



Chapitre C2 – Analyser un système chimique par des méthodes physiques



Se positionner

- Un courant électrique dans une solution est un déplacement :
 - ① d'électrons
 - ② d'ions (cation et anions)
 - ③ d'électrons et d'ions négatifs
- Le déplacement ordonné des porteurs de charges dans la matière :
 - ① existe toujours
 - ② existe si une tension électrique est appliquée
- Un dosage par étalonnage :
 - ① oblige à disposer de solutions dites « étalons »
 - ② oblige à tracer une droite
 - ③ oblige à faire une transformation chimique
 - ④ permet d'obtenir la valeur d'une concentration inconnue
- Concentration en masse et masse volumique** s'expriment en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ donc ces deux grandeurs expriment la même chose :
 - ① Vrai
 - ② Faux
- Remettez un peu d'ordre dans ces spectres !

Transmittance

Nombre d'onde (cm^{-1})

Absorbance

Longueur d'onde (nm)

 - Indiquer le spectre d'absorption **infra-rouge**. ① ②
 - Indiquer le spectre qui permet d'identifier la présence de groupes fonctionnels présents dans des molécules. ① ②
- La relation entre le nombre d'ondes (σ) et la longueur d'onde (λ) est :
 - ① $\sigma = k \times \lambda$
 - ② $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

RESSOURCE ANNEXE

Tables de données à savoir utiliser pour lire un spectre IR.

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de la bande	Intensité
Ctétra-H	Autour de 3000	large	Moyenne à forte
O-H en phase gazeuse	Vers 3700	fine	Moyenne
O-H en phase condensée	Vers 3300	Très large	Forte
C=O	Vers 1800	fine	Forte
N-H en phase gazeuse	Entre 3300 et 3500	fine	Faible à Moyenne
N-H en phase condensée	Entre 3100 et 3300	large	Forte
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{H}$ <i>alcène</i>	Autour de 3000	fine	Moyenne
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{---} \text{H}$ <i>aldéhyde</i>	Autour de 2800	variable	Moyenne
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Autour de 1650	variable	Moyenne



Activité 1. Conductance et conductivité, de quoi s'agit-il ?

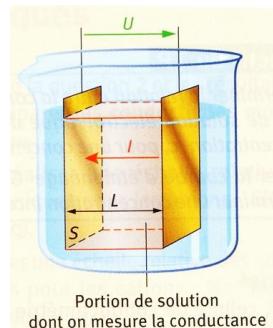
Certaines solutions laissent passer le courant électrique, on dit qu'elles « conduisent » le courant. C'est le cas lorsqu'elles contiennent des ions.

1. Une eau pure a une conductivité faible mais non nulle. Elle a un pH qui vaut 7,0 à 25 °C. Citer à l'aide de vos connaissances du chapitre C1 au moins un ion présent dans l'eau pure.

Une portion de solution qui laisse passer le courant est caractérisée par sa **conductance**, notée **G**, exprimée en **siemens (S)**.

Pour une solution, la conductance est en fait l'inverse de la résistance (grandeur que vous connaissez). $U=R \times I = \frac{1}{G} \times I$.

Plus la conductance est grande, plus l'intensité du courant est grande à tension donnée. On mesure cette conductance grâce à une cellule de conductimétrie plongeant dans une solution, en imposant une tension U entre les deux électrodes de surface S et distantes de L .



L'inconvénient de la grandeur G est qu'elle dépend de S et de L . Pour obtenir une **grandeur physique qui ne dépend que de la solution** et pas de l'instrument de mesure, il faut définir une nouvelle grandeur : il s'agit de la **conductivité σ** : $\sigma = G \times \frac{L}{S}$

2. Préciser l'unité de la conductivité.

3. Pour une cellule donnée, indiquer de quelles grandeurs dépend selon vous la valeur de la conductivité d'une solution.

--

Activité 1 – suite

4. Lien entre conductivité et concentration en ions

La conductivité d'une solution dépend de la température, de la nature de la solution et surtout de la concentration des ions présents selon la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{ions} \lambda_i [X_i] \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{ est la conductivité de la solution, en } S.m^{-1} \\ [X_i] \text{ est la concentration en ions } X_i, \text{ en } mol.m^{-3} \\ \lambda_i \text{ est la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i, \text{ en } S.m^2.mol^{-1} \end{array} \right.$$

Remarques : Cette loi n'est valable que pour des solutions peu concentrées ($C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) dans lesquelles les interactions entre ions peuvent être négligées.

