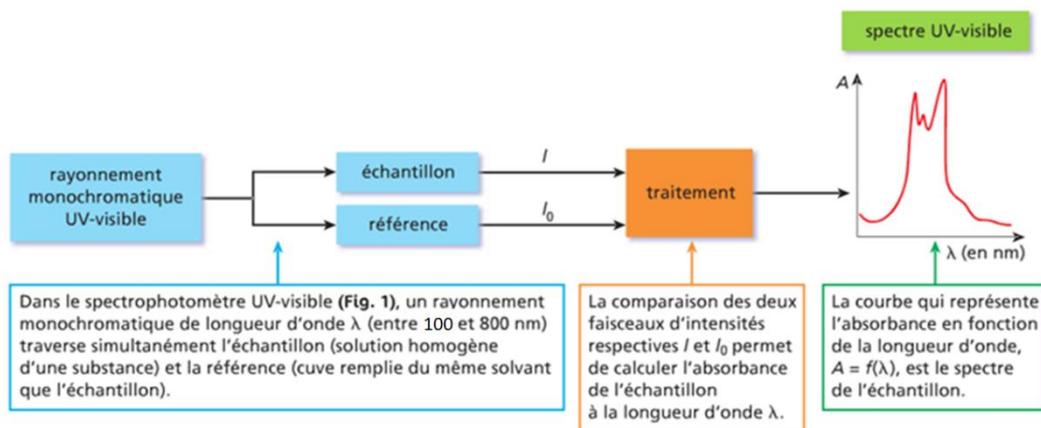


QCM de révision

Activité 1 p 48 – 49 : Un blue jean vieux de 6 000 ans

1. **Analyse par mesure d'absorbance**

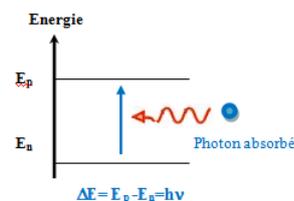
1.1. **Principe de la spectroscopie UV-visible (rappel)**



Dans un spectrophotomètre, on fait passer une radiation électromagnétique de longueurs d'onde comprise entre et nm à travers une solution. Pour certaines longueurs d'onde, l'intensité I de la radiation transmise est inférieure à celle I_0 de la radiation incidente : la solution a

Les radiations absorbées

L'absorption d'énergie dans l'UV-visible correspond à une, c'est à dire au passage d'un électron d'énergie plus faible à un niveau plus élevé.

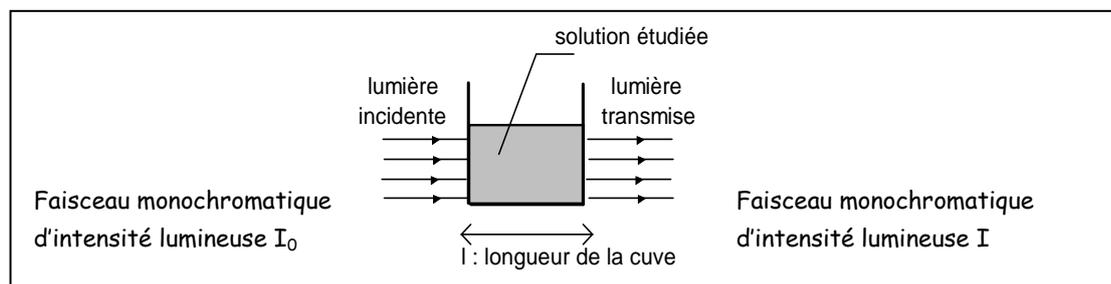


1.2. **Absorbance A d'une espèce**

On caractérise « le pouvoir d'absorption » d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ fixée, par une grandeur appelée **absorbance** ou densité optique.

L'absorbance A_λ est la capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation de longueur d'onde λ .

L'absorbance A_λ est une grandeur dont la valeur est généralement comprise entre 0 et 2.



Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse un milieu absorbant, l'intensité lumineuse I du faisceau transmis est à l'intensité lumineuse I_0 du faisceau incident.

Pour évaluer cette diminution, on utilise :

- La **transmittance T** :

- L'**absorbance A** de la substance est telle que:

Chapitre 2 - Analyser un système chimique par des méthodes physiques

- La transmittance s'exprime (en général) en pourcentage.

