

Avant d'aborder le chapitre

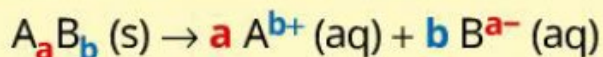
LES ACQUIS INDISPENSABLES

■ 1^{re} Enseignement de spécialité ■ Seconde

■ En chimie organique, les familles de composés sont définies par la présence d'un **groupe caractéristique** d'atomes.

Ce groupe caractéristique peut être identifié par **spectroscopie infrarouge**.

■ L'**équation de dissolution** d'un solide ionique de formule $A_aB_b(s)$ constitué de cation A^{b+} et d'anion B^{a-} , s'écrit :



■ Le **spectre UV-visible** d'une solution explique sa couleur.

■ La **concentration c en quantité de matière** de soluté est :

quantité de matière de soluté dissout (en mol)

$$c = \frac{n}{V}$$

concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) volume (en L) de la solution

■ La **loi de Beer-Lambert** est utile pour un dosage par étalonnage.

$$A = k \cdot c$$

absorbance (sans unité) coefficient de proportionnalité (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

■ La **loi d'Ohm** établit une relation de proportionnalité entre tension et intensité pour les conducteurs ohmiques.

$$U = R \cdot I$$

tension (en V) aux bornes du conducteur ohmique intensité du courant (en A) traversant le conducteur ohmique résistance (en Ω) du conducteur ohmique

1 pH d'une solution

► Détermination par le calcul

■ 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.

- Le **pH** se calcule directement à partir de la **concentration en quantité de matière d'ions oxonium**.

$$\text{pH de la solution (sans unité)} \rightarrow \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right)$$

concentration en ions H_3O^+ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Réciproquement, il est possible de calculer la concentration en ions oxonium connaissant le pH de la solution.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$$

UN PONT VERS LES MATHS

Fonctions mathématiques

• Le logarithme décimal, ou log, est une fonction définie pour tout réel strictement positif.

Il transforme un produit en somme :

$$\log(a \times b) = \log a + \log b$$

$$\log 1 = 0 \text{ et } \log 10 = 1$$

• Le log est la fonction réciproque de la fonction 10^x .

Pour $a > 0$, si $x = \log a$ alors $a = 10^x$.

→ Fiche **MATHS** p. 532

EXEMPLE

- Le pH d'une solution de concentration en ions oxonium

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ est : } \text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) = -\log \left(\frac{0,010}{1} \right) \text{ soit } \text{pH} = 2.$$

- La concentration en ions oxonium d'une solution de pH = 8,5 est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}} = 1 \times 10^{-8,5} \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

■ Le pH est une **fonction décroissante** de la concentration en ions oxonium H_3O^+ : plus la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est élevée, plus le pH est faible.

Le pH de l'eau pure est égal à 7, cela signifie que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

► Détermination par la mesure

■ Le papier pH permet d'évaluer le pH d'une solution aqueuse avec une **précision** sur la mesure d'une **unité**.

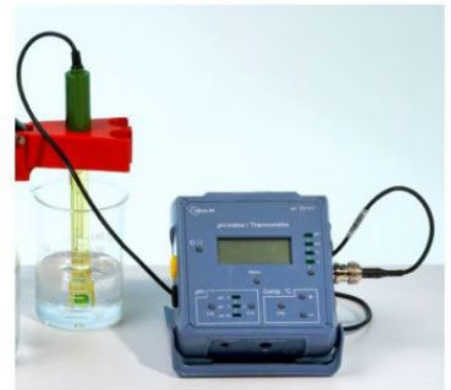


FIG. 1 Un pH-mètre.

Pour plus de précision, on utilise un **pH-mètre** (FIG. 1). La mesure est fiable pour des pH variant entre 1 et 13, soit pour des concentrations en ions H_3O^+ variant entre 10^{-1} et $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'incertitude sur la mesure est alors de **0,1 unité**.

■ Il est possible de tester la relation entre le pH et la concentration en ions oxonium apportés en mesurant le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ (aq), Cl^- (aq)), obtenues par dilutions successives d'un facteur 10.

