

Analyse d'un système chimique par des méthodes physiques

pH et ions oxonium

pH et relation

La fonction logarithmique

Le logarithme décimal, noté \log , est une fonction définie pour tout réel strictement positif.

Il transforme un produit en somme :

$$\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$$

Autres relations :

$$\log(1) = 0$$

$$\log(10) = 1$$

$$\log(10^3) = 3$$

$$\log(10^n) = n$$

Le \log est la fonction réciproque de la fonction $f(x) = 10^x$

$$\text{Si, on a : } y = 10^x, \text{ alors } \log(y) = x$$

Définition du pH

Le pH est une grandeur sans unité comprise entre 0 et 14 en solution aqueuse.

Le pH est un indicateur d'acidité lié à la présence des ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$

Pour une solution aqueuse diluée, $[H_3O^+] < 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, le pH est défini par la relation :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$$

c^0 est appelée concentration standard et vaut $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Le pH est une fonction décroissante de la concentration en ion oxonium H_3O^+ .

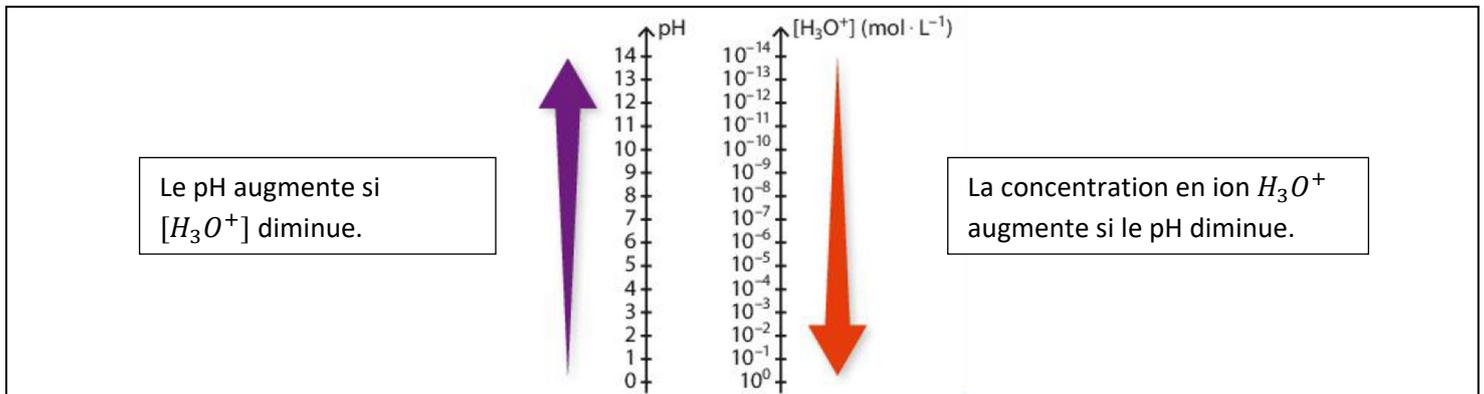
La concentration en ion H_3O^+ s'obtient par la relation :

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

Le pH d'une solution est mesuré avec un pHmètre.

On retiendra les formules simplifiées :

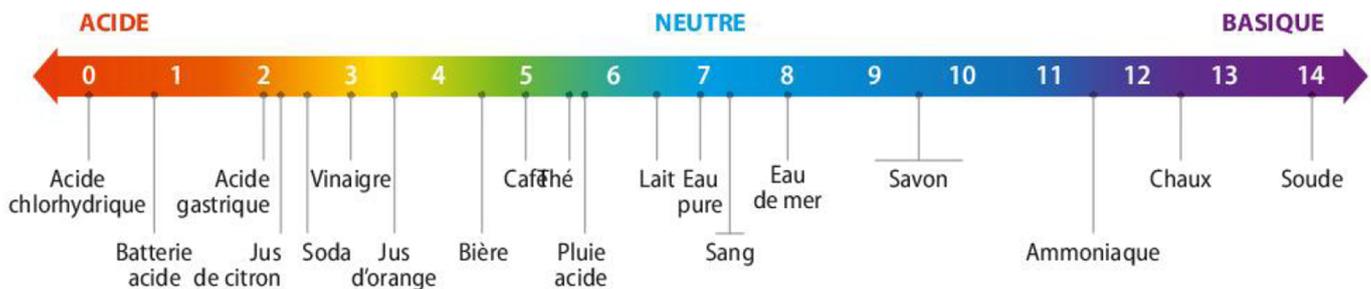
$$pH = -\log([H_3O^+]) \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$



La concentration en ion oxonium H_3O^+ déduite d'une mesure de pH sera toujours exprimée avec deux chiffres significatifs maximum y compris si la mesure de pH est exprimée avec trois chiffres significatifs.

