

Cours n°2

« Analyser un système chimique par des méthodes physiques »

Les compétences à acquérir

- Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations.

Mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

- Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.



I- Quelles sont les techniques expérimentales qui permettent de déterminer la composition d'un système chimique sans le faire réagir ?

1- Mesure du pH d'une solution aqueuse:

a- pH et concentration molaire des ions oxonium H_3O^+ :

L'acidité ou la basicité d'une solution dépendent des valeurs des concentrations en ions **oxonium** H_3O^+ et **hydroxyde** HO^- .

Les solutions utilisées au laboratoire étant souvent diluées, on donne plutôt leur **potentiel Hydrogène** : le pH.

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{C^0} \Rightarrow [H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH}$$

Où la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]$ est en $mol.L^{-1}$, le pH est sans unité.

Et C^0 est la **concentration standard** avec $C^0 = 1 mol.L^{-1}$

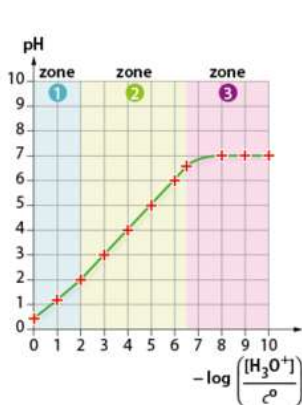
Le pH est une fonction croissante/décroissante de la concentration en ions oxonium H_3O^+ : plus la concentration $[H_3O^+]$ est élevée, plus le pH est *diminue*.

b- Analyse du système chimique : mesure du pH

La mesure du pH d'une solution $pH = 2,5$ permet de déterminer la concentration en ions **oxonium** H_3O^+ .

$$[H_3O^+] = C^0 \times 10^{-pH} = 1,0 \cdot 10^{-2,5} = 3,2 \cdot 10^{-3} mol/L \quad [H_3O^+] = \frac{M_{H_3O^+}}{V_{mol}}$$

c- Domaine de validité : Il est possible de tester la relation entre le pH et la concentration en ions oxonium apportés en mesurant le pH de solutions obtenues par dilutions successives d'un facteur 10.



La courbe $pH = f(-\log(\frac{[H_3O^+]}{C^0}))$ fait apparaître 3 zones dont 2 pour lesquelles la relation $pH = -\log(\frac{[H_3O^+]}{C^0})$ n'est pas valide.

Zone 2 : pour des concentrations en quantité d'ions oxonium comprises entre 10^{-2} et $10^{-6,5}$ $mol \cdot L^{-1}$, cette relation est *valable*.

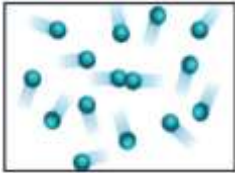
Zone 1 : Pour des faibles dilutions, la concentration en ions oxonium $[H_3O^+] < 10^{-2}$ la relation *n'est pas valide*.

Zone 3 : Pour des fortes dilutions, la concentration en ions oxonium $[H_3O^+] > 10^{-6,5} mol/L$ la relation *n'est pas valide*. Le solvant impose $pH = 7$.



2- Mesure de la pression, de la température et du volume occupé par un gaz

a- L'équation d'état du gaz parfait



À l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités (*atome.....* ou *molécule.....*) en mouvement désordonné.

Un gaz est dit « *parfait.....* » si la taille de ses entités est négligeable devant la distance qui les sépare et si les interactions entre elles sont négligeables.

A basse pression, tous les gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

L'équation d'état du gaz parfait s'écrit

$$P \times V_g = n_x R T$$

P : la pression du gaz exprimée en *...Pa.....*
V_g : Le volume occupé par le gaz exprimé en *...m³.....*
n_x : quantité de gaz exprimée en *...mol.....*
T : température du gaz exprimée en *...K. (...Kelvin)*

R est la *constante des...gaz....*
Quelle est son unité ? *parfait*

$$R = \frac{P V_g}{n \times T}$$

$$R : \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$R = 8,314 \text{ SI}$$

Relation Kelvin – Degré Celsius
 $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

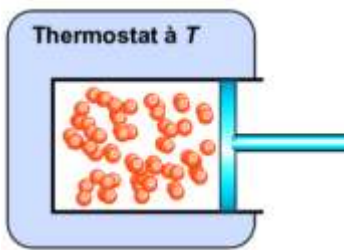
Autre unité pour les pressions
atmosphère notée atm

$$1 \text{ atm} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

b- Analyse du système chimique : Déterminer la quantité d'un gaz

L'équation d'état du gaz parfait permet de calculer une quantité de gaz supposé parfait.

