

R4. Chimie. Méthodes physiques d'analyse d'un système chimique.

L'objectif est de déterminer les espèces présentes et leurs quantités de matière.
On peut accéder à la composition chimique à l'aide de la mesure d'une grandeur physique.

I. Mesure du pH :

1.) Définition

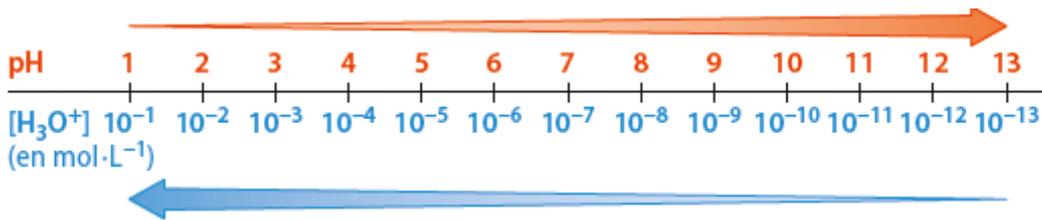
Si l'espèce dont on veut déterminer la quantité de matière est H_3O^+ , l'ion oxonium, on peut mesurer le pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre.

$$pH = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}\right) \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = C^0 \cdot 10^{-pH}$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. \log est le logarithme décimal. pH est donc sans dimension.
 $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est la concentration standard donc : $pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$

Ces relations sont valables pour des solutions dites diluées (concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Remarque : le pH augmente quand la quantité de matière de l'ion oxonium diminue.



2.) Mesure du pH

Le pH se mesure avec un pH-mètre : il s'agit, comme on le verra dans le cours, d'un voltmètre muni de deux électrodes formant une sonde que l'on trempe dans la solution dont on veut mesurer le pH.

On doit auparavant étalonner le pH-mètre avec deux solutions de pH connu (solutions tampons).

La sonde est fragile et doit être constamment immergée dans une solution.

Le pH-mètre ne donne des valeurs fiables du pH que pour $1 < \text{pH} < 13$.

On peut aussi obtenir une bonne approche du pH d'une solution à l'aide d'un papier pH (papier imbibé d'un mélange d'espèces et dont la couleur varie en fonction du pH).



II. Conductivité de la solution

Si la solution étudiée contient des espèces ioniques, elle conduit l'électricité. Elle est alors caractérisée par une grandeur physique, la conductivité σ .

1.) Conductivité et conductance.

La conductivité σ de la solution dépend de la nature des espèces ioniques, de leur concentration et de la température.

Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_{\text{espèces ioniques}} \lambda_i \cdot C_i$
où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'espèce ionique (i) et C_i sa concentration.

Si la solution est très diluée ($C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), les λ_i sont des constantes ne dépendant que de la température. Leurs valeurs sont données à 25°C.

Cas d'espèces ioniques apportées par un seul soluté totalement dissous :

Exemple : KCl en concentration $C=3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la conductivité de la solution obtenue (attention les volumes doivent être en m^3).

Ion	Conductivité molaires ioniques (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,8 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
NO_3^-	$7,1 \times 10^{-3}$
K^+	$7,3 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$16,0 \times 10^{-3}$
Ni^{2+}	$10,8 \times 10^{-3}$

Cas d'espèces intervenant dans une réaction chimique : Les quantités de matières sont liées les unes aux autres par l'avancement de la réaction ξ . La conductivité est alors une loi affine de ξ et sa mesure permet donc d'accéder aux nombres de moles des espèces intervenant dans l'équation bilan.

2.) Mesure de la conductivité.

On utilise un conductimètre. Il s'agit d'un ohmmètre relié à une sonde constituée de deux plaques de platine de surface S , distantes de l .

Il permet de mesurer la résistance de la portion de solution comprise entre les deux plaques.

D'après la loi d'Ohm : $u=Ri$ Donc, en mesurant u et i , on obtient R la résistance.

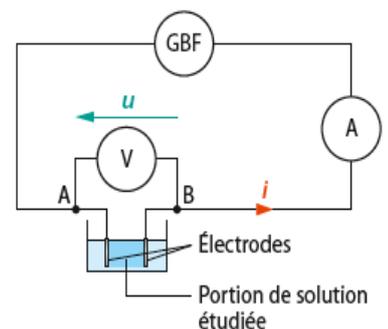
Le conductimètre affiche au choix : la conductance G ou la conductivité σ .

$$G = \frac{1}{R} = \frac{i}{u}$$

G s'exprime en siemens (S) ou Ω^{-1} .