Le **diagramme de Flood** (FIG. 2) est la représentation graphique de la fonction :

$$\text{pH} = f \left(-\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right) \right)$$

On y distingue trois zones.

• **Zone 1** : pour de faibles dilutions, la relation $\text{pH} = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \right)$ n'est pas valide.

• **Zone 2** : pour des concentrations en quantité de matière comprises entre 10^{-2} et $10^{-6,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, cette relation est valide.

• **Zone 3** : pour de fortes dilutions, l'eau solvant impose son $\text{pH} = 7$.

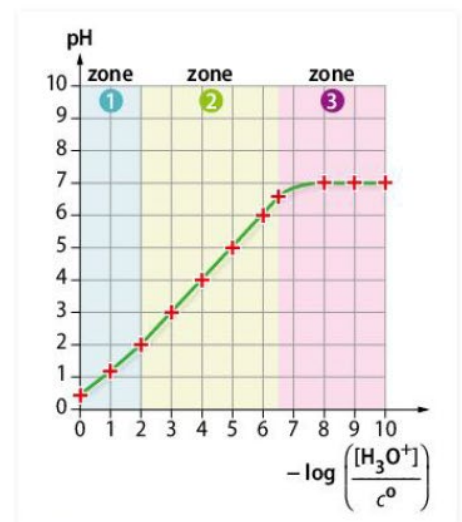


FIG. 2 Diagramme de Flood de l'acide chlorhydrique.

2 Identification par spectroscopie

► Principe de la spectroscopie

■ Les **niveaux d'énergie** de la matière sont quantifiés. La lumière peut être considérée comme une onde électromagnétique ou un ensemble de particules : les **photons**. Un photon ne peut être absorbé par une molécule (ou par un atome) que si son énergie correspond exactement à celle permettant un changement de niveau d'énergie dans la molécule (ou l'atome) (FIG. 3).

La **spectroscopie**, par analyse de la fréquence des ondes absorbées, permet d'obtenir des informations sur les niveaux d'énergie des espèces chimiques, donc sur la **structure de la matière**.

► Spectroscopie UV-visible : identification d'espèces

■ En spectroscopie **UV-visible**, l'énergie du photon absorbé est gagnée par les électrons. L'**absorbance**, grandeur sans unité, mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. À l'aide d'un **spectrophotomètre**, on détermine, pour chaque radiation lumineuse, l'absorbance de la solution (FIG. 4).

Le **spectre d'absorption** obtenu représente l'absorbance A de la solution en fonction de la longueur d'onde λ . Il est caractéristique de la solution étudiée et permet ainsi d'identifier l'**espèce** dissoute dans la solution.

EXEMPLE

Le spectre obtenu (FIG. 4) caractérise le bleu de méthylène. Il comporte notamment un maximum d'absorption dans le domaine UV ($\lambda_{\max 1} = 295 \text{ nm}$) et un autre dans le visible ($\lambda_{\max 2} = 660 \text{ nm}$).

► Spectroscopie IR : identification de groupes

■ Lorsque les photons incidents sont dans le domaine de l'**infrarouge**, l'énergie absorbée fait vibrer les atomes de la molécule autour des liaisons covalentes (FIG. 5).

La **spectroscopie IR** apporte des informations sur le type de liaisons, donc permet d'identifier les **groupes caractéristiques** présents dans la molécule étudiée.

Un **spectre IR** représente la transmittance T en fonction du nombre d'onde $\tilde{\nu}$. Les **pics** (ou **bandes**) observés correspondent donc aux **longueurs d'onde** absorbées (FIG. 6).

■ La **transmittance** T (sans unité mais exprimée en %) est le quotient de l'intensité de la radiation transmise par l'intensité de la radiation incidente.