Exercice :



Un gaz supposé parfait est maintenu dans une enceinte thermostatée $T = 22,0^{\circ}\text{C}$ et de volume $V_g = 0,31 \text{ L}$. La pression mesurée est $P = 1,20 \text{ atm}$. Calculez la quantité n_g de ce gaz dans l'enceinte.

Le gaz est parfait

$$\Rightarrow P \times V_g = n R T$$

$$\Rightarrow n = \frac{P V_g}{R T} = \frac{1,20 \cdot 10^5 \times 0,31 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times (22,0 + 273,15)} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

c- Le volume molaire V_m

Pour une température T donnée et une pression P donnée,
le volume molaire V_m est le volume occupé par *...1.mol...de.gaz... V de gaz.*

A partir de l'équation d'état du gaz parfait donnez l'expression de V_m

la loi des gaz parfait permet d'écrire

$$P V_g = n R T$$

Si $V_g = V_m$ alors $n_x = 1 \text{ mol}$

$$\text{donc } P \times V_m = R T$$

Retrouvons la formule reliant quantité n_g , volume du gaz et volume molaire V_m vue en première

$$\text{on a } \begin{cases} P V_g = n_g R T \\ P V_m = R T \end{cases} \Rightarrow \frac{P V_g}{P V_m} = \frac{n_g R T}{R T}$$
$$\Rightarrow n_g = \frac{V_g}{V_m}$$

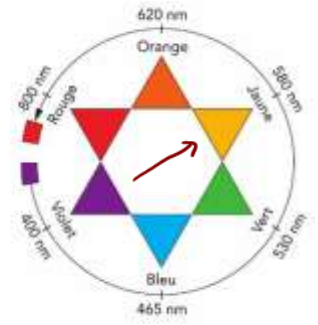
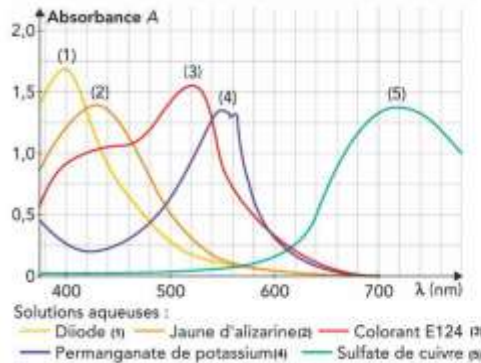
3- Mesure de l'absorbance A d'une solution :

a- Rappels de 1^{ère}



Lorsque de la lumière polychromatique dans le visible ou dans les ultraviolets traverse une solution, certaines radiations sont **absorbées** : la solution est **colorée**

Grace aux spectrophotomètres il est possible de mesurer **l'absorbance** de la solution en fonction de la... **longueur d'onde**... $A=f(\lambda)$ (voir exemple ci-contre).



Chaque espèce est caractérisée par une longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est **maximale**

D'une manière générale la couleur associée à λ_{\max} est la couleur **complémentaire** de la solution (voir cercle chromatique).

Exemple : Pour le diiode I_2 le maximum d'absorption correspond à une valeur de $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$ dans le **violet**, la solution sera de couleur **jaune**

b-La loi de Beer-Lambert :

La **loi de Beer-Lambert** exprime le fait que, pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance A d'une solution est **proportionnelle** à la concentration C (massique ou molaire) de la solution.