A_λ	0	1	2
I	I_0	$I_0/10$	$I_0/100$
% de lumière transmise	100	10	1
% de lumière absorbée	0	90	99

Lorsque l'absorbance augmente de une unité l'intensité lumineuse transmise est divisée par 10.

Une solution qui laisse passer intégralement la lumière incidente a pour absorbance $A = 0$; lorsque ce n'est pas le cas, son absorbance est supérieure à 0.

1.3. Lien entre couleur perçue et spectres d'absorption

Un correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

La couleur perçue de la solution est la de la couleur correspondant au d'absorption.

Exemple : une solution de permanganate apparaît violet (addition de bleu et de rouge) car elle laisse passer les radiations bleues et rouges et absorbe les autres (principalement vert et jaune).

Lorsqu'une substance absorbe dans plusieurs domaines de longueur d'onde du visible, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

Rmq : une substance qui n'absorbe que dans l'UV est

1.4. Lien entre concentration et absorbance

Les lois de l'absorption ont été formulées en 1730 par Lambert et généralisées en 1852 par Beer.

loi de beer-Lambert : Lorsqu'une lumière monochromatique traverse une cuve transparente incolore, de longueur l et contenant une solution de la substance absorbante de concentration C, l'expression de l'absorbance est donnée par :

$$A = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

où $\epsilon(\lambda)$ est appelé coefficient d'extinction molaire ;

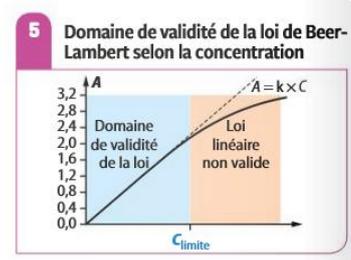
il dépend de la substance absorbante étudiée, de la longueur d'onde de la lumière et de la température.

Il s'exprime en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, l étant exprimée en cm et C en $mol \cdot L^{-1}$

L'absorbance dépend de la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée.

Remarque : Cette loi n'est valable que pour des solutions peu concentrées

Exercices : 17 p 60 (corrigé)



2. Analyse par spectroscopie infrarouge

2.1. Principe :

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur le même principe que la spectroscopie UV-visible mais :

- l'..... du rayonnement par la molécule analysée est dans le domaine de l'.....
(2500 nm à 25000 nm)
- ce sont les qui absorbent de l'énergie pour changer de fréquence de vibration, faisant apparaître des bandes dans le spectre.
- La spectroscopie IR permet de repérer

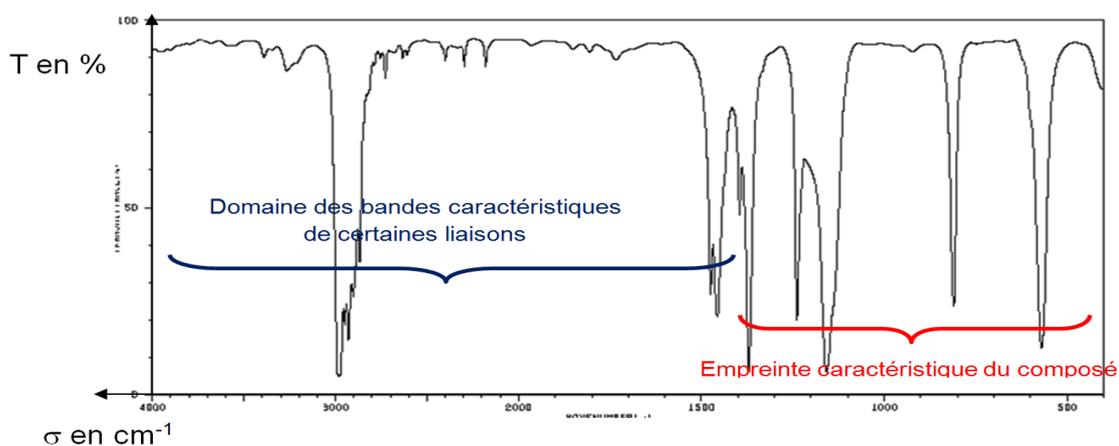
2.2. Présentation du spectre Infrarouge :

- ✓ Un spectre Infrarouge fait apparaître en abscisse le nombre d'onde σ (cm^{-1}) :

σ en cm^{-1} et λ en cm

Le nombre d'onde σ a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

- ✓ Un spectre Infrarouge fait apparaître en ordonnée la transmittance T exprimée en % :
- ✓ Une transmittance, de signifie qu'il n'y a pas d'absorption ; de ce fait les bandes d'absorption d'un spectre IR
- ✓ Le spectre IR s'étend de 600 à 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des longueurs d'onde dans le vide comprises entre 2,5 et 17 micromètres.