Pour une mesure de pH égale à 12,3, on trouve une concentration $[H_3O^+] = 5,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le pH permet de classer les solutions en 3 catégories :



Détermination d'une concentration ou d'une quantité de matière

Analyse par mesure d'absorbance

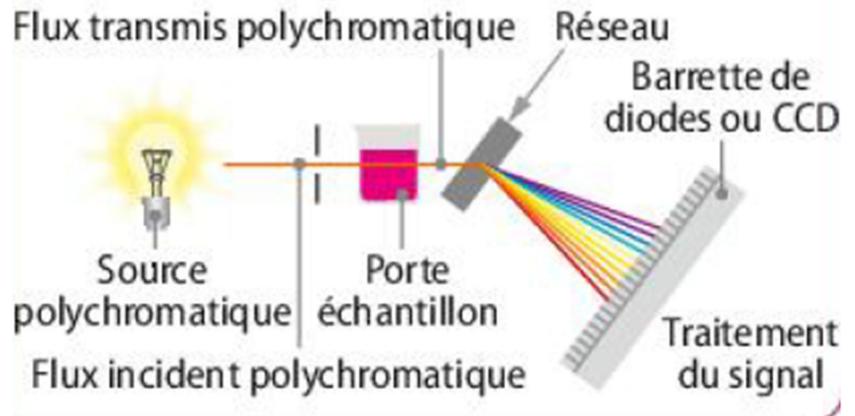
Spectre d'absorption d'une solution colorée

Lorsque la lumière blanche traverse une solution colorée, certaines longueurs d'onde sont absorbées par la solution.

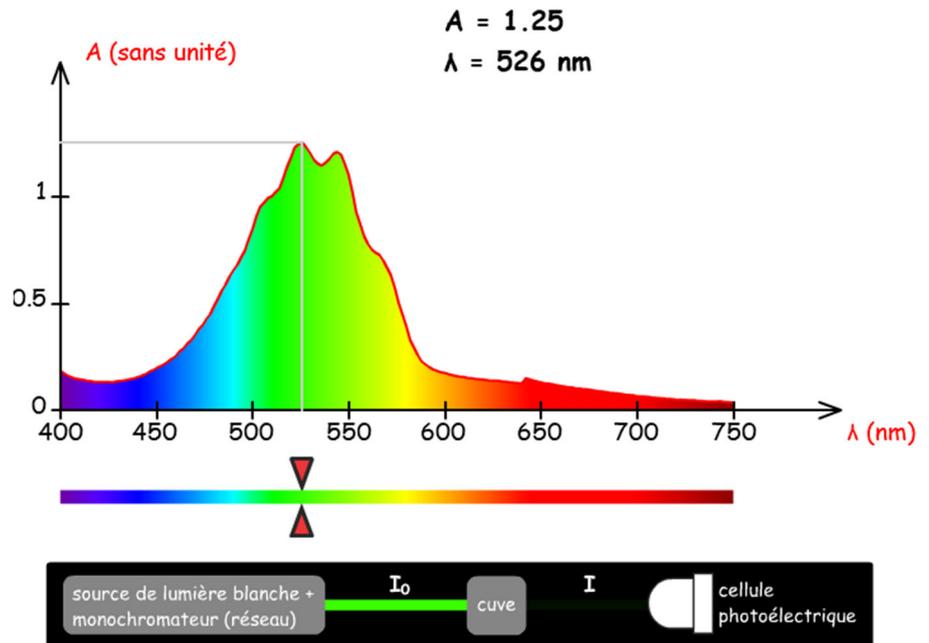
L'absorbance A_λ est une grandeur physique sans unité qui caractérise la capacité de la solution à absorber une radiation de longueur d'onde donnée.

L'absorbance se mesure grâce à un spectrophotomètre qui permet d'obtenir une courbe représentant l'absorbance A_λ de la solution en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Cette courbe est appelée spectre d'absorption de la solution.

Schéma de principe d'un spectrophotomètre :



Spectre d'absorption d'une solution colorée de permanganate de potassium.



Loi de Beer-Lambert

Pour une longueur d'onde λ fixée, si la solution est suffisamment diluée, l'absorbance A_λ d'une solution est proportionnelle à la concentration C en espèce absorbante.

On a donc :

$$A_\lambda = k_\lambda \times c$$

Le coefficient de proportionnalité k_λ a pour expression : $k_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l$

ε_λ = coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Sa valeur dépend de l'espèce chimique et de la longueur λ de la lumière sélectionnée.

l = largeur de la cuve contenant la solution (cm)

La loi de Beer-Lambert peut aussi s'écrire :

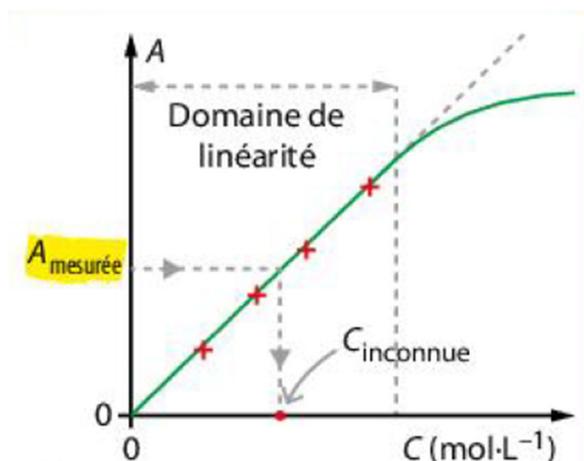
$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times c$$

Conditions de validité :

- Solutions peu concentrées
- Absorbances inférieures à 2
- Solutions limpides

Remarque : Si la solution contient plusieurs espèces qui absorbent à la même longueur d'onde, alors l'absorbance de la solution est la somme des absorbances liées à chaque espèce :

$$A = k_1 \cdot c_1 + k_2 \cdot c_2$$



> La loi de Beer-Lambert correspond au domaine de linéarité de la courbe $A = f(C)$. Dans ce domaine : $A = k \times C$.

