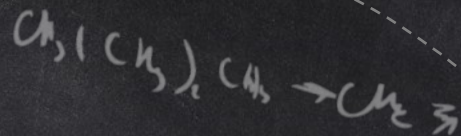




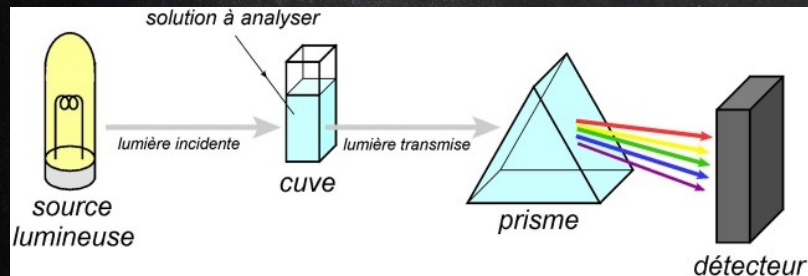
Séquence 2 – Analyser un système chimique par des méthodes physiques





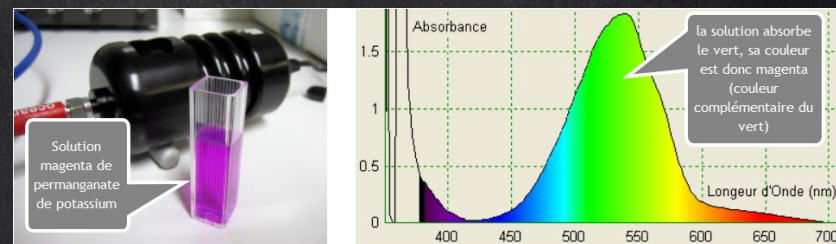
I. Spectroscopie UV-Vis

Il est possible d'étudier quelles sont les radiations, couleurs, transmises à travers une solution colorée et donc celles qui sont **absorbées**. C'est ce que mesure l'absorbance d'une solution.



Le spectre ci-dessous correspond au spectre d'absorption de la solution. Lorsque l'absorbance est élevée, les radiations correspondantes ne sont traversent pas la solution : elle sont absorbées

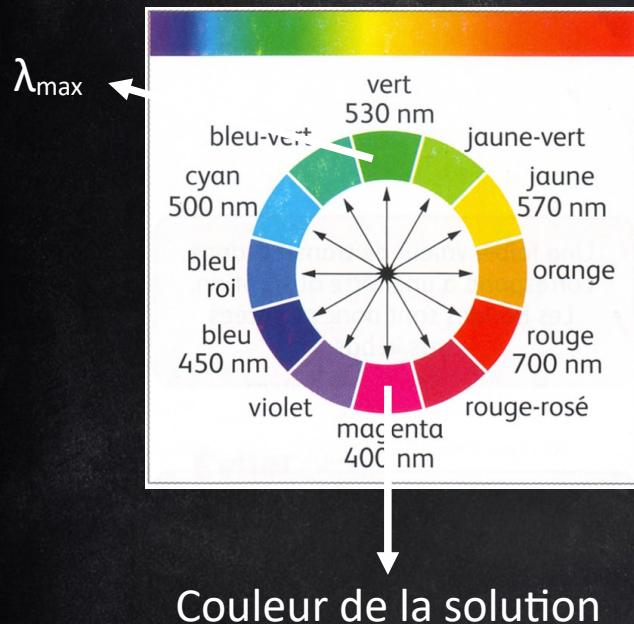
Si l'on veut réaliser des mesures, notamment pour un dosage par étalonnage, il faut se placer au maximum d'absorption, afin d'obtenir des valeurs les plus précises possibles.





I. Spectroscopie UV-Vis

Utilisation du cercle chromatique :



La solution du permanganate de potassium absorbe les radiations vertes, la couleur transmise est donc la couleur complémentaire du vert, le magenta

Deux couleurs sont complémentaires si, en synthèse additive, leur addition donne du blanc



II. Loi de Beer - Lambert

La loi de Beer – Lambert permet de relier l'absorbance à la concentration d'une solution pour une longueur d'onde donnée

L'absorbance est sans unité

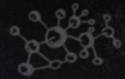
$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C$$

Concentration molaire c
en mol/L

Avec :

- l la largeur de la cuve en centimètre (cm)
- ϵ_{λ} le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ Ce coefficient correspond à la capacité de la solution d'absorber les différentes radiation, il varie donc en fonction de λ

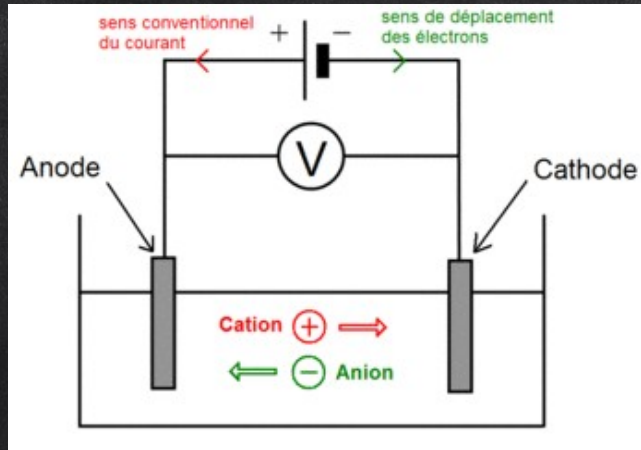
Pour une solution diluée, l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à sa concentration.



