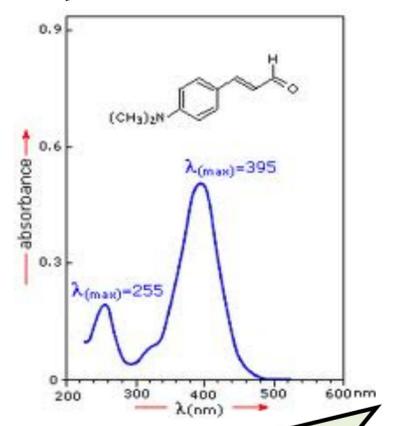
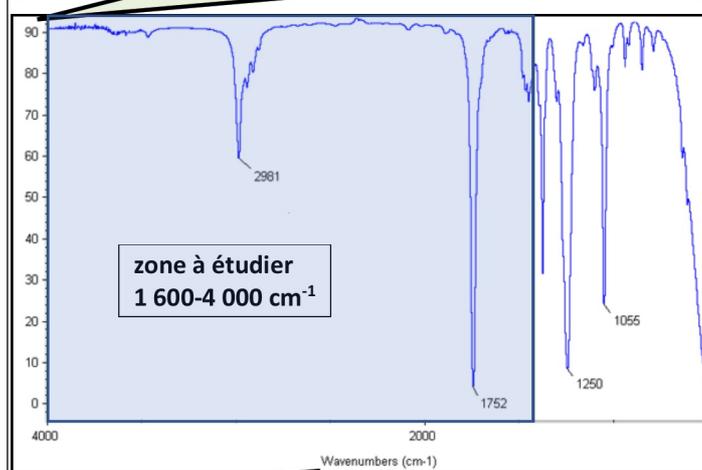


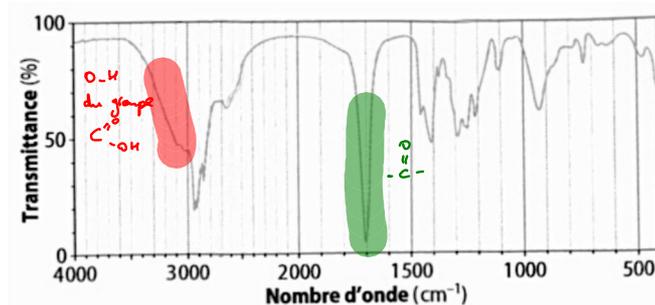
**THEME CTM : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE
DES METHODES PHYSIQUES POUR ANALYSER UN SYSTEME**

I/ Ce que vous savez déjà ...

1. Identifier une molécule ou un groupe caractéristique par la spectroscopie

technique	Spectroscopie UV-visible	Spectroscopie infra-rouge Cours et vidéo p 35
Pour identifier quoi et comment ?	Une espèce chimique, colorée ou absorbant dans l'UV, en comparant les longueurs d'onde les plus absorbées (λ_{max}) à celles de spectres de référence	Des groupes caractéristiques en comparant les bandes d'absorption (nombre d'onde, en cm^{-1}) à celles des liaisons de groupes caractéristiques connus
Allure du spectre	<p>Axe des ordonnées : Absorbance A</p>  <p>Axe des abscisses : Valeurs croissantes de la longueur d'onde λ, de 200 à 800 nm</p>	<p>Axe des ordonnées : Transmittance T de 0 (absorption totale) à 100 % (pas d'absorption)</p>  <p>Axe des abscisses : Valeurs décroissantes du nombre d'onde σ ($\sigma = \frac{1}{\lambda}$) en cm^{-1}</p>

? Attribuer le spectre infrarouge A à une molécule du tableau (*s'aider des tables de spectroscopie p35*)
 Pour les molécules du tableau : entourer les groupes caractéristiques, préciser la famille fonctionnelle, justifier le nom

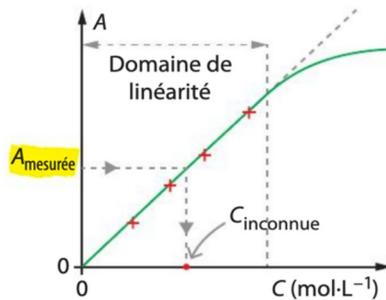


Formule semi-développée	<chem>CH3-CH2-OH</chem> <i>gp hydroxyle</i>	<chem>CH3-CH2-C(=O)OH</chem> <i>gp carboxyle</i>	<chem>CH3-CH(CH3)-CH2-CHO</chem> <i>gp carboxyle</i>	<chem>CH3-C(=O)-CH2-CH2-CH3</chem> <i>gp carboxyle</i>
Famille fonctionnelle	<i>alcool</i>	<i>acide carboxylique</i>	<i>aldéhyde</i>	<i>cétone</i>
nom	éthanol	acide propanoïque	3-méthylbutanal	Pentan-2-one

