

## 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**  $H_3O^+_{(aq)}$  et **hydroxyde**  $HO^-_{(aq)}$ .

Les solutions utilisées au laboratoire étant souvent diluées, on donne plutôt leur **potentiel Hydrogène** : le 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  $C^0 = 1 mol.L^{-1}$

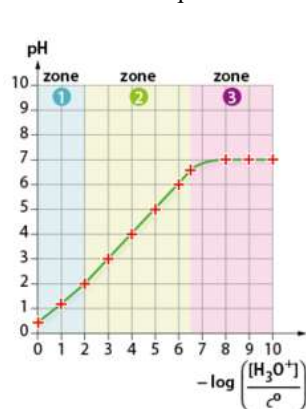
Le pH est une fonction croissante/décroissante de la concentration en ions oxonium  $H_3O^+$  : plus la concentration  $[H_3O^+]$  est élevée, plus le pH est .....

#### 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**  $H_3O^+_{(aq)}$

$$[H_3O^+] =$$

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

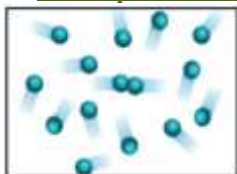
Zone 2 : pour des concentrations en quantité d'ions oxonium comprises entre ..... et .....  $mol \cdot L^{-1}$ , cette relation est .....

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

Zone 3 : Pour des fortes dilutions, la concentration en ions oxonium  $[H_3O^+] > \dots\dots\dots$  la relation ..... Le solvant impose sont  $pH = \dots$

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

### a- L'équation d'état du gaz parfait



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

Un gaz est dit « ..... » 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

$P$  : la pression du gaz exprimée en .....  
 $V$  : Le volume occupé par le gaz exprimé en .....  
 $n_x$  : quantité de gaz exprimée en .....  
 $T$  : température du gaz exprimée en .....

$R$  est la .....  
Quelle est son unité ?

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

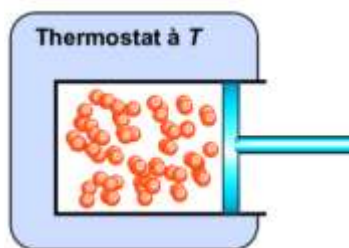
Autre unité pour les pressions  
atmosphère notée atm

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

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

### 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 mole de gaz.

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

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

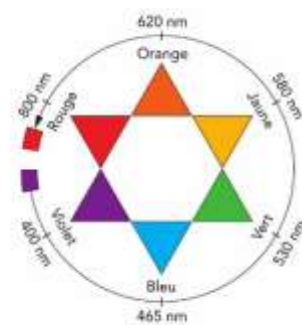
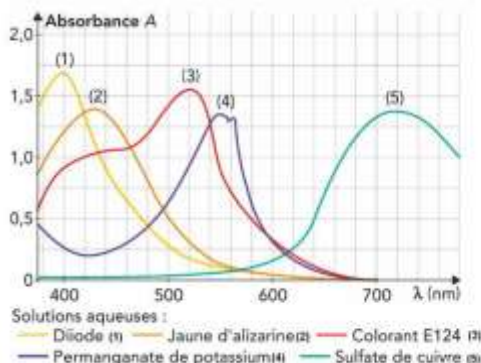
### 3- Mesure de l'absorbance A d'une solution :

#### a- Rappels de 1<sup>ère</sup>



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

Grace aux spectrophotomètres il est possible de mesurer ..... de la solution en fonction de la.....  
 $A=f(\lambda)$  (voir exemple ci-contre).



Chaque espèce est caractérisée par une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est .....

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

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

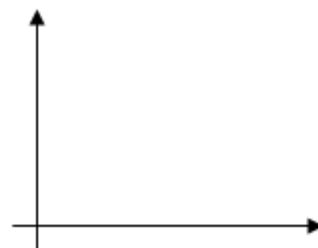
#### b-La loi de Beer-Lambert :

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

A est sans .....  
 Si C est en  $g.L^{-1}$  ; k est en .....  
 Si C est en  $mol.L^{-1}$  ; k est en .....

**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 ..... alors la courbe  $A = f(C)$  est ..... avec k étant .....



Dans le détail, la constante k dépend :  
 - de longueur d'onde  $\lambda$  utilisée  
 - de la nature du solvant et de la température,  
 - de la longueur de la cuve  $\ell$

L'absorbance s'écrit

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

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

**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  $A_{inc} = k \times C_{inc}$  :

- 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 .....

