

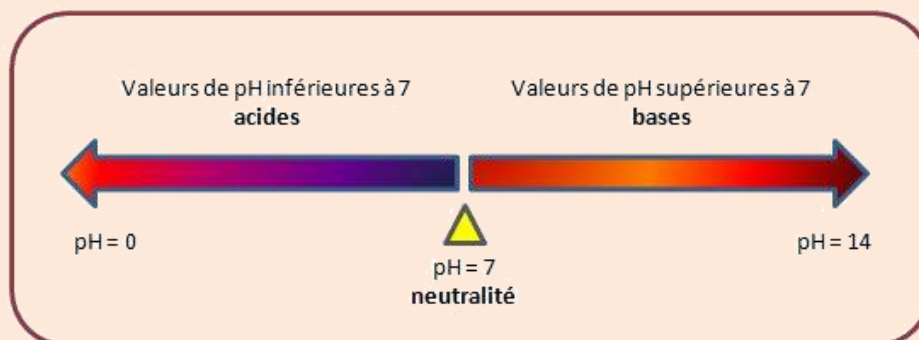
# Chapitre 2 : méthode physique d'analyse chimique

Capacités exigibles	☺	☹
Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+$ , la valeur du pH de la solution et inversement.		
Exploiter la loi de Beer-Lambert, la loi de Kohlrausch ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations		
Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique		
Capacités expérimentales		
Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Cl}^-$ ) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium $\text{H}_3\text{O}^+$ apporté.		
Mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.		
Capacités mathématiques		
Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.		

## I) Le pH et sa mesure

### 1) Définition

**Rappel :** le pH indique le caractère acide, neutre ou basique d'une solution aqueuse, sur une échelle de 0 à 14.



Un milieu acide est caractérisé par la présence d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui proviennent de la fixation sur une molécule d'eau d'un proton  $\text{H}^+$ . Une solution aqueuse est donc considérée comme acide si elle contient plus d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  que l'eau pure, son pH est alors inférieur à 7.

Un milieu basique est quant à lui caractérisé par la présence d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  formés par la perte d'un proton  $\text{H}^+$  par une molécule d'eau. Si une solution aqueuse contient plus d'ions  $\text{HO}^-$  que l'eau pure, elle est basique et son pH est supérieur à 7.

#### Définition

Le **pH** (ou **potentiel hydrogène**) d'une solution aqueuse est une grandeur sans dimension (sans unité) définie par :

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{concentration molaire en ions oxonium (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ \log = \text{fonction mathématique « logarithme décimal »} \end{cases}$$

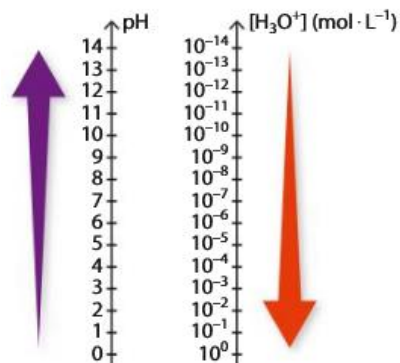
Remarques :

- La mesure du pH permet de calculer la concentration molaire (**exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$** ) en ions oxonium de la solution aqueuse par la relation :

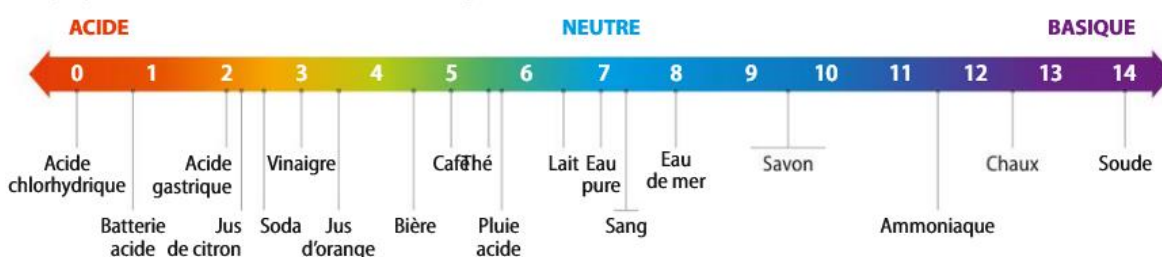
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \dots\dots\dots$$

( $[\text{H}_3\text{O}^+]$  s'exprime alors en  $\text{mol.L}^{-1}$ )

- Le **potentiel hydrogène** (ou **pH**) mesure en fait « l'activité chimique » des ions hydrogène ( $H^+$ , appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme d'ions **oxonium** ( $H_3O^+$ ) ;
- Le **pH** est une **grandeur logarithmique** : quand une solution devient dix fois plus acide ( $\Leftrightarrow [H_3O^+] \times 10$ ), son pH diminue d'une unité. Si elle devient 100 fois plus acide, le pH diminuera alors de deux unités. Et ainsi de suite (3 unités pour un facteur 1000, etc.).



- À 25°C, le pH d'une solution aqueuse est compris entre **0** et **14** :



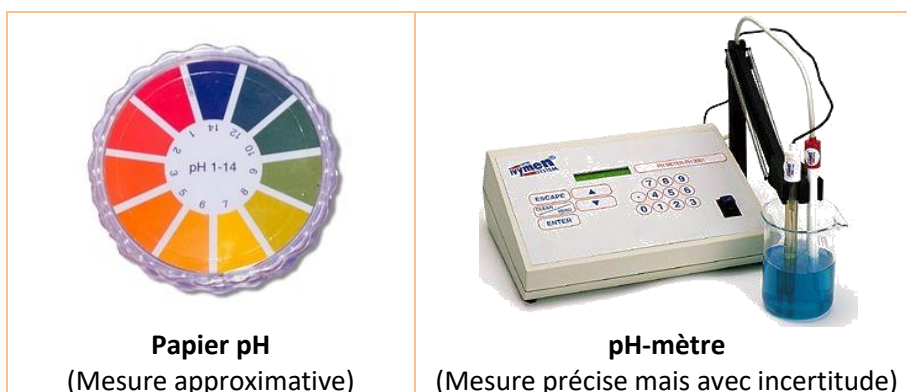
#### Exercice :

- Déterminer le pH d'une solution  $S_1$  de concentration en ions  $H_3O^+$  égale à  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Déterminer la concentration en ions  $H_3O^+$  d'une solution  $S_2$  dont le pH est égal à 10,8.

#### Réponses :

## 2) Mesure du pH

Le pH d'une solution aqueuse peut être déterminé approximativement en utilisant du **papier pH** ou de manière plus précise avec un **pH-mètre étalonné** :



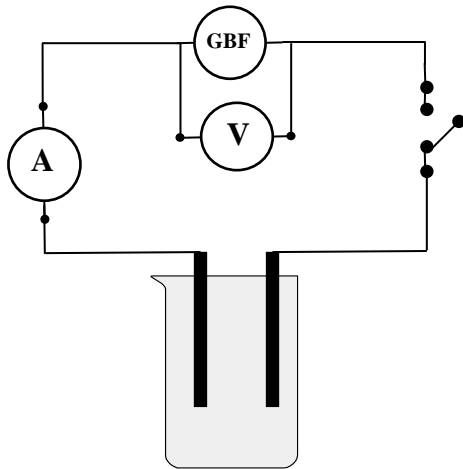
**Papier pH**  
(Mesure approximative)

**pH-mètre**  
(Mesure précise mais avec incertitude)

## II) Analyse par mesure de conductance ou conductimétrie

### 1) Solutions conductrices

**Expérience :** quelles sont les solutions qui conduisent le courant électrique ?



Le montage ci-contre est constitué de :

- un générateur basse fréquence en mode sinusoïdale ( $F = 500 \text{ Hz}$ ,  $U = 0,5 \text{ V}$ )
- un ampèremètre (branché en série), calibre  $20 \text{ mA}$  ;
- un voltmètre (branché en dérivation aux bornes des électrodes) ;
- deux électrodes identiques constituées par des plaques métalliques ;
- un interrupteur.