III. Conductance et conductivité d'une solution

Solution électrolytique : solution qui contient des ions et qui peut donc conduire l'électricité

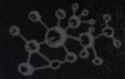
Dans les solides, les porteurs de charges sont les électrons libres présents notamment dans les métaux : ils vont « transporter le courant électrique »



En solution, ce sont les ions qui sont les porteurs de charges.

Une solution qui ne contient pas d'ion ne conduit pas l'électricité

Une solution qui contient des ions conduit plus ou moins l'électricité, en fonction de la nature des ions et de leur concentration en solution



III. Conductance et conductivité d'une solution

La conductance, notée G , est une grandeur qui permet de quantifier la capacité de la solution à laisser passer le courant électrique

$$\text{Siemens} \longleftarrow \boxed{G = \frac{I}{U}} \begin{matrix} \longrightarrow & \text{Intensité en Ampère (A)} \\ \longrightarrow & \text{Tension en Volt (V)} \end{matrix}$$

Rappel : la loi d'ohm $\boxed{U = R \times I}$ où R représente la résistance au passage du courant électrique.

La solution électrolytique agit comme une résistance de valeur $\boxed{R = \frac{U}{I}}$ qui s'oppose au passage du courant.

La conductance est donc l'inverse de la résistance : $\boxed{G = \frac{1}{R}}$ Résistance en Ohm (Ω)



III. Conductance et conductivité d'une solution

La conductance d'une solution dépend de la surface des électrodes ainsi que de la distance entre les électrodes :

- Si S augmente, alors G augmente : proportionnalité
- Si l augmente, alors G diminue : inversement proportionnels

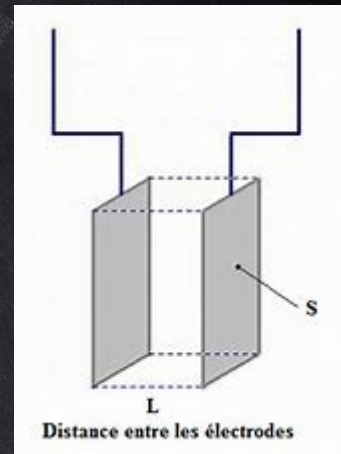
G est donc proportionnel à $\frac{S}{l}$

On définit un facteur de proportionnalité σ , tel que

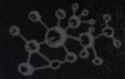
$$G = \sigma \times \frac{S}{l}$$

Diagram illustrating the units of the variables in the equation $G = \sigma \times \frac{S}{l}$:

- G (Conductance) is associated with the unit m^2 (indicated by an upward arrow).
- S (Surface area) is associated with the unit m^2 (indicated by an upward arrow).
- l (Distance between electrodes) is associated with the unit m (indicated by a downward arrow).
- σ (Proportionality factor) is associated with the unit S.m^{-1} (indicated by a downward arrow).



Ce facteur de proportionnalité est donc une valeur qui ne dépend plus de la distance entre les électrodes ou leurs surfaces, mais uniquement de la nature et de la concentration des ions dans la solution électrolytique : **C'est la conductivité**



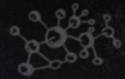
IV. Loi de Kohlrausch

Nous venons de voir que la conductivité d'une solution dépend de la nature des ions qui la compose ainsi que de leur concentration. Ainsi la loi de Kohlrausch nous donne :

$$\text{Conductivité en S.m}^{-1} \longleftarrow \boxed{\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i} \longrightarrow \text{Concentration en mol.m}^{-3}$$

\downarrow
Conductivité molaire ionique en S.m².mol⁻¹

Attention source d'erreur : Ne pas oublier de convertir les litres en mètres cube : 1 L = 10⁻³ m³



IV. Loi de Kohlrausch

Exemple : La conductivité d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre II est de $\sigma = 4,5 \text{ mS.m}^{-1}$.
En déduire la concentration molaire en soluté CuSO_4 apportée.

