

## *Semaine 2*

# Méthodes physiques d'analyse d'un système chimique

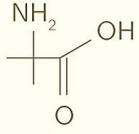
**Prérequis :** absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert, concentration en quantité de matière, identification des groupes caractéristiques par spectroscopie infrarouge.

*Un système chimique est un ensemble d'espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles. L'objet de ce chapitre est de pouvoir calculer la composition d'un système chimique à partir de grandeurs physiques connue : pH, absorbance, conductance ou conductivité.*

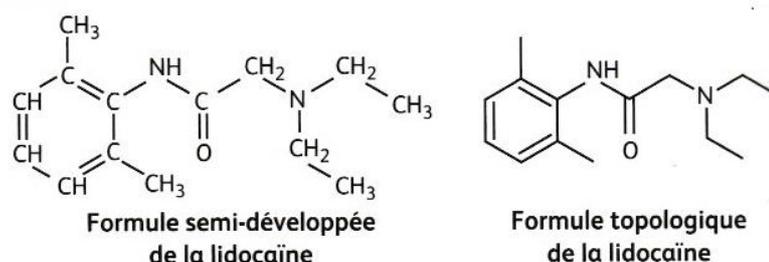
### Formule topologique d'une molécule

Dans la formule topologique d'une molécule organique :

- La chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée ;
- Seuls les atomes autres que ceux de carbone et d'hydrogène sont écrits, ainsi que les atomes d'hydrogène liés à ces autres atomes.

Formule brute	Formule semi-développée	Formule développée	Représentation topologique
$C_4H_9O_2N$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & - & \text{N} & - & \text{H} & \text{O} \\ & &   &   & &   & & &    \\ \text{H} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{H} \\ & &   & &   & & & & & & \\ & & \text{H} & \text{H} & - & \text{C} & - & \text{H} \\ & & & & &   & & & & & \\ & & & & & \text{H} & & & & & \end{array}$	

Exemples de molécules en représentation topologique :



## Groupes caractéristiques et nomenclature (Rappels)

La chaîne principale est la chaîne carbonée qui possède le groupe principal et la longueur maximale. Le nombre d'atomes de carbone que comporte la chaîne principale donne la racine du nom :

<b>Nombre d'atomes de carbone</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Préfixe</b>	méth-	éth-	prop-	but-	pent-	hex-	hept-	oct-	non-	déc-

Il faut savoir repérer les principaux groupes caractéristiques dans les formules des molécules :

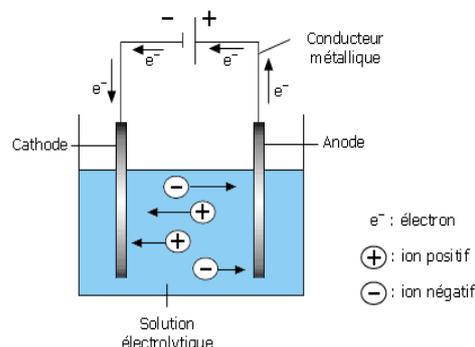
<b>Famille</b>	Alcane	Alcène	Alcool	Aldéhyde	Cétone
<b>Nom du groupe caractéristique</b>			Hydroxyle	Carbonyle	Carbonyle
<b>Formule</b>		$\begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R_3 \quad R_4 \end{array}$	R-OH	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H$	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$
<b>Nomenclature</b>	-ane	-n-ène	-ane-n-ol	-anal	-an-n-one

<b>Famille</b>	Acide Carboxylique	Ester	Amine primaire	Amide	Halogénoalcane
<b>Nom du groupe caractéristique</b>	Carboxyle	Ester	Amine	Amide	Halogénure
<b>Formule</b>	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH$	$R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R$	$R_1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-H$	$\begin{array}{c} O \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C-N \\ / \quad \diagdown \\ R_1 \quad H \end{array}$	R-X
<b>Nomenclature</b>	(acide) -anoïque	-anoate d'alkyle	-an-n-amine	-anamide	(n-halogéno-)

Fonction	Acide carboxylique	Ester	Amide	Aldéhyde	Cétone	Alcool	Amine
Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\   \\ O-H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\   \\ O-C \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\   \\ N \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ -C \\   \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \end{array}$	$\begin{array}{c} C-OH \end{array}$	$\begin{array}{c} C-N \\   \\ H \end{array}$
Suffixe	Acide ...oïque Acide ...carboxylique	...ate de ...yle	...amide	...al	...one	...ol	...amine
Préfixe				formyl...	oxo...	hydroxy...	amino...

