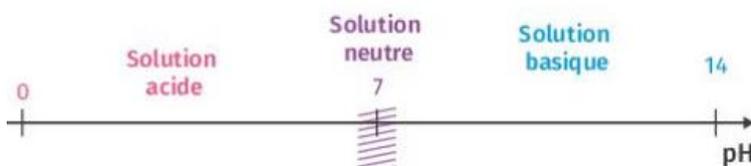


## I. pH et relation

- Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium  $H_3O^+$ , la valeur du pH de la solution et inversement.
- Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+$ ,  $Cl^-$ ) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium  $H_3O^+$  apporté.
- Capacité mathématique : Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.

### 1. Définition du pH.

Une solution sera acide, basique ou neutre en fonction de son pH.



Les propriétés acides et basiques des solutions aqueuses dépendent de la concentration en ions oxonium notés  $H_3O^+$ .

Le pH d'une solution est défini par la relation :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^o}\right)$$

$[H_3O^+]$  : concentration en ion oxonium ( $mol \cdot L^{-1}$ )  
 $c^o$  : concentration standard égale à  $c^o = 1 mol \cdot L^{-1}$

pH signifie potentiel hydrogène.

### 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  $a = 10^x$ .

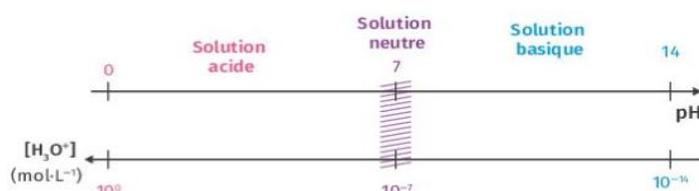
#### Éviter les erreurs

« log » représente la fonction logarithme décimal. Sur la calculatrice, ne pas la confondre avec le logarithme népérien « ln ».



Réciproquement :

$$[H_3O^+] = c^o \cdot 10^{-pH}$$





Le pH de ce soda est égal à 2,6. On en conclut que :

$$[H_3O^+] = c^o \cdot 10^{-pH}$$

AN :  $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-2,6}$

$$[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Page 29.

## 10 pH et acidité

Le pH d'une eau gazeuse est de 5,5.

1. Préciser si cette eau gazeuse est acide, neutre ou basique.
2. Calculer la concentration en ion oxonium  $H_3O^+(aq)$  de cette eau.

## 19 pH et concentration

- ✓ REA : Appliquer une formule
- ✓ VAL : Identifier et évaluer les sources d'erreurs

Camille mesure le pH d'une eau minérale. Le pH mesuré est de  $(7,4 \pm 0,2)$ . L'étiquette indique qu'elle contient notamment  $468 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ions calcium  $Ca^{2+}(aq)$ .

1. Relever l'incertitude de cette mesure. Commenter.
2. Donner un encadrement de la concentration en  $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$  en ion oxonium  $H_3O^+(aq)$ . Commenter.
3. Déterminer la concentration en ion oxonium  $H_3O^+(aq)$  en  $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ .
4. Comparer les concentrations en ion oxonium  $H_3O^+(aq)$  et calcium  $Ca^{2+}(aq)$ .

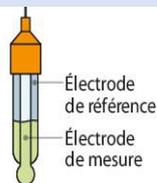
### Données

- **Masses molaires atomiques :**  $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(Ca) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 2. Mesure du pH.

Le pH-mètre, est constitué d'une sonde, d'un voltmètre et d'un calculateur. Il mesure la tension entre les deux électrodes insérées dans la sonde et la convertit en pH. Le pH étant fonction de la température et des caractéristiques de la sonde, il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre.

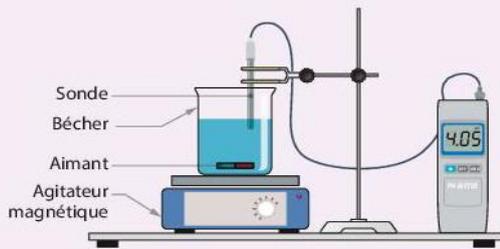
Cette procédure consiste à immerger successivement la sonde dans deux solutions tampons de pH connus et de régler l'appareil sur ces valeurs.



La tension  $U$  qui apparaît aux bornes de la sonde lorsqu'elle est plongée dans une solution aqueuse est une fonction affine du **pH**. Les grandeurs  $a$  et  $b$  sont des coefficients positifs qui dépendent de la température de la solution et de l'état des électrodes. Il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre avant toute mesure à l'aide de deux solutions étalons de **pH** connu.