Données - conductivité molaire ionique : $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 16,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
 $\lambda_{\text{Cu}^{2+}} = 10,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Équation de la dissolution : $\text{CuSO}_4(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{Cu}^{2+}} \times [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] = C$$

$$\Leftrightarrow \sigma = (\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} + \lambda_{\text{Cu}^{2+}}) \times C$$

$$\Leftrightarrow C = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} + \lambda_{\text{Cu}^{2+}})} = \frac{4,5}{(10,7 + 16)} = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$



V. Dosage par étalonnage

Un dosage consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution

Un dosage par étalonnage consiste à obtenir une droite d'étalonnage en mesurant une grandeur physique à partir de solutions étalons, puis de déterminer la concentration d'une solution à analyser

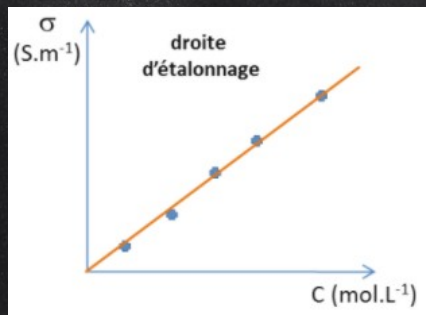
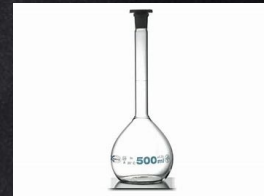
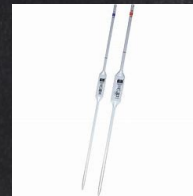
- ☞ Si l'espèce chimique est colorée, alors il est possible d'utiliser comme grandeur l'absorbance de la solution
- ☞ Si l'espèce chimique à analyser est un ion, alors il est possible d'utiliser un dosage par étalonnage par méthode conductimétrique

Attention, La relation de Beer-Lambert ainsi que la loi de Kohlrausch sont uniquement valable pour des solutions diluées



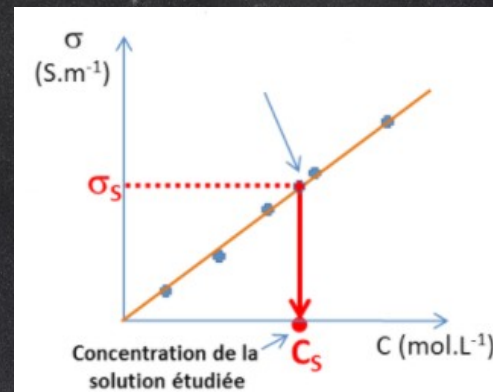
V. Dosage par étalonnage

Des solutions étalons sont des solutions dont la concentration en soluté est connue de façon très précise. Elles sont préparées en utilisant de la verrerie de précision (ex : fiole et pipette jaugées)



Établir une courbe d'étalonnage consiste à tracer l'évolution d'une grandeur physique mesurée (Absorbance ou conductivité) pour des solutions étalons en fonction de la concentration en soluté.

Il suffit ensuite de mesurer la conductivité ou l'absorbance de la solution dont on cherche la concentration et on détermine le point de la courbe d'étalonnage qui correspond à cette valeur.



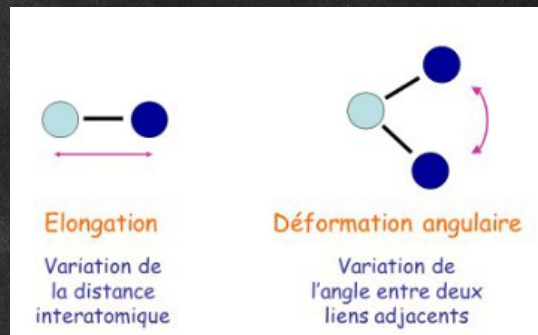


VI. Spectroscopie Infrarouge

Identification d'un groupe caractéristique à l'aide de la spectroscopie infrarouge

Une onde électromagnétique (OEM) dans le domaine de l'infrarouge possède une énergie capable d'exciter les liaisons chimiques, celles-ci subissent alors des modes de vibrations d'élongation et de déformation.

Chaque type de liaison, C-H , C-O ou encore C=O va vibrer pour une valeur de fréquence particulière



Rappel : La fréquence f est reliée à la longueur d'onde λ par la relation :

$$c = \lambda \times f$$

Avec c la célérité de l'onde

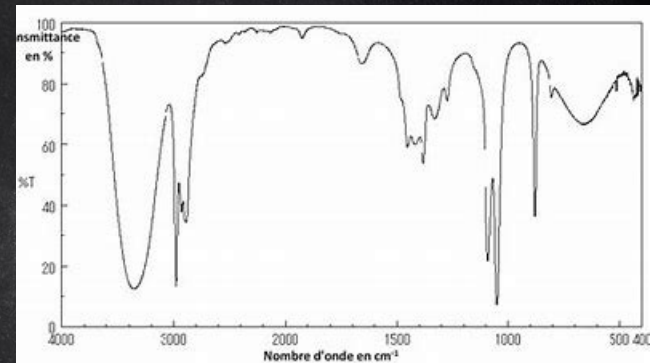
La spectroscopie IR permet donc d'identifier les groupes caractéristiques présent dans une molécule