## Conductivité d'une solution ionique

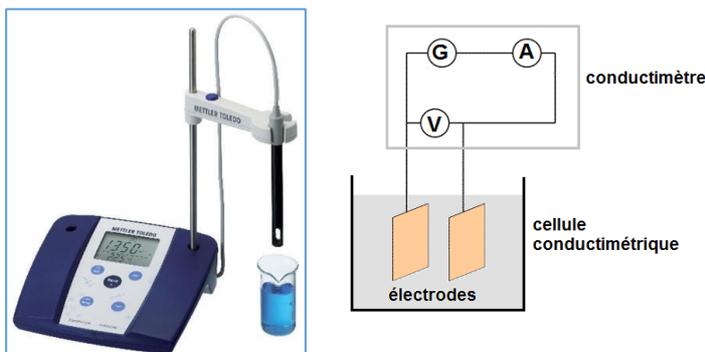
Une solution ionique, également appelée **solution électrolytique**, est une solution qui conduit le courant électrique. Le passage du courant électrique dans une solution est dû au déplacement des ions.



La **conductivité  $\sigma$**  d'une solution est une grandeur qui caractérise la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle s'exprime en **siemens par mètre ( $S \cdot m^{-1}$ )**.

Plus la conductivité d'une solution ionique est grande, plus cette solution conduit facilement le courant électrique.

La conductivité  $\sigma$  est mesurée à l'aide d'un conductimètre relié à une cellule de conductimétrie.



La conductivité  $\sigma$  d'une solution dépend de la nature et de la concentration des ions  $X_i$  présents dans cette solution. Cette grandeur se calcule par la relation suivante, appelée **loi de Kohlrausch** :

Loi de Kohlrausch	
$\sigma = \sum \lambda_i \times [X_i]$	Avec : <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\lambda_i</math> : conductivité molaire ionique (<math>S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}</math>)</li> <li>- <math>[X_i]</math> : concentration en mol de l'espèce <math>X_i</math> (<math>mol \cdot m^{-3}</math>)</li> <li>- <math>\sigma</math> : conductivité de la solution (<math>S \cdot m^{-1}</math>)</li> </ul>

**Exemple** : Conductivité d'une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) en fonction de la concentration  $c$  de la solution ?

La conductivité de la solution s'écrira :  $\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-]$

L'équation de la réaction de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau s'écrit :



$\Rightarrow \sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c$  ( $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$  d'après l'équation de la réaction de dissolution)

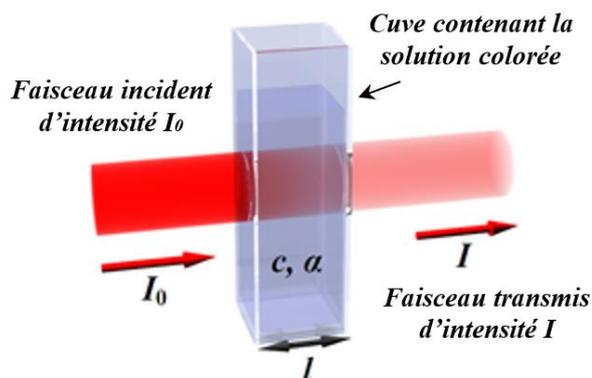
## Absorbance

L'absorbance se mesure dans un appareil appelé spectrophotomètre. On place un échantillon de l'espèce colorée à analyser dans une cuve aux parois transparentes.

Un faisceau de lumière polychromatique traverse une espèce colorée dissoute dans un solvant. L'intensité du faisceau transmis  $I$  est comparée à l'intensité  $I_0$ .