☞ Le bécher contient la solution à tester :  $10 \text{ mL}$  d'une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en soluté apporté +  $90 \text{ mL}$  d'eau distillée.

	Solution 1 (eau du robinet)	Solution 2 (eau + éthanol)	Solution 4 (eau distillée)	Solution 3 (eau + NaCl)
I (mA)	0,7	0,0	0,0	3,7

### Interprétation :

Les cations migrent vers l'électrode négative alors que les anions migrent vers l'électrode positive

### A RETENIR :

- Pour qu'une solution conduise le courant électrique, il faut qu'elle contienne des ions : en l'absence d'ion, elle est isolante ;
- Dans une solution électrolytique, les anions et les cations dissous constituent des porteurs de charge mobiles et permettent ainsi à la solution de conduire le courant électrique.

### 2) Conductance d'une solution ionique

#### Définition

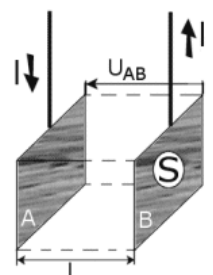
On appelle **conductance** de la portion de solution comprise entre les électrodes d'un conductimètre, l'inverse de la résistance. Elle se note  $G$  et s'exprime en siemens (S) :

$$G = \frac{1}{R} \quad \begin{cases} R = \text{résistance de la portion de solution (en } \Omega) \\ G = \text{conductance de la portion de solution (en S)} \end{cases}$$

#### Remarques :

- En chimie, on préfère étudier la conductance, plutôt que la résistance, car dans certaines conditions, elle est proportionnelle à la concentration en soluté dans la solution étudiée (application : étalonnage du conductimètre) ;
- La conductance concerne uniquement la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule de mesure plongée dans la solution (ci-contre) ;
- D'après la loi d'Ohm, on en déduit :

$$G = \frac{I}{U} \quad \begin{cases} I = \text{intensité du courant dans le circuit de mesure (en A)} \\ U = \text{tension aux bornes des électrodes de la cellule (en V)} \end{cases}$$



- On constate expérimentalement, que la conductance est proportionnelle à la surface des électrodes et inversement proportionnelle à la longueur entre les électrodes. Le coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité de la solution** :

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad \begin{cases} \sigma = \text{conductivité de la solution (en } \text{S.m}^{-1}) \\ S = \text{surface des électrodes (en } \text{m}^2) \\ L = \text{distance entre les deux électrodes (en m)} \end{cases}$$

- On constate expérimentalement que la conductance  $G$  augmente avec la température de la solution ainsi qu'avec la concentration en soluté apporté de la solution et dépend de l'état de la surface des électrodes (propre, lisse, ...).

#### Interprétation microscopique :

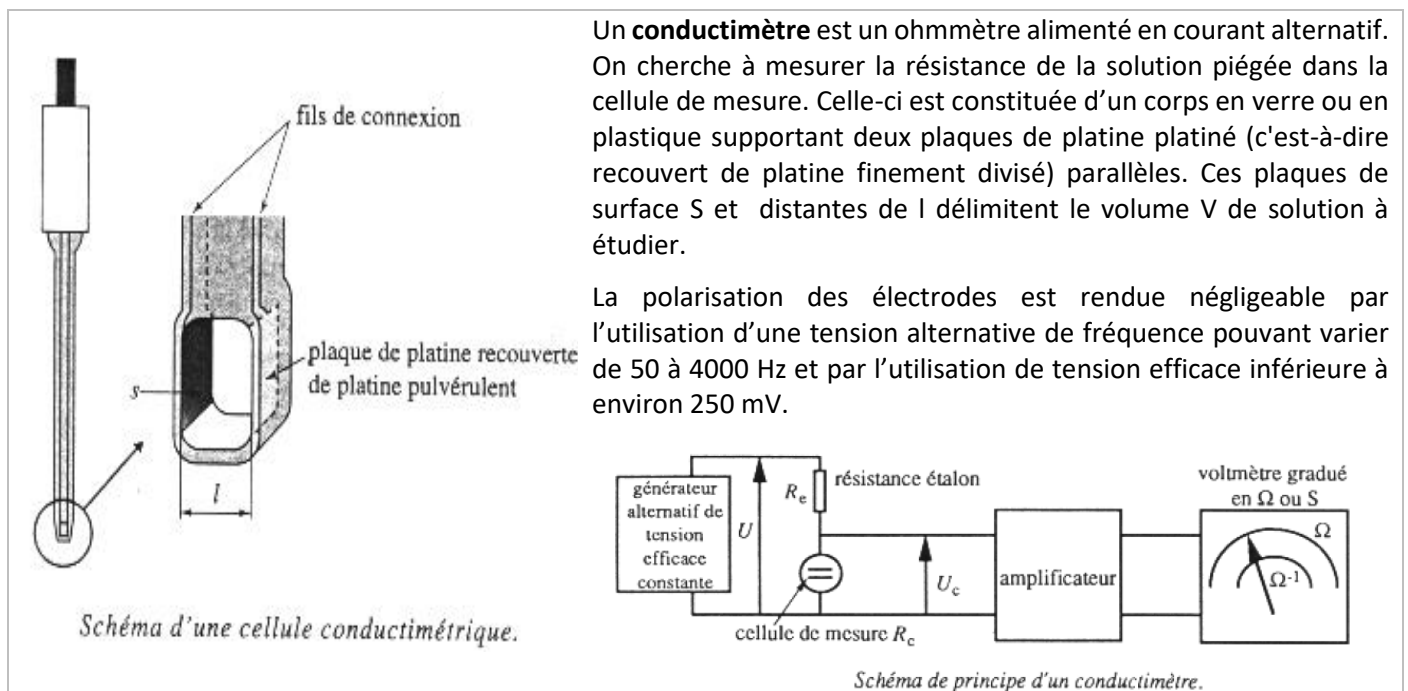
La circulation du courant électrique dans une solution est assurée par les ions qui sont les porteurs de charge : ils se déplacent toujours vers l'électrode reliée au pôle de signe opposé à leur charge ; si la tension est sinusoïdale alors durant une demi-période, un ion va dans un sens et durant la demi-période suivante, il va dans l'autre sens.

→ Géométrie de la cellule : chaque ion est mis en mouvement par la force induite par la tension entre les deux électrodes (champ électrique) et plus la surface des électrodes est grande est plus le nombre d'ions soumis à cette force est grand donc la conductivité augmente, ils « véhiculent donc plus de courant ».

→ Agitation thermique : la température est liée à l'agitation des atomes, des molécules ou des ions, elle augmente avec l'agitation. La conduction électrique dépend de la vitesse de déplacement des porteurs de charge et cette vitesse augmente avec la température. Donc la conduction électrique d'une solution est une fonction croissante de la température.

### 3) Conductivité d'une solution ionique

La conductivité d'une solution se mesure à l'aide d'un conductimètre :



La loi d'Ohm conduit à la relation (diviseur de tension) :  $\frac{U_c}{R_c} = \frac{U}{(R_c + R_e)}$  et si  $R_c \ll R_e$  on a  $U_c \approx U \times \frac{R_c}{R_e}$ .

