



Analyse physique et chimique d'un système :

Partie 1 : Analyse physique



Notions traitées

I- Analyses physiques d'un système chimique

1. Analyse par absorbance
2. Analyse par conductance
3. Analyse par mesure de pression

II- Analyses chimiques d'un système chimique

1. Titre massique et densité
2. Principe d'un titrage
3. Titrage pH-métrie
4. Titrage colorimétrique
5. Titrage conductimétrique

Titrage ou Dosage?

Pour déterminer une quantité de matière, les chimistes réalisent des dosages et des titrages. → **Quelle est la différence entre un titrage et un dosage ?**

Le dosage désigne une méthode qui permet de **déterminer la concentration ou la quantité de matière** d'une espèce chimique. On distingue deux grandes familles de dosage :

- ✓ les dosages par étalonnage dans lesquels on mesure une grandeur physique que l'on compare à des valeurs connues ;
- ✓ les dosages par titrage dans lesquels on fait réagir l'espèce titrée avec un réactif titrant. Cette méthode est destructive, l'échantillon est perdu à la fin du titrage.

Le titrage consiste à **faire réagir l'espèce chimique à doser avec un réactif dont on connaît la concentration**, le réactif titrant. On ajoute progressivement le réactif titrant jusqu'à l'équivalence qui correspond au moment où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

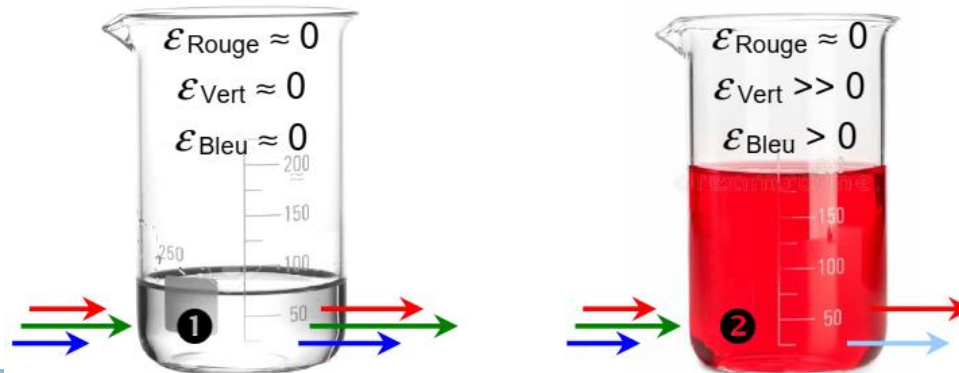
Expérimentalement, on place la solution titrante de concentration connue dans une burette.

I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.1- Solution colorée

La faculté qu'à une entité colorée dissoute (molécule ou ion) à empêcher une longueur d'onde (couleur) de la traverser est représentée par une grandeur physique appelée **coefficient d'extinction molaire** et noté ϵ (epsilon). Si dans une solution aqueuse, aucune espèce présente ne peut stopper les longueurs d'onde du visible, la solution apparaîtra incolore et limpide ❶. A l'inverse, si un soluté est capable d'absorber certaines longueurs d'onde particulières tout en en laissant passer d'autres, la solution prendra une teinte particulière dépendant des longueurs d'onde principalement arrêtées ❷

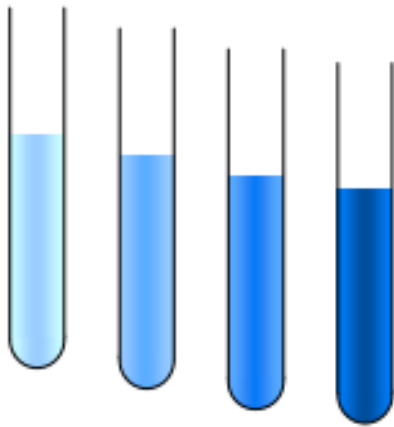


I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.1- Solution colorée

①



②



- Plus la concentration est importante, plus la couleur de la solution est foncée.
- Plus le récipient qui contient la solution colorée est large, plus la solution paraît foncée.