Pour chaque longueur d'onde, on définit l'**absorbance** (sans unité) :

$$A = -\log I/I_0$$



### Loi de Beer Lambert (RAPPEL) :

$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$	Avec :
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>A</math> : l'absorbance de la solution (sans unité)</li> <li>- <math>\ell</math> : longueur de la cuve (cm)</li> <li>- <math>C</math> : concentration en mol en espèce colorée (<math>\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}</math>)</li> <li>- <math>\varepsilon</math> : coefficient d'absorption molaire de l'espèce colorée</li> </ul>

### Remarques :

Le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  caractérise la capacité qu'a une espèce donnée à absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$\varepsilon$  et  $\ell$  sont des constantes, la loi de Beer Lambert est souvent donnée sous la forme :  
 $A = k \cdot C$  avec  $k = \varepsilon \cdot \ell$

### Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert :

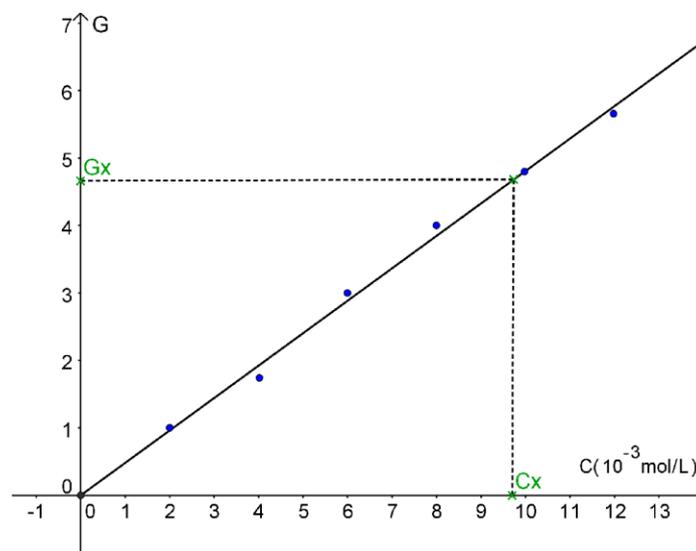
- La lumière doit être monochromatique ;
- La concentration en espèce colorée dans la solution doit être faible ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente ;
- La longueur d'onde utilisée doit être celle pour laquelle il y a un maximum d'absorption.

### Application : dosage par comparaison

#### Principe :

- On veut connaître la concentration  $C_x$  en espèce E dans une solution  $S_x$ .
- On mesure une grandeur physique  $G$  pour différentes solutions de concentrations en E connues, appelées solutions étalons.
- Ces mesures permettent de tracer la courbe d'étalonnage  $G = f(C)$ .

Si les points d'étalonnage sont alignés, on trace la droite moyenne.

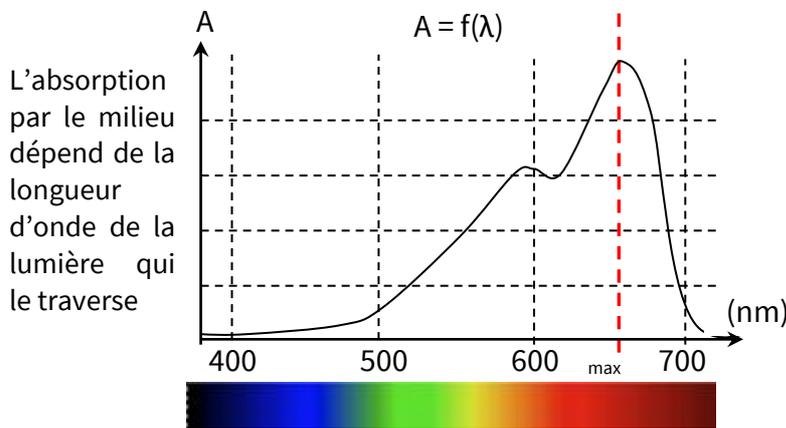


- Ensuite il suffit de mesurer la valeur de  $G_x$  pour la solution  $S_x$ .

L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage donne la concentration  $C_x$  de la solution inconnue.

