

Chapitre 2 — Méthodes physiques d'analyse

I. pH d'une solution

1. Détermination par le calcul

L'acidité ou la basicité d'une solution se mesure par le pH : potentiel Hydrogène.

À RETENIR

Le pH se calcule directement à partir de la concentration en ions oxonium H_3O^+

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$$

c^0 est la concentration standard $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sa présence dans la formule permet l'homogénéité des unités. Le pH est une grandeur sans unité.

On écrira le plus souvent la formule $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pour alléger l'écriture.

On peut aussi calculer la concentration à partir du pH :

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

Ces relations sont valides pour $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. Détermianition par la mesure

Le papier pH permet d'évaluer le pH avec une précision d'une unité.

Pour plus de précision, on utilise un **pH-mètre**. L'incertitude est alors de 0,1 unité.

II. Identification par spectroscopie

1. Spectroscopie UV-visible : identification d'espèces

Les atomes d'une espèce chimique absorbent des photons correspondant à une certaine longueur d'onde.

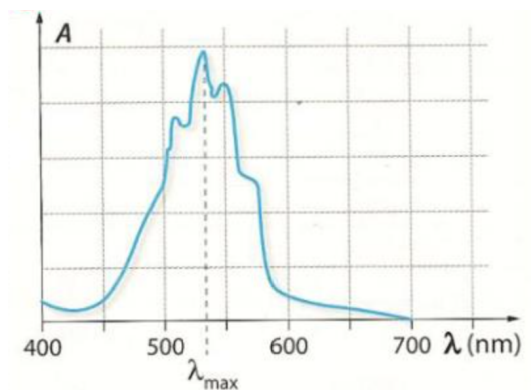
À RETENIR

On mesure une grandeur appelée **absorbance** A sans unité qui représente la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Cette mesure se fait à l'aide d'un **spectrophotomètre**.

On obtient un **spectre d'absorption** représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

On peut identifier une espèce chimique en déterminant la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale : λ_{max} .

Exemple :



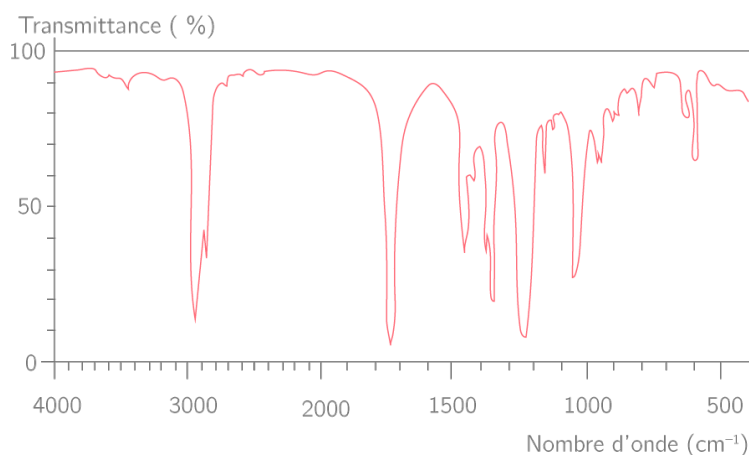
2. Spectroscopie IR : identification de groupes

Les liaisons covalentes sont capables d'absorber des photons dans le domaine infrarouge (IR).

À RETENIR

La spectroscopie IR permet d'identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule étudiée. Le spectre IR représente la **transmittance** (capacité à transmettre la lumière, inverse de l'absorbance, sans unité ou en pourcentage) en fonction du **nombre d'onde** $\nu = \frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1}).

L'identification se fait en comparant les bandes d'absorption (creux) avec des tables de données spectroscopiques.



III. Mesures physiques en solution

Les lois suivantes sont valables pour des concentrations inférieures à $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une espèce chimique en solution dépend de la nature de l'espèce chimique, de l'épaisseur de solution traversée par la lumière et de la concentration.

À RETENIR

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre l'absorbance z et la concentration :

$$A = k \cdot c$$

2. Loi de Kohlrausch

Le courant électrique apparaît lorsque des charges sont en mouvement. Dans un solide, les charges sont portées par les électrons. Une solution ionique est conductrice d'électricité, les porteurs de charge sont les anions et les cations.

À RETENIR

La conductance G d'une solution, exprimée en siemens (S), est la capacité à conduire le courant électrique.

La conductivité σ est proportionnelle à la conductance et ne dépend que de la température et de la nature des ions en solution.

Loi de Kohlrausch : la conductivité est proportionnelle à la concentration des ions :

$$\sigma = \sum_i^n \lambda_i \cdot [X_i] = \lambda_1 \cdot [X_1] + \lambda_2 \cdot [X_2] + \dots$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique et $[X_i]$ la concentration de l'ion X_i

3. Dosage par étalonnage

Le dosage par étalonnage permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution grâce à la mesure d'une grandeur proportionnelle à la concentration.

A partir de solutions de concentrations connues appelée gamme étalon, on mesure une grandeur (absorbance ou conductivité) et on trace la courbe d'étalonnage. D'après la loi de Beer-Lambert et la loi de Kohlrausch, il y a proportionnalité avec la concentration, on obtient donc une droite.

On détermine alors la concentration inconnue en mesurant son absorbance ou sa conductivité et en reportant sur la droite.