I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.1- Solution colorée

L'absorbance $A(\lambda)$ d'une solution caractérise sa capacité à absorber une radiation de longueur d'onde λ donnée qui la traverse.

Si, pour une longueur d'onde λ donnée, la solution laisse complètement passer la radiation, son absorbance pour cette longueur d'onde est donc nulle. Donc, pour l'eau pure, dans le visible, $A = 0$.

- Dans une solution où $A(\lambda) \neq 0$ pour une longueur d'onde donnée, on remarque que :

- si la largeur l de la cuve qui contient la solution est élevée, alors l'absorbance augmente. A dépend donc de l .
- si la concentration C du soluté coloré dans la solution augmente, alors l'absorbance augmente. A dépend donc de C .
- si l'espèce en solution possède un coefficient d'extinction molaire ϵ nul pour λ alors l'absorbance est nulle. A dépend donc de ϵ .

I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.1- Solution colorée

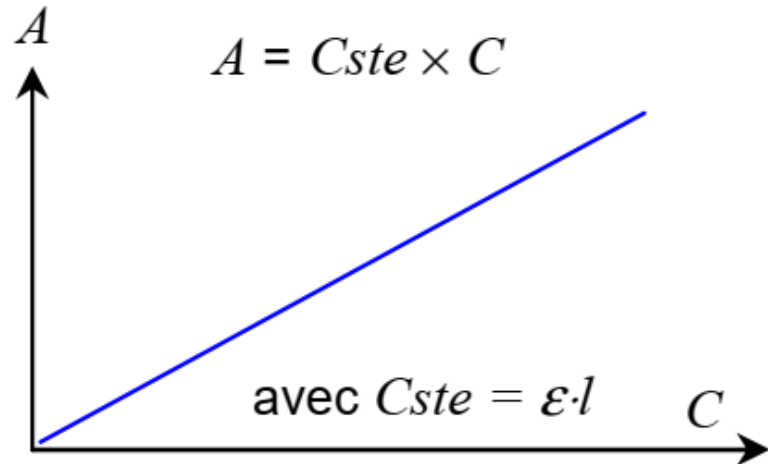
Loi de Beer – Lambert

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C$$

A sans unité
 ε en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
 l en cm
 C en $mol \cdot L^{-1}$

Cette loi montre entre autre que pour une longueur d'onde donnée,
l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration

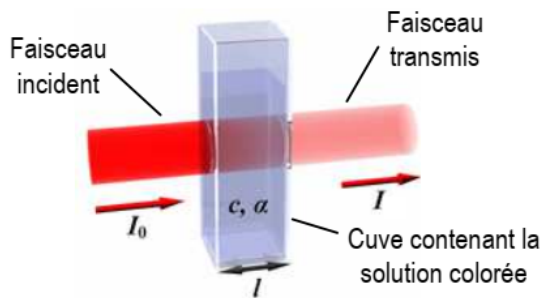
$$A(\lambda) = Cste \times C$$



I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.2- Spectre d'absorption



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 incidente 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.

Chaque longueur d'onde composant le faisceau de lumière incident va être plus ou moins arrêtée par l'espèce dissoute dans la solution de la cuve.

Le spectre d'une espèce dissoute dans un solvant donné contient une ou plusieurs larges bandes d'absorption.

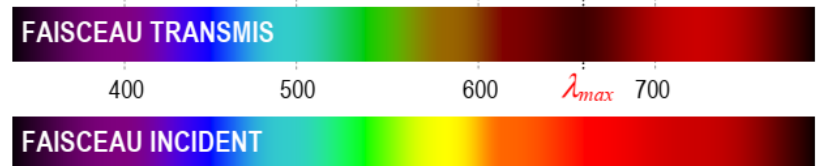
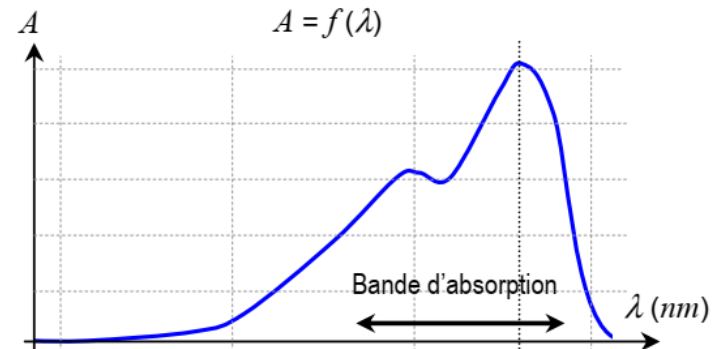
Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans un seul domaine de longueur d'onde, **sa couleur en solution est la couleur complémentaire de celle absorbée.**