✂ **Un conductimètre, tout comme un pH-mètre, doit être étalonné avant d'être utilisé pour effectuer des mesures.**

L'étalonnage n'est nécessaire que lorsque l'on cherche à réaliser des mesures absolues. Il consiste à ramener artificiellement la constante de cellule à 1 en réglant l'électronique de l'appareil. Il s'opère en un point grâce à une solution d'étalonnage adaptée au calibre sélectionné et à la conductivité des solutions dans lesquelles on travaille.

### Définition

La **conductivité** d'une solution aqueuse est une grandeur qui représente la capacité de cette solution à conduire le courant électrique. Elle se note  $\sigma$  et s'exprime en **siemens par mètre** (symbole :  $S.m^{-1}$ ) :

$$\sigma = G \frac{L}{S} = k \times G \quad \begin{cases} G = \text{conductance (en S)} \\ k = \text{constante de cellule (en m}^{-1}\text{)} \\ \sigma = \text{conductivité (en S.m}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

### Remarques :

- La conductivité est une caractéristique de la solution ;
- La conductivité ne dépend pas des grandeurs géométriques de la cellule du conductimètre ;
- **Dans le cas de solutions électrolytiques diluées** ( $c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ne contenant qu'un seul type<sup>(1)</sup> d'anion et de cation, la conductance de la solution est proportionnelle à la concentration :

$$G = cte \times c$$

Ainsi,  $\sigma$  est proportionnelle à  $c$ . On écrit alors :  $\sigma = \Lambda \times c$  avec  $\Lambda$  = **conductivité molaire** du soluté (en  $S.m^2.mol^{-1}$ ).

- La conductivité d'une solution est une **grandeur additive** : la conductivité d'une solution contenant plusieurs ions est la somme des conductivités de chacun des ions.

$$\sigma_{\text{solution}} = \sigma_{\text{ion 1}} + \sigma_{\text{ion 2}} + \sigma_{\text{ion 3}} + \dots + \sigma_{\text{ion n}}$$

### 4) Loi de Kohlrausch <sup>(2)</sup>

On vient de voir que chaque ion (porteur de charge) contribue à la conductivité d'une solution électrolytique. On admet que la contribution de chaque type d'ion est proportionnelle à sa concentration et ce coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité molaire ionique**. On la note  $\lambda$  et elle s'exprime en  $S.m^2.mol^{-1}$ .

### Définition (Loi de Kohlrausch)

La **conductivité**  $\sigma$  d'une solution dépend de la nature et des concentrations des ions  $X_i$  qu'elle contient :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \times [X_{i(aq)}] \quad \begin{cases} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } X_i \text{ (en S.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)} \\ [X_{i(aq)}] = \text{concentration molaire de l'ion } X_i \text{ (en mol.m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

**ATTENTION** : cette relation n'est valable que pour des solutions ioniques diluées ( $c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )

**Exemple** : quelle est la conductivité d'une solution aqueuse où l'on a dissous du chlorure de sodium et du chlorure de potassium ?

Ions présents en solution :  $Na^+_{(aq)}$ ,  $K^+_{(aq)}$ ,  $Cl^-_{(aq)}$ ,  $H_3O^+_{(aq)}$  et  $HO^-_{(aq)}$

Conductivité de la solution :  $\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{K^+} \times [K^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] + \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{HO^-} \times [HO^-]$

### Remarques :

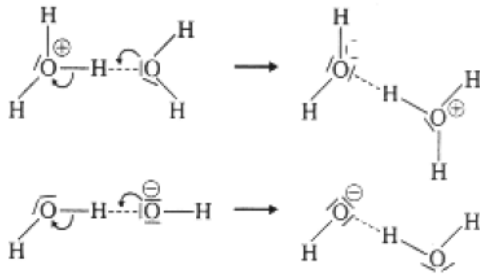
- Tous les porteurs de charge participent à la conductivité de la solution, il faut donc tenir compte de tous les ions présents en solution (même les ions spectateurs) ;
- Les **unités de  $\sigma$**  (en  $S.m^{-1}$ ) et de  $\lambda_i$  ( $S.m^2.mol^{-1}$ ) imposent que les **concentrations** soient exprimées en **mol.m<sup>-3</sup>** et non en  $mol.L^{-1}$  ;
- $\lambda_i$  est souvent donnée dans des tables : à concentration très faible (solution très diluée) elle est notée  $\lambda_i^0$  et représente la **conductivité molaire ionique limite**. Elle dépend de la température et du solvant :

Ions	$H^+$	$HO^-$	$SO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$K^+$	$NO_3^-$	$Na^+$
$\lambda$ ( $S.m^2/mol$ ) à <b>25 °C</b>	$35,0.10^{-3}$	$20,0.10^{-3}$	$16,0.10^{-3}$	$11,9.10^{-3}$	$7,63.10^{-3}$	$7,35.10^{-3}$	$7,14.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$

<sup>1</sup> Même formule chimique

<sup>2</sup> **Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch** (1840 – 1910) est un physicien allemand qui étudia la conductivité des électrolytes et contribua à la compréhension de leur comportement (source : [Wikipedia.org](https://fr.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Wilhelm_Georg_Kohlrausch)).

- La conductivité des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ion oxonium) et  $\text{HO}^-$  (ion hydroxyde) est particulièrement élevée :



Elle s'explique par la superposition du mouvement propre des ions et d'un transfert de charge, par l'intermédiaire d'un proton, sans pratiquement transfert de matière ; les liaisons hydrogène deviennent des liaisons covalentes et inversement.

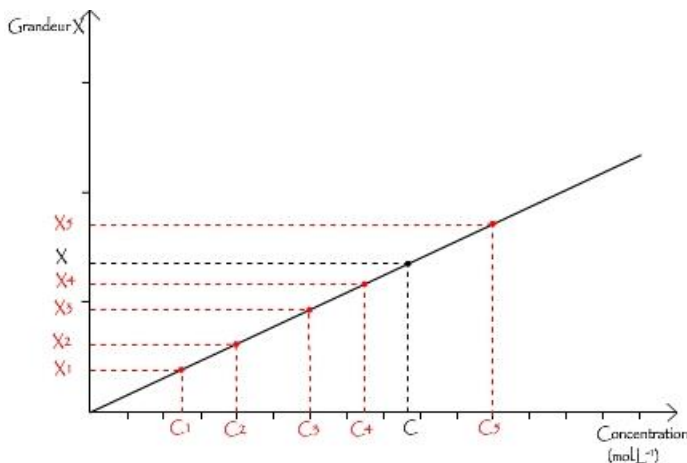
### III) Dosage par étalonnage

Ce type de dosage s'appuie sur l'utilisation de solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser en **différentes concentrations connues** et suppose également que la concentration de l'espèce chimique à doser influe sur une grandeur physique (absorbance, conductivité, etc.) qu'il est possible de mesurer.

#### Principe :

- ➊ Pour chaque solution étalon, on mesure la grandeur physique étudiée (qui varie en fonction de la concentration).
  - ➋ On reporte les mesures sur un graphique, dont l'abscisse correspond à la concentration (connue) des solutions étalons et l'ordonnée, à la grandeur physique mesurée.
- Par modélisation, on obtient alors une courbe appelée **courbe d'étalonnage**.
- ➌ Il suffit alors de mesurer la grandeur physique de la solution à doser afin d'obtenir un point de la courbe dont l'abscisse indiquera la concentration recherchée.

#### Exemple :



Le graphique ci-contre représente une courbe d'étalonnage linéaire (ce qui est souvent le cas).

