

#### Exercice :

Une solution aqueuse de volume  $V = 0,50$  L contient  $n = 0,20$  mol de chlorure de fer III ( $FeCl_3$ ).

- Calculer la concentration en soluté apporté  $C$  de cette solution.
- En déduire, en fonction de  $C$ , la concentration des ions présents.
- Déterminer l'unité de  $\sigma$  dans le système international
- Déterminer la conductivité  $\sigma$  de cette solution. On donne  $\lambda(Fe^{3+}) = 20,4 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ .

### III. Analyse par mesure de pression

#### III.1 Modèle du gaz parfait

→ Un gaz parfait est un modèle qui permet de décrire le comportement d'un gaz de manière simplifiée :

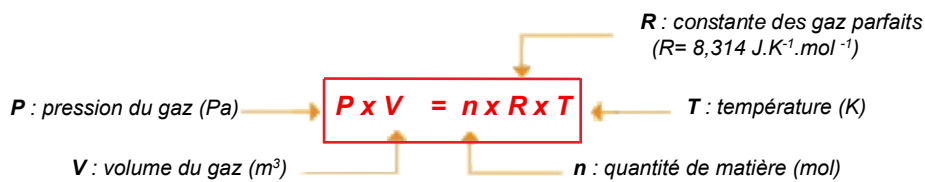
→ Il est basé sur 2 hypothèses :

- Toutes les molécules sont considérées comme des **points matériels**.
- Toutes les interactions entre les molécules sont **négligeables**

→ Ce modèle a toutefois des limites : Il ne concerne que les gaz à **faible pression et à grand volume**. Si la pression augmente trop, des interactions entre molécules se font jour et on parle de **gaz réel**

#### III.2 Equation d'état du gaz parfait

Les variables d'état, **pression  $P$** , **volume  $V$** , **température  $T$**  et **quantité de matière  $n$**  sont liées par l'équation d'état



#### Exercice :

En simplifiant, on suppose que l'air que l'on inspire est constitué de 20% de dioxygène et 80% de diazote.

- 1) Calculer la masse molaire de l'air
- 2) L'air étant à la température de  $15^\circ\text{C}$  et à la pression de  $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ , exprimer puis calculer le volume molaire de l'air
- 3) Dans ces conditions, exprimer puis calculer la masse volumique de l'air.

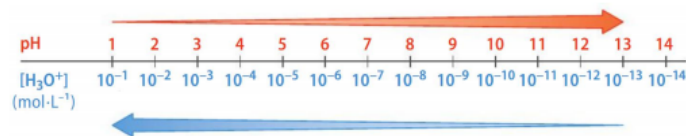
### IV. Analyse par mesure de pH

Le pH d'une solution aqueuse est lié à sa concentration en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  :

La mesure du pH permet de calculer la concentration en ion oxonium dans une solution :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^0 \times 10^{-\text{pH}}$$

Il s'ensuit que le pH augmente d'une unité lorsque la concentration en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est divisée par dix :



Le pH peut être mesuré grossièrement avec un papier indicateur (précision de  $\pm 1$ ) ou avec plus de précision grâce à un pH-mètre