On donne la valeur de la conductivité molaire ionique de quelques ions (à 25°C, car les conductivités molaires ioniques dépendent de la température) :

Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	Ni^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	MnO_4^-
$\lambda (10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,0	19,9	5,0	7,3	10,8	7,6	16,0	6,1

4.1 Donner l'expression littérale de la conductivité d'une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration en soluté apporté $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis calculer la valeur de cette conductivité.

4.2 Montrer que la loi de Kohlrausch peut s'écrire sous la forme $\sigma = k \times C$ (expression simplifiée valable dans le cas d'un unique soluté apporté en solution).

Pour aller plus loin

Une solution de permanganate de potassium a une conductivité $\sigma = 85,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$. Déterminer la concentration molaire C de cette solution.



Activité 2. (exp) Ce sérum physiologique a-t-il la bonne étiquette ?

Le **sérum physiologique** est une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) utilisée pour l'*hygiène nasale*, le *rinçage oculaire*, le *lavage des plaies*. Sa **teneur** est normalisée à 0,90% soit 0,90 g pour 100g de solution, ce qui est indiqué sur l'*étiquette* (photo ci-contre).



On cherche ici à vérifier l'*indication* de l'*étiquette* en réalisant un dosage par *étalonnage*.

A. Principe de l'*expérience*

Pour déterminer expérimentalement la concentration en chlorure de sodium du sérum physiologique, on va procéder à un dosage par *étalonnage* qui utilise la *conductimétrie* de la solution.

- 1) En notant C la concentration en soluté apporté d'une solution de chlorure de sodium, et en utilisant la relation établie à la fin de l'*activité* précédente, indiquer l'allure de la courbe d'*étalonnage* qu'on va obtenir si on mesure la conductivité de plusieurs solutions de différentes concentrations.
- 2) En considérant que la masse volumique de la solution est la même que celle de l'eau ($1,0 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$), indiquer la valeur de la **concentration en masse** de référence, notée C_m , correspondant à l'*indication* de l'*étiquette*.
- 3) En déduire la **concentration en quantité de matière** de référence du sérum physiologique notée C_{ref} .
On donne la masse molaire du chlorure de sodium : $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B. Étude expérimentale

- Vous disposez d'une cellule de *conductimétrie*, l'*étalonnage* a été fait au préalable. Rincer à l'eau distillée puis sécher la cellule avant toute nouvelle mesure.
- **Préparation de la gamme étalon** : la gamme étalon est **obtenue collectivement**. Chaque groupe prépare une solution fille par dilution de la solution mère de chlorure de sodium fournie de concentration en soluté apporté $C_o = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ afin d'obtenir un volume $V=100,0 \text{ mL}$ de solution étalon.
Noter le n° de la solution étalon que vous devez préparer :
- Déterminer la valeur du volume à prélever. Compléter le tableau.

Solution n°	1	2	3	4	5	6 (mère)	Solution S' de sérum (le sérum dilué 10 fois)
$C_i (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$	Valeur déterminée graphiquement :
Volume à prélever (mL)						X	X
Conductivité $\sigma (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$						X	X

- Une fois la solution préparée, verser la solution dans un bêcher numéroté et plonger la cellule *conductimétrique* dans la solution. Agiter légèrement à la main et faire la mesure. Récupérer les autres solutions étalons préparées par les autres groupes afin de mesurer les différentes valeurs de conductivité.
- Noter les valeurs mesurées dans le tableau pour les solutions 1 à 6.

C. Exploitation

- 4) À l'aide des données expérimentales et de *Regressi* donner la représentation graphique de la conductivité de la solution en fonction de la concentration en soluté apporté C (on donnera la conductivité « sigma » dans *Regressi*).
- 5) Modéliser graphiquement et numériquement les données.
- 6) La concentration du sérum physiologique est trop concentrée, il faut la diluer par 10.

Faire cette dilution (avec une fiole que vous choisisrez), puis mesurer la conductivité de cette solution S' (compléter la dernière colonne du tableau).