2. Déterminer une concentration par un dosage par étalonnage, en spectrophotométrie UV-visible

L'absorbance A dépend de l'espèce chimique contenue dans la solution, de sa concentration c , de la longueur d'onde λ de la radiation utilisée et de l'épaisseur ℓ de la solution traversée

La loi de Beer-Lambert correspond au domaine de linéarité de la courbe $A=f(c)$



♥ Pour $A < 1,2$ (ou $c < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), A et c sont proportionnelles :

♥ $A = \varepsilon \ell c$ Loi de Beer-Lambert

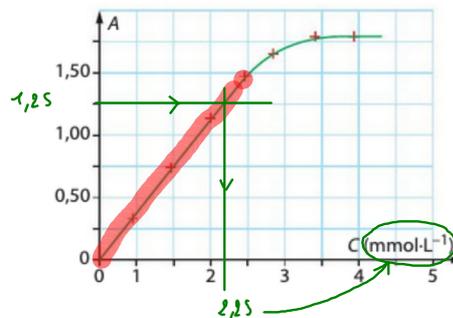
avec ε : coefficient d'extinction molaire, dépend de λ et de l'espèce chimique, en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 ℓ en cm et c en mol.L^{-1} , A sans unité

Pour déterminer la concentration c_{inconnue} d'une espèce, on mesure l'absorbance de solutions contenant cette espèce chimique à des concentrations différentes et on trace $A = f(c)$: on obtient une courbe d'étalonnage

Il suffit alors de mesurer l'absorbance de la solution inconnue $A_{\text{mesurée}}$ pour déterminer c_{inconnue} à l'aide de la courbe.

Testez-vous :

La courbe ci-dessous représente l'absorbance A en fonction de la concentration C en diode d'une gamme de solutions étalons. Dans les mêmes conditions de mesure que celles de la gamme étalon, une solution S de diode a une absorbance $A_S = 1,25$.



Dans quel domaine de concentration le graphe traduit-il la loi de Beer-Lambert ?

Sur la partie linéaire de la courbe (A proportionnelle à c)



Déterminer la concentration c_S en diode de la solution S .

2,25 mmol.L⁻¹

II/ Pour des espèces ioniques : mesure de la conductance G ou de la conductivité σ

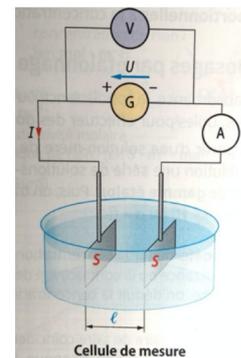
1. Deux grandeurs liées aux ions : la conductance et la conductivité

Conductance G d'une portion de solution :

Sous l'effet du champ électrique créé par la différence de potentiel U entre les deux plaques parallèles de platine, les ions contenus dans la solution se mettent en mouvement : un courant d'intensité I circule.

La portion de solution placée entre les deux plaques se comporte comme un conducteur ohmique de résistance $R = \frac{U}{I}$, R en ohm Ω

Plutôt que la résistance, on utilise en chimie la **conductance G en siemens S** : $G \text{ (en S)} = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$



Elle dépend :

- De la nature des ions présents et de leur concentration
- De la température
- De la cellule de mesure (surface S des plaques, écartement l entre elles)

Conductivité σ d'une solution :

Contrairement à la conductance G, la conductivité d'une solution est une grandeur qui ne dépend pas de la cellule de mesure.

Elle dépend uniquement de la **nature des ions et de leur concentration**, et de la température.

Elle est liée à la conductance par la relation : $\sigma = K_{\text{cell}} G$ avec $K_{\text{cell}} = \frac{l}{S} = \text{constante de cellule}$

? Donner les unités de K_{cell} , G et σ

$$K_{\text{cell}} \text{ en } \frac{\text{m}}{\text{m}^2} = \text{m}^{-1}$$

G en siemens S

$$\sigma = K_{\text{cell}} \cdot G \text{ donc } \sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Pour connaître σ , il faut obligatoirement déterminer la constante de cellule K_{cell} : on étalonne le conductimètre avec une solution de chlorure de potassium de conductivité parfaitement connue à la température de l'expérience

2. Déterminer une concentration ionique avec la loi de Kohlrausch

Loi de Kohlrausch

La conductivité σ est liée à la nature des ions A_i et à leur concentration $[A_i]$ par la loi de Kohlrausch :



$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i^0 [A_i], \text{ avec :}$$

λ_i^0 conductivité molaire ionique à dilution infinie en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

$[A_i]$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Conversion : $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$



♥ Cette relation est vérifiée pour des concentrations assez faibles, inférieures à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Conversion : $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ signifie qu'il y a 1 mol dans 1 m^3 , donc il y en a 1 000 fois moins dans 1L (1000 fois plus petit qu'un m^3).