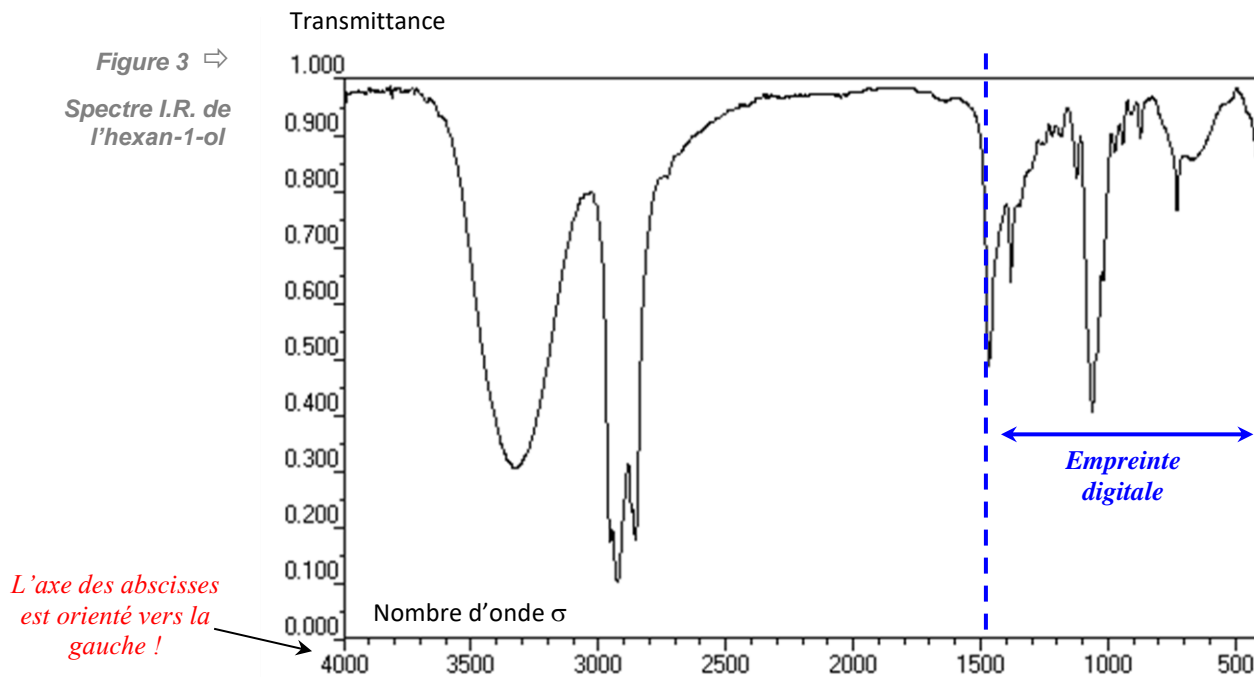


## V. Analyse par spectroscopie IR

Un spectre infrarouge représente la **transmittance T** (en %) d'une espèce chimique vis-à-vis de radiations infrarouge en fonction de leurs **nombre d'onde  $\sigma$**  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). **Il permet d'identifier les groupes caractéristiques d'une molécule car les bandes d'absorption observées sont caractéristiques des liaisons chimiques.**

- le **nombre d'onde  $\sigma$**  égal à l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$
- la **transmittance T** est égale au rapport de l'intensité I de la radiation IR transmise à travers la solution contenant l'espèce chimique et son intensité  $I_0$  initiale ( $T = \frac{I}{I_0} \times 100$ ). Sans unité, sa valeur est comprise entre 0 et 100% .