Dosage par étalonnage

A partir d'une solution de concentration connue, on réalise plusieurs dilutions et pour chacune d'elles on mesure l'absorbance. Les valeurs obtenues sont reportées sur un graphique qui permet de tracer une courbe d'étalonnage.

Pour la solution de concentration inconnue, il suffit de mesurer l'absorbance et de reporter la valeur sur le graphique pour déterminer sa concentration.

Pour s'entraîner :

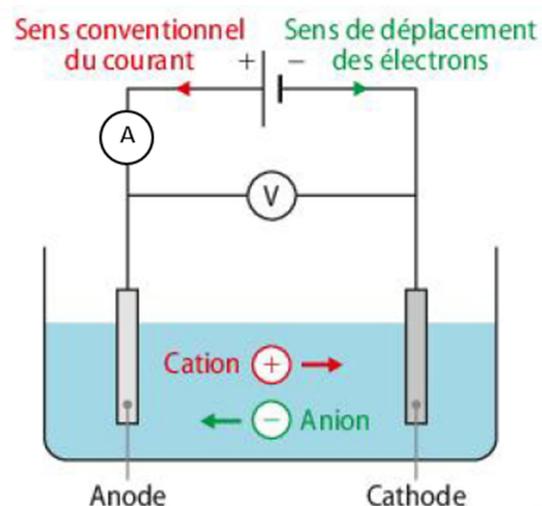
- <http://scphysiques.free.fr/animations/animations.htm>
- http://www.ostralo.net/3_animations/animations_chim.htm

Analyse par mesure de conductance et de conductivité

Conductance d'une portion de solution

Les solutions ioniques, appelées aussi solutions électrolytiques, ont la propriété de conduire le courant électrique par un déplacement des ions dans la solution :

- Les cations (ions portants une charge positive) se déplacent dans le sens du courant
- Les anions dans le sens des électrons



A partir de la mesure de la tension $U(V)$ et de l'intensité $I(A)$, on peut déterminer la valeur de la conductance G d'une portion de solution comprise entre les deux plaques (anode et cathode) :

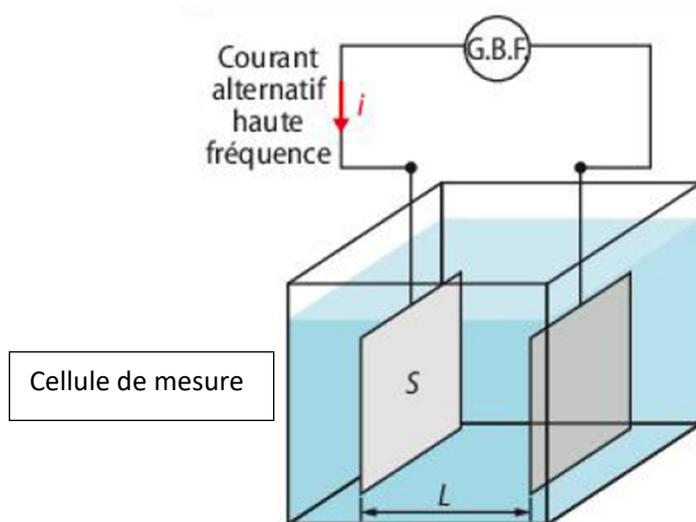
$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$

L'unité de la conductance G est le siemens (S) qui vaut l'inverse de l'unité de la résistance R exprimée en ohm Ω .

Remarque : Avec un générateur de tension continu, comme celui figurant sur le schéma, on réalise une électrolyse de la solution. Pour éviter ce phénomène, on utilise un générateur de courant alternatif de haute fréquence. Les mesures sont identiques.

Conductivité d'une solution

La conductance d'une portion de solution dépend de facteurs liés à la cellule de mesure et de facteurs liés aux caractéristiques de la solution ionique.



Pour une solution ionique donnée, la conductance d'une portion de solution 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 d'une portion est :

- Proportionnelle à la concentration en soluté c
- Dépend de la nature des ions
- Dépend de la température de la solution

On peut donc écrire la relation :

$$G = \sigma \times \frac{S}{L}$$

Où σ représente la conductivité de la solution.

En transformant la relation précédente, on obtient l'expression de la conductivité :

$$\sigma = G \times \frac{L}{S}$$

La conductivité σ s'exprime donc avec l'unité $S \cdot m^{-1}$

La conductivité est une caractéristique uniquement de la solution. La conductivité ne dépend pas des paramètres géométriques de la cellule de mesure.

La conductivité σ traduit la capacité d'une solution ionique à conduire le courant électrique.

Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution ionique contenant des ions notés X_i de concentration $[X_i]$ et de conductivité ionique molaire λ_i a pour expression :

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

$[X_i]$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Exemple de tableau de valeurs de conductivités ioniques molaires à 25°C :

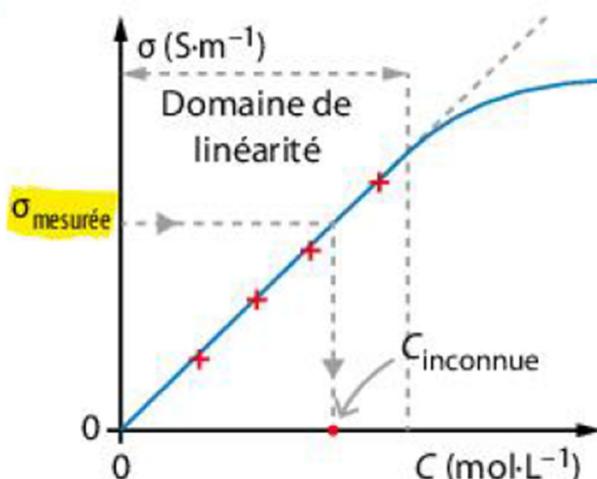
Ions	λ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,9 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,01 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,63 \times 10^{-3}$
Mg^{2+}	$10,6 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$16,0 \times 10^{-3}$
NO_3^-	$7,14 \times 10^{-3}$