On distingue deux domaines sur un spectre :

- Nombre d'onde compris entre 1500 et 4000 cm^{-1}
 Cette zone ne contient qu'un nombre limité de bandes, correspondant à des types de liaisons particuliers (par exemple C=O, C=C, C-H, O-H, N-H...qui permet l'identification de groupes caractéristiques).
 Chaque bande est caractérisée par :
 - ⇒ Sa position dans le spectre, c'est-à-dire par la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance ;
 - ⇒ Sa largeur (bande large ou fine)
 - ⇒ Son intensité (faible, moyenne ou forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance
- Nombre d'onde compris entre 400 et 1500 cm^{-1}
 Il s'agit d'une zone très riche en bandes d'absorption pour les molécules organiques possédant plusieurs atomes de carbone. Elle n'est généralement exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.
 Cette zone s'appelle **l'empreinte digitale** de la molécule

Plus la liaison est forte, plus le nombre d'onde σ d'absorption est élevé.

2.3. Apport du spectre infrarouge

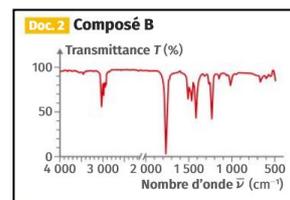
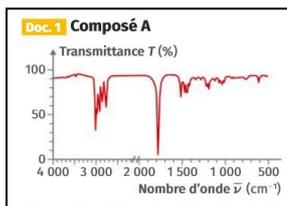
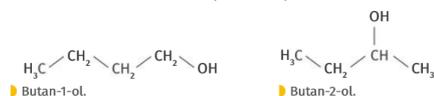
Un spectre IR permet :

- d'identifier un composé inconnu ou tout au moins ces,
- de suivre un processus réactionnel en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques de certains groupes fonctionnels,
- de vérifier la d'un produit connu par l'absence de bandes signalant la présence d'impuretés.

Chapitre 2 - Analyser un système chimique par des méthodes physiques

Exercice : Oxydation d'un alcool

Le butan-1-ol et le butan-2-ol sont des alcools qui peuvent subir une oxydation ménagée en réagissant avec les ions permanganate $MnO_4^-(aq)$. Pour cela, on fait réagir dans des proportions stœchiométriques ces deux espèces avec les ions permanganate $MnO_4^-(aq)$. Leur oxydation conduit à deux composés différents, A et B, dont les spectres sont donnés ci-contre (doc. 1 à 2).



1. Identifier les familles auxquelles appartiennent le produit A et le produit B.
2. L'oxydation considérée ici ne provoque pas de modification de la chaîne carbonée. Proposer alors des formules semi-développées pour A et pour B.
3. Préciser lequel des deux composés est le produit d'oxydation respectivement du butan-1-ol et du butan-2-ol. Expliquer le raisonnement.

Données :

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H libre	3580 à 3650	F, fine
O-H lié	3200 à 3400	F, large
N-H	3100 à 3500	M
C _{tri} -H	3000 à 3100	M
C _{tri} -H	2700 à 2900	M
C _{tet} -H tétragonal	2800 à 3000	F
C=O _{acide}	1680 à 1710	F
C=O _{aldéhyde cétone}	1650 à 1730	F
C=C	1625 à 1685	M
C-C	1000 à 1250	F
C _{tet} -H	1415 à 1470	F
C-O	1050 à 1450	F

doc.1 : Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons.
 Intensités : F : Forte ; M : moyenne

3. Analyse par mesure de conductance et de conductivité

3.1. Conductance d'une portion de solution

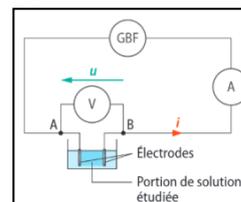
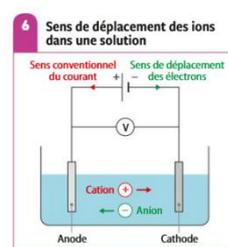
Les solutions ioniques ou électrolytiques conduisent le courant électrique par un double déplacement des ions contenus dans la solution.