### La mesure du pH

- 1 La mesure du pH doit se faire sous agitation magnétique douce.
- 2 Dévisser l'étui de protection et immerger la sonde.
- 3 L'aimant doit tourner sur le centre de l'agitateur magnétique.
- 4 La sonde du pH-mètre doit être placée de manière à ce que l'aimant ne frappe pas la sonde, en la décalant vers la paroi du bécher.
- 5 Si le volume de liquide est faible, privilégier les petits béchers de forme haute.
- 6 Ne lire la valeur que lorsque le pH est stabilisé.



### Précision des mesures.

Dans les conditions habituelles, au lycée, on peut mesurer un **pH**, au mieux, à 0,05 unité près (le plus souvent à 0,1 unité près).

Une mesure de **pH** effectuée à 0,05 unité près conduit à une valeur de la concentration en ion oxonium  $[H_3O^+]$  connue à 11,5 % près. Une simple mesure de **pH** ne peut donner une concentration avec précision.

Il faut limiter le nombre de chiffres significatifs pour représenter une concentration déduite de la valeur du **pH**.

**Toute concentration déduite de la valeur du pH sera exprimée avec 2 chiffres significatifs au maximum.**

Application 1 : **pH** = 3,9 ;  $[H_3O^+] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ .

### 37 Incertitudes de mesures

✓ VAL : Évaluer les incertitudes

Une ingénieure en chimie réalise une solution de concentration  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Après réalisation de la solution, elle vérifie sa fabrication en mesurant le pH. Elle obtient un **pH** = 1,9 à l'aide d'un pH-mètre. On précise que pour un pH-mètre de résolution  $d$ , l'incertitude-type est égale à :

$$u(\text{pH}) = \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

L'incertitude sur la concentration des ions oxonium correspond à :

$$u([H_3O^+]) = \ln(10) \cdot u(\text{pH}) \cdot [H_3O^+]$$

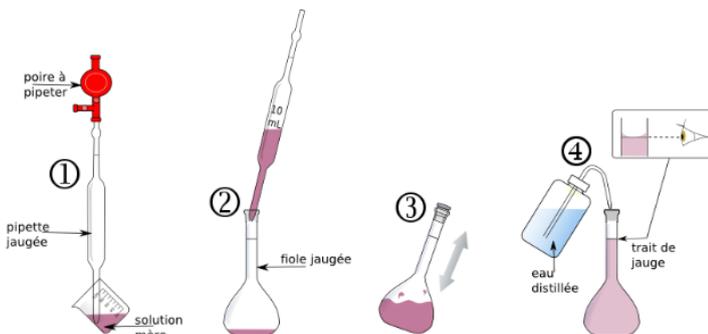
- Vérifier la qualité de sa préparation.

#### Donnée

- Résolution du pH-mètre :  $d = 0,1$

page 30

## 3. pH et dilution.



$$\text{facteur de dilution } f = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{filie}}} = \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}}$$

Une solution diluée 10 fois :  $f = 10$

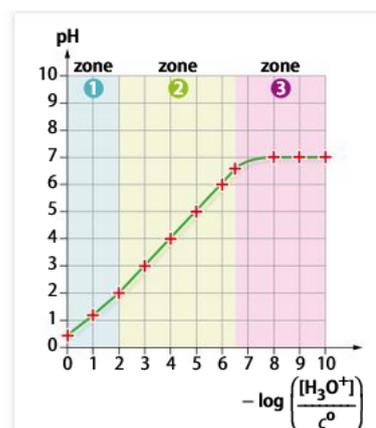
Remarque :

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

$$\text{pH} = f\left(-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)\right)$$

On y distingue trois zones.

- **Zone 1** : pour de faibles dilutions, la relation  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$  n'est pas valide.
- **Zone 2** : pour des concentrations en quantité de matière comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6,5}$  mol · L<sup>-1</sup>, cette relation est valide.
- **Zone 3** : pour de fortes dilutions, l'eau solvant impose son pH = 7.

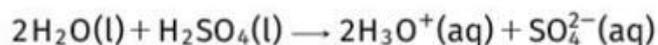


Page 29

## 20 Acide sulfurique dilué

- ✓ REA : Appliquer une formule
- ✓ RAI/ANA : Construire un raisonnement

Une solution d'acide sulfurique de concentration  $8,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup> en acide apporté doit être diluée 5 fois afin d'effectuer une expérience. Il est nécessaire de préparer 200,0 mL d'acide dilué. L'acide sulfurique réagit totalement avec l'eau selon l'équation :



1. Déterminer le pH de la solution mère.
2. Indiquer la verrerie nécessaire à la dilution.
3. Déterminer la concentration en ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  de la solution diluée.
4. En déduire le pH de la solution diluée.