Si la solution ionique est suffisamment diluée ($c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et ne contient qu'un seul soluté ionique, la conductivité σ est alors proportionnelle à sa concentration c en soluté ionique.

$$\sigma = k \times c$$

(Loi de Kohlrausch pour un seul soluté ionique)

Dosage par étalonnage



A partir d'une solution de concentration connue, on réalise par dilution plusieurs (au moins 4) solutions étalons de concentrations connues.

Pour chacune des solutions étalons, on mesure leur conductivité, et on reporte les valeurs sur un graphique afin d'obtenir une courbe d'étalonnage.

Il ne reste plus qu'à mesurer la conductivité de la solution de concentration inconnue et à reporter la valeur sur le graphique pour déterminer la concentration de la solution.

> La loi de Kohlrausch correspond au domaine de linéarité de la courbe $\sigma = f(C)$. Dans ce domaine : $\sigma = k \times C$.

Analyse par mesure de pression

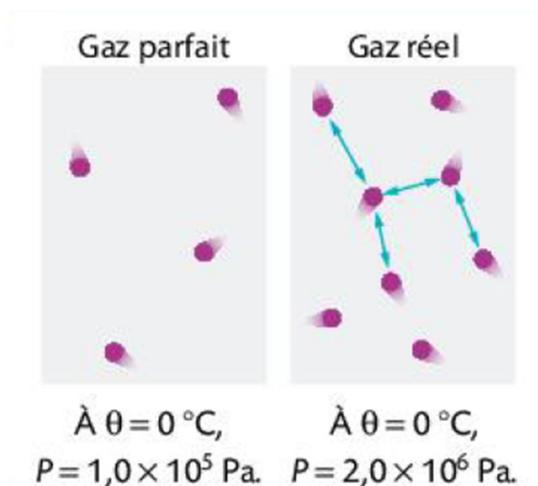
Modèle du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle permettant de décrire le comportement d'un gaz de manière simplifiée. Ce modèle est basé sur deux hypothèses :

- Les molécules sont considérées comme des points matériels (elles sont dites ponctuelles)
- Toutes les interactions entre les molécules de gaz sont négligeables

Domaine de validité :

Ce modèle est valable pour des faibles pressions et pour des températures éloignées de la température d'ébullition.



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 :

$$P.V = n.R.T$$

P en Pascal Pa

V en m^3

n en mol

R : constante des gaz parfaits ; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou en $Pa.m^3.\text{mol}^{-1}.K^{-1}$

T en Kelvin K

A partir de l'équation d'état du gaz parfait, on obtient l'expression de la quantité de matière :

$$n = \frac{P.V}{R.T}$$

Volume molaire et quantité de gaz

A température et pression fixées, une même quantité de gaz parfait occupe le même volume quel que soit le gaz.

L'équation d'état est valable quel que soit le gaz.

Le volume molaire V_m est le volume occupé par une mole de gaz.

Si V est le volume occupé par n mole de gaz, on a donc :

$$V_m = \frac{V}{n}$$

D'après l'équation d'état du gaz parfait, le volume molaire a donc pour expression :

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

Le volume molaire permet de relier la quantité de gaz n au volume V qu'il occupe grâce à l'expression :

$$n = \frac{V}{V_m}$$

Il y a donc deux façons de déterminer la quantité de matière n .

Identification par Spectroscopie

Les niveaux d'énergie

Pour l'atome

La spectrophotométrie d'absorption est l'étude de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des entités chimiques (atomes, ions, molécules). Ces entités se trouvent généralement dans leur état fondamental (énergie minimale).

Les atomes possèdent des niveaux d'énergie bien déterminés et qui dépendent de la répartition des électrons dans les couches électroniques.

Les niveaux d'énergie de l'atome dépendent des couches électroniques occupés par les électrons de l'atome. Pour chaque niveau d'énergie de l'atome, il correspond une répartition des électrons dans les couches électroniques.

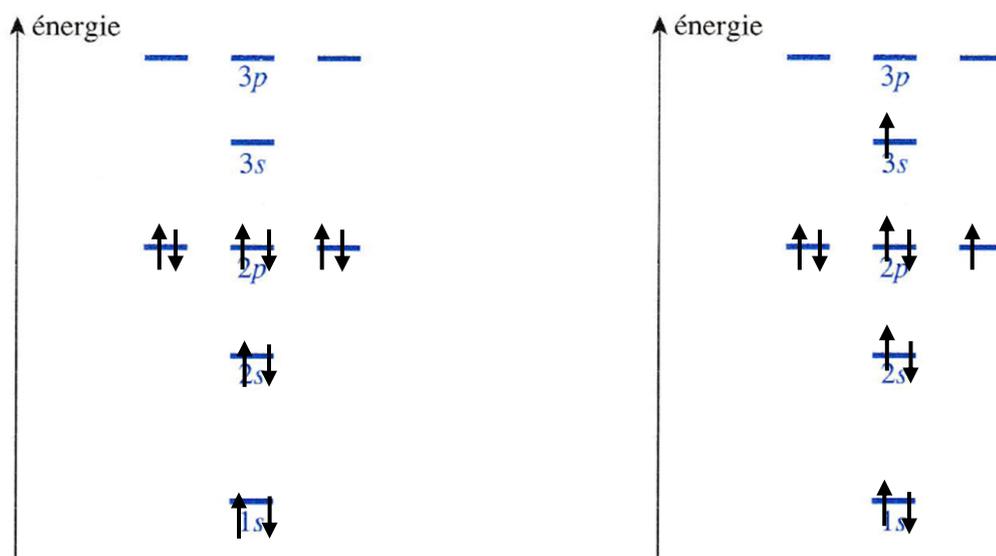
Le niveau fondamental sur le diagramme énergétique de l'atome est obtenu lorsque les couches électroniques les plus basses sont entièrement remplies par des électrons.