■ Le **nombre d'onde** $\tilde{\nu}$ est l'inverse de la longueur d'onde λ :

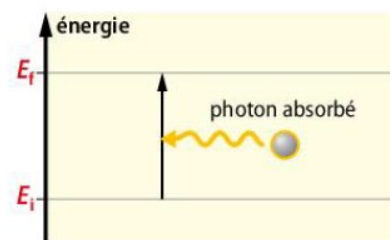
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Si l'unité de la longueur d'onde λ est le cm, le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ s'exprime en cm^{-1} .

EXEMPLE

La zone ① du spectre d'absorption IR (FIG. 6) pour $\tilde{\nu} > 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ comporte les bandes d'absorption caractéristiques des différents types de liaisons.

La zone ② (FIG. 6) pour $\tilde{\nu} < 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ est appelée **zone des empreintes digitales**, les bandes y sont difficilement exploitables, mais elle permet d'identifier une molécule par comparaison avec un **spectre de référence**.



h étant la constante de Planck

FIG. 3 Absorption d'un photon de fréquence ν par de la matière.

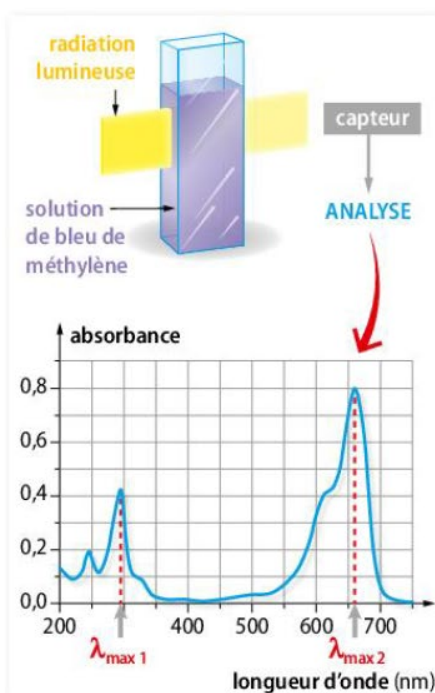


FIG. 4 Principe de la spectroscopie UV-visible appliqué à l'étude d'une solution de bleu de méthylène.

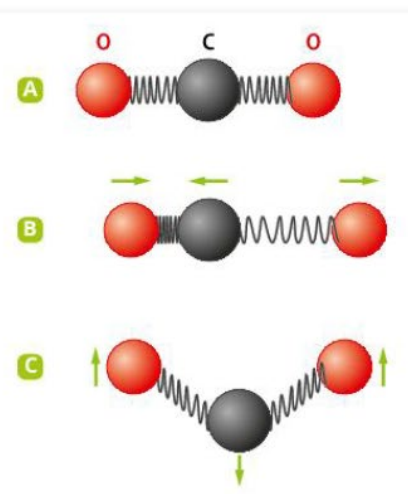


FIG. 5 Différents mouvements de vibration possibles (B, C) pour une molécule de dioxyde de carbone (A).

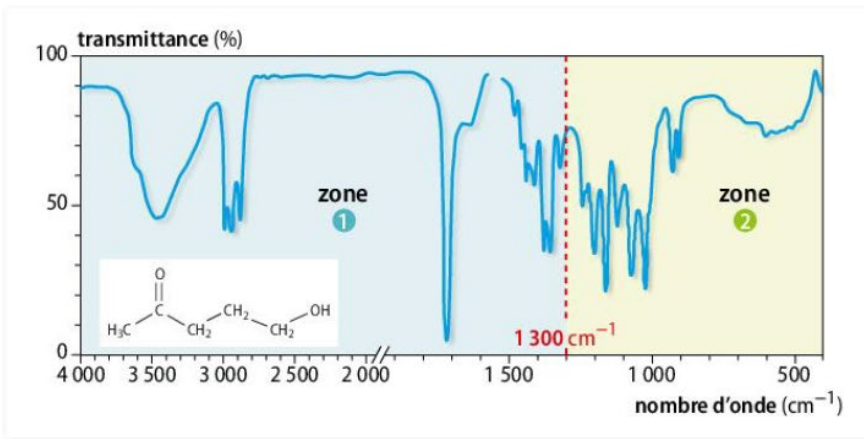


FIG. 6 Spectre d'absorption IR de la 5-hydroxypentan-2-one.

