

Vu en 1<sup>re</sup>

# Spectroscopies UV-visible et infrarouge

- VIDÉOS
- Groupes caractéristiques
  - Spectroscopie IR

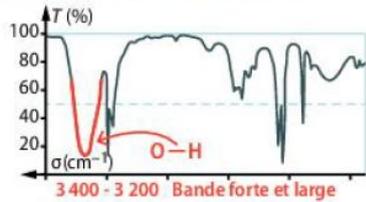
Spectroscopie IR

SPECTROSCOPIES

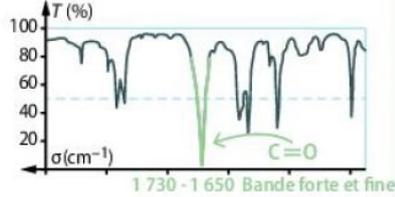
Spectroscopie UV-visible

## Détermination des groupes caractéristiques

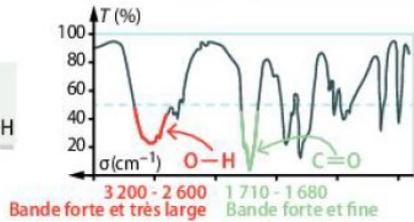
Groupe hydroxyle — OH



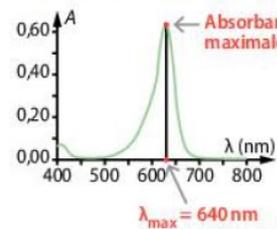
Groupe carbonyle  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{matrix}$



Groupe carboxyle  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{matrix}$

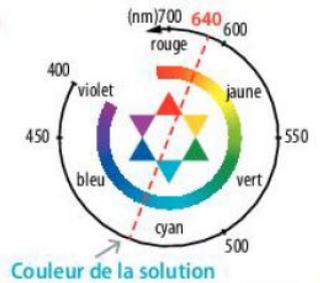


## Spectre d'absorption



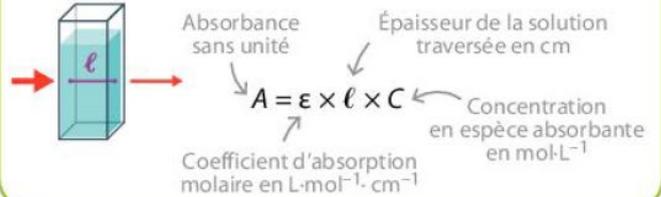
$\lambda_{\max}$  dépend de l'espèce chimique

## Cercle chromatique



## Absorbance d'une solution

Loi de Beer-Lambert

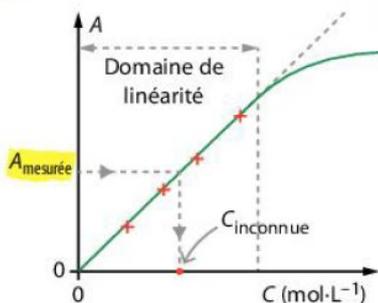




# 1 Les dosages par étalonnage

Réaliser un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration d'une espèce en solution en comparant une grandeur physique, caractéristique de la solution, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalons de concentrations connues.

## A Loi de Beer-Lambert



La loi de Beer-Lambert correspond au domaine de linéarité de la courbe  $A = f(C)$ . Dans ce domaine :  $A = k \times C$ .

### COMPLÉMENT

La **conductance G** est l'inverse de la résistance électrique d'une portion de solution. La conductance dépend de la solution mais aussi des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure. Pour s'affranchir de ces caractéristiques, on définit la **conductivité  $\sigma$**  à partir de la conductance :

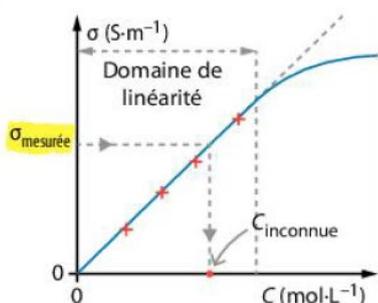
$$G = k_{\text{cellule}} \times \sigma$$

où  $k_{\text{cellule}}$  est la constante de cellule.