Diagramme énergétique des cinq premières sous-couches pour un atome poly-électronique :

Pour le Néon $Z = 10$

Diagramme énergétique de l'atome dans l'état fondamental $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$:

Diagramme énergétique de l'atome dans un état excité $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^1$:



Pour une molécule

Une molécule est un assemblage non rigide d'atomes. Les molécules, comme les atomes, possèdent aussi des niveaux d'énergie électroniques qui dépendent des couches électroniques occupées par les électrons dans la molécule.

La transition entre deux couches électroniques d'une molécule nécessite un photon d'énergie d'environ $\Delta E_e \approx 3 \text{ eV}$.

Mais, pour chaque niveau d'énergie électronique, il existe des niveaux d'énergie vibrationnels d'environ, $\Delta E_v \approx 0,1 \text{ eV}$. En effet, les atomes ont la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre dans la molécule. Or, il existe plusieurs types de vibrations possibles et pour chacune d'elles correspond une énergie (quantification).

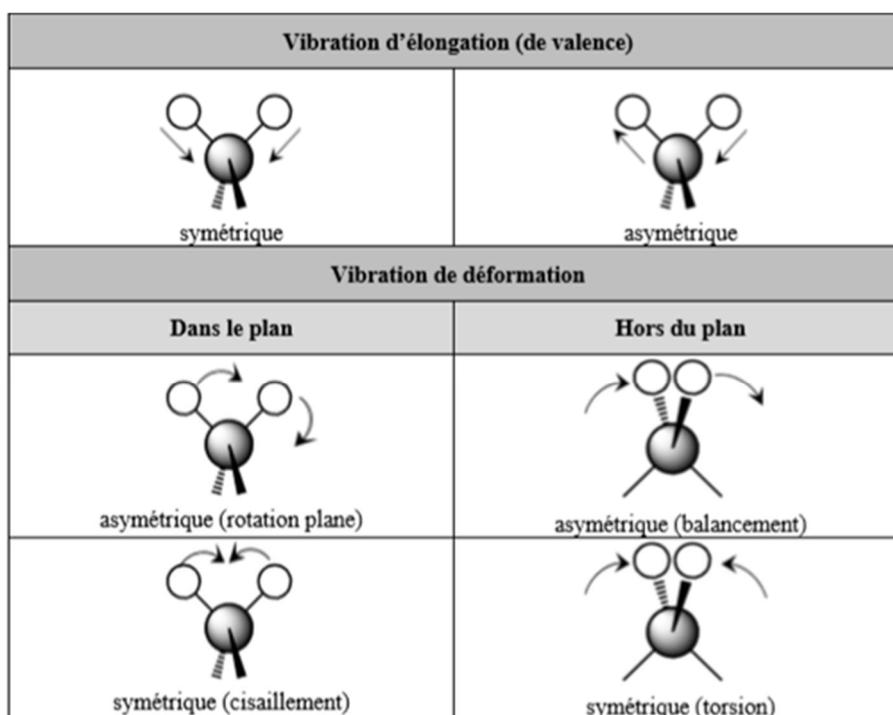


Figure 5 : exemples des modes de vibration d'un groupement CH_2

Il existe aussi des énergies de transition liées aux différents types de rotation de la molécule autour d'un axe passant par son centre d'inertie : $\Delta E_r = 10^{-3} \text{ eV}$.