Elle a été tracée en utilisant des solutions étalons de concentration  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  et  $C_5$  associées respectivement à des grandeurs physiques  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  et  $X_5$ .

En reportant, sur la courbe, le point d'ordonnée  $X$  (valeur de la grandeur physique mesurée pour la solution dosée) on retrouve sa concentration grâce à son abscisse  $C$ .

#### Remarques :

- Le dosage par étalonnage est une technique **non destructive** puisqu'elle n'altère pas l'échantillon dosé contrairement aux dosages par titrage dans lesquels intervient une réaction chimique ;
- Le dosage par étalonnage n'exige, en règle générale, qu'un **volume modéré** de solution.

#### 1) Dosage conductimétrique par étalonnage

On a vu précédemment que la conductivité d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces chimiques qu'elle contient : c'est la **loi de Kohlrausch**.

$$\sigma_i = \lambda_i \times [\text{X}_{i(\text{aq})}] \quad \begin{cases} \lambda_i = \text{conductivité molaire ionique de l'ion } \text{X}_i \text{ (en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)} \\ [\text{X}_{i(\text{aq})}] = \text{concentration molaire de l'ion } \text{X}_i \text{ (en } \text{mol.m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la conductimétrie.

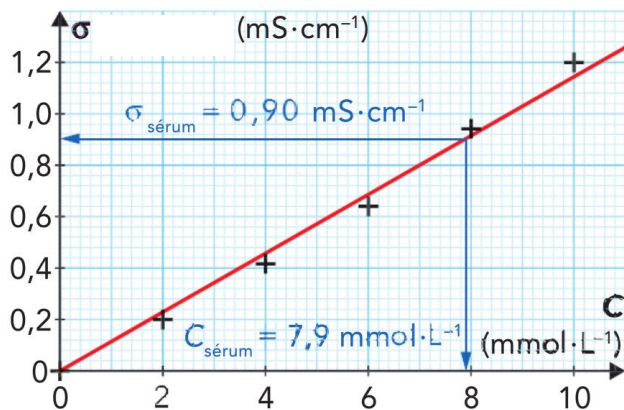


## Principe :

❶ **Construction de la courbe d'étalonnage** : on mesure la conductivité  $\sigma$  de plusieurs solutions de l'espèce chimique à doser (dont les concentrations molaires sont connues) puis on trace la courbe  $\sigma = f(c)$ , représentant la conductivité  $\sigma$  de l'espèce chimique dans ces différentes solutions en fonction de leur concentration molaire  $c$ . On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine).

❷ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : on mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution contenant l'espèce chimique à doser puis, à partir de la droite d'étalonnage, on reporte la valeur de la conductivité de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.

Exemple : dosage par étalonnage d'un sérum physiologique (voir TP)

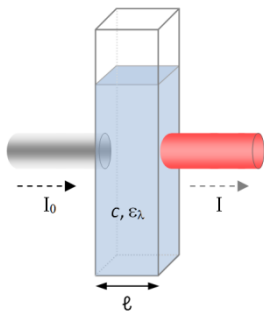


← Courbe d'étalonnage associée aux solutions étalons en chlorure de sodium (TP sérum physiologique)

## 2) Dosage spectrophotométrique

**Rappel** : l'absorbance d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique responsable de sa couleur : c'est la **loi de Beer-Lambert**.

L'absorbance  $A$  d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire  $c$  de cette espèce et à l'épaisseur  $\ell$  de la solution traversée :



$$A = \epsilon \ell c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

Avec :

- $A$  = absorbance de la solution (sans unité) ;
- $\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;
- $\ell$  = épaisseur de la solution traversée (en cm) ;
- $c$  = concentration molaire de l'espèce chimique (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Par simplification, la loi de Beer-Lambert peut aussi s'écrire :

$$A = k \times c \quad \left\{ \begin{array}{l} - A = \text{absorbance de l'espèce chimique (sans unité)} \\ - k = \text{coefficient de proportionnalité (en } \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)} ; \\ - c = \text{concentration molaire (en } \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{).} \end{array} \right.$$

⇒ On peut donc réaliser un dosage par étalonnage en utilisant la spectrophotométrie.

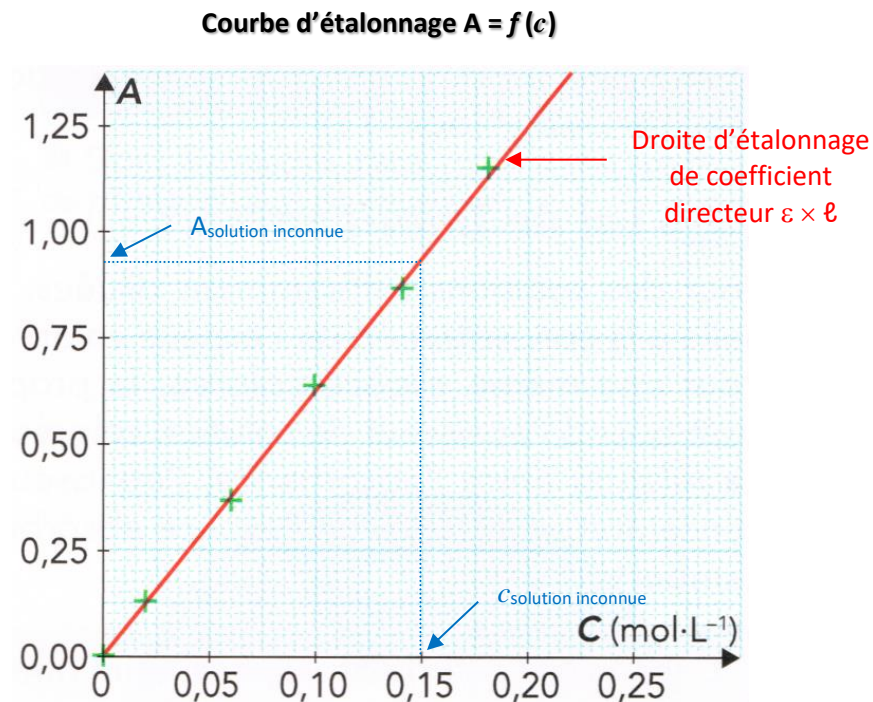
**Principe** : (rappels de 1<sup>ère</sup> Spé)

❶ **Choix de la longueur d'onde de travail** : pour avoir une meilleure précision sur la mesure d'absorbance, on règle le spectrophotomètre à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$ , correspondant au maximum d'absorption de l'espèce chimique.

❷ **Construction de la courbe d'étalonnage** : on mesure l'absorbance  $A$  de la solution contenant l'espèce chimique à doser, à la longueur d'onde choisie, puis on trace la courbe  $A = f(c)$ , représentant l'absorbance  $A$  de plusieurs solutions de l'espèce chimique colorée à doser (dont les concentrations sont connues) en fonction de la concentration molaire

$c$  de l'espèce chimique dans ces différentes solutions. On obtient une droite d'étalonnage (droite modélisée passant par l'origine) de coefficient directeur :  $\varepsilon \times \ell$  (loi de Beer-Lambert).

❶ **Détermination de la concentration de la solution inconnue** : à partir de la droite d'étalonnage on reporte la valeur de l'absorbance de l'espèce chimique à doser et on détermine sa concentration sur l'axe des abscisses.