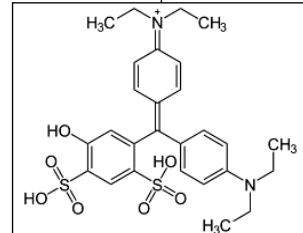
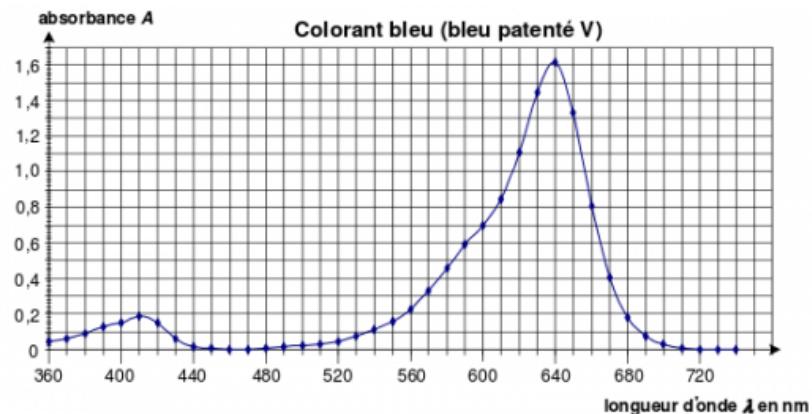
- 7) Déterminer graphiquement la concentration en quantité de matière en chlorure de sodium de la solution préparée notée C' (valeur à indiquer dans le tableau ci-dessus).
- 8) Estimer l'*incertitude-type* $u(C')$ sur la lecture de la concentration C' .
- 9) Déduire la valeur de la concentration C de la solution commerciale de sérum physiologique et son *incertitude* $u(C)$.
On admettra que $u(C) = 10 \times u(C')$ puisque S' est obtenue par dilution par 10 de S.
- 10) Estimer l'*écart rapporté* à l'*incertitude-type* entre C et la concentration de référence C_{ref} (calculée en 3), puis conclure.

Pour rappel, expression de l'*écart rapporté* à l'*incertitude* : $z = \frac{|x_{exp} - x_{ref}|}{u(x)}$



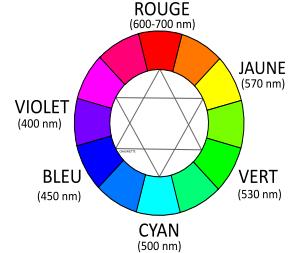
Activité 3. Analyse du spectre visible du bleu patenté

Document 1 : Spectre d'absorption d'une solution S_0 de bleu patenté



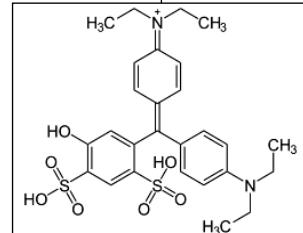
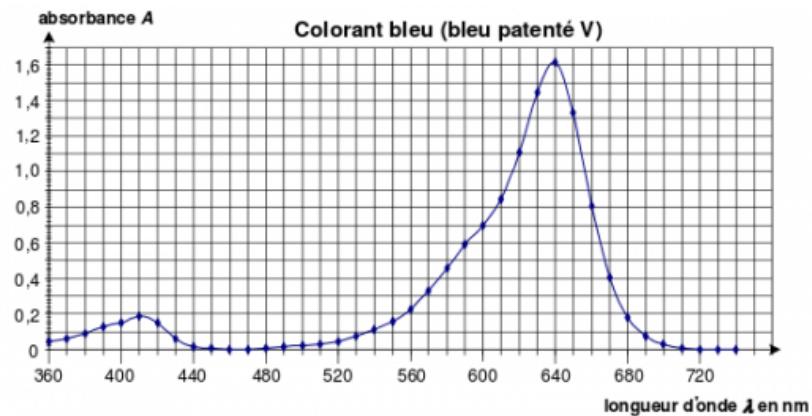
1. Indiquer l'information principale apportée par le spectre d'absorption du bleu patenté.
2. Indiquer la (ou les) couleur(s) absorbées par le bleu patenté.
3. Justifier que ce colorant soit bleu, à l'aide du cercle chromatique ci-contre.
4. Tracer sur le document 1 l'allure du spectre qui serait obtenu avec une solution environ deux fois plus diluée.

Document 2 : Cercle chromatique



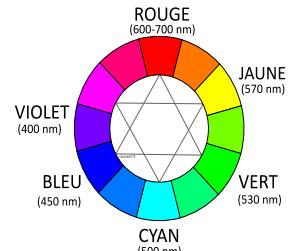
Activité 3. Analyse du spectre visible du bleu patenté

Document 1 : Spectre d'absorption d'une solution S_0 de bleu patenté



1. Indiquer l'information principale apportée par le spectre d'absorption du bleu patenté.
2. Indiquer la (ou les) couleur(s) absorbées par le bleu patenté.
3. Justifier que ce colorant soit bleu, à l'aide du cercle chromatique ci-contre.
4. Tracer sur le document 1 l'allure du spectre qui serait obtenu avec une solution environ deux fois plus diluée.