A est sans **unité**

Si C est en g.L^{-1} ; k est en **g/L**

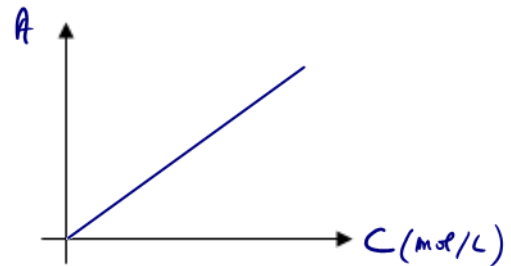
Si C est en mol.L^{-1} ; k est en **L/mol**

$$A = k \times C$$

$$\Rightarrow k = \frac{A}{C} \quad \frac{1}{\text{mol/L}} \rightarrow \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

k dépend de : l'épaisseur de solution traversée par la lumière, l'espèce chimique, la longueur d'onde, la température. Cette constante possède une unité.

Si l'absorbance A et la concentration C ou C_m sont **proportionnelles** alors la courbe $A = f(C)$ est **un droite qui passe par l'origine** avec k étant **le coef. directeur de la droite**



Dans le détail, la constante k dépend :

- de longueur d'onde λ utilisée
- de la nature du solvant et de la température,
- de la longueur de la cuve l

L'absorbance s'écrit

$$A = k \times C = \underbrace{\varepsilon(\lambda) \times l}_{k} \times C$$

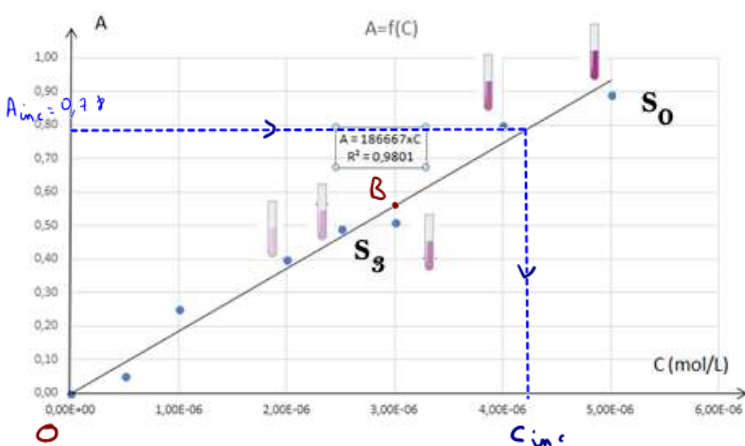
donc $k = \varepsilon(\lambda) \cdot l$ avec ε **coefficient d'absorption molaire** qui dépend la nature du solvant, de la température et de la longueur d'onde.

Quelle est l'unité de $\varepsilon(\lambda)$?

$$\Rightarrow \varepsilon(\lambda) = \frac{A}{l \times C} \quad \text{donc} \quad \frac{1}{\text{m} \times \text{mol/L}} \rightarrow \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

b- Analyse du système chimique : Méthode pour déterminer la concentration inconnue C_{inc} d'une solution colorée à partir d'une courbe d'étalonnage :

- Mesure de l'absorbance de la solution de concentration inconnue $A_{inc} = 0,78$
- D'après la loi de Beer-Lambert $A_{inc} = k \times C_{inc}$: *Si on connaît la valeur de k alors on peut calculer $C_{inc} = A_{inc} / k$*
- Détermination de la concentration inconnue à partir d'une courbe d'étalonnage :
 - Construction de la courbe d'étalonnage à partir d'une solution S_0 mère de concentration connue $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L
 - Une courbe d'étalonnage est obtenue... *en mesurant les absorbances des solutions filles obtenues à partir de la sol mère. donc on connaît les []*
 - Réalisation de quelques solutions filles par dilution de la solution mère :
 - Quel volume V_{p3} doit être prélevé dans la solution mère S_0 afin d'obtenir une solution fille S_3 de volume $V_f = 100$ mL de concentration $C_f = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L ?
 - dans dilution $m_{prelevée} = m_{introduite}$*
 - $C_0 \cdot V_{p3} = C_f \cdot V_f$
 - $\Rightarrow V_{p3} = \frac{C_f \cdot V_f}{C_0} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6} \times 100}{5,0 \cdot 10^{-6}} = 50 \text{ mL}$
- Mesure des absorbances A des différentes solutions filles.