## B Conductivité molaire ionique $\lambda_{X_i}$ de quelques ions à 25°C

Ions	$\lambda_{X_i}$ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Na}^+$	5,01
$\text{H}_3\text{O}^+$	34,98
$\text{Cl}^-$	7,63
$\text{HO}^-$	19,86

## C Loi de Kohlrausch



La loi de Kohlrausch correspond au domaine de linéarité de la courbe  $\sigma = f(C)$ . Dans ce domaine :  $\sigma = k \times C$ .

## a. Dosage spectrophotométrique

La grandeur physique mesurée est l'**absorbance A** d'une **solution absorbante**. L'absorbance est mesurée avec un **spectrophotomètre**.

- Pour une longueur d'onde  $\lambda$  fixée, si la solution est suffisamment diluée ( $A$  inférieur à environ 1,2), l'absorbance  $A$  d'une solution est proportionnelle à la concentration  $C$  en espèce absorbante (doc. **A**).
- La **Loi de Beer-Lambert** traduit la proportionnalité entre  $A$  et  $C$  :

$$A \text{ sans unité} = \underbrace{\varepsilon \text{ en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}_{\substack{\varepsilon \text{ en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ \ell \text{ en cm} \\ k \text{ en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times \underbrace{\ell \text{ en cm}}_{\ell \text{ en cm}} \times \underbrace{C \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{C \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}} = k \times C$$

où  $\ell$  est l'épaisseur de solution traversée par la lumière et  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante.

## b. Dosage conductimétrique

La grandeur physique mesurée est la **conductivité  $\sigma$**  d'une **solution ionique**. La conductivité est mesurée avec un **conductimètre**.

- La conductivité  $\sigma$  traduit la capacité d'une solution ionique à conduire le courant électrique, elle s'exprime en Siemens par mètre ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

Chaque ion participe de façon particulière à la conduction du courant électrique, on lui attribue donc une **conductivité molaire ionique** notée  $\lambda$  (doc. **B**). Ainsi, la conductivité d'une solution dépend de la nature des ions présents ainsi que de la concentration de la solution en ces ions (doc. **C**).

Une solution ionique diluée contenant les ions  $X_i$  de concentration en quantité de matière  $[X_i]$  et de conductivité molaire ionique  $\lambda_{X_i}$  a une conductivité  $\sigma$  :

$$\sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \sum_i \underbrace{\lambda_{X_i} \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}_{\lambda_{X_i} \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} \times \underbrace{[X_i] \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3}}_{[X_i] \text{ en mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$

**Exemple** : La conductivité  $\sigma$  d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, contenant les ions chlorure  $\text{Cl}^-$  (aq) et sodium  $\text{Na}^+$  (aq) s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+]$$

Si la solution ionique est suffisamment diluée ( $C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et ne contient qu'un seul soluté ionique, la conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à sa concentration  $C$  en soluté ionique apporté.

La **loi de Kohlrausch** traduit la proportionnalité entre  $\sigma$  et  $C$  :

$$\sigma \text{ en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = \underbrace{k \text{ en } \text{S} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}_{k \text{ en } \text{S} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \underbrace{C \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}}_{C \text{ en mol} \cdot \text{L}^{-1}} = k \times C$$

Les lois de Kohlrausch  $\sigma = k \times C$  et de Beer-Lambert  $A = k \times C$  ont des équations analogues.



Détermination  
d'une quantité  
de gaz

VIDÉO DE COURS

## 2 La détermination d'une quantité de gaz

### a. L'équation d'état du gaz parfait

- À l'échelle microscopique, un gaz est modélisé par un ensemble d'entités (molécules ou atomes) en mouvement désordonné. Un gaz est dit « parfait » si la taille de ses entités est négligeable devant la distance qui les sépare et si les interactions entre elles sont négligeables (doc. D et chapitre 15).
- À basse pression, tous les gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits.

L'équation d'état du gaz parfait s'écrit :

$$P \times V = n \times R \times T$$

Pression en Pa → P × V = n × R × T ← Température en K  
 Volume en m<sup>3</sup> → R en Pa · m<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> ← Quantité en mol

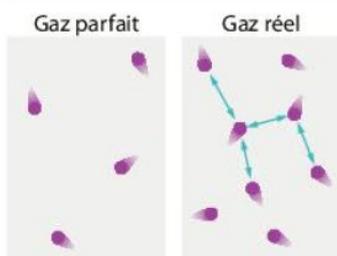
R est la **constante des gaz parfaits** :  $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

- L'équation d'état du gaz parfait permet de calculer une quantité de matière de gaz.