## Spectroscopie UV – Visible

Voir le cours précédent pour le principe du spectrophotomètre



**PRINCIPE :** On mesure l'absorbance pour chaque valeur de longueur d'onde.

On trace la courbe

$$A = f(\lambda)$$

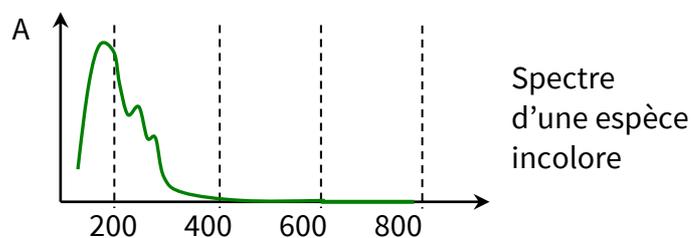
La courbe obtenue est le **spectre**.

Le spectre d'une espèce dissoute dans un solvant donné contient une ou plusieurs larges bandes d'absorption.

Chaque bande est caractérisée par :

- L'abscisse  $\lambda_{max}$  de son maximum d'absorption
- La valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_{max}$  (epsilon) de l'espèce pour  $\lambda_{max}$

Dans le cas d'une espèce incolore en solution (eau sucrée par exemple),  $A = 0$  quelle que soit  $\lambda_{visible}$

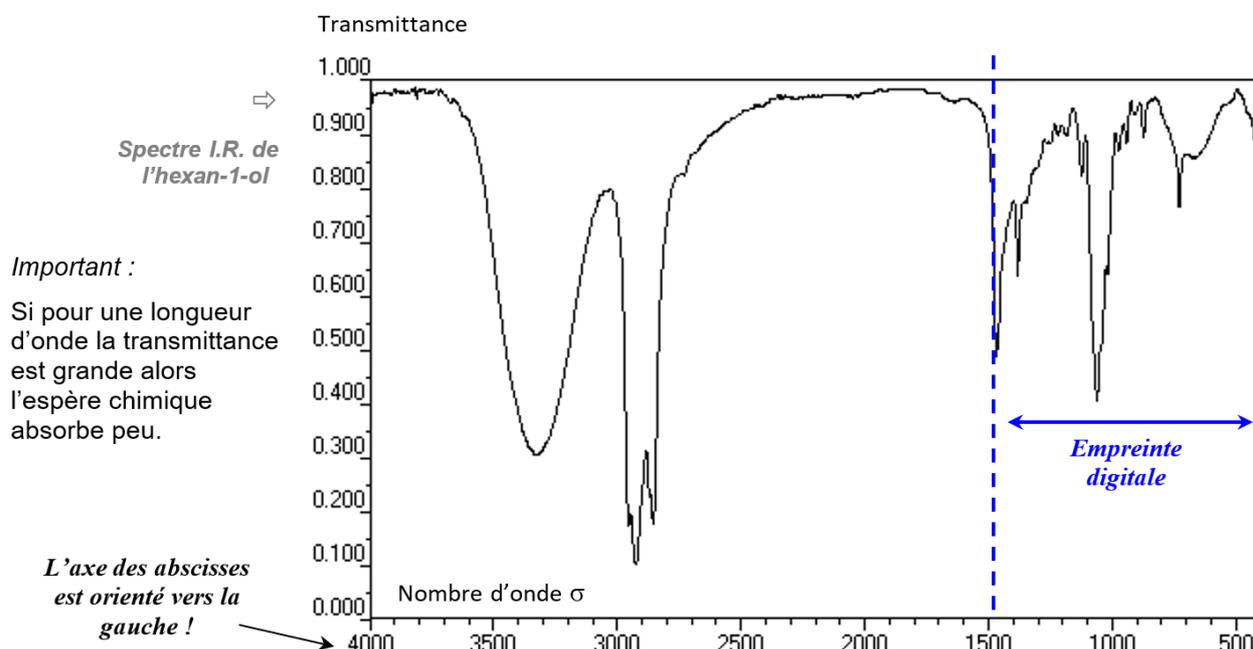


## Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR présentent :

- Le **nombre d'onde**  $\sigma$  (sigma) en abscisse avec :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$   $\left| \begin{array}{l} \sigma \text{ en m}^{-1} \\ \lambda \text{ en m} \end{array} \right.$
- La **transmittance**  $T$  en ordonnée.