Une portion de solution ionique comprise entre deux plaques métalliques se comporte comme un

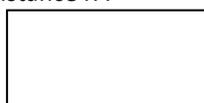
La tension U appliquée entre deux plaques métalliques plongeant dans la solution est proportionnelle à l'intensité I du courant dans le circuit, selon la loi d'Ohm :

Où R est la résistance de la portion de solution.

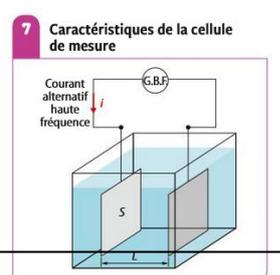
Mais en chimie, on utilise la conductance G :



Définition : La conductance G d'une portion de solution comprise entre deux plaques permet de quantifier le caractère conducteur d'une solution. Elle se définit comme l'inverse de la résistance R :



- G conductance en Siemens (S)
- R résistance en Ohm (Ω)
- U tension en Volt (V)
- I intensité en Ampère (A)



G dépend de :

-
-
-
-

On définit alors la conductivité σ qui ne dépend que de la solution. Le conductimètre s'affranchit de la sonde grâce à un étalonnage.

3.2. Conductivité d'une solution

Définition : la conductivité σ d'une solution est définie par la relation:



σ : conductivité de la solution en Siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$)
 G conductance en Siemens (S)
 L : distance entre les plaques (m)
 S : surface des plaques (m^2)

Remarque : le rapport L/S est appelé constante de cellule de mesure.

Exemple : On mesure la conductance ionique entre deux plaques, dont la surface est $S = 2,0 \text{ cm}^2$, distantes de $l = 5,0 \text{ mm}$. On obtient $G = 3,41 \text{ mS}$.

1. Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de G, S et l.
2. Calculer cette conductivité.

3.3. Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution dépend de la nature des ions en solution représentés par leur conductivité ionique molaire ainsi que de leur concentration.

Loi de Kohlrausch : la conductivité σ d'une solution ionique contenant des ions noté X_i de concentrations $[X_i]$ et de conductivités ioniques molaires λ_i a pour expression :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

σ : conductivité de la solution en Siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$)
 λ_i : conductivité ionique molaire de l'ion en ($S \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 $[X_i]$: concentration de l'ion X_i en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Remarques :

Les conductivités ioniques molaires sont fournies (voir doc 6 p 56)

La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des concentrations assez faibles (inférieures à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ou $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Exemples :

- 1) 15 p 60
- 2) Soit une solution de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_{2(s)}$ de concentration c.
 On mesure sa conductivité $\sigma = 5,00 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
 - a) Ecrire l'équation de dissolution du nitrate de nickel.
 - b) En déduire l'expression des concentrations de chacun des ions.
 - c) Donner l'expression de c en fonction de la conductivité σ
 - d) Calculer c en mol/L.

Ion	Conductivité molaires ioniques à 25 °C (en $S \cdot m^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_3O^+	$35,0 \times 10^{-3}$
HO^-	$19,8 \times 10^{-3}$
Na^+	$5,0 \times 10^{-3}$
Cl^-	$7,6 \times 10^{-3}$
NO_3^-	$7,1 \times 10^{-3}$
K^+	$7,3 \times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$16,0 \times 10^{-3}$
Ni^{2+}	$10,8 \times 10^{-3}$

Exercices : 1 et 2 (feuille distribuée),

4. **Dosage par étalonnage** (Voir Tp2 dosage par étalonnage conductimétrique)

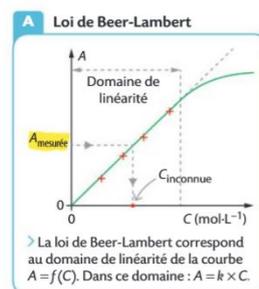
4.1. **Définition d'un dosage par étalonnage**

Un dosage par étalonnage consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution, en comparant une grandeur physique, l'absorbance A ou la conductivité σ à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalon de concentrations connues.