Chaque bande d'absorption est caractérisée par :

- L'abscisse λ_{max} de son **maximum d'absorption**.
- La valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ de l'espèce pour λ_{max} .

Roue des couleurs : deux couleurs diamétralement opposées sont complémentaires.



I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

1.3- Dosage par étalonnage

- Un **titrage**, ou **dosage**, consiste à déterminer la concentration en quantité de matière C ou la concentration massique C_m d'un **soluté** dissout dans une **solution**.
- Un dosage par étalonnage consiste à **utiliser une grandeur de la solution qui est proportionnelle à la concentration** du soluté à doser (**absorbance A** ou **conductance G**).
- Méthode du dosage par étalonnage :
 - ① On prépare plusieurs solutions de concentrations différentes de l'espèce à doser : c'est les **solutions étalons**.
 - ② On mesure la grandeur proportionnelle à la concentration pour les solutions étalons et on trace la **droite d'étalonnage**.
 - ③ On mesure la grandeur proportionnelle de la solution dont on veut déterminer le titre et, par lecture graphique, on détermine sa concentration.

I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

Exercice 1 :

1. Si pour une longueur d'onde de 670 nm l'intensité transmise est nulle, déterminer la valeur de la transmittance.
2. Si l'espèce dissoute dans la cuve n'absorbe pas du tout l'intensité lumineuse pour $\lambda = 405 \text{ nm}$, déterminer la valeur de l'intensité transmise I . En déduire la transmittance T à cette longueur d'onde.

Pour aller plus loin...

Pour chaque longueur d'onde, on définit alors :

- la transmittance : $T = I / I_0$
- l'absorbance : $A = -\log(T)$

Le spectrophotomètre permet de déterminer précisément les valeurs de A et T .



I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

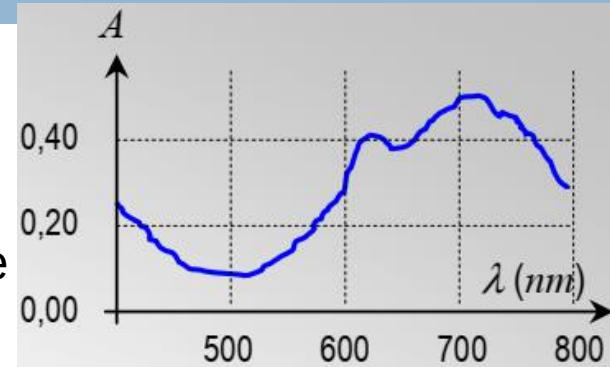
Exercice 2 :

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.

1. En observant le spectre d'absorption d'une solution quelconque de chlorure de nickel, déterminer la longueur d'onde idéale λ_0 pour effectuer un dosage spectrophotométrique par étalonnage.

On mesure alors l'absorbance à la longueur d'onde λ_0 des solutions étalons de chlorure de nickel.



Solution étalon	1	2	3	4	5
C (mmol/L)	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0
Absorbance mesurée	0,10	0,12	0,16	0,17	0,21

I- Analyse physique d'un système chimique

1- Analyse par absorbance

Exercice 2 (suite) :

2. 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.
3. Tracer sur un graphe la droite d'étalonnage à partir des valeurs obtenues avec les solutions étalons.
4. 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.
5. Justifier alors l'allure de la courbe d'étalonnage obtenue sur le graphe ci-contre.
6. On place la solution S dans la cuve du spectrophotomètre et on mesure, pour la longueur d'onde λ_0 , une absorbance $A_s = 0,14$. Déterminer à partir de la droite d'étalonnage la valeur de la concentration C_s inconnue.