- Construction de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$
- Exploitation de la courbe en plaçant A_{inc} et en déterminant C_{inc}

Calcul de la valeur de k :

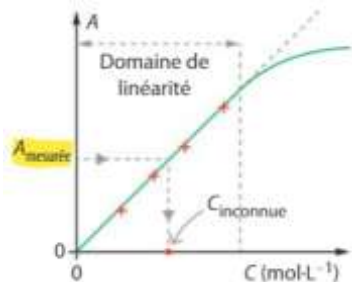
*2 points sur la droite : $O(0,0; 0,0)$
 $B(3,00 \cdot 10^{-6}; 0,56)$*

$$k = \frac{A_B - A_0}{C_B - C_0} = \frac{0,56 - 0,00}{3,00 \cdot 10^{-6} - 0,00} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ L/mol}$$

Par le calcul

$$A_{inc} = k C_{inc} \Rightarrow C_{inc} = \frac{A_{inc}}{k} = \frac{0,78}{1,9 \cdot 10^5} = 4,1 \cdot 10^{-6}$$

c- Domaine de validité



La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que pour des solutions suffisamment *claires*. C'est-à-dire dans le *domaine de linéarité*.

Une solution colorée est claire si sa concentration n'est pas trop élevée.

3- Mesure de la conductance G ou la conductivité σ d'une solution ionique :

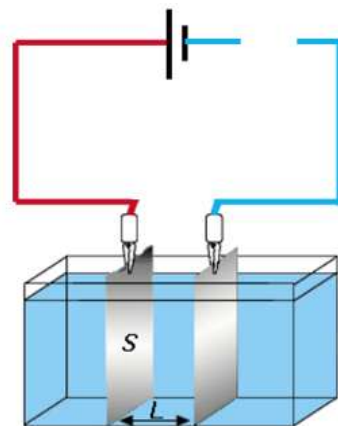
a- Qu'est ce que la conductance notée G d'une solution ?

On considère une solution électrolytique, c'est-à-dire qui contient des ions. On y plonge une cellule de conductimétrie, constituées de 2 électrodes planes conductrices placées face à face.

Insérée dans un circuit comportant un générateur (ou pile), cette cellule se comporte comme un **conducteur ohmique de résistance R**

D'après la loi d'ohm, la tension u aux bornes mesurée par un voltmètre et l'intensité du courant qui la traverse sont liées par la relation :

$$u = R \cdot i \text{, soit } R = u / i$$



Nous définissons **la conductance, notée G** , d'une portion électrolytique comme étant la grandeur traduisant la **capacité que possède cette portion à laisser passer le courant** : G est donc égale à l'inverse de sa résistance.

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

- R s'exprime *ohm... Ω*
- G s'exprime en *siemens S ($\equiv \Omega^{-1}$)*
- i s'exprime en *...Ampère A*
- u s'exprime en *...Volts... V*

Remarque :

Plus G est élevée plus l'intensité i est *élevée*.

Dans un tel montage, la conductance G dépend de :

- L'aire **S** de la surface immergée des électrodes :
G est proportionnelle à S
- La distance **l** entre les électrodes :
G est inversement prop à l
- La température **T** de la solution
- La concentration [...] et la nature de chaque ion **X**

On peut donc exprimer G par la relation suivante :

$$G = \sigma \frac{S}{l}$$

Où σ est une grandeur nommée conductivité ionique

b- Qu'est ce que la conductivité d'une solution ?

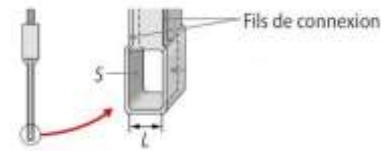
La conductivité σ est définie par la relation :

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

G exprimée en siemens S
 l en m
 S en m²
 σ en S/m

Remarques :

- La conductivité ne dépend que de la température T de la solution [...] et de la nature des ions
- le rapport $\frac{l}{S}$ est parfois appelé constante de la cellule :
on pose $k_{cell} = \frac{l}{S} = \text{constante}$ donc $\sigma = k_{cell} \times G$



c- La loi de Kohlrausch :

La **conductivité σ** d'une solution des concentrations molaires des ions X_i présents dans cette solution selon la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i]$$

σ en siemens par m (S.m⁻¹)
 $[X_i]$ en mol/m³
 λ_i en S.m².mol⁻¹

d- Peut-on effectuer un dosage par étalonnage en conductimétrie ? Comme nous l'avons fait en TP !