**En résumé :**

Technique utilisée	conductimétrie	spectrophotométrie
Phénomène physique mis en jeu	conduction du courant électrique	absorption de la lumière
Relation	$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i]$	$A_\lambda = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{\lambda,i} \ell) [X_i]$
Grandeur physique mesurée	$\sigma$	$A_\lambda$
Grandeur molaire associée	$\lambda_i$	$\varepsilon_{\lambda,i} \ell$

$\varepsilon$  en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 $\ell$  en cm  
 $[X_i]$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $A_\lambda$  sans unité

## IV) Analyse par spectroscopie infrarouge

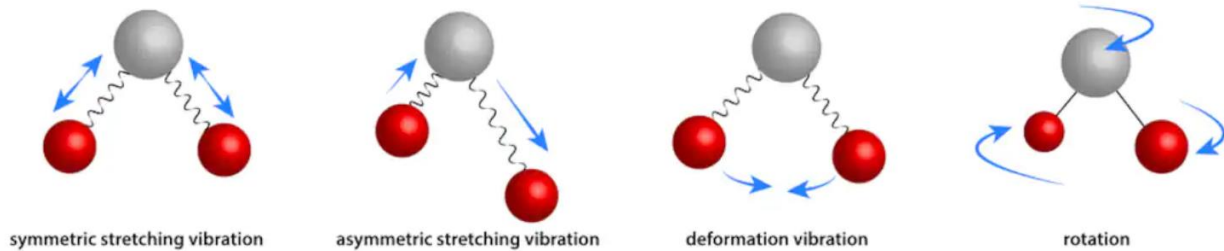
### 1) Principe général

Pour identifier des molécules organiques, on peut utiliser la technique de la spectroscopie infrarouge. Elle fait appel à une machine qui va illuminer les molécules avec une lumière dont longueur d'onde se situe dans le domaine des infrarouges (de 750 nm à 0,1 mm) et mesurer l'absorption de cette lumière par les molécules. Celles-ci vont en effet absorber les ondes électromagnétiques transmises par la lumière infrarouge et **se mettre à vibrer de différentes façons comme si les liaisons étaient des ressorts.**



En mesurant le spectre d'absorption infrarouge d'une substance, on va avoir des **informations sur le type de liaisons présentes** (la fréquence de vibration dépend de la raideur des ressorts et de la masse des atomes) et donc la présence ou l'absence de certains groupes fonctionnels.

Une liaison covalente peut être modélisée par un petit ressort.



## 2) En pratique

On envoie une onde électromagnétique à travers l'échantillon à analyser.

**Si cette onde à une fréquence correspondant à un mode vibration possible d'une liaison, alors elle est absorbée.**

On mesure alors la transmittance  $T$  :

Une transmittance de 100 % signifie que l'onde n'est pas absorbée.

Une transmittance de 0 % signifie absorption totale de l'onde.

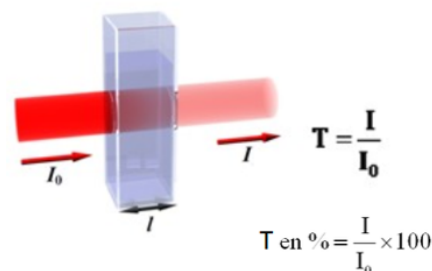
De ce fait, les spectres possèdent des **bandes d'absorption orientées vers le bas**.

Un spectre IR représente la transmittance en fonction du **nombre d'onde  $\sigma$**  des radiations envoyées.

Le nombre d'onde à l'avantage d'être à la fois proportionnel à la fréquence et à l'énergie de l'onde envoyée :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

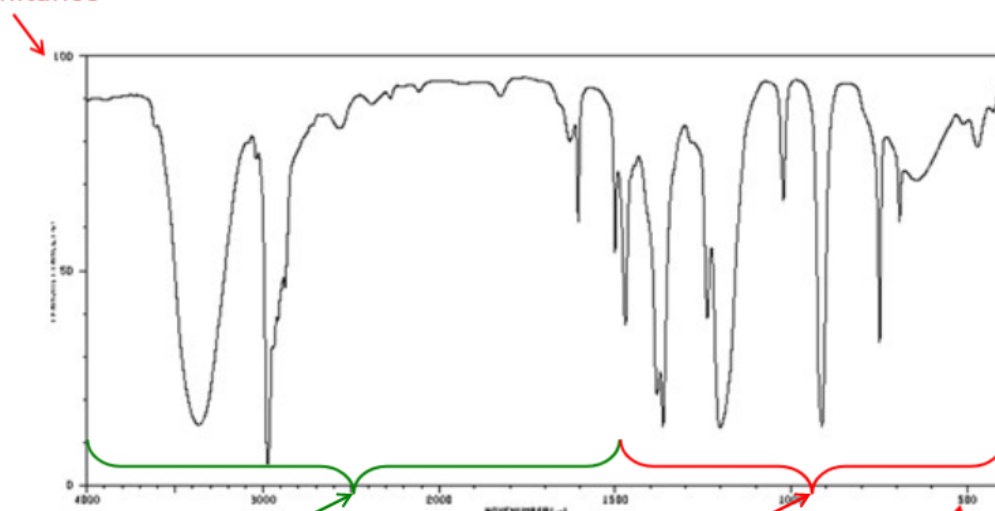
L'unité utilisée en IR pour le nombre d'onde est le **cm<sup>-1</sup>** (ce n'est pas l'unité SI)



### 3) Type de spectre obtenu

## Lecture d'un spectre

Transmittance



Zone de bandes caractéristiques de certaines liaisons  
(Facilement exploitable, à l'aide de tables de données)

« Zone d'empreinte digitale »  
(Difficilement exploitable, ou alors en comparaison avec un spectre de référence)

Nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ )  
Axe orienté vers la droite

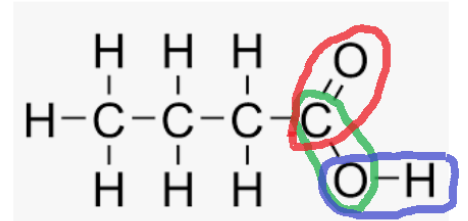
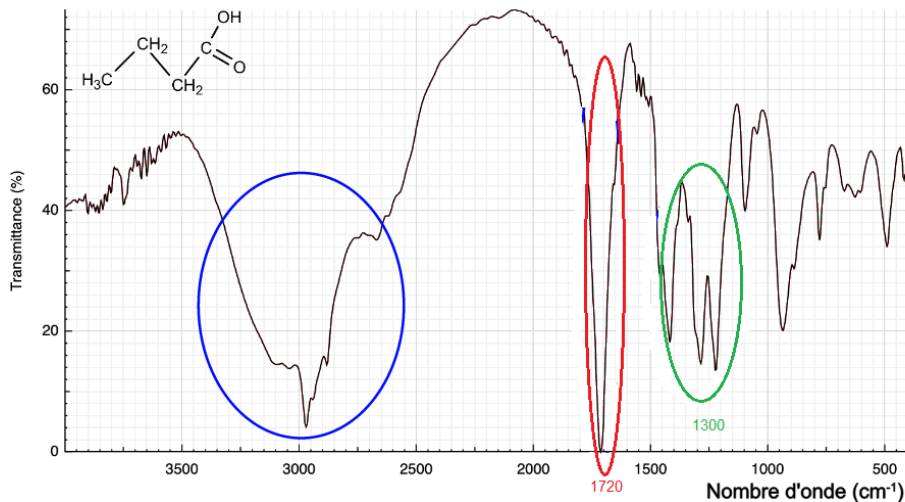
On va donc essentiellement s'intéresser à la zone verte comprise entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$  pour identifier les groupes fonctionnels par comparaison avec des données de référence.