VI. Spectroscopie Infrarouge

Un spectre infrarouge représente la transmittance en fonction du nombre d'onde :

- La transmittance représente la partie de l'OEM qui est transmise.
- Lorsque la transmittance est faible, c'est que l'onde OEM a été absorbée par la molécule, ce qui a entraîné la vibration d'une de ses liaisons.
- Le nombre d'onde représente l'inverse de la longueur d'onde de l'OEM. Il se calcule à l'aide



$$\text{cm}^{-1} \longleftarrow \boxed{\sigma = \frac{1}{\lambda}} \longrightarrow \text{cm}$$

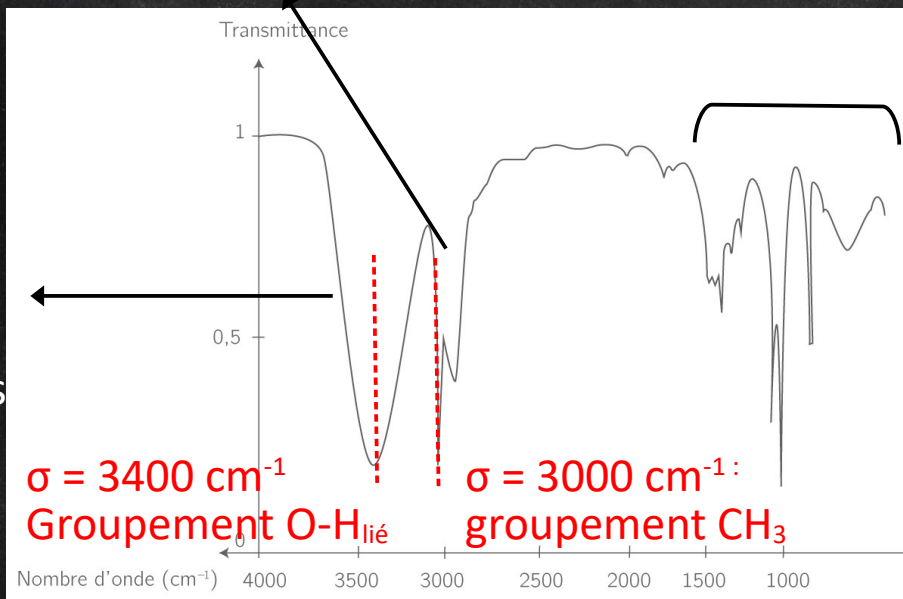
Chaque type de liaison va absorber une longueur d'onde différente et donc à un nombre d'onde différent



VI. Spectroscopie Infrarouge

Une autre bande d'absorption

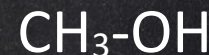
Empreinte digitale de la molécule : trop complexe à étudier



La molécule présente une bande d'absorption aux alentours de $\sigma = 3400 \text{ cm}^{-1}$

Liaison	Nombre d'ondes $\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensité ⁽¹⁾
O-H libre ⁽²⁾	3580-3650	F; fine
O-H lié ⁽²⁾	3200-3400	F; large
N-H	3100-3500	M
C-H ⁽³⁾	3000-3100	M
C-H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030-3080	M
C-H ⁽⁵⁾	2800-3000	F
C-H _{aldéhyde}	2750-2900	M

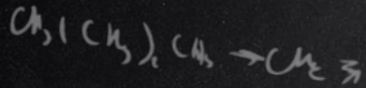
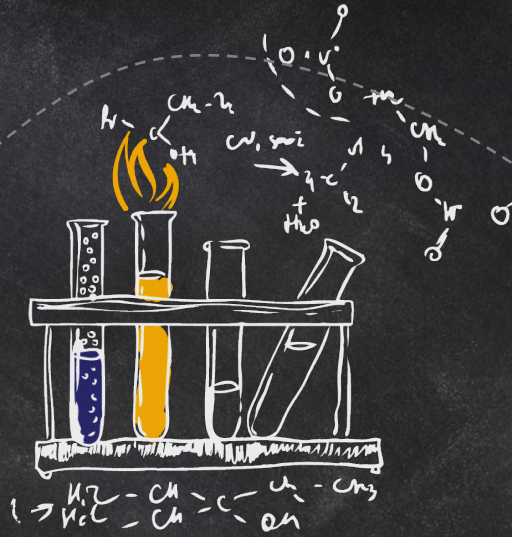
Éthanol



$\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$

$\sigma = 3400 \text{ cm}^{-1}$

Merci !



N'oubliez pas la fiche de cours à réaliser !