Exercice :

Une solution salée S est obtenue par dissolution d'une masse $m_{NaCl} = 0,300$ g dans un volume $V_{sol} = 100$ mL selon l'équation de dissolution suivante :

Calculez, en mol/L puis en mol/m³, la concentration molaire apportée notée c en chlorure de sodium :

Données : Masse molaire (g/mol) : $M_{Na} = 23,0$ et $M_{Cl} = 35,5$

Calcul de c

$$c = \frac{m_{NaCl}}{V_{sol}} \text{ et } m_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{n_{NaCl}} \Rightarrow c = \frac{m_{NaCl}}{V_{sol} \times n_{NaCl}}$$

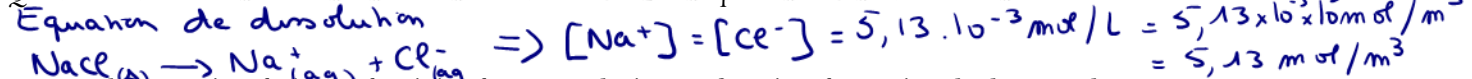
$$\Rightarrow c = \frac{0,300}{0,100 \times (23,0 + 35,5)}$$

A savoir absolument refaire !

Ion	Conductivité molaire ionique λ (en S.m ² .mol ⁻¹)
H ₃ O ⁺	35,0 × 10 ⁻³
Na ⁺	5,0 × 10 ⁻³
K ⁺	7,4 × 10 ⁻³
HO ⁻	19,8 × 10 ⁻³
Cl ⁻	7,6 × 10 ⁻³
Br ⁻	7,8 × 10 ⁻³

Conductivité molaire de quelques ions à 25°C

Quelle est la relation les concentrations molaires des 2 ions présents dans la solution ?



Donnez l'expression de la conductivité de cette solution en fonction de c puis calculez sa valeur :

ions présents en solution : Na⁺ ; Cl⁻

$$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i] \Rightarrow \sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-]$$

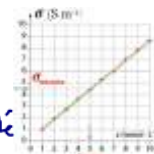
$$= \lambda_{Na^+} \times c + \lambda_{Cl^-} \times c = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$$

$$= (5,0 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-3}) \times 5,13 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$$

Conclusion : Peut-on effectuer un dosage par étalonnage en conductimétrie ?

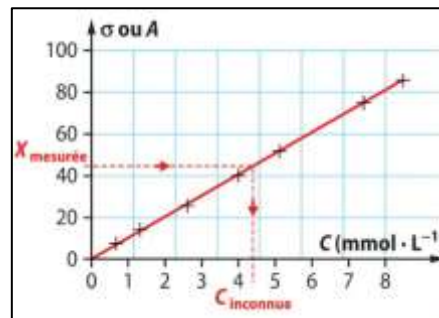
$$\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c$$

$\sigma = k \times c$ Il y a proportionnalité entre σ et c



Méthode : Pour déterminer la concentration de la solution inconnue C_{inconnue} :

1. Fabriquer une série d'un minimum de plusieurs solutions étalons (solution *.. fille*) de concentration C_i à partir d'une solution *.. mère*
2. Mesurer la grandeur physique X (*.. A .., .. σ ..*) pour chaque solution étalon.
3. Tracer la **courbe d'étalonnage** représentant X en fonction de C_i .
4. Modéliser le graphique (fig ci-contre) : dans le cas de la spectrophotométrie ou de la conductimétrie, **le graphique est une droite passant par l'origine car l'absorbance et la conductivité sont proportionnelles à la concentration.**
5. Mesurer la grandeur physique X pour la solution dont on veut déterminer la concentration.
6. Lire graphiquement la valeur de C_{inconnue} (voir fig) ou utiliser l'équation de la droite modélisée.