Des **tables de données spectroscopiques** (FIG. 7) permettent d'attribuer les bandes d'absorption à des groupes caractéristiques d'atomes.

Famille	Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})
Alcools	O—H	3 200 – 3 700
Cétones	C=O	1 705 – 1 725
Aldéhydes	C—H C=O	2 650 – 2 830 1 680 – 1 740
Acides carboxyliques	O—H C=O	2 500 – 3 200 1 740 – 1 800

FIG. 7 Extrait de tables de données spectroscopiques.

EXEMPLE

Sur le spectre d'absorption IR de la 5-hydroxypentan-2-one (FIG. 6), la bande large et forte autour de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée grâce aux tables (FIG. 7) au **groupe hydroxyle O—H** et la bande fine et forte à $1\,720\text{ cm}^{-1}$ au **groupe carbonyle C=O** des cétones.

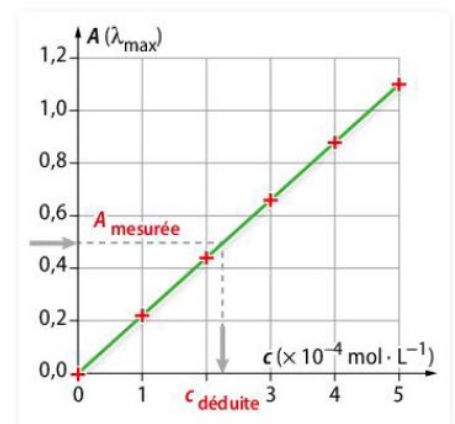


FIG. 8 L'absorbance A d'une solution de bleu de méthylène est proportionnelle à sa concentration c .

3 Mesures physiques en solution

► Loi de Beer-Lambert

■ L'**absorbance** d'une solution dépend de la nature de la solution, de la longueur d'onde (FIG. 4), de l'épaisseur de solution traversée par la lumière, de la température et de la concentration de la solution.

La **loi de Beer-Lambert** établit une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration en quantité de matière d'une solution (FIG. 8).

$$\text{absorbance (sans unité)} \rightarrow A = k \cdot c \leftarrow \text{concentration (en mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

↙ ↘
coefficient de proportionnalité (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

■ Afin d'augmenter la précision des mesures du spectrophotomètre, il est important d'établir le spectre d'absorption de la solution étudiée, puis de se placer à la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} .

De plus, l'**absorbance mesurée** doit être suffisamment **faible** pour être déterminée correctement, ainsi les concentrations en quantité de matière des solutions doivent rester inférieures à $10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

EXEMPLE

Dans le cas du bleu de méthylène, $\lambda_{\text{max}} = 660\text{ nm}$ (FIG. 4) et les concentrations utilisées sont de l'ordre de $10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (FIG. 8).

■ L'absorbance est une **grandeur additive** : si une solution est un mélange de plusieurs espèces chimiques e_1, e_2, \dots, e_n de concentrations respectives c_1, c_2, \dots, c_n , l'absorbance de la solution vaut $A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum_{i=1}^n k_i \cdot c_i$.

► Loi de Kohlrausch

■ Pour mesurer la conductance (FIG. 9), deux électrodes sont immergées dans une solution ionique, soumises à une tension électrique U . Un courant d'intensité I circule dans le circuit, donc dans la solution où les ions, libres de se déplacer, portent les charges.

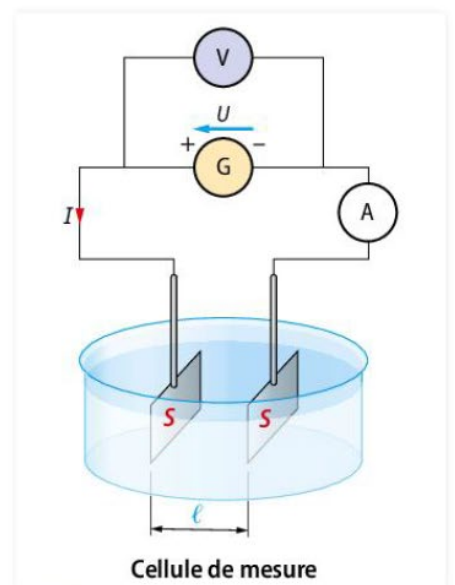


FIG. 9 Dispositif expérimental de mesure de la conductance d'une solution ionique.