(Faible transmittance = forte absorption : les bandes d'absorption sont donc **orientées vers le bas**)



Chaque bande d'absorption est associée à un type de liaison, principalement caractérisé par les deux atomes liés et par la multiplicité de la liaison.

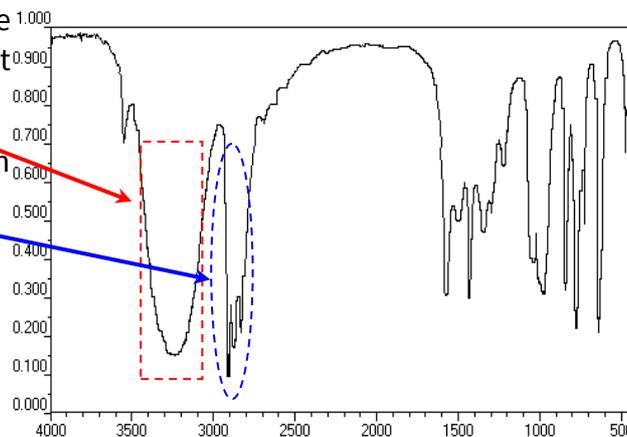
### Analyse du spectre :

- De 400 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  la zone se nomme **empreinte digitale** de la molécule. Cette zone n'est exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.
- De 1500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on observe des pics vers le bas de largeur et d'intensité variable. Cette zone permet d'identifier la présence de certains types de liaison de la molécule et d'en déduire la nature des groupes caractéristiques (alcool, aldéhyde, ...)

Type de liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O – H en phase gazeuse	3590 à 3650	Fine	Moyenne
O – H en phase condensée	3200 à 3400	Large	Forte
N – H en phase gazeuse	3300 à 3500	Fine	Faible
N – H en phase condensée	3100 à 3300	Large	Forte
C – H	2900 à 3100	Variable (bandes multiples)	Moyenne à forte
C = O	1700 à 1800	Fine	Forte
C – C	1100 à 1200	Variable	Très faible
C = C	1620 à 1690	Fine	Moyenne
N-H	1560 à 1640	Fine	forte

Les **liaisons hydrogène** qui se manifestent sur le spectre par une bande large et forte sont caractéristiques de la liaison O – H.

Cette bande fine est caractéristique de la liaison C – H.

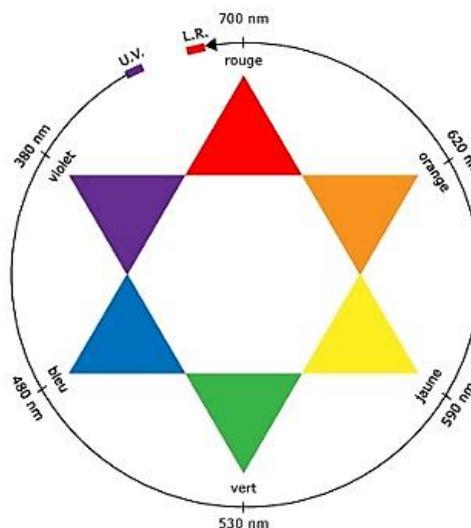


La présence de liaisons hydrogène au sein d'un échantillon est mise en évidence sur le spectre IR par la présence d'une bande très large et très forte autour de 3300 cm<sup>-1</sup>

(Consulter le site <http://chimie.ostralo.net/spectreIR/> pour visualiser d'avantage d'exemples)

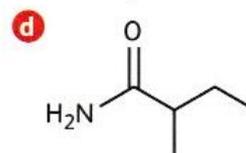
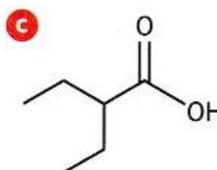
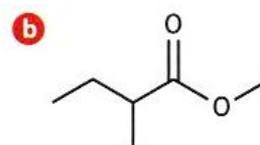
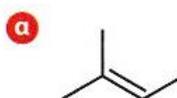
## Exercices non à soumettre

**Donnée :** Cercle chromatique



### Exercice 6 : Utiliser la représentation topologique

1. Ecrire les formules brutes des molécules suivantes.
2. Entourer les groupes caractéristiques et préciser la classe fonctionnelle de chacune des molécules.