La conductivité s'obtient par : $\sigma = kG = \frac{l}{S} G$ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

où k est la constante de la cellule (en m^{-1}).



III Spectrophotométrie

Certaines espèces chimiques en solution ont la particularité d'absorber une radiation lumineuse dans un certain domaine de longueur d'onde. On peut mesurer l'absorbance A de la solution pour en déduire la concentration de l'espèce absorbante.

1.) Loi de Beer -Lambert

Cas d'une seule espèce absorbante de concentration C :

$$A = l \cdot \epsilon_{\lambda} \cdot C$$

où ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante qui dépend de la longueur d'onde λ et l est la longueur de cuve traversée par la lumière. A est sans dimension

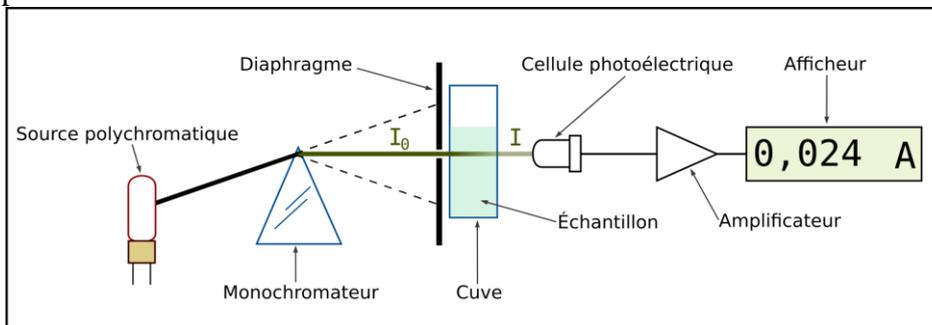
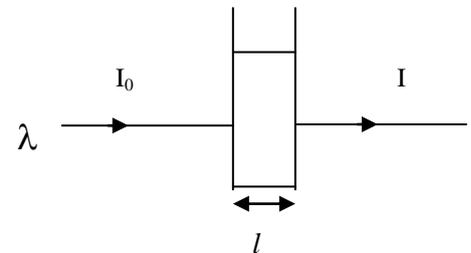
Cas de plusieurs espèces absorbantes de concentration C_i et de coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{i,\lambda}$:

$$A = l \cdot \sum_{\text{espèces absorbantes}} \epsilon_{\lambda,i} \cdot C_i$$

2.) Mesure de l'absorbance

On utilise un spectrophotomètre.

On introduit dans l'appareil une cuve contenant la solution. On fixe la longueur d'onde. La cuve reçoit une radiation lumineuse d'intensité I_0 connue, l'appareil mesure l'intensité lumineuse I après traversée de la cuve de longueur l et donne l'absorbance définie par $A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$ grandeur positive sans dimension.



IV. Mesure de pression

Lorsque l'espèce est à l'état gazeux (à faible pression) dans un volume connu et à température connue, on peut déterminer son nombre de moles en utilisant le modèle du gaz parfait :

$$PV = nRT \quad \text{donc} \quad n = \frac{PV}{RT}$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, n est la quantité de matière (en mol).

La pression P (en Pascal) traduit les chocs des particules sur les parois.

La température T (en Kelvin) traduit l'agitation microscopique des particules.

Le volume V (en m^3) est le volume du récipient.

Volume molaire : $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$ il est indépendant de la nature du gaz

- À $P = 1,01 \times 10^5$ Pa et à $25,00$ °C ($T = 298,15$ K), le volume molaire est égal à :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times 298,15}{1,01 \times 10^5} = 2,45 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- À $P = 1,01 \times 10^5$ Pa et à $0,00$ °C ($T = 273,15$ K), le volume molaire est égal à :

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \times 273,15}{1,01 \times 10^5} = 2,25 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

V Application

L'acide formique HCOOH réagit avec l'eau selon une réaction acide-base. On mesure à l'équilibre une conductivité $\sigma = 2,75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'acide formique de concentration en soluté apporté $c = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données Conductivités molaires ioniques :

- $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 54,6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

- Écrire l'équation de la réaction.
- Construire le tableau d'avancement.
- En déduire les expressions des concentrations des différentes espèces en solution en fonction de l'avancement $x_{\text{éq}}$ à l'état final d'équilibre.
- Exprimer la conductivité à l'équilibre σ en fonction de $x_{\text{éq}}$ et de V . En déduire la valeur de $x_{\text{éq}}$.
- Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction de $x_{\text{éq}}$ et de V .
En déduire la valeur de la constante d'équilibre K .