## 21 Préparation d'acide nitrique

✓ REA : Appliquer une formule

L'acide nitrique  $\text{HNO}_3(\text{l})$  réagit totalement avec l'eau.

On prépare 50,0 mL d'une solution aqueuse d'un volume de solution mère contenant 1,0 g d'acide nitrique.

1. Déterminer le pH de la solution réalisée.
2. Prévoir la valeur du pH si on doublait la quantité d'acide apporté.

### Données

- Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

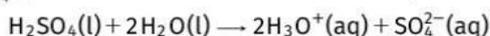
## 42 Acide dans les batteries

✓ REA : Utiliser un modèle

✓ RAI/ANA : Construire un raisonnement

D'après le sujet Bac S, Afrique, 2008.

La batterie d'une voiture est composée de plusieurs cellules d'accumulateurs montées en série. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique à environ 33 % en masse. On se propose de mesurer la concentration  $c$  en soluté  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  apporté dans cet électrolyte. L'électrolyte  $S_0$  a été préparé par dissolution de  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  dans l'eau. La réaction est totale et peut s'écrire :



1. Justifier le terme de diacide employé pour l'acide sulfurique.

L'électrolyte  $S_0$  étant trop concentré, on le dilue 1 000 fois pour l'étudier. On obtient une solution  $S_1$ .

2. Choisir la verrerie nécessaire :

- fioles jaugées de 10,00 mL, 50,00 mL, 100,00 mL, 1,00 L ;
- pipettes graduées de 1,0 mL, 2,0 mL, 10,0 mL ;
- pipettes jaugées de 1,00 mL, 2,00 mL, 10,00 mL ;
- béchers de 50 mL, 100 mL, 1 L.

3. On mesure le pH de la solution  $S_1$  :  $\text{pH} = 2,1$ . Vérifier si ce résultat est en accord avec la composition théorique de la batterie.

### Données

- Densité de l'acide sulfurique à 33 % en masse :  $d = 1,25$
- Masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## II. Conductance, conductivité ; loi de Kohlrausch

- Exploiter 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.
- Mesurer une conductance et tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

### 1. Porteurs de charge dans une solution.

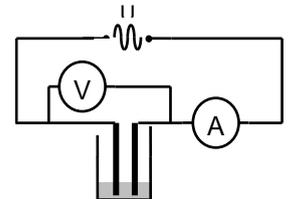
On rappelle qu'un courant électrique ne peut circuler dans une solution que si elle contient des ions. On appelle ces solutions des **solutions électrolytiques** ou **électrolyte**.

Les ions sont les porteurs de charge.

Les ions positifs (cations) se déplacent vers la borne négative, les ions négatifs (anions) vers le pôle positif.

*Plus la quantité de sel est importante, plus I augmente.*

*La résistance du circuit dépend de la concentration en électrolyte.*



### 2. Une nouvelle grandeur physique : la conductance.

On appelle conductance de la portion de solution comprise entre les électrodes, le rapport du courant I sur la tension U. La conductance se note G et s'exprime en siemens ( S ).

La conductance est l'inverse de la résistance.

$$\text{Siemens ( S )} \rightarrow G = \frac{I}{U}$$

ampère  
volts

On utilisera généralement des sous multiples du siemens (mS ou  $\mu$ S).

#### a. Influence de la nature de l'électrolyte :

La conductance d'une solution de chlorure de sodium à  $1.10^{-3}$  mol/L est différente de celle d'une solution de chlorure de potassium à  $1.10^{-3}$  mol/L ;

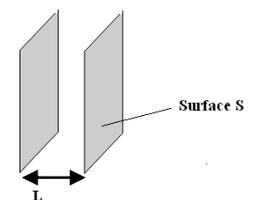
#### b. Influence de la concentration de l'électrolyte.

La conductance d'une solution de chlorure de sodium à  $1.10^{-3}$  mol/L est plus faible que la conductance d'une solution de chlorure de sodium à  $1.10^{-2}$  mol/L.

#### c. Influence des caractéristiques de la cellule :

La cellule conductimétrique est un ensemble de deux plaques (en cuivre ou en platine) qui trempe dans une solution ionique.