Document 2 : Cercle chromatique





Activité 4. Que nous disent les spectres IR ?

Lorsqu'une lumière IR traverse un échantillon, les liaisons des molécules peuvent absorber de l'énergie et se mettent alors à vibrer à des fréquences bien particulières (élongation longitudinale et déformation angulaire). Il apparaît alors des **bandes d'absorption** caractéristiques des liaisons présentes dans la molécule étudiée.

Cette analyse spectrale IR concerne majoritairement les composés organiques.

Activité 4a : Caractéristiques générales d'un spectre IR

1. Vérifier, en effectuant deux calculs, que les valeurs des longueurs d'ondes minimales et maximales, en nm, correspondant aux bornes de l'axe des abscisses sont bien dans l'infrarouge.

$$\lambda_{\min} = \dots \dots$$

$$\lambda_{\max} = \dots \dots$$

- Que signifie une transmittance égale à 1 ?
- Que signifie une transmittance égale à 0 ?

Activité 4b : Les pics d'absorption « célèbres »

1. Pour comprendre comment utiliser un spectre, on commence par comparer les spectres IR du **propane gazeux** et du **butane gazeux**

- Écrire les formules semi-développées de ces 2 hydrocarbures.
- Sachant que la signature de la liaison C-C se trouve dans l'empreinte du spectre, utiliser les 2 spectres fournis pour indiquer la liaison qui correspond à la bande d'absorption remarquable.

2. On compare maintenant les spectres IR du butan-1-ol et du butan-2-ol en phase gazeuse.

- Écrire les formules semi-développées de ces 2 alcools.
- Sachant que la liaison C-O se trouve dans l'empreinte, utiliser les 2 spectres fournis pour identifier la liaison qui correspond à la bande d'absorption située vers 3700 cm^{-1} .
- Indiquer à l'aide des deux exemples précédents pourquoi on ne peut pas toujours distinguer des molécules différentes à l'aide d'un spectre infrarouge.

3. On considère les spectres IR de l'acide butanoïque et de la butanone en phase gazeuse

- Écrire les formules semi-développées de ces deux molécules et lister toutes les liaisons.
- Identifier à quelle liaison correspond chaque bande située hors de l'empreinte digitale.

Activité 4c : Et en présence de liaisons hydrogène ?

1. Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène. Schématiser cette liaison.

2. On donne les spectres IR de l'acide butanoïque et du butanol en phase gazeuse et en phase condensée (c'est-à-dire liquide ou solide).

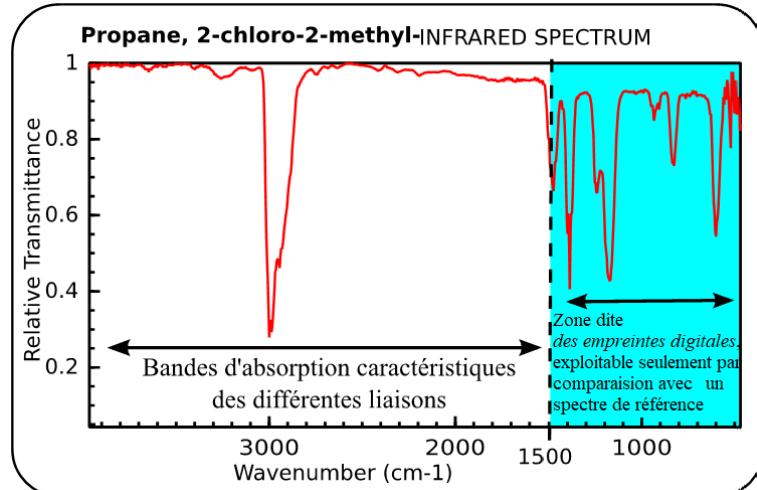
a. Noter les différences puis compléter le texte ci-dessous :