**Exemple** : Sous une pression de  $1,20 \times 10^5 \text{ Pa}$  et à  $22^\circ\text{C}$ , un échantillon de gaz supposé parfait occupe un volume de  $0,31 \text{ L}$ . La quantité de matière de ce gaz est :

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{1,20 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,31 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{(8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 22)\text{K})} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

### D Modèle du gaz parfait



À  $\theta = 0^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ .  
 À  $\theta = 0^\circ\text{C}$ ,  $P = 2,0 \times 10^6 \text{ Pa}$ .

### INFO

La constante des gaz parfaits peut s'écrire avec deux unités équivalentes,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ou  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### CONVERSION D'UNITÉS

- de pression :  
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ hPa}$
- de volume :  
 $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ L}$   
 $1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ mL}$
- de température :  
 $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

### b. Volume molaire et quantité de gaz

- À température et pression fixées, une même quantité de gaz parfait occupe le même volume quel que soit le gaz.

Le **volume molaire**  $V_m$  d'un gaz parfait est le volume occupé par une mole de ce gaz :

$$V_m = \frac{R \times T}{P}$$

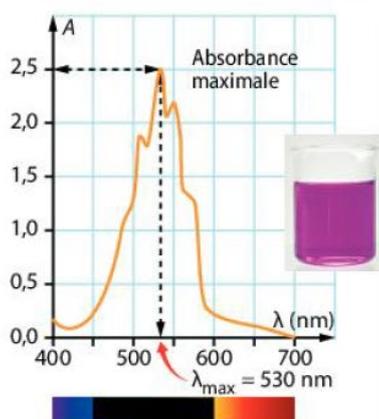
$R$  en  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  →  $R \times T$  ←  $T$  en K  
 $V_m$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  →  $V_m = \frac{R \times T}{P}$  ←  $P$  en Pa

- Le volume molaire  $V_m$  permet de relier la quantité de gaz  $n$  à son volume  $V$  :

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

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

### E Spectre d'absorption



> Le spectre présente un maximum d'absorption à  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$  caractéristique des solutions aqueuses de permanganate de potassium.

## 3 La spectroscopie

### a. Spectroscopie UV-visible

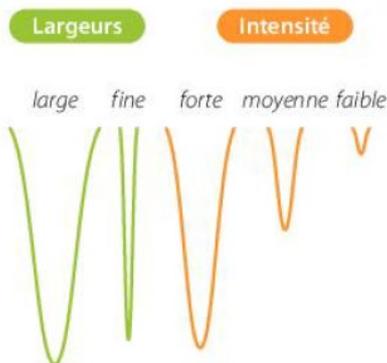
- Les solutions colorées absorbent dans le domaine visible, entre  $400$  et  $800 \text{ nm}$ . Les solutions incolores peuvent absorber des radiations dans le domaine ultra-violet. Le graphe qui représente l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est appelé **spectre d'absorption** « UV-visible ».
- La valeur de la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du spectre d'absorption (doc. E), de même que l'allure du spectre, peuvent permettre l'identification d'une espèce chimique.



**F** Nombres d'ondes et allures des bandes d'absorption de quelques liaisons

Liaisons	Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )
Alcool O - H	3 200 - 3 400 Bande forte et large
Cétone C = O	1 705 - 1 725 Bande forte et fine
Aldéhyde C - H	2 750 - 2 900 2 bandes moyennes et fines
C = O	1 720 - 1 740 Bande forte et fine
Acide carboxylique O - H	2 500 - 3 200 Bande forte et très large
C = O	1 680 - 1 710 Bande forte et fine
Ester C = O	1 700 - 1 740 Bande forte et fine
Alcène C = C	1 625 - 1 685 Bande moyenne
Amine N - H	3 100 - 3 500 Bande moyenne