La **conductance** G d'une solution, exprimée en siemens (S), est l'inverse de sa résistance R . Elle traduit sa capacité à **conduire le courant électrique**.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

conductance (en S) → G ← intensité du courant (en A)
résistance (en Ω) ← R ← tension (en V)

La conductance d'une solution dépend de la température, de la nature et de la concentration de la solution étudiée, mais aussi de la géométrie de la cellule de mesure (FIG. 9). Pour s'affranchir des dimensions de la cellule, on utilise souvent la **conductivité** σ de la solution.

La **conductivité** σ est une grandeur proportionnelle à la conductance. Elle ne dépend que de la température et de la nature de la solution.

$$\sigma = \frac{\ell}{S} \cdot G$$

conductivité (en $S \cdot m^{-1}$) → σ ← conductance (en S)
écart entre les électrodes (en m) ← ℓ
surface des électrodes (en m^2) ← S

La conductivité σ et la **conductivité molaire ionique** λ_i sont reliées par la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

conductivité (en $S \cdot m^{-1}$) → σ ← concentration de l'ion i (en $mol \cdot m^{-3}$)
conductivité molaire ionique de l'ion i (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) ← λ_i

La conductivité molaire ionique dépend de la température (FIG. 10).

La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des concentrations en quantité de matière inférieures à $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

EXEMPLE

La conductivité σ d'une solution de chlorure de sodium (Na^+ (aq), Cl^- (aq)) de concentration en quantité de matière de soluté apporté c est :

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] = \lambda_{Na^+} \cdot c + \lambda_{Cl^-} \cdot c = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot c$$

La dernière égalité établit une relation de proportionnalité entre conductivité σ et concentration en quantité de matière de soluté apporté c .

La conductivité σ et la conductance G d'une solution sont des **grandeurs proportionnelles** à la concentration en soluté apporté c (FIG. 11).

► Dosages par étalonnage

L'absorbance, la conductance ou la conductivité sont des grandeurs mesurables, utiles pour effectuer des **dosages par étalonnage**.

À partir d'une solution-mère de concentration $c_{mère}$ connue, on prépare par dilution une série de solutions-filles de concentrations c_{filles} connues, on parle de **gamme étalon**. Puis, on trace la **courbe d'étalonnage** $A = f(c)$ (FIG. 8), $G = f(c)$ (FIG. 11) ou $\sigma = f(c)$.

Pour déterminer la concentration inconnue, on mesure l'absorbance, la conductance ou la conductivité de la solution à doser. De la courbe d'étalonnage, on déduit la concentration de l'espèce chimique (FIG. 8) (FIG. 11).

Il est nécessaire de faire coïncider les concentrations de la gamme étalon avec celle de la solution inconnue. De plus, les mesures et les lois utilisées ne sont valables que pour des concentrations en quantité de matière inférieures à $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

Ion	Conductivité molaire ionique λ (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^-	$7,8 \times 10^{-3}$

FIG. 10 Conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25 °C.

REPÈRE

Les concentrations en quantité de matière sont exprimées en $mol \cdot m^{-3}$ pour le calcul de la conductivité σ .

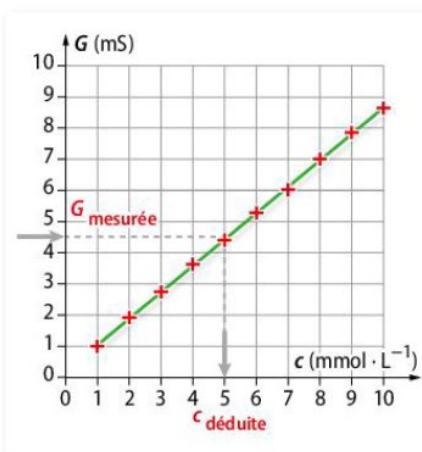


FIG. 11 Courbe d'étalonnage $G = f(c)$ et détermination d'une concentration inconnue.