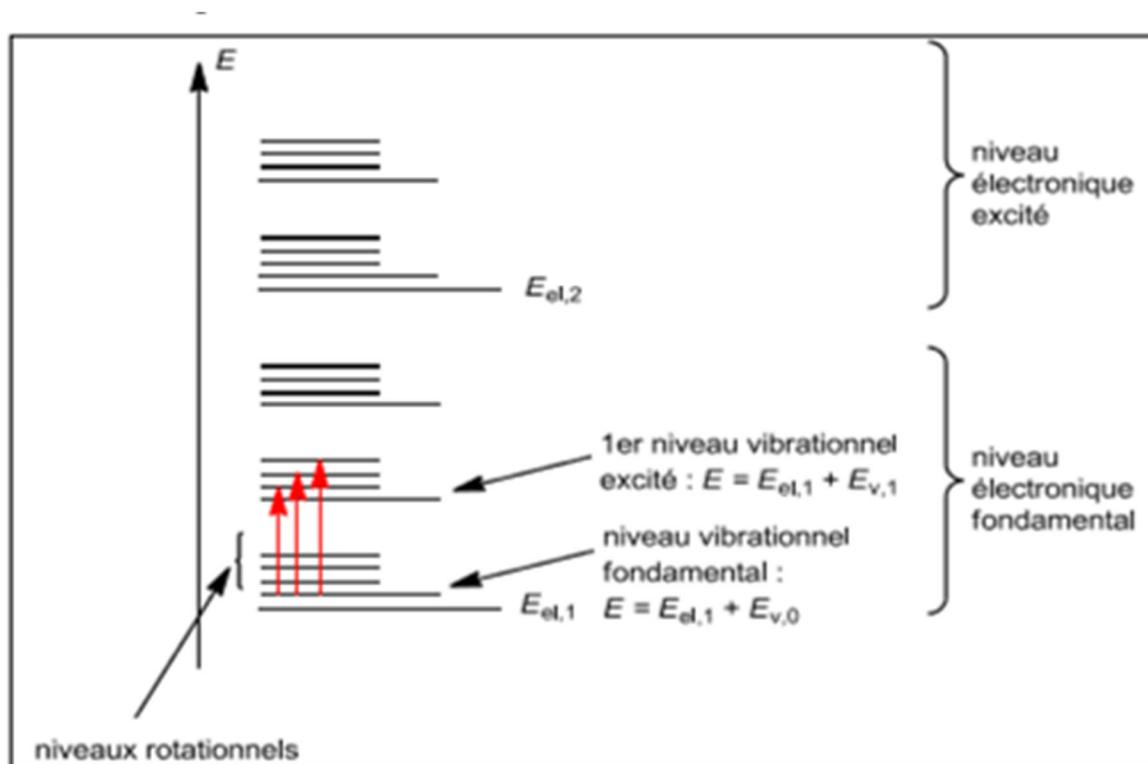


Figure 4 : transitions rotatio-vibrationnelles

La spectroscopie d'absorption est l'étude de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des entités chimiques (atomes, ions molécules).

Ces entités se trouvent généralement dans leur état fondamental, et l'absorption d'énergie électromagnétique $h\nu$ aura lieu si l'interaction onde-matière correspond à l'un des trois types de changement d'énergie vus précédemment :

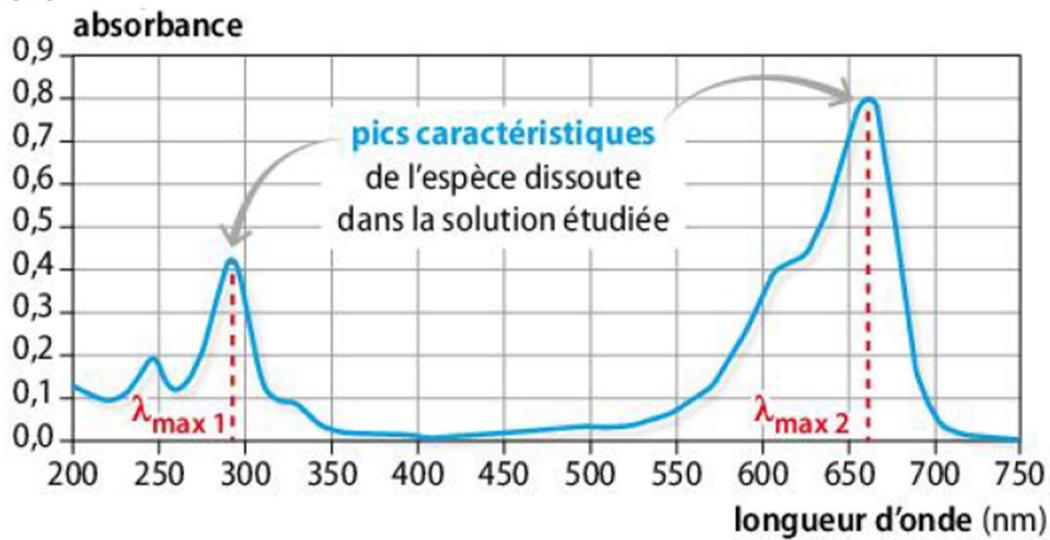
- $\Delta E_e \approx 3 \text{ eV}$, soit $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ (UV-visible)
- $\Delta E_v \approx 0,1 \text{ eV}$ soit $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$ (IR proche)
- $\Delta E_r \approx 10^{-3} \text{ eV}$ soit $\lambda \approx 1 \text{ mm}$ (IR lointain)