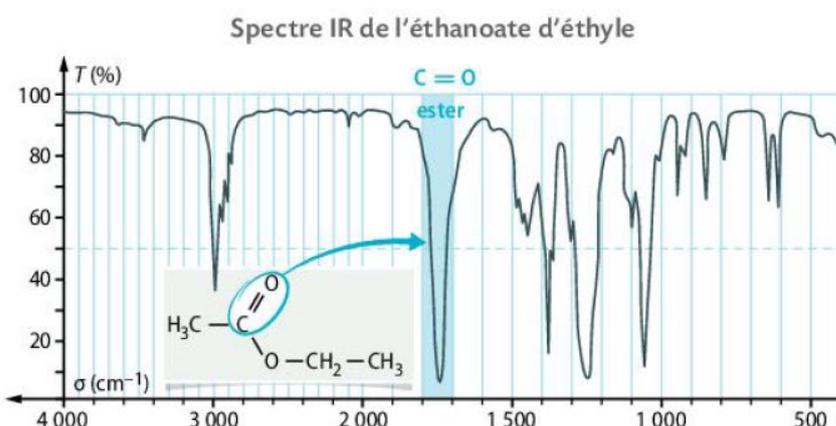
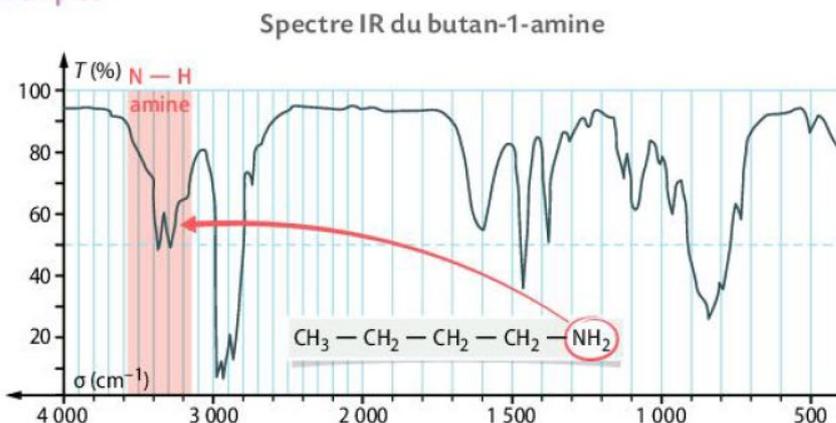
**G** Bandes d'absorption



**b. Spectroscopie infrarouge**

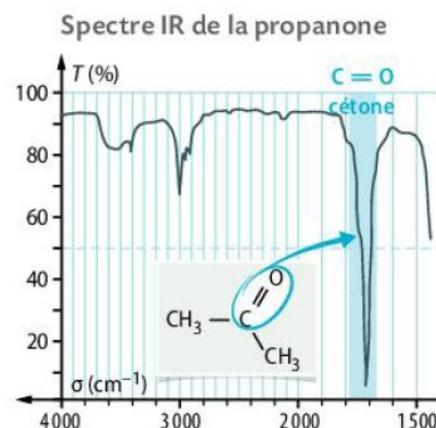
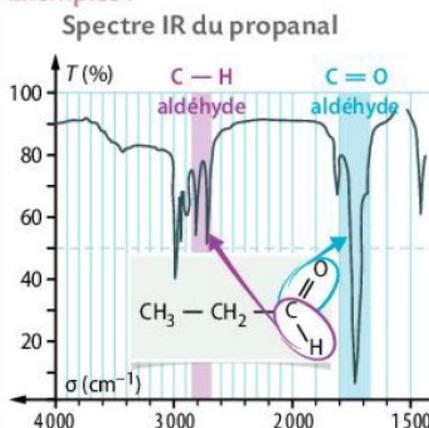
- La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse des molécules utilisée en chimie organique.
- L'identification des bandes d'absorption du spectre IR nécessite l'utilisation de **tables de spectroscopie IR** qui indiquent l'intensité de la bande d'absorption d'une liaison chimique et sa largeur (doc. **F** et **G**).

Exemples :



Un **spectre infrarouge** renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et permet d'en identifier **les groupes caractéristiques**.

Exemples :



Les spectres IR du propanal et de la propanone présentent **une bande forte et fine** centrée sur 1 700 cm<sup>-1</sup> et caractéristique du groupe carbonyle **C=O**. L'analyse de cette seule bande ne permet pas de distinguer les deux molécules. En revanche, la présence de **deux bandes moyennes et fines** entre 2 750 et 2 900 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du propanal, caractéristique de la liaison **C-H<sub>aldéhyde</sub>** et leur absence dans le spectre de la propanone, permet de les différencier.