Pour conclure : Un dosage par étalonnage consiste à mesurer une grandeur physique X dont la valeur dépend de la concentration C de l'espèce chimique en solution.

C'est une méthode de dosage **non destructive**.

Caractéristique de l'espèce	Colorée	Conductrice de courant
Méthode de dosage	Mesure de l'absorbance A par spectrophotométrie	Mesure la conductivité σ avec un conductimètre

II- Quels sont les renseignements fournis un spectre infra rouge ?

1- Principe :

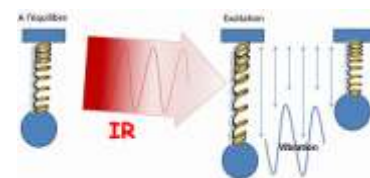
La spectroscopie infrarouge (IR) est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Le domaine de longueur d'onde utilisé est (2500 nm - 25000 nm).

Des ondes électromagnétiques OEM sont envoyées sur la matière et on regarde celles qui sont transmises et celles qui sont absorbées.

Les OEM dans l'infrarouge possèdent des énergies plus faibles que celles dans le visible et ne peuvent pas être absorbées par les atomes.

Par contre, dans les longueurs choisies, les OEM ont une énergie suffisante pour mettre en « vibration » les liaisons de la molécule : Une liaison C = O n'absorbe pas la même énergie (longueurs d'onde différentes) qu'une liaison C - O ou C - N

Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer *différents types de liaisons* et d'en déduire les groupes caractéristiques présents dans la molécule.



2- Interprétation d'un spectre IR :

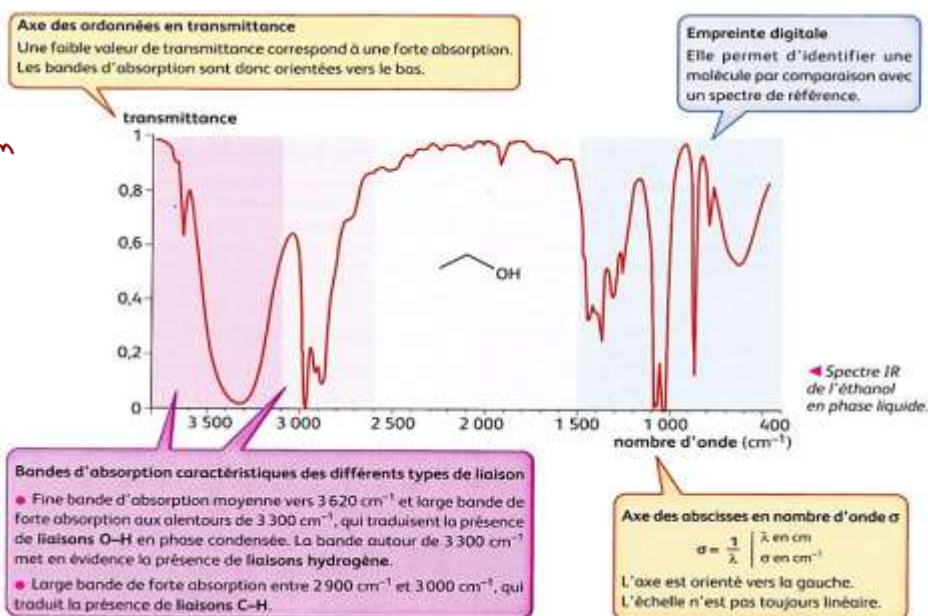
En ordonnée figure la

.. Transmittance T

Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas *.. d'absorption*

Si la transmittance diminue alors l'absorption *augmente* et traduit la présence d'une liaison particulière.