**Des tables de données spectroscopiques permettent d'attribuer les bandes d'absorption à des liaisons :**

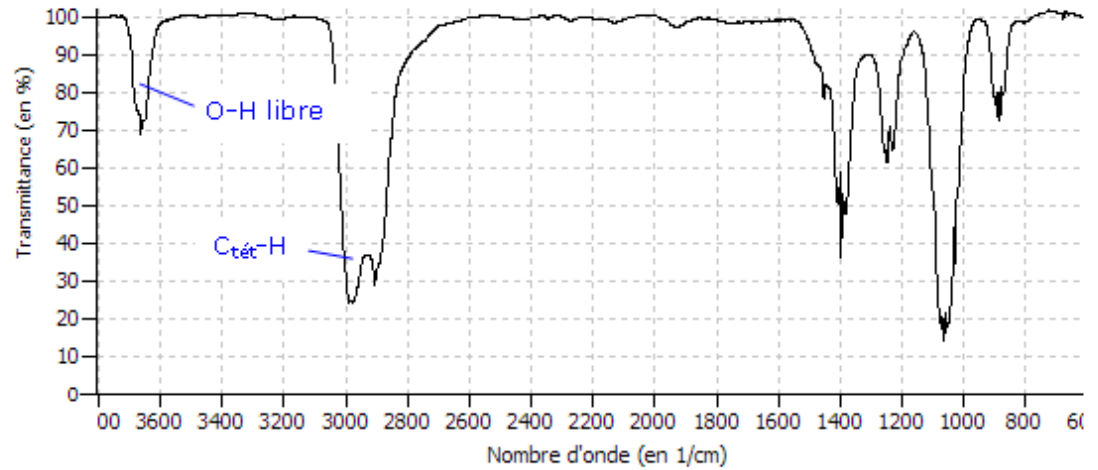


### Analyse du spectre :

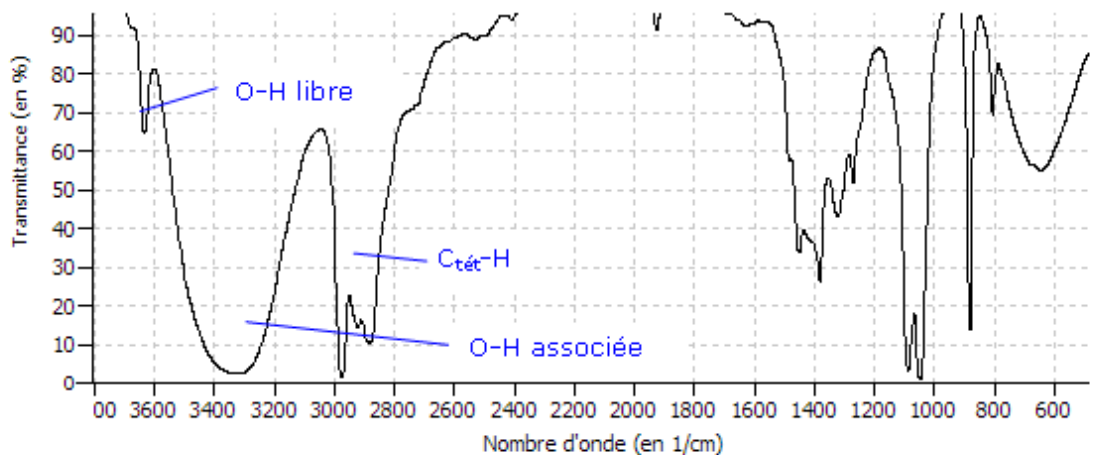
- De 400 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  la zone se nomme **empreinte digitale** de la molécule. Cette zone n'est exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.
- De 1500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on observe des pics vers le bas de largeur et d'intensité variable. Cette zone permet d'identifier la présence de certains types de liaison de la molécule et d'en déduire la nature des groupes caractéristiques (alcool, aldéhyde, ...)
- Le tableau donnant les principales caractéristiques de chaque liaison est TOUJOURS donné :

Type de liaison	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O – H en phase gazeuse	3500 à 3700	Fine	Moyenne
O – H en phase condensée	3200 à 3400	Large	Forte
N – H en phase gazeuse	3300 à 3500	Fine	Faible
N – H en phase condensée	3100 à 3300	Large	Forte
C – H (C trigonal)	3000 à 3100	Large	Moyenne à forte
C – H (C tétragonal)	2800 à 3000	Large	Forte
C = O	1700 à 1800	Fine	Forte
C – C	1100 à 1200	Variable	Très faible
C = C	1500 à 1700	Variable	Moyenne à forte

## Cas de la liaison O-H



Ethanol gazeux



Ethanol liquide

Les **liaisons hydrogène** qui apparaissent en phase condensée (solide ou liquide) entre les molécules possédant une liaison O – H se manifestent sur le spectre par une bande large et forte et de nombre d'onde inférieur à celui de la liaison O – H.

La présence de liaisons hydrogène au sein d'un échantillon est mise en évidence sur le spectre IR par la présence d'une bande très large et très forte autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$

## VI. Dosage par étalonnage

### VI.1 Principe

- Le dosage par étalonnage est une méthode de comparaison.
- La solution dans laquelle on désire doser une espèce chimique dissoute est comparée à des solutions contenant la même espèce chimique, mais à des concentrations connues. Ces dernières sont appelées solutions étalons et sont préparées par dilution.
- La comparaison se fait sur une propriété physique caractéristique de l'espèce chimique à doser (couleur, absorbance...)