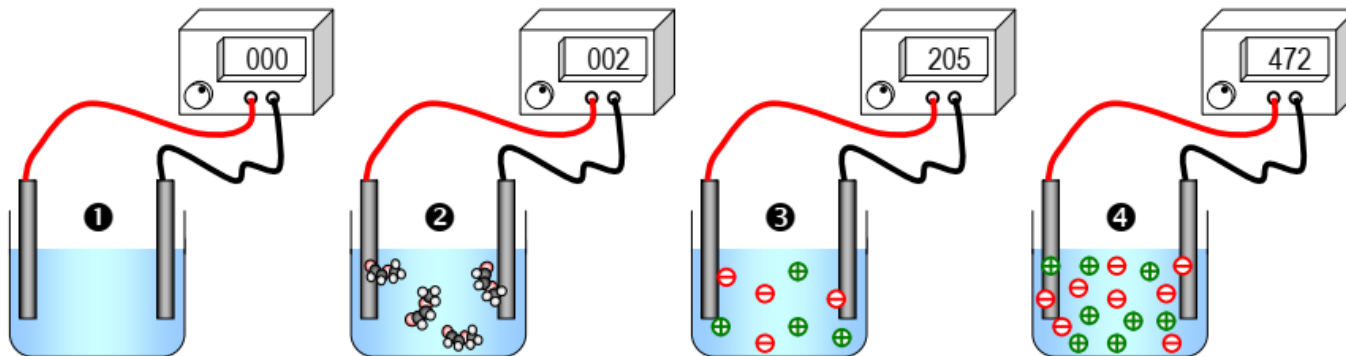
I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

2.1- Courant dans une solution

On branche sur un générateur muni d'un écran indiquant l'intensité (en *mA*) qu'il débite, deux électrodes en graphite que l'on plonge dans un bécher rempli d'une solution aqueuse. On teste alors 4 solutions aqueuses :

- ❶ eau pure (H_2O)
- ❷ eau sucrée ($\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)
- ❸ eau peu salée ($\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)
- ❹ eau très salée ($\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)



1. Quelles charges mobiles permettent le passage du courant dans un solide ?
2. Que faut-il trouver dans une solution pour qu'elle puisse conduire le courant ?
3. Décrire le mouvement de ces charges en solution lors du passage du courant.

I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

2.1- Courant dans une solution

- Dans une solution, les porteurs de charge permettant au courant de circuler sont les ions.
- Les ions sont tous différents de par leur structure, taille, masse, charge et interaction avec le solvant. De ce fait, lors de l'établissement d'une tension entre les deux électrodes, ils ne migrent pas avec la même facilité.

On définit alors la **conductivité ionique molaire $\lambda=f(T)$** d'un ion comme étant sa facilité à permettre le passage de l'intensité électrique en solution aqueuse sous l'effet d'une tension.

A noter :

La **conductivité ionique molaire pour un ion précis augmente avec la température** de la solution, car plus la température est élevée, plus l'agitation thermique est importante, et donc plus les ions bougent facilement.

Ions	$\lambda (S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$
H ⁺	$35,0 \cdot 10^{-3}$
OH ⁻	$19,9 \cdot 10^{-3}$
Cl ⁻	$7,63 \cdot 10^{-3}$
NO ₃ ⁻	$7,14 \cdot 10^{-3}$
Ag ⁺	$6,20 \cdot 10^{-3}$
Na ⁺	$5,01 \cdot 10^{-3}$

Conductivités ioniques molaires

I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

2.2- Conductivité

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

L'eau pure a donc une conductivité nulle alors qu'une eau très salée possède une grande conductivité.

Cette conductivité dépend :

- de la concentration des ions présents

Plus le nombre d'ions présents en solution est grand, plus il y a de porteurs de charge disponibles et donc mieux le passage du courant sera assuré.