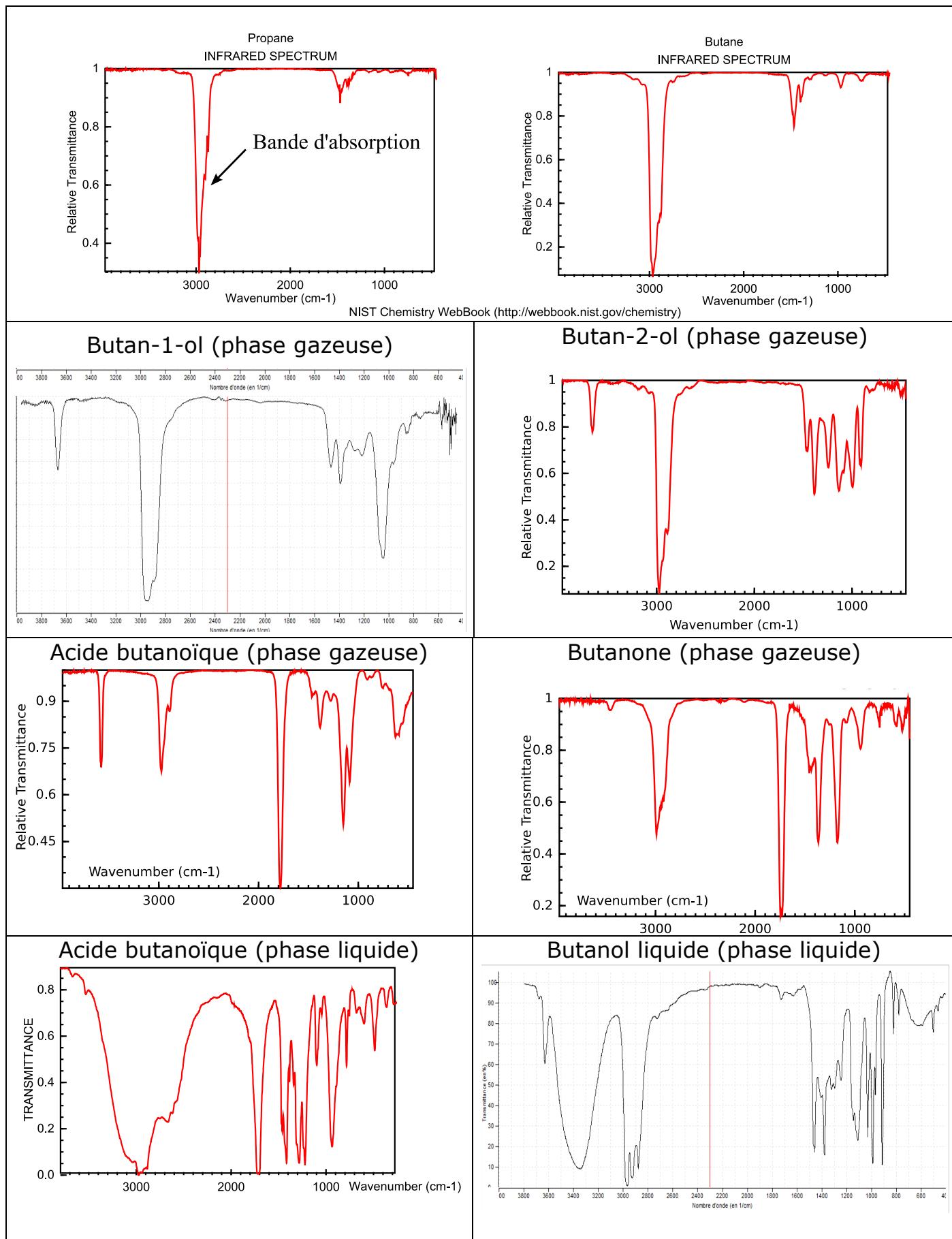
La liaison O-H sans liaison hydrogène (phase :) absorbe à avec une bande (préciser très large ou fine).

La liaison O-H avec une liaison hydrogène (phase :) est identifiée par une bande (préciser très large ou fine) comprise entre et

b. Indiquer comment s'est déplacée la valeur du nombre d'onde du maximum d'absorption.

c. Repasser en couleur les pics d'absorption correspondant aux différentes liaisons O-H libre et O-H liée sur les spectres.



**Activité 4 – Spectres IR**



Pour s'entraîner : Deux spectres, deux molécules...