Spectroscopie UV-visible

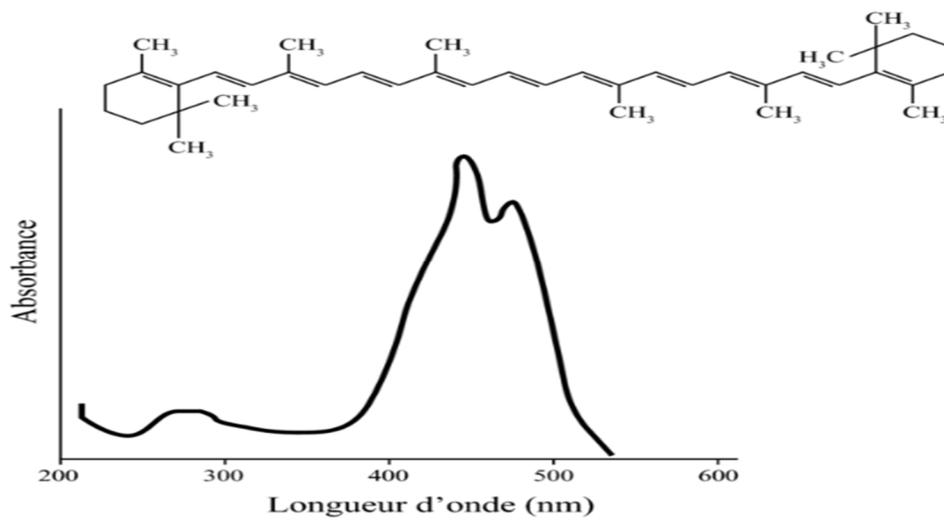
- En spectroscopie UV-visible, l'énergie des photons absorbés est gagnée par les électrons.
- La plupart des substances organiques colorées comportent un grand nombre de liaisons doubles conjuguées successives. Les liaisons doubles conjuguées sont responsables de l'absorption d'un domaine des radiations électromagnétiques :
 - Pour un nombre de liaisons doubles conjuguées successives inférieur à six le domaine d'absorption a lieu dans l'UV, donc des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm.
 - Au-delà de six, le domaine d'absorption a lieu dans le visible
 - Et lorsque le nombre des liaisons doubles conjuguées augmentent le domaine d'absorption a lieu pour des longueurs d'ondes plus grandes. (effet bathochrome)
- Certaines substances inorganiques, telles que des ions dissous ($MnO_4^- (aq)$, $Cu^{2+} (aq), \dots$) ou des molécules I_2 , absorbent également dans le domaine visible.
- A l'aide d'un spectrophotomètre, on détermine, pour chaque radiation lumineuse, l'absorbance de la solution.

Exemples de spectre d'absorption :

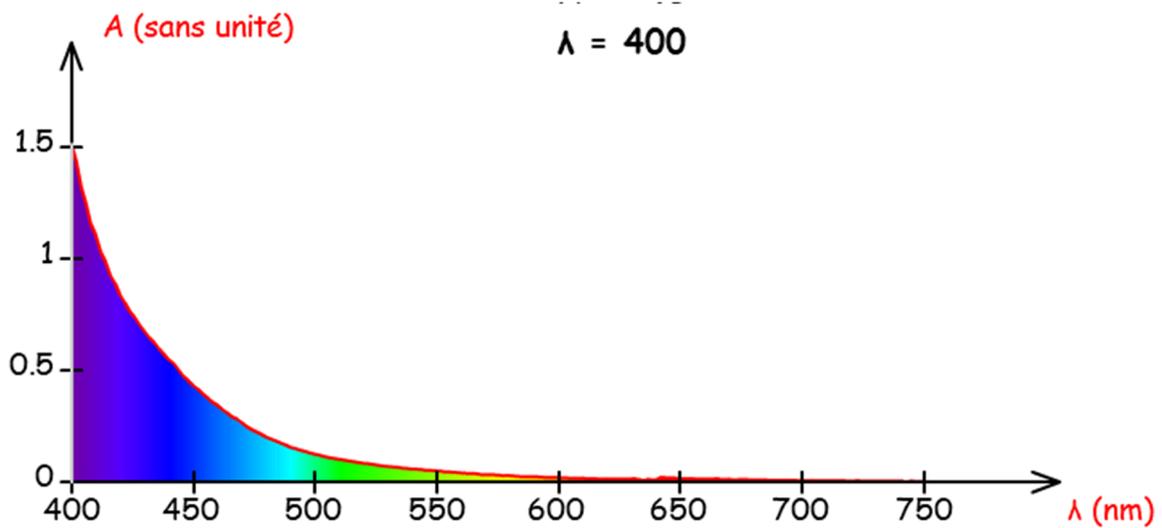
Bleu de méthylène



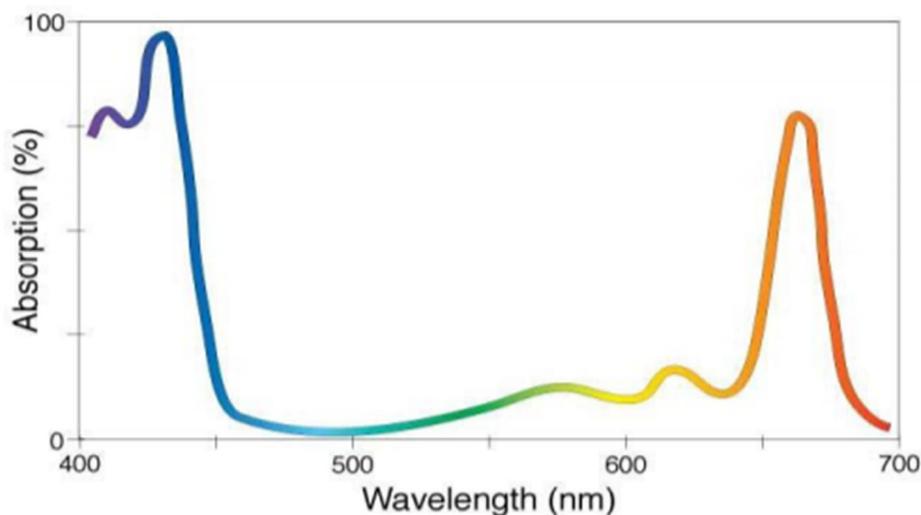
Carotène



Solution de diode (bétadine)