? Calculer la concentration c d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) sachant qu'une mesure de sa conductivité à 25°C donne $\sigma = 0,50 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

Les conductivités molaires ioniques λ_i^0 à 25°C valent, en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$:

Pour Na^+ : $5,0 \cdot 10^{-3}$

pour Cl^- : $7,6 \cdot 10^{-3}$



Calculer la concentration c d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) sachant qu'une mesure de sa conductivité à 25°C donne $\sigma = 0,50 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

Les conductivités molaires ioniques λ_i^0 à 25°C valent, en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$:

Pour Na^+ : $5,0\cdot 10^{-3}$

pour Cl^- : $7,6\cdot 10^{-3}$

$$\sigma = \lambda^0(\text{Na}^+) \times [\text{Na}^+] + \lambda^0(\text{Cl}^-) \times [\text{Cl}^-]$$

$$\text{avec } [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$$

$$\text{donc } \sigma = c \times (\lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-))$$

$$\Rightarrow c = \frac{\sigma}{\lambda^0(\text{Na}^+) + \lambda^0(\text{Cl}^-)}$$

$$\text{R: } c = \frac{0,50 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}}{5,0\cdot 10^{-3} + 7,6\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}} \approx 40 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ soit } 40 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

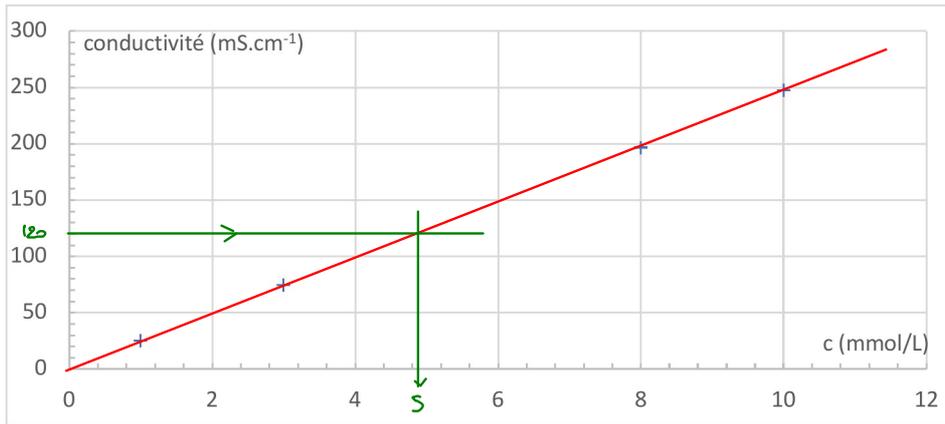
Dosage par étalonnage :

Pour déterminer la concentration inconnue d'une solution ionique, on peut utiliser une courbe d'étalonnage en suivant le protocole suivant :

- préparer une échelle de solutions étalons contenant les ions à doser à des concentrations connues c
- pour chaque solution, mesurer la conductivité
- Tracer la courbe $\sigma = f(c)$ et modéliser par une fonction linéaire (sauf si les concentrations sont trop élevées)
- Mesurer la conductivité de la solution inconnue $\sigma_{\text{mesurée}}$ et lire graphiquement la concentration c_{inconnue} de cette solution

? La lessive de soude est une solution utilisée pour l'entretien domestique ; c'est une solution aqueuse très concentrée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) dont on cherche à déterminer la concentration par dosage conductimétrique.

L'utilisation d'une gamme étalon permet de tracer la courbe suivante :



? La courbe traduit-elle la loi de Kohlrausch ? justifier

ou car A = f(c) peut être modélisée de façon satisfaisante par une fonction linéaire

On dilue la lessive de soude 2 000 fois et on mesure la conductivité de la solution diluée : $\sigma = 120 \text{ mS.cm}^{-1}$

? Pourquoi a-t-on dilué la solution commerciale pour faire ce dosage ?

Pour rester dans le domaine de linéarité (loi de Kohlrausch pas vérifiée pour des concentrations trop élevées).

? Déterminer la concentration molaire de la solution de soude.

Courbe d'étalonnage $\Rightarrow c_{\text{diluée}} = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$

donc $C = 2000 \times c_{\text{diluée}} = 10 \times 10^3 \text{ mmol.L}^{-1} = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ (très concentré !)