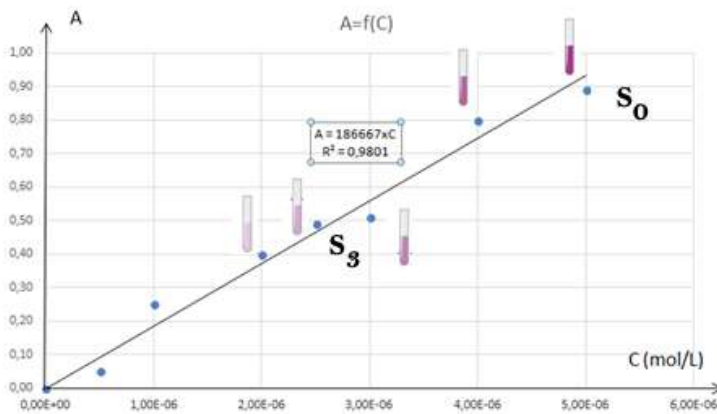
- Réalisation de quelques solutions filles par dilution de la solution mère :

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 ?

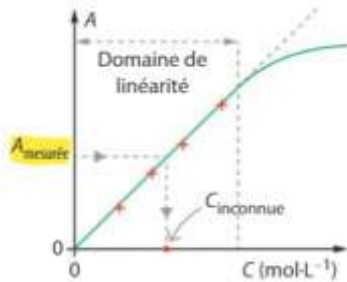
- Mesure des absorbances  $A$  des différentes solutions filles.

- 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  $k$  :



**c- Domaine de validité**



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

**3- Mesure de la conductance  $G$  ou la conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique :**

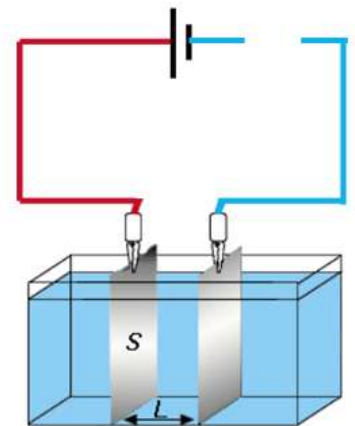
**a- Qu'est ce que la conductance notée  $G$  d'une solution ?**

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 :

$u = \dots \dots \dots$  soit  $R =$



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.

$G =$

- $R$  s'exprime .....
- $G$  s'exprime en .....
- $i$  s'exprime en .....
- $u$  s'exprime en .....

Remarque :  
Plus  $G$  est élevée plus l'intensité  $i$  est .....

Dans un tel montage, la conductance  $G$  dépend de :

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

On peut donc exprimer  $G$  par la relation suivante :

$$G =$$

Où  $\sigma$  est une grandeur nommée .....

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

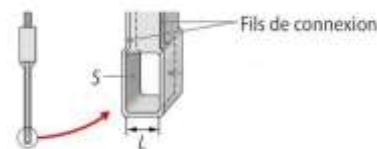
La conductivité  $\sigma$  est définie par la relation :

$$\sigma =$$

- $G$  exprimée en .....
- $l$  en .....
- $S$  en .....
- $\sigma$  en .....

Remarques :

- La conductivité ne dépend que .....
- le rapport  $\frac{l}{S}$  est parfois appelé constante de la cellule :  
on pose  $k_{cell} = \frac{l}{S} =$  ..... donc  $\sigma =$



**c- La loi de Kohlrausch :**

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

$$\sigma =$$

- $\sigma$  en siemens par m ( $S \cdot m^{-1}$ )
- $[X_i]$  en .....
- $\lambda_i$  en .....

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

**Exercice :**

**A savoir absolument refaire !**

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/m<sup>3</sup>, la concentration molaire apportée notée  $c$  en chlorure de sodium :

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

Ion	Conductivité molaire ionique $\lambda$ (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )
$H_3O^+$	$35,0 \times 10^{-3}$
$Na^+$	$5,0 \times 10^{-3}$
$K^+$	$7,4 \times 10^{-3}$
$HO^-$	$19,8 \times 10^{-3}$
$Cl^-$	$7,6 \times 10^{-3}$
$Br^-$	$7,8 \times 10^{-3}$

Conductivité molaire de quelques ions à 25°C

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

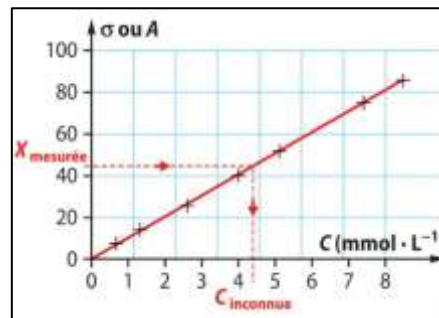
Donnez l'expression de la conductivité de cette solution en fonction de  $c$  puis calculez sa valeur :

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



**Méthode :** Pour déterminer la concentration de la solution inconnue  $C_{\text{inconnue}}$  :

1. Fabriquer une série d'un minimum de plusieurs solutions étalons (solution ..... )de concentration  $C_i$  à partir d'une solution .....
2. Mesurer la grandeur physique X (....., ..... ) 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  $C_{\text{inconnue}}$  (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**.