L'analyse des spectres montrent que **plus une liaison est forte, plus le nombre d'ondes d'absorption  $\sigma$  est élevé.**

Tableau de référence

Liaison	Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre $3590$ et $3650 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte et fine
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre $3200$ et $3600 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte et large
Liaison C=O	Entre $1625$ et $1820 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte et de largeur moyenne
Liaison C=O des acides carboxyliques	Entre $1660$ et $1740 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte
Liaison C-H de CHO (carbone trigonal)	Entre $2650$ et $2800 \text{ cm}^{-1}$	Bande moyenne
Liaison C-H (carbone tétraédrique)	Entre $2800$ et $3000 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte
Liaison C-O des alcools	Entre $1000$ et $1150 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre $2500$ et $3300 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte et large
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre $1200$ et $1320 \text{ cm}^{-1}$	Bande forte

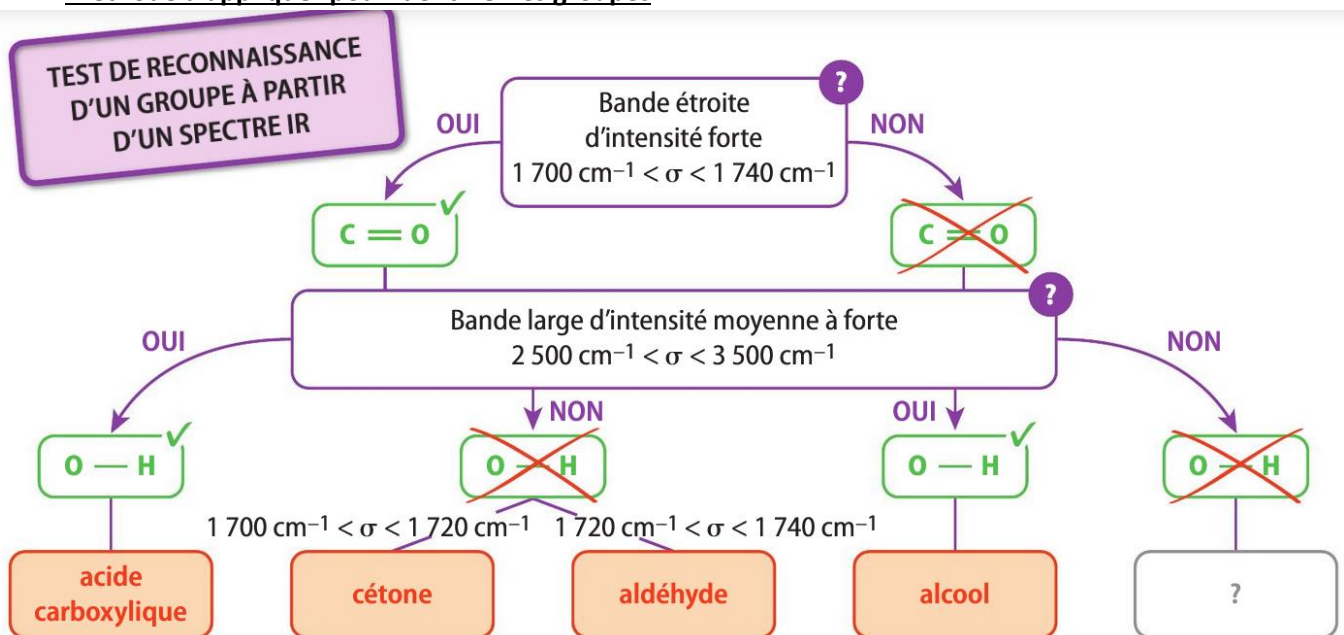
## Exemple détaillé : l'acide butanoïque



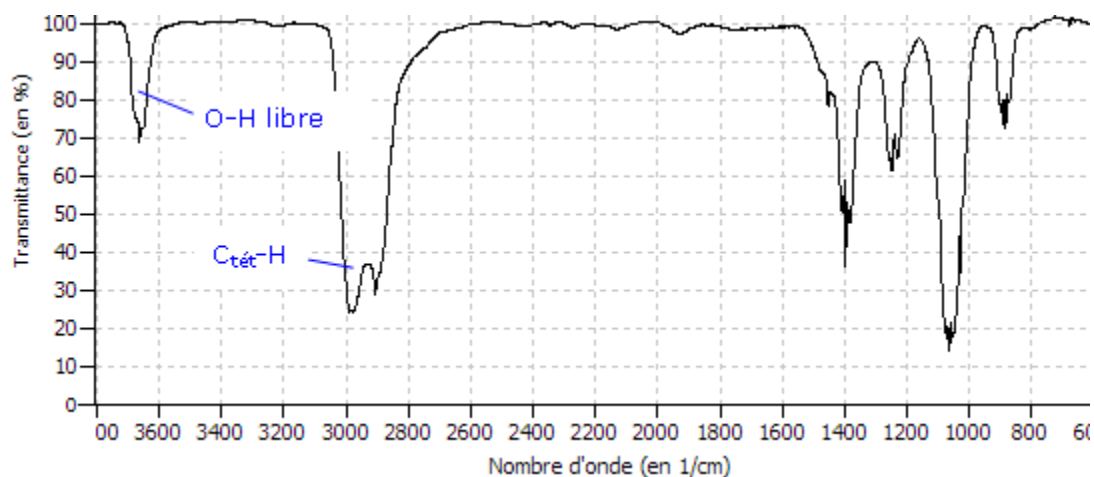
On y reconnaît les 3 bandes correspondant à l'acide carboxylique : C-O autour de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , C=O vers  $1720\text{ cm}^{-1}$  et O-H autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière bande est si large qu'elle cache les bandes des liaisons C-H du reste de la molécule.

Cette technique nous permet de vérifier qu'on a bien un acide carboxylique.

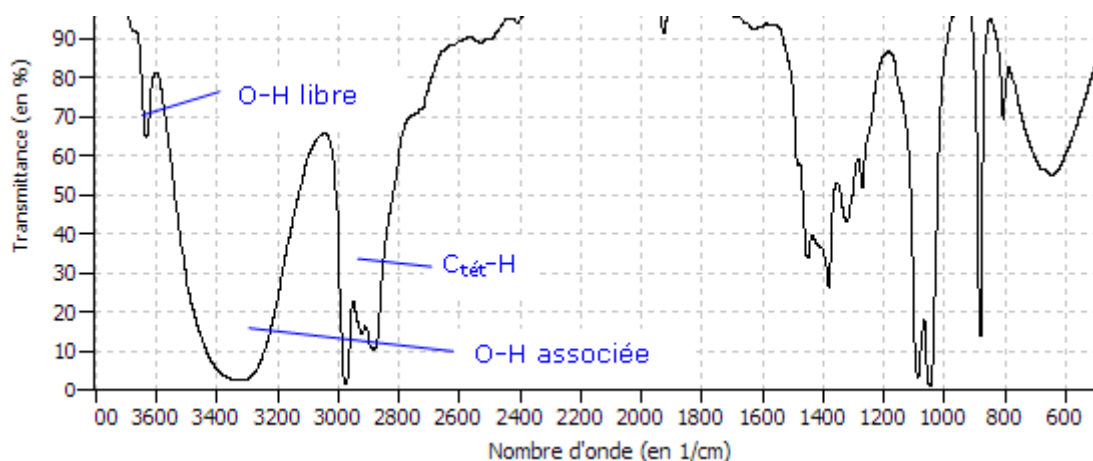
### 4) Méthode à appliquer pour identifier les groupes