L'étiquette du flacon indique : pourcentage en masse $\approx 30\%$

? Retrouver ce titre massique, connaissant la masse molaire du soluté et la masse volumique de la solution :

$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ $\rho = 1,33 \text{ g.mL}^{-1}$

$\% = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$

2 méthodes

1 Raisonnons sur un volume quelconque V de solution :

** $m_{\text{solution}} = \rho \times V$*

** $m_{\text{soluté}} = m_{\text{solution}} \times M_{\text{soluté}} = cV \times M_{\text{NaOH}}$*

** $\% = \frac{c \times M_{\text{soluté}}}{\rho} \times 100 = \frac{10 \text{ mol.L}^{-1} \times 40 \text{ g.mol}^{-1}}{1,33 \times 10^3 \text{ g.L}^{-1}} \times 100 \approx 30\%$*

2 Raisonnons sur $V = 1 \text{ L}$ de solution par exemple

** $m_{\text{solution}} = \rho V = 1,33 \text{ g.mL}^{-1} \times 1 \times 10^3 \text{ mL} = 1,33 \times 10^3 \text{ g}$
(Vérifier l'ordre de grandeur : 1 L n'est pas de 1 kg)*

** $m_{\text{soluté}} = cV M_{\text{solute}} = 10 \text{ mol.L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 40 \text{ g.mol}^{-1} = 400 \text{ g}$*

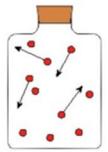
** $\% = \frac{400}{1,33 \cdot 10^3} \times 100 \approx 30\%$*

III / Pour des espèces gazeuses : mesure de la pression p ou du volume V

1. Équation d'état du gaz parfait

Un gaz est constitué par des molécules ou des atomes en mouvement incessant et désordonné.

On parle de gaz parfait si on peut négliger les interactions entre les entités : elles doivent être suffisamment éloignées les unes des autres, c'est-à-dire que leur taille doit être négligeable devant la distance qui les sépare.



⇒ **A basse pression (pour des pressions inférieures à 5 bar)**, tous les gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits. Il existe alors une relation, appelée **équation d'état des gaz parfaits**, entre la quantité de matière de gaz n, la pression p du gaz, le volume V qu'il occupe et sa température T :



$$P V = n R T$$

avec p en pascal Pa, V en m³, T en kelvin K, et R = 8,31 Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹ (constante des gaz parfaits)



Attention aux unités :

$$1 \text{ m}^3 = 1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m} = 10 \text{ dm} \times 10 \text{ dm} \times 10 \text{ dm} = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L}$$

Les pressions sont souvent données en bar, par exemple la pression atmosphérique moyenne vaut 1,013 bar

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

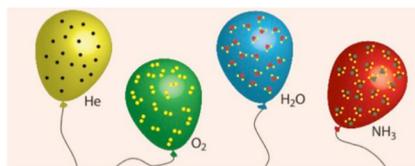
Conversion degré / kelvin : T(K) = θ (°C) + 273

? Calculer la quantité de gaz hélium contenu dans une ballon de fête foraine de volume 2m³ à 25°C sous la pression atmosphérique

$$n_{\text{He}} = \frac{p \times V}{R T} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2 \text{ m}^3}{8,31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \approx 82 \text{ mol}$$

2. Volume molaire gazeux

A température et pression fixées, une même quantité de gaz parfait occupe le même volume, quelle que soit la nature du gaz.



Le volume molaire d'un gaz parfait est le volume d'une mole de gaz dans les conditions de l'expérience :

$$V_m = \frac{RT}{p} \text{ avec } V_m \text{ en m}^3, p \text{ en Pa et } R = 8,31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

? Calculer, en L.mol⁻¹, le volume molaire gazeux dans les conditions habituelles : p = 1,013 bar et à 25°C

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8,31 \times 298}{1,013 \times 10^5} = 0,024 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ soit } 24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Connaissant le volume molaire gazeux, on peut calculer la quantité de gaz parfait par la relation :

$$n = \frac{V}{V_m} \text{ avec } V \text{ en L et } V_m \text{ en L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

? On recueille, par déplacement de liquide dans une éprouvette graduée, 150 mL de CO₂ gazeux dans des conditions où le volume molaire gazeux vaut 24 L.mol⁻¹. Déterminer la quantité de matière de CO₂.

$$n_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_m}$$

$$R.N: n_{CO_2} = \frac{150 \times 10^{-3} \text{ L}}{24 \text{ L.mol}^{-1}} = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Formulaire sur les quantités de matière

	nom	symbole	unité (usuelle)
	quantité de matière	n	mol
	masse molaire	M	g.mol ⁻¹
	masse	m	g
	masse volumique	ρ	g.cm ⁻³ ou g.mL ⁻¹
GAZ	volume	V _{gaz}	L
	volume molaire gazeux	V _m	L.mol ⁻¹
SOLUTION	volume de la solution	V	L ou mL
	concentration molaire en soluté apporté	c	mol.L ⁻¹
	Concentration massique en soluté apporté	c _m	g.L ⁻¹