C'est la raison pour laquelle les bandes d'absorption pointent vers le *bas*



En abscisse,

La grandeur représentée en abscisses est le nombre d'onde noté σ (*sigma*..) qui est l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$$

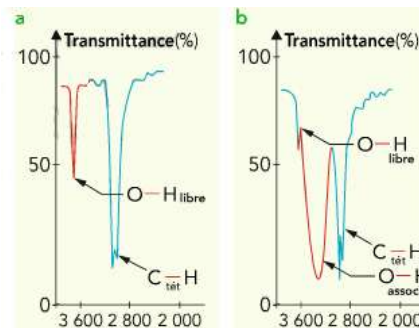
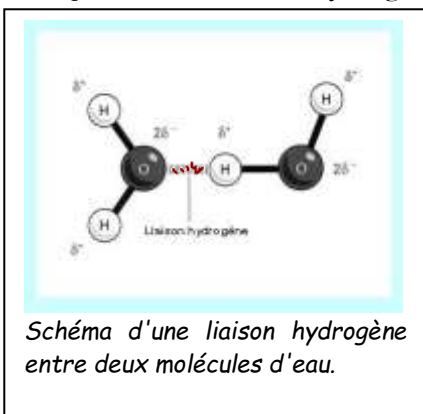
On distingue deux domaines sur un spectre :

- La région pour faibles valeurs de σ ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$), qui est caractéristique du composé et des fonctions présentes est appelée "**empreinte digitale**". Dans cette zone, il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes. Cette zone permettra de comparer le spectre avec un ou des spectres de référence.
- La région qui correspond aux grandes valeurs de σ ($4000-1500 \text{ cm}^{-1}$) où apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons, par exemple C=O, C=C, C-H, O-H, N-H...qui permet l'identification de groupes caractéristiques. Dans cette zone chaque bande d'absorption dont le nombre d'onde se trouve dans les pages ci-dessous et dans des tables de référence est caractéristique d'un type de liaison chimique.

liaison	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité	liaison	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H libre	3580 à 3650	F, fine	C=O _{acide}	1680 à 1710	F
O-H lié (associé)	3200 à 3400	F, large	C=O aldéhyde et cétone	1705-1725	F
C _{tri} -H (carbone trigonal)	3000 à 3100	m	C _{tét} -H	1415 à 1470	F
C _{tét} -H (carbone tétragonal)	2800 à 3000	F	C-O	1050 à 1450	F
C=C	1625 à 1685	F	C-C	1000-1250	F
			C≡N (liaison triple)	2 250	Forte, fine

3- Particularité de la liaison hydrogène.

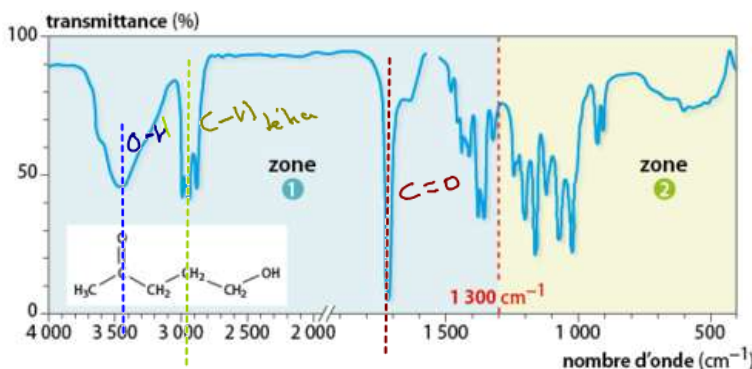
La présence de liaisons hydrogène O-H, influence les positions et l'allure des bandes d'absorption.



Sur le spectre a, on observe un pic d'absorption au nombre d'onde $\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$. Il est *moyen*... et *faible*..... D'après le tableau précédent, ce pic est donc dû à une liaison O-H ne présentant pas de liaison *hydrogène*.....

Sur le spectre b, on observe un pic *large*..... de *forte*..... intensité vers 3300 cm^{-1} . D'après le tableau précédent, ce pic est donc dû à une liaison O-H *lié*..... *liaison hydrogène*

Exemple : Identifiez les pics d'absorption du spectre IR de la 5-hydroxypentan-2-one



- De la même façon, on en déduit la présence d'une liaison C=O à $\sigma = 1700 \text{ cm}^{-1}$

Sur le spectre

- on observe bande d'absorption large et moyenne pour un nombre d'onde $\sigma = 3450 \text{ cm}^{-1}$
D'après le tableau, on en déduit la présence d'une liaison O-H liée.

- De la même façon, on en déduit la présence d'une liaison C-H tétra à $\sigma = 2900 \text{ cm}^{-1}$