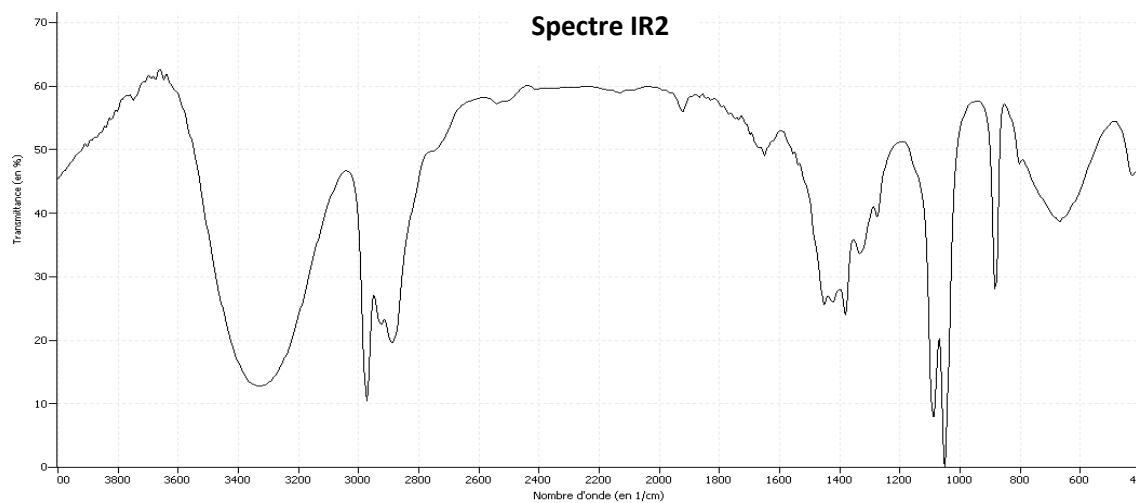
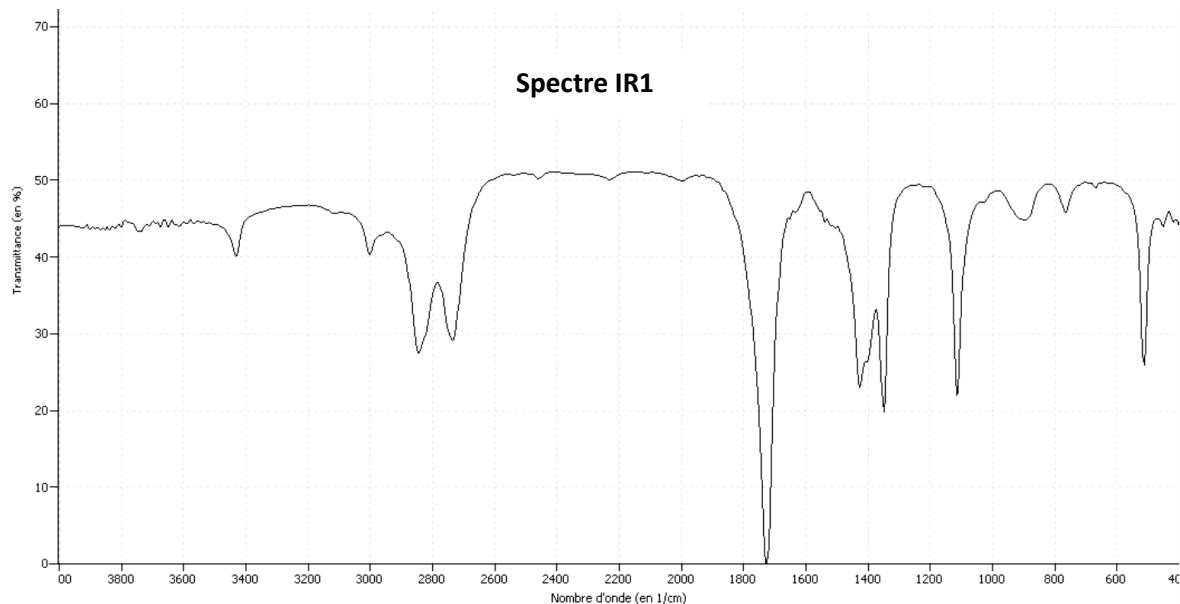
Document 1

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH).



Document 2 : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide



1. Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée ces deux molécules. Encadrer et nommer leurs groupes caractéristiques.

2. Repérer sur les spectres la zone d'empreintes digitales.

En utilisant la table de données spectroscopiques, identifier les bandes d'absorption relatives aux principales liaisons présentes dans ces deux molécules. (Repasser en couleur les différentes bandes et légendrer.)

3. Associer chaque spectre infrarouge à la molécule correspondante.