4.2. **Etude de l'absorbance : pour des solutions colorées**

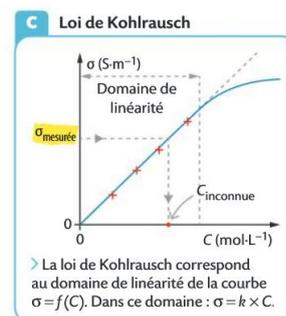
Selon la loi de Beer Lambert, l'absorbance d'une espèce en solution diluée est proportionnelle à sa concentration :

$$A = k \cdot C \quad \text{avec } A \text{ sans unité, } C \text{ en mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } k \text{ en L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

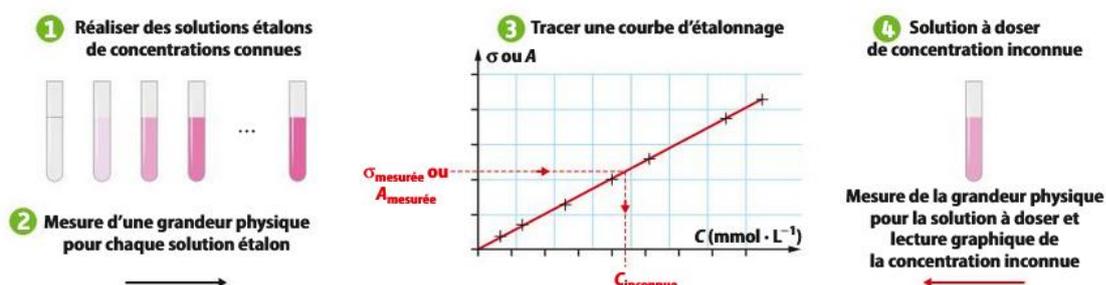


4.3. **Etude de la conductivité : pour des solutions ioniques**

Selon la loi de Kohlrausch, la conductivité d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration : $\sigma = k \cdot C$ avec σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, C en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et k en $\text{S}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$



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



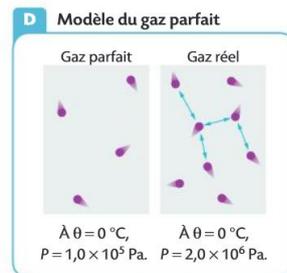
Exercices : 31 p 64 (corrigé) , 3 et 4 (feuille distribuée)

5. Analyse par mesure de pression

5.1. Le modèle du gaz parfait (développé plus tard)

Le gaz parfait est un modèle permettant de décrire le comportement d'un gaz de manière simplifiée. Ce modèle est basé sur **deux hypothèses** :

- Les molécules sont considérées comme (elles sont donc ponctuelles)
-
(la taille des entités est négligeable devant la distance qui les sépare.)



Ce modèle est valable pour des faibles pressions (inférieure à $5 \times 10^5 \text{ Pa}$) et pour des températures éloignées de la température d'ébullition du gaz. **Donc dans des conditions usuelles de température et de pression, le modèle des gaz parfaits permet de décrire l'ensemble des gaz.**

5.2. Equation d'état du gaz parfait

Soit un échantillon de gaz parfait renfermant une quantité de matière n de gaz et occupant un volume V .
L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :



P pression du gaz en pascal (Pa)
 V volume de gaz en m^3
 n quantité de matière de gaz en mol
 R constante des gaz parfaits
 $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 T température en Kelvin

Exemple : L'air contenu dans une montgolfière peut être considéré comme un gaz parfait car sa pression est proche de la pression atmosphérique. Au contraire, l'air contenu dans une bouteille de plongée, dans laquelle la pression est de plusieurs bars, ne peut pas être considéré comme parfait.

5.3. Volume molaire

Définition :

Le volume molaire des gaz est le volume occupé par une mole de gaz parfait à une température et une pression données. Il se note V_m et son unité SI est $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Remarque : Le volume molaire ne dépend pas de la nature du gaz parfait mais uniquement de la température et de la pression.

Exercice :

1. En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, calculer le volume molaire dans les conditions normales de température et de pression.

Conditions normales de température et de pression (CNTP) :

- $T = 0^\circ\text{C}$ soit 273 K
- $P = 1 \text{ atm}$ (soit $1,013 \text{ bar} = 1013 \text{ hPa} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

2. Même question au laboratoire

On utilise alors les conditions usuelles : 20°C et 1 atm

Exercices : 5 et 6 (feuille distribuée)