1 pH d'une solution

Les relations sont valides pour $[H_3O^+] \geq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Calcul du pH à partir de $[H_3O^+]$:

concentration en ions oxonium (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

pH de la solution (sans unité) →
$$\text{pH} = -\log \left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ} \right)$$

concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Calcul de $[H_3O^+]$ à partir du pH :

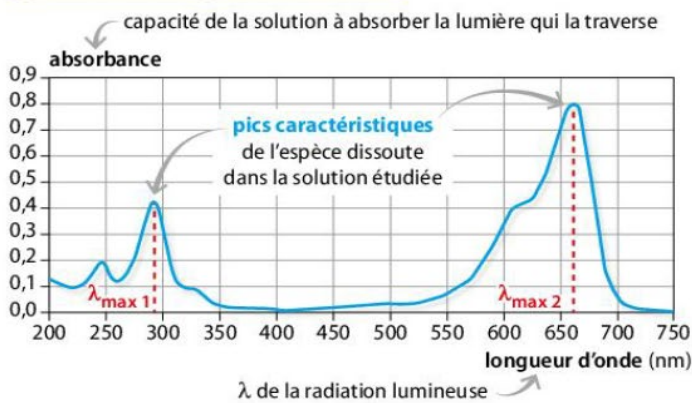
pH de la solution (sans unité)

concentration en ions oxonium (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) →
$$[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$$

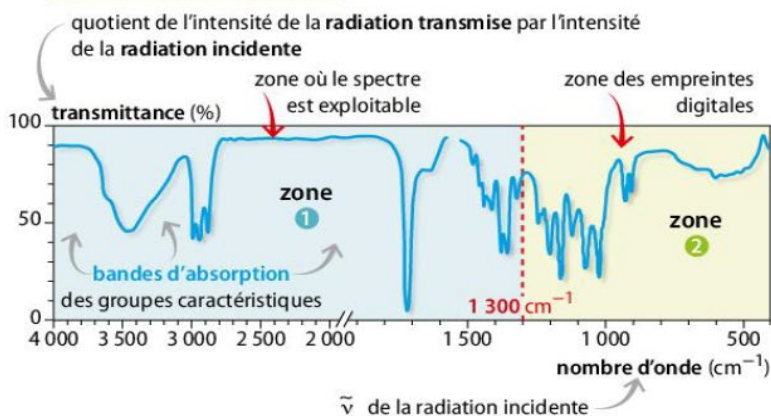
concentration standard $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2 Identification par spectroscopie

Spectre d'absorption UV-visible de la solution étudiée



Spectre d'absorption IR de la solution étudiée



nombre d'onde (en cm^{-1})* →
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$
 ← longueur d'onde (en cm)*

* si λ est en cm, alors $\tilde{\nu}$ est en cm^{-1} .

3 Mesures physiques en solution

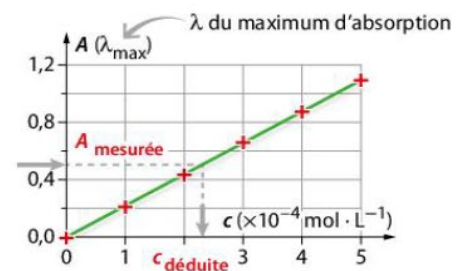
Lois valables pour $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Loi de Beer-Lambert

absorbance (sans unité) →
$$A = k \cdot c$$

coefficient de proportionnalité (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)



Loi de Kohlrausch

conductance (en S) →
$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

intensité du courant (en A)

tension (en V)

résistance (en Ω)

concentration de l'ion i (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

conductivité (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) →
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

conductivité molaire ionique de l'ion i (en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