# L'essentiel



- VIDÉOS DE COURS
- Dosages par étalonnage
  - Spectroscopie IR
  - Détermination d'une quantité de gaz
- QCM  
Version interactive

## 1 Les dosages par étalonnage

### Dosage par étalonnage

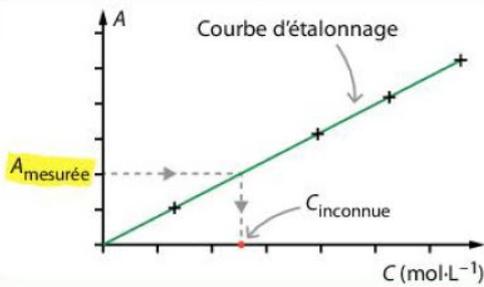
Permet de déterminer la concentration  $C$  d'une espèce chimique dissoute en solution.

#### Dosage spectrophotométrique

##### Loi de Beer-Lambert

$$A = k \times C$$

$k$  en  $L \cdot mol^{-1}$   
 $C$  en  $mol \cdot L^{-1}$

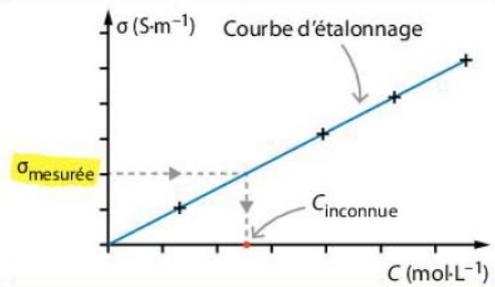


#### Dosage conductimétrique

##### Loi de Kohlrausch

$$\sigma = k \times C$$

$k$  en  $S \cdot L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$   
 $\sigma$  en  $S \cdot m^{-1}$   
 $C$  en  $mol \cdot L^{-1}$



## 2 La détermination d'une quantité de gaz

### Équation d'état du gaz parfait

$$P \times V = n \times R \times T$$

$P$  en Pa,  $V$  en  $m^3$ ,  $n$  en mol,  $R$  en  $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ,  $T$  en K

$$n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

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

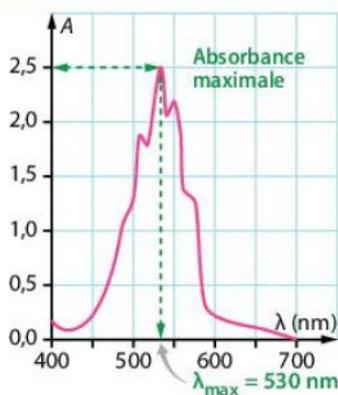
### Volume molaire $V_m$ du gaz parfait

$$V_m = \frac{R \times T}{P}$$

$P$  en Pa,  $T$  en K

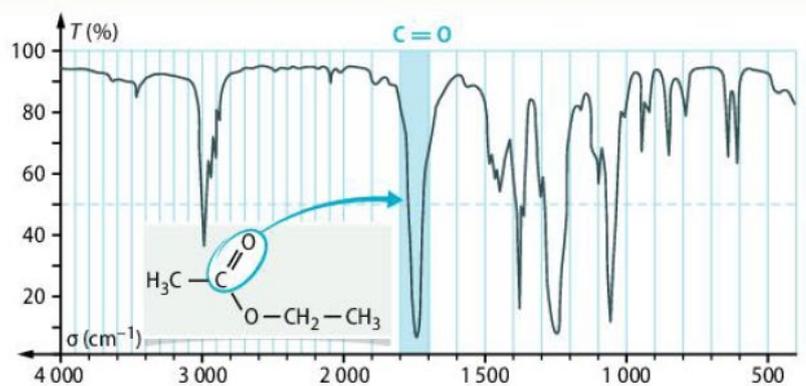
## 3 La spectroscopie

### La spectroscopie UV-visible



Un spectre UV-visible peut permettre l'identification d'une espèce chimique.

### La spectroscopie infrarouge



Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et permet d'en identifier les groupes caractéristiques.