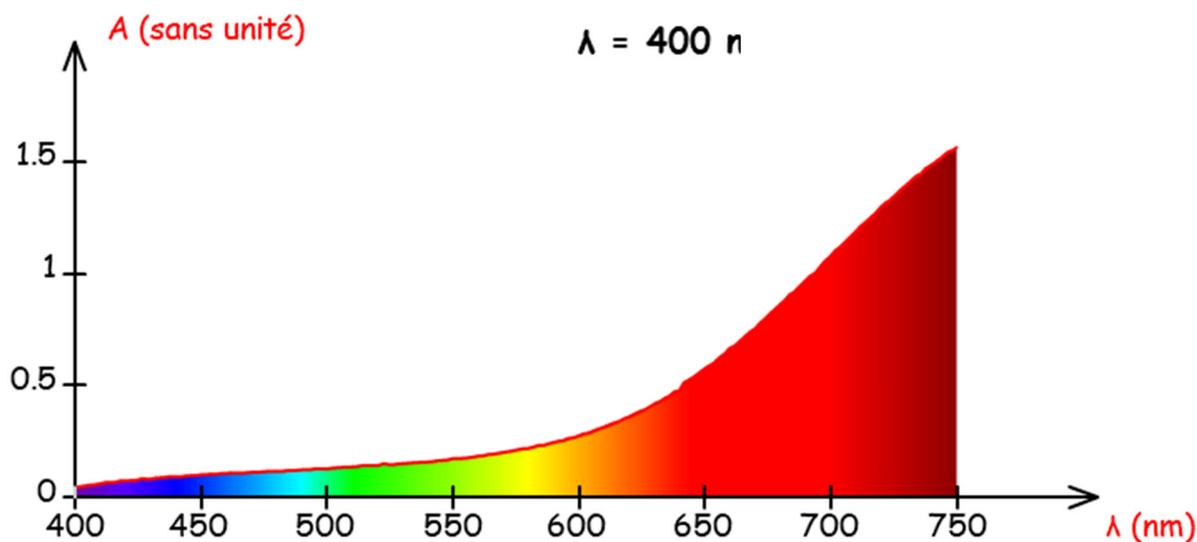


La chlorophylle

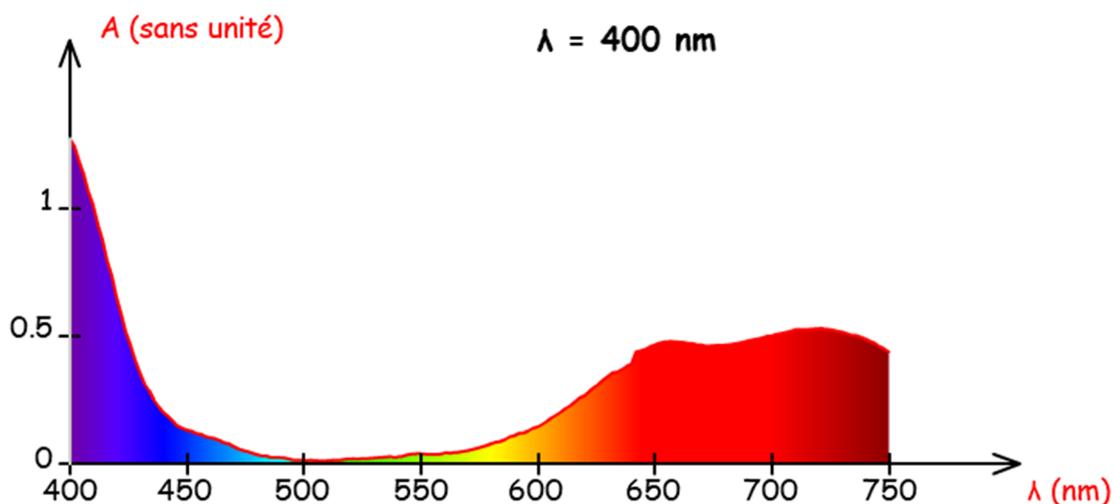


On note que la chlorophylle absorbe le bleu et le rouge, mais que le rayonnement vert n'est pas absorbé. Le rayonnement vert sera donc transmis. Ce qui explique la couleur verte de la chlorophylle.

Sulfate de cuivre



Sulfate de nickel



Conclusion : Le spectre d'absorption obtenu représente l'absorbance A de la solution en fonction de la longueur d'onde λ . Il est caractéristique de la solution étudiée et permet ainsi d'identifier l'espèce dissoute dans la solution.

Lorsque des photons incidents sont dans le domaine IR, l'énergie absorbée fait vibrer les atomes de la molécule autour des liaisons covalentes.

La spectroscopie IR apporte des informations sur le type de liaisons, et donc permet d'identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule étudiée.

En ordonnée, on porte la transmittance $T = I/I_0 \times 100$

L'absorbance est d'autant plus importante que la transmittance est faible.

En abscisse, on porte le nombre d'onde $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1}

La fenêtre spectrale va de 400 à 4000 cm^{-1} .

Attention à l'échelle logarithmique.

Entre 400 et 1700, on trouve des vibrations de déformation. Les bandes sont caractéristiques de la structure de la molécule. On qualifie cette zone d'empreinte digitale. On ne cherche pas à attribuer précisément l'origine de ces bandes.

Entre 1000 et 4000, on trouve essentiellement des vibrations de valence :

- Liaisons simples, doubles, triples
- Liaisons entre un atome C, O, N et un H ces bandes sont caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans la molécule.

La zone 1 du spectre comporte les bandes d'absorption caractéristiques des différents types de liaisons.

La zone 2 est appelée zone des empreintes digitales, les bandes y sont difficilement exploitables, mais elle permet d'identifier une molécule par comparaison avec un spectre de référence.