## 5) Cas particulier : la liaison OH



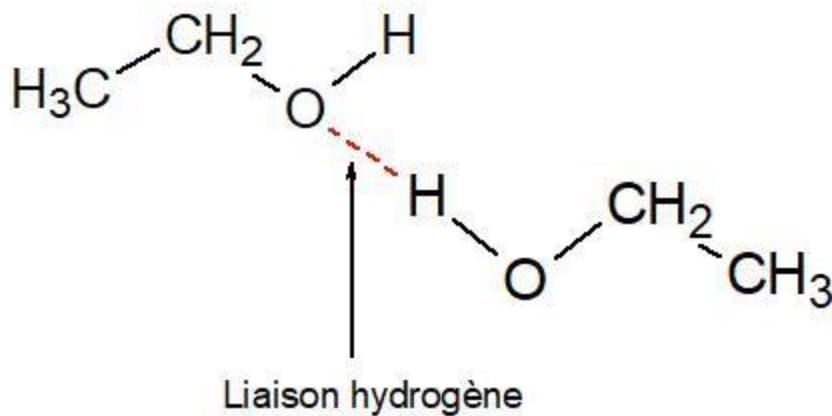
Ethanol gazeux (ou solution diluée)



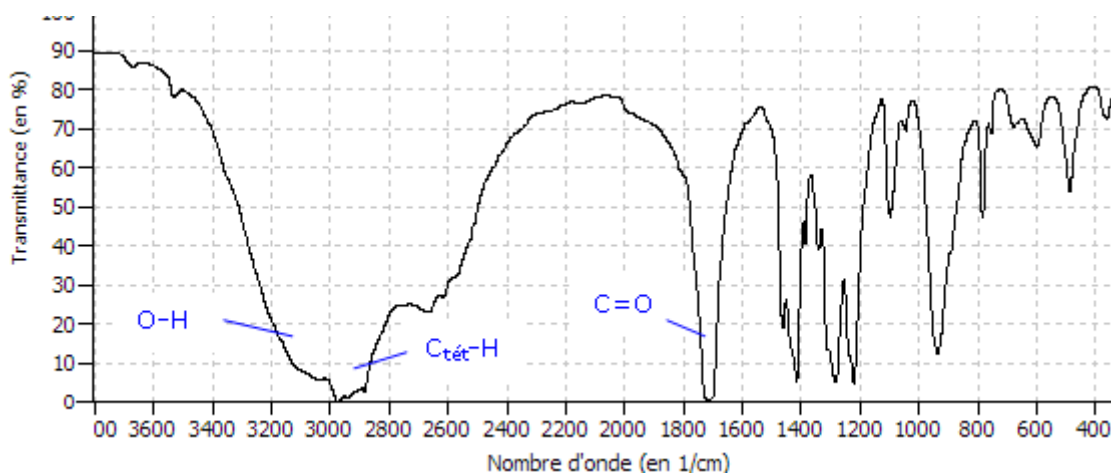
Ethanol liquide (ou phase condensée)

Ci-dessus les spectres infrarouges de l'éthanol à l'état gazeux et à l'état liquide (ou phase condensée = solide ou liquide).

- **À l'état gazeux**, la liaison O-H donne une bande d'absorption forte et fine vers  $3620\text{cm}^{-1}$ . À l'état gazeux, il n'existe **pas de liaison hydrogène** entre les molécules d'éthanol et la liaison O-H n'est pas affaiblie, elle est dite libre. Il en est de même lorsque l'alcool est, **en solution, très diluée** dans un solvant ne pouvant établir de liaison hydrogène.
- **À l'état liquide**, la liaison O-H se manifeste par une bande d'absorption forte et large de  $3200\text{cm}^{-1}$  à  $3400\text{cm}^{-1}$ . **Les liaisons hydrogène** établies entre les molécules d'alcool affaiblissent les liaisons covalentes O-H et conduisent à l'abaissement du nombre d'ondes  $\sigma$  O-H et à un élargissement de la bande. La liaison O-H est dans ce cas dite associée ou liée.



Remarque : Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O-H dû aux liaisons hydrogène est si important que l'on observe le chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O-H et C-H conduisant à un aspect très caractéristique du spectre dans le domaine  $2600\text{cm}^{-1}$ - $3200\text{cm}^{-1}$ .



Acide butanoïque

## V) Analyse par mesure de pression

La mesure de la pression d'un gaz permet, via la loi des gaz parfaits, de calculer la quantité de matière contenue dans ce gaz.

### Modèle du gaz parfait



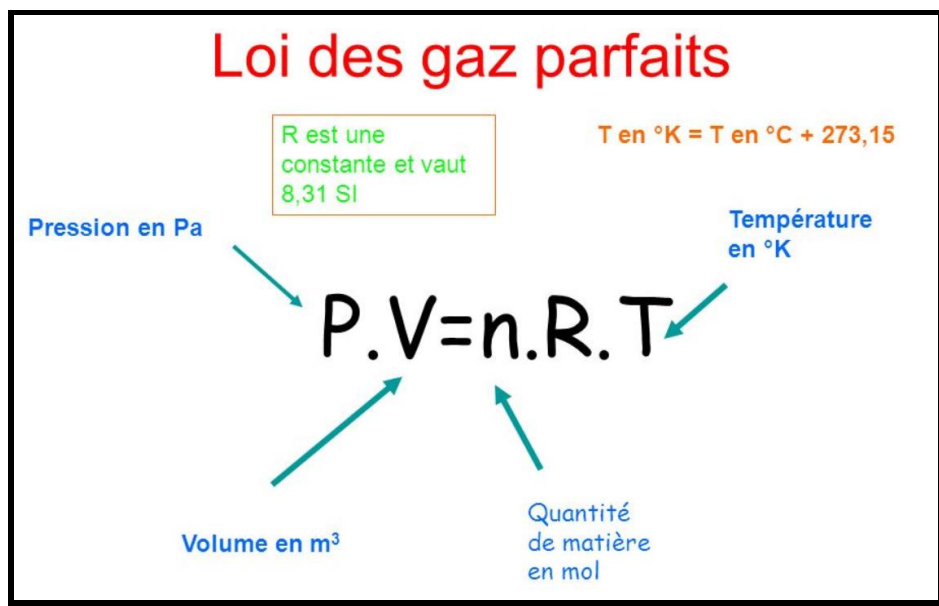
Le gaz parfait est un modèle permettant de décrire le comportement d'un gaz de manière simplifiée. Ce modèle repose sur deux hypothèses :

- Les molécules sont considérées comme des points matériels (elles sont dites **ponctuelles**)
- Toutes les **interactions entre les molécules de gaz sont négligeables**.

Ce modèle est **valable pour des faibles pressions et pour des températures éloignées de la température d'ébullition** du gaz.