- de la nature des ions présents

Tous les ions ne se valent pas pour transmettre le courant en raison de leur conductivité ionique molaire.

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

Loi de Kohlrausch

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

$$\sigma = \lambda_{ion\ 1} \times [ion\ 1] + \lambda_{ion\ 2} \times [ion\ 2] + \dots$$

I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

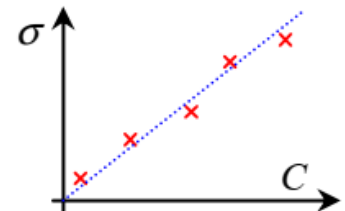
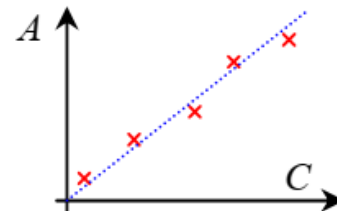
2.2- Conductivité

A retenir :

La loi de **Beer-Lambert** et la loi de **Kohlrausch** montrent toutes deux que, pour une solution aqueuse donnée, l'absorbance et la conductivité sont proportionnelles à la concentration du soluté. Il est donc possible de faire un dosage par étalonnage en utilisant ces deux notions.

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C \quad \Leftrightarrow \quad A(\lambda) = Cste \times C$$

$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i \times [Xi] \quad \Leftrightarrow \quad \sigma = Cste \times C$$



I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

Exercice 1

Le sulfate de plomb, de formule PbSO_4 , est faiblement soluble dans l'eau. On élabore une solution saturée en sulfate de plomb, que l'on filtre. On mesure ensuite la conductivité du filtrat.

1- Rappeler comment obtenir expérimentalement une solution saturée en sulfate de plomb $\text{PbSO}_4(\text{s})$.

2- Ecrire l'équation de dissolution du sulfate de plomb $\text{PbSO}_4(\text{s})$ dans l'eau.

3- En utilisant la loi de Kohlrausch, déterminer la concentration en quantité de matière c de la solution en sulfate de plomb apporté.

- Données :**
- Conductivités molaires ioniques à 25 °C tenant compte du nombre de charges :
 $\lambda(\text{Pb}^{2+}) = 14,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
 - Conductivité du filtrat : $\sigma = 4,20 \text{ mS.m}^{-1}$.

I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

Exercice 2

Une solution aqueuse de volume $V = 0,50 \text{ L}$ contient $n = 0,20 \text{ mol}$ de chlorure de fer III heptahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

1. Déterminer la masse m de soluté que contient cette solution aqueuse.
2. Calculer la concentration en soluté apporté C de cette solution.
3. En déduire, en fonction de C , la concentration des ions présents.
4. Déterminer l'unité de σ dans le système international.
5. Déterminer la conductivité σ de cette solution.

On donne : $\lambda(\text{Fe}^{3+}) = 20,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

$\lambda(\text{Cl}^-) = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$



$M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g/mol}$

$M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}$

I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

2.3- Conductance

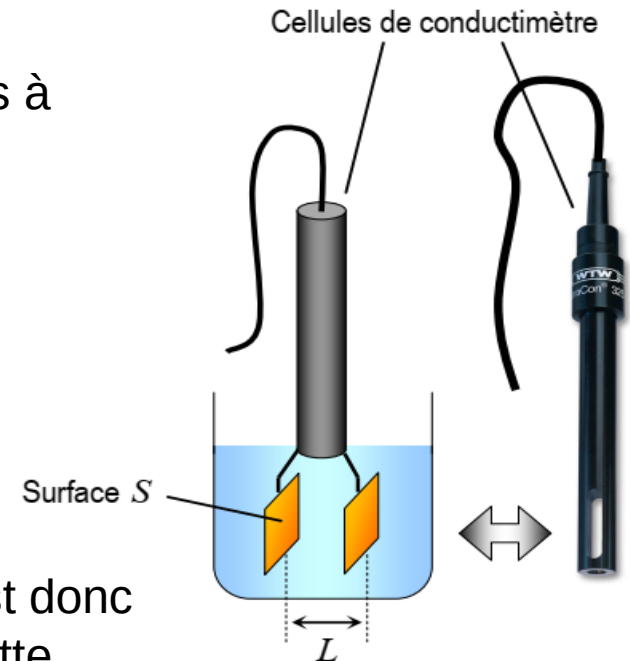
En pratique, un conductimètre ne mesure pas directement la **conductivité** σ , mais la **conductance** G .