### Exercice 7 : Loi de Beer-Lambert

Le diiode  $I_2(aq)$  est une espèce chimique peu soluble dans l'eau. On procède au dosage par étalonnage d'une solution de diiode par spectrophotométrie.

Concentration $c$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	50	250	750	1000
Absorbance $A$	0,041	0,220	0,703	0,872

1. Les mesures ont été obtenues à  $\lambda = 470 \text{ nm}$ , longueur d'onde pour laquelle la molécule de diiode présente un maximum d'absorption. En déduire la couleur de la solution de diiode.
2. A l'aide d'un tableur ou de la calculatrice, déterminer l'équation de la droite représentative de  $A = f(c)$ , modélisant la série de données.

3. La solution de diode analysée présente une absorbance  $A = 0,514$ . Déterminer sa concentration en quantité de matière.

### Exercice 8 : Solubilité du sulfate de plomb

Le sulfate de plomb est le principal composant de l'anglésite, un minéral issu de l'oxydation de la galène. On trouve l'anglésite dans plusieurs gisements remarquables comme celui d'Anglesey (pays de galles), d'où elle tire son nom. Des traces de baryum ou de cuivre peuvent lui donner une couleur jaune.

Le sulfate de plomb, de formule  $PbSO_4$ , est faiblement soluble dans l'eau. On élabore une solution saturée en sulfate de plomb, que l'on filtre. On mesure ensuite la conductivité du filtrat  $\sigma = 4,20 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

1. Ecrire l'équation de dissolution du sulfate de plomb  $PbSO_4(s)$ .
2. En utilisant la loi de Kohlrausch, déterminer la concentration en quantité de matière  $c$  de la solution en sulfate de plomb apporté.

**Données :**

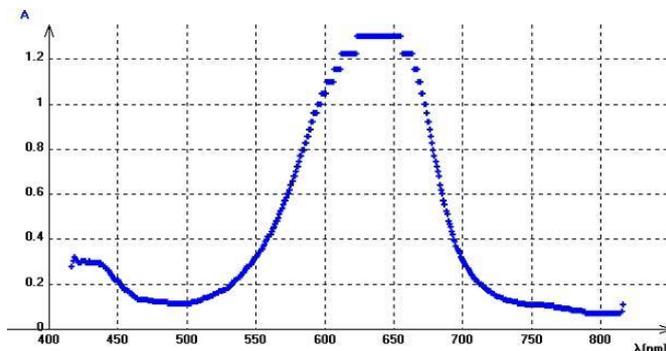
Conductivités molaires ioniques à 25°C prenant en compte le nombre de charges :

$$\lambda (Pb^{2+}) = 13,9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda (SO_4^{2-}) = 16,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

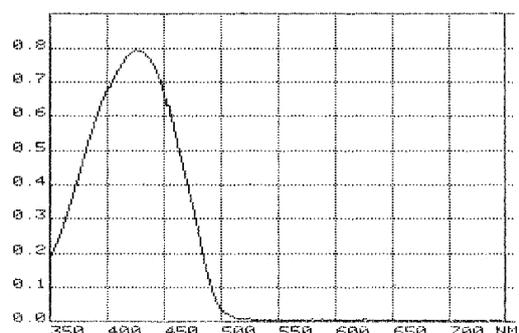
### Exercice 9 : Le sirop de menthe

L'étiquette d'un sirop de menthe indique la présence de **colorants et d'arômes**. On suspecte la présence des colorants tartrazine et bleu patenté dans le sirop. Ainsi, à l'aide d'un spectrophotomètre, on réalise les courbes représentant la variation de l'absorbance de chacun de ces colorants en fonction de la longueur d'onde de la radiation qui la traverse.