<b>Caractéristique de l'espèce</b>	Colorée	Conductrice de courant
<b>Méthode de dosage</b>	Mesure de l'absorbance A par spectrophotométrie	Mesure la conductivité $\sigma$ avec un conductimètre

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

### 1- Principe :

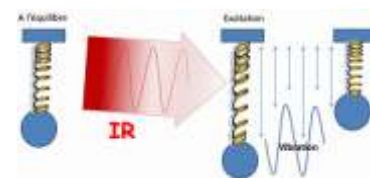
La spectroscopie infrarouge (IR) est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Le domaine de longueur d'onde utilisé est (2500 nm - 25000 nm).

**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 ..... et d'en déduire les groupes caractéristiques présents dans la molécule.



### 2- Interprétation d'un spectre IR :

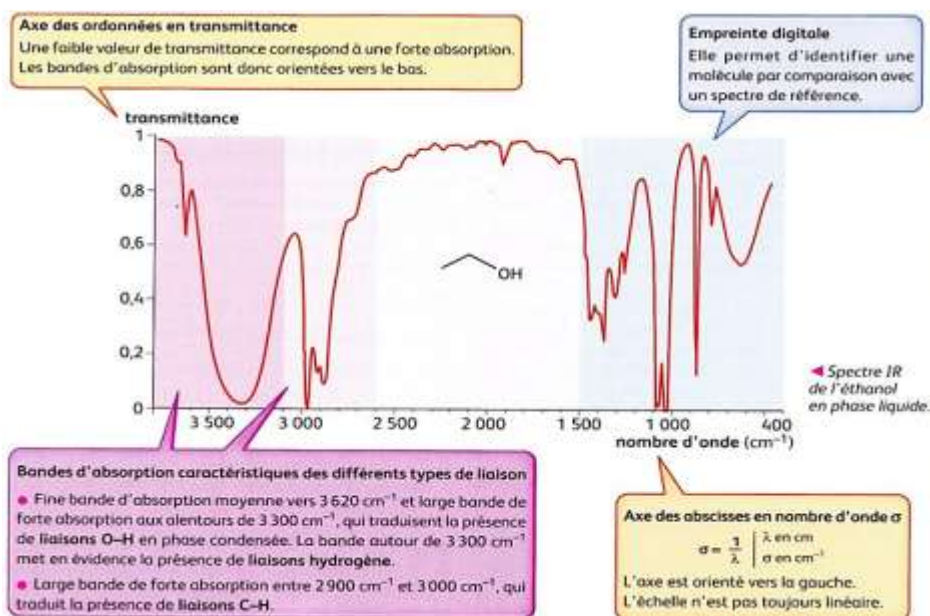
En ordonnée figure la

.....

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

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

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



### En abscisse,

La grandeur représentée en abscisses est le nombre d'onde noté  $\sigma$  (.....) qui est l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  :

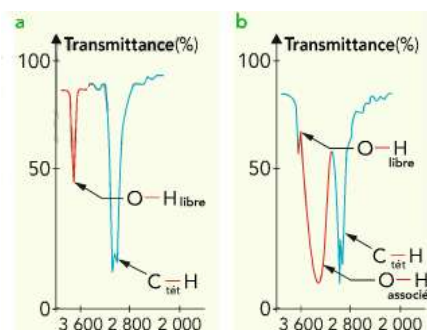
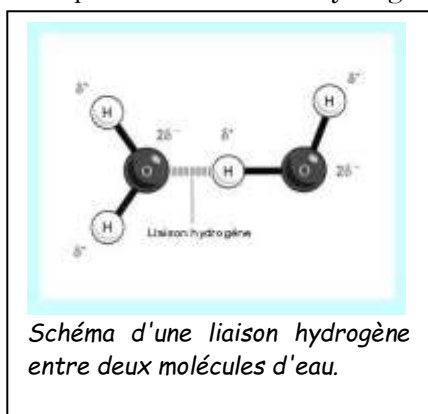
### On distingue deux domaines sur un spectre :

- La région pour faibles valeurs de  $\sigma$  ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), 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  $\sigma$  ( $4000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ ) 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 ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité	liaison	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité
O-H libre	3580 à 3650	F, fine	C=O <sub>acide</sub>	1680 à 1710	F
O-H lié (associé)	3200 à 3400	F, large	C=O aldéhyde et cétone	1705-1725	F
C <sub>tri</sub> -H (carbone trigonal)	3000 à 3100	m	C <sub>tét</sub> -H	1415 à 1470	F
C <sub>tét</sub> -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 ..... et ..... D'après le tableau précédent, ce pic est donc dû à une liaison O-H ne présentant pas de liaison .....

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

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