- Chaque cellule a ses propres caractéristiques liées à sa fabrication, caractéristiques résumées dans une

valeur appelée **constante de cellule** et notée k_{Cell} .

$$\boxed{k_{Cell} = \frac{L}{S}} \quad \left| \begin{array}{l} k_{Cell} \text{ en } m^{-1} \\ S \text{ en } m^2 \\ L \text{ en } m \end{array} \right.$$

- La mesure de la **conductance** G par une cellule est donc forcément liée aux caractéristiques physiques de cette dernière.



I- Analyse physique d'un système chimique

2- Analyse par conductance

2.3- Conductance

Ainsi, pour déterminer expérimentalement la conductivité σ d'une solution ionique, on mesure sa conductance G avec une cellule de constante K connue et on calcule σ à l'aide de la formule :

$$\boxed{\sigma = G \times k_{Cell}} \Leftrightarrow \boxed{G = \frac{\sigma}{k_{Cell}}} \quad \left| \begin{array}{l} G \text{ en } S \text{ (siemens)} \\ \sigma \text{ en } S \cdot m^{-1} \\ k_{Cell} \text{ en } m^{-1} \end{array} \right.$$

A noter :

La conductance est l'inverse de la résistance.
Si le système {Cellule + Solution} possède une conductance G , ce même système a alors une **résistance R** au passage du courant égale à :

$$\boxed{R = \frac{1}{G}}$$

On a donc :

$$\boxed{1 \, \Omega = 1 \, S^{-1}}$$

I- Analyse physique d'un système chimique

3- Analyse par mesure de pression

Loi des gaz parfaits

En 1834 *Emile Clapeyron*, ingénieur et physicien français, établit en combinant plusieurs lois sur les gaz déjà existantes la *loi des gaz parfaits* :

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

R est appelé **constante des gaz parfaits**

P en Pa (pascals)

V en m^3

n en mol

$R = 8,314 \text{ S.I.}$

T en K (kelvins)

Application :

1. Faire une étude dimensionnelle de la constante des gaz parfaits.
2. Déterminer le volume occupé par une mole d'un gaz parfait (volume molaire VM) dans les conditions dites normales de température et de pression pour lesquelles $P = 1013 \text{ hPa}$ et $\theta = 0^\circ\text{C}$.
3. Faire de même dans les conditions dites standards avec $P = 1013 \text{ hPa}$ et $\theta = 20^\circ\text{C}$.
4. En déduire l'influence de la température sur le volume occupé par un gaz.

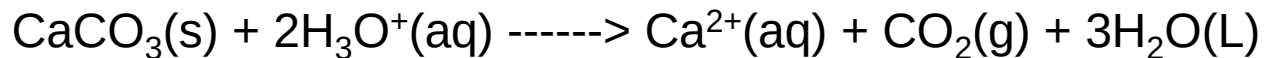
I- Analyse physique d'un système chimique

3- Analyse par mesure de pression

Loi des gaz parfaits

Exercice

Pour déterminer la teneur en calcaire CaCO_3 d'une terre, on place une masse de 1,2 g de terre dans le dispositif ci-contre. On verse sur l'échantillon de terre de l'acide chlorhydrique en excès. On observe la réaction totale suivante :



A 20°C et 1013 hPa, on récupère un volume de 72 mL de gaz carbonique.

1. Expliquer pourquoi l'acide chlorhydrique doit être introduit en excès.
2. Calculer la quantité de matière de dioxyde de carbone formé.
3. Déterminer le pourcentage en masse de calcaire dans cette terre.

Donnée : $M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g/mol}$