**Solution 1 :**



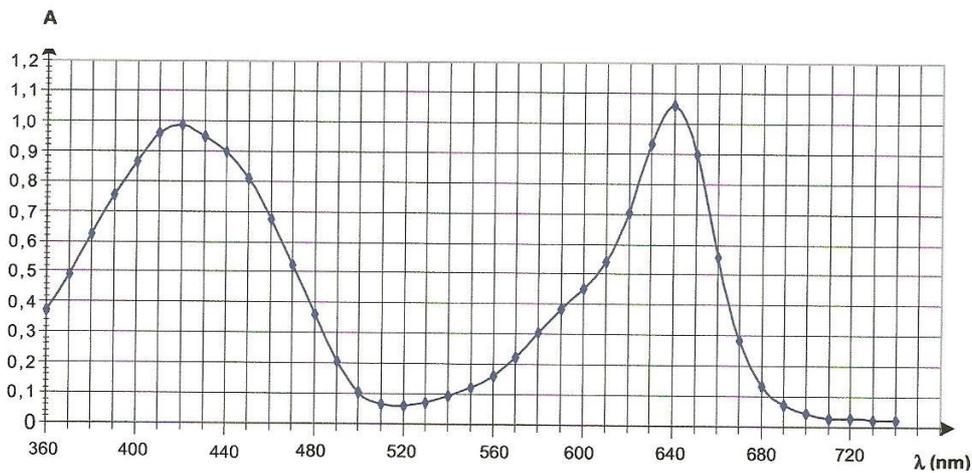
**Solution 2 :**



1. Préciser la longueur d'onde de la radiation la plus absorbée par chaque solution 1 et 2 et indiquer à quelle couleur correspond chaque radiation.

2. Associer à chaque graphe le colorant analysé. Expliquer.

On étudie ensuite l'absorbance  $A$  du sirop de menthe dilué 10 fois en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des radiations envoyées. On obtient le graphe ci-dessous.

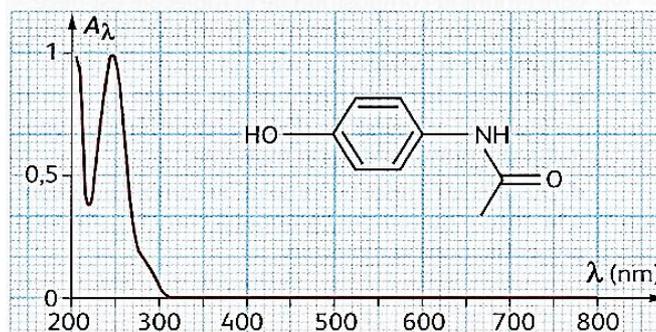


3. D'après le spectre d'absorption du sirop de menthe, renferme-t-il les colorants cités ?

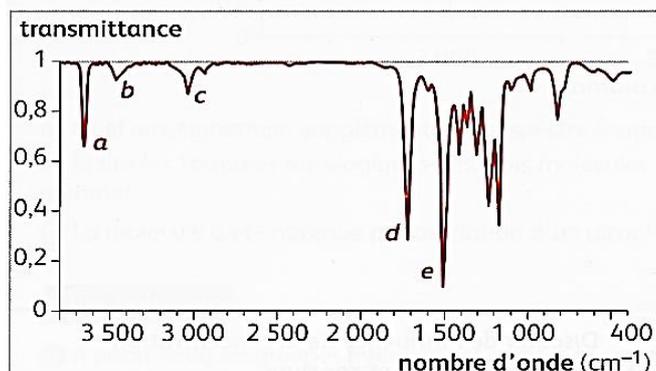
### Exercice 10 : Caractérisation du paracétamol

Le paracétamol est le médicament le plus prescrit en France. Sa formule topologique et ses spectres UV-visible et infrarouge sont représentés ci-contre

DOC 1. Spectre UV-visible du paracétamol en solution aqueuse



DOC 2. Spectre IR du paracétamol en phase gazeuse



1. Recopier la formule topologique de la molécule et entourer ses groupes caractéristiques.
2. Citer le nom du groupe caractéristique -OH
3. A quelle classe fonctionnelle cette molécule appartient-elle du fait du groupe caractéristique contenant l'atome d'azote ?
4. Attribuer les bandes caractéristiques *a*, *b*, *c*, *d* et *e* du spectre IR aux liaisons correspondantes de la molécule.



Envoyer le devoir à soumettre n°1