## Equation d'état du gaz parfait

Les variables d'état, pression P, volume V, température T et quantité de matière n sont liées par l'équation d'état :



### Rappel :

$$1\text{ m}^3 = 1000\text{ L et } 1\text{ L} = 10^{-3}\text{ m}^3$$

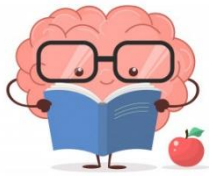
$$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Grace à cette loi, on mesure avec un pressiomètre la pression et on en déduit la quantité de matière

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





# FICHE RÉSUMÉ

## 1) Le pH d'une solution aqueuse

**Le pH**

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

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 (concentration standard)

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

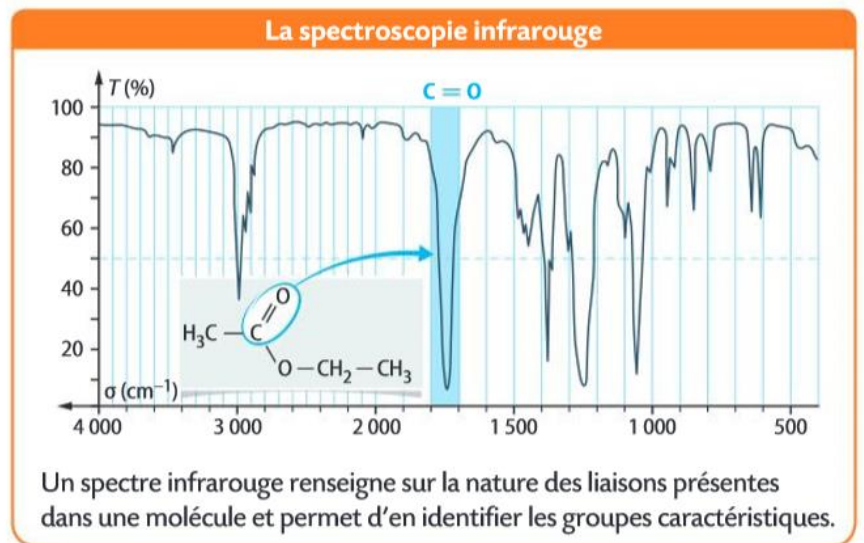
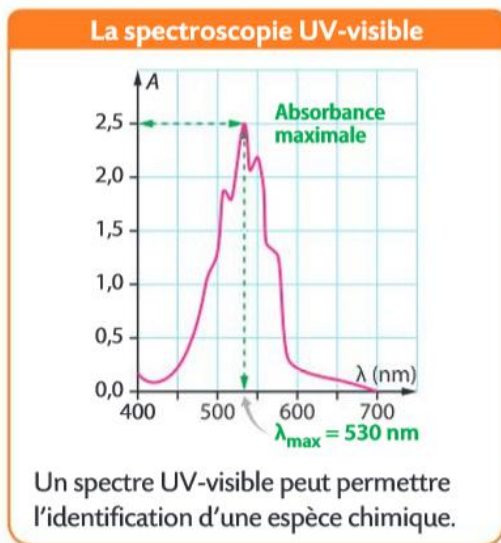
**pH-mètre**



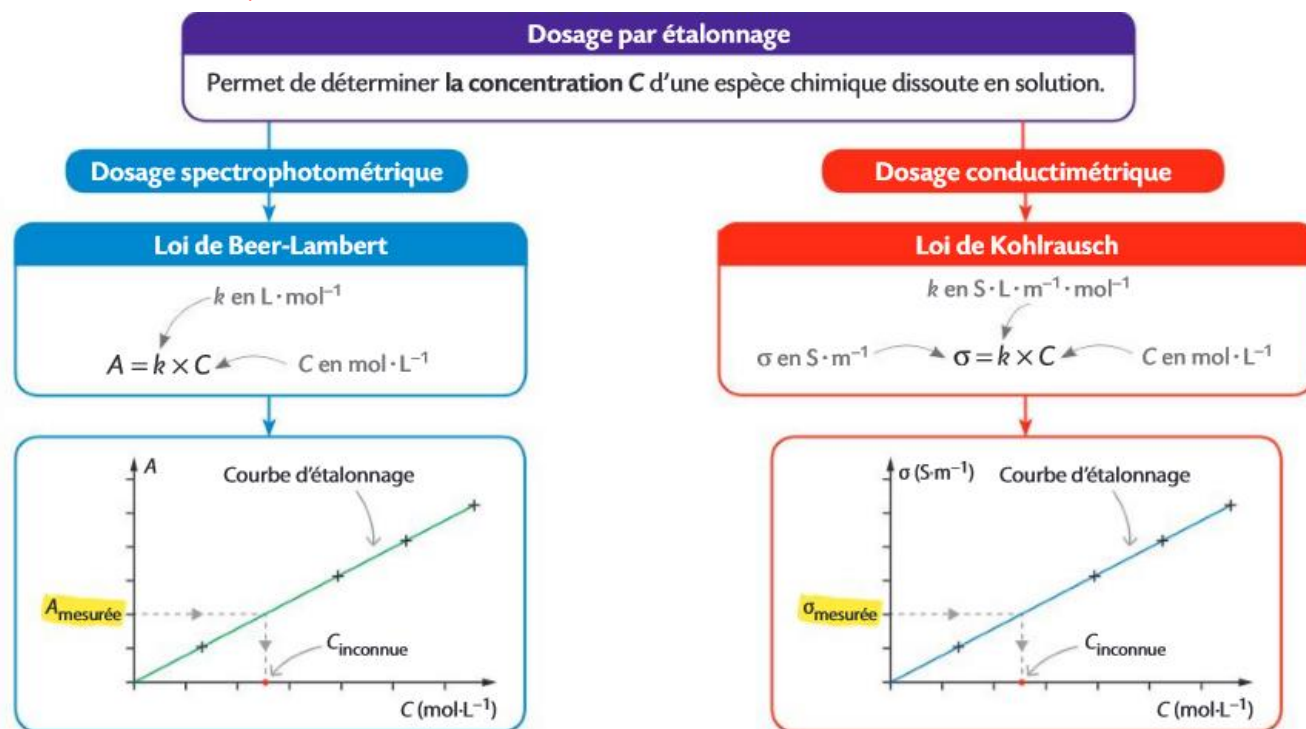
Pour mesurer le pH,  
on utilise un pH-mètre étalonné.

Validité:  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2) La spectroscopie

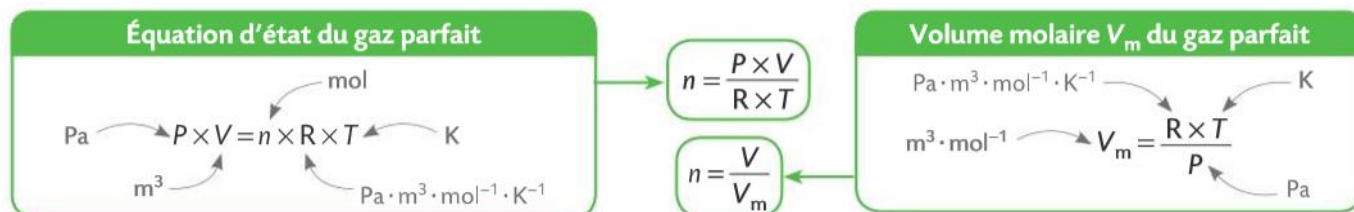


### 3) Les dosages par étalonnage





Validité : solutions peu concentrées // concentrations  $< 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$

### 4) Détermination d'une quantité de matière



Validité : pression proche de la pression atmosphérique

<p>Exercices à faire :</p> 	<p><u>Appliquer</u> : En autonomie (corrigé) : 22 et 23 27, 28, 33,34, 36, 37 p74</p> <p><u>S'entraîner</u> : 46 ;49 ;50 ;51p76 54, 55, 56,57, 58 p78</p> <p><u>Approfondir</u> : 61, 65,66 p79 Type BAC 70, 71 et 72 p 81 et 82</p>
<p>Vidéos – animations :</p> 	<p><u>Vidéos</u> :</p> <p>Détermination gaz  <a href="https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc6419bc6d4">https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc6419bc6d4</a>            Dosage par étalonnage  <a href="https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc65c8a401b">https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc65c8a401b</a>            Groupes caractéristiques  <a href="https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc6607e23c8">https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc6607e23c8</a>            Spectroscopie IR  <a href="https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc663ec98e0">https://ladigitale.dev/digiview/#/v/64fc663ec98e0</a> </p>