### VI.2 Dosage spectrophotométrique

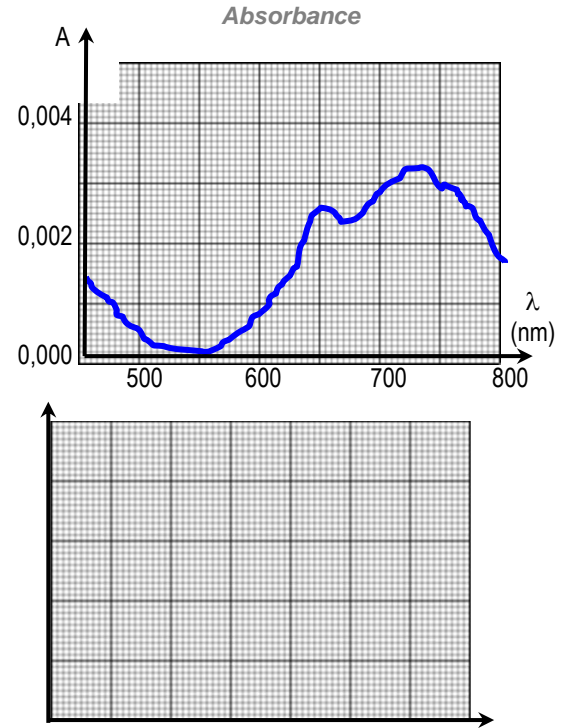
**Situation :** Etudions un cas particulier : le dosage d'une solution de chlorure de Nickel : On dispose d'une solution S de chlorure de nickel de concentration  $C_S$  inconnue. Pour déterminer cette concentration, on prépare une série de solutions étalons de chlorure de nickel à diverses concentrations.

**Questions :**

- a. En observant le spectre d'absorption ci-contre, d'une solution de chlorure de nickel, déterminer la longueur d'onde idéale  $\lambda_0$  pour effectuer un dosage spectrophotométrique par étalonnage.

On mesure alors l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda_0$  des solutions étalons de chlorure de nickel.

Solution étalon	1	2	3	4	5
Concentration (mmol/L)	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
Absorbance mesurée	0,10	0,14	0,19	0,26	0,30



- b. Les solutions étalons ont été obtenues en diluant une solution mère de concentration  $C_0 = 0,100 \text{ mol/L}$ . Déterminer le volume de la solution mère qu'il a fallu prélever pour fabriquer 50 mL de la solution étalon 1.
- c. Tracer ci-contre la droite d'étalonnage à partir des valeurs obtenues avec les solutions étalons.
- d. A partir de la loi de Beer – Lambert, montrer que pour une même espèce chimique dissoute, l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration du soluté.
- e. Justifier alors l'allure de la courbe d'étalonnage obtenue sur le graphe ci-contre.
- f. On place alors de la solution S dans la cuve du spectrophotomètre et on mesure pour la longueur d'onde  $\lambda_0$  une absorbance  $A_S = 0,17$ . Déterminer à partir de la droite d'étalonnage la valeur de la concentration  $C_S$  inconnue.

**VI.3 Dosage conductimétrique**

Situation : On dispose d'une solution S de chlorure de fer II de concentration  $C_S$  inconnue. Pour déterminer cette concentration, on prépare une série de solutions étalons de chlorure ferreux à diverses concentrations.

Questions :

- a. Montrer que, pour toute solution de chlorure ferreux, la conductance G est proportionnelle à la concentration en soluté apporté C.
- b. Quelle sera alors l'allure de la courbe d'étalonnage  $G = f(C)$  ?

On mesure alors la conductance de cinq solutions étalons préparées par dilution à partir d'une solution mère de concentration rigoureusement connue.

Solution étalon	1	2	3	4	5
Concentration (mmol/L)	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
Conductance Mesurée (mS)	0,12	0,22	0,51	0,73	1,01

- c. Tracer ci-contre la courbe d'étalonnage.
- d. Dans les mêmes conditions expérimentales on mesure pour S une conductance  $G_S = 0,82 \text{ mS}$ . Déterminer à l'aide de la courbe d'étalonnage la concentration de la solution S.
- e. Déterminer mathématiquement la valeur de la pente de la droite d'étalonnage.
- f. Calculer la masse m de chlorure de fer II qui a été dissout pour fabriquer 200 mL de la solution S.

Données :

$$\lambda_{\text{Fe}^{2+}} = 10,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,63 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