S est leur surface immergée dans la solution, L est la distance entre les deux plaques.



La conductance d'une solution dépend de la surface immergée des plaques et de la distance entre les plaques.

#### d. Influence de la température :

La conductance d'une solution dépend de la température.

**La conductance d'une solution dépend de la nature des ions qui la composent.**

**Plus la solution est concentrée, plus la conductance est grande.**

**La conductance est proportionnelle à la surface des plaques.**

**La conductance est donc inversement proportionnelle à la distance entre les plaques.**

**La conductance d'une solution ionique augmente quand la température croît.**

### 3. Qu'est-ce que la conductivité d'une solution ionique ?

Nous avons vu que l'on pouvait écrire :  $G = k \times \frac{S}{L}$

La constante de proportionnalité est appelée **conductivité** et est notée  $\sigma$ .  
 Trouver l'unité de la conductivité : S / m

#### Conclusion :

Conductance  $g$  en siemens (S)

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

aire d'une électrode en  $m^2$

Distance entre les électrodes en m

Conductivité  $\sigma$  de la solution en S/m

Remarque :

On sait que  $G$  est proportionnel à  $c$  et ici on a  $G$  proportionnel à  $\sigma$  donc  $\sigma$  est proportionnel à  $c$ .

#### Exercice page 51

##### 22 Incertitude d'un appareil de mesure

VAL : Évaluer les incertitudes

Voici ce qu'annonce le constructeur d'un conductimètre sur la notice de son appareil :

- gamme :  $0-20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ;
- résolution :  $d = 0,01 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

L'incertitude liée à la résolution de l'appareil se calcule selon la relation :

$$u(\sigma) = \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

1. Préciser la signification des deux indications fournies.
2. Calculer l'incertitude  $u(\sigma)$  sur la mesure.
3. L'appareil affiche  $\sigma = 2,73 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Donner un encadrement de la conductivité mesurée.

##### 23 Incertitudes de mesure et calcul

VAL : Évaluer les incertitudes

Pour déterminer la conductance  $G$  d'une portion de solution, on dispose de sa tension  $U$  et de l'intensité  $I$  du courant qui la traverse, précisées dans les données.

1. Déterminer les incertitudes  $u(U)$  et  $u(I)$  sur les valeurs de la tension et de l'intensité.
2. Calculer l'incertitude type composée qui en résulte pour la valeur de la conductance sachant que :

$$\frac{u(G)}{G} = \sqrt{\left(\frac{u(U)}{U}\right)^2 + \left(\frac{u(I)}{I}\right)^2}$$

3. En déduire une valeur encadrée de la conductance  $G$  de la solution.

#### Données

- Tension mesurée :  $U = 2,00 \text{ V}$
- Intensité mesurée :  $I = 0,045 \text{ A}$
- Incertitude des multimètres utilisés :  $\pm 0,09 \%$

##### 24 Incertitude sur une série de mesures

VAL : Évaluer les incertitudes

Pour déterminer la conductivité d'une solution de manière précise, on décide de réaliser trente fois la mesure avec le même matériel, utilisé par une même personne.

Conductivité $\sigma$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	65,42	65,43	65,44	65,45
Nombre de mesures $n$	4	9	12	5

1. Déterminer la valeur moyenne de la conductivité.
2. À l'aide de la calculatrice ou d'un tableur, déterminer l'incertitude correspondant au rapport entre l'écart-type de la série de mesures et la racine carrée du nombre total de mesures.
3. Expliquer quel est l'intérêt de ne changer ni de matériel ni d'expérimentateur au cours de la série de mesures.

### 4. Conductivité molaire ionique et loi de Kohlrausch.

On peut décomposer la conductivité selon la contribution de tous les ions présents en solution.

$\sigma = \sum(\lambda_i \cdot [X_i])$   $\lambda_i$  désigne la conductivité molaire ionique de l'ion  $i$ .

Cette relation est appelée loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda(M^+) \cdot [M^+] + \lambda(X^-) \cdot [X^-]$$

Quelles sont les unités ?

- conductivité molaire ionique en  $S/m^2/mol$
- conductivité en  $S/m$
- concentration molaire en  $mol/m^3$

Truc : Les tables donnent la conductivité molaire ionique en  $mS/m^2/mol$  et avec la conductivité en  $S/m$  on peut prendre la concentration molaire en  $mol/L$  (mais ce n'est pas l'unité légale dans la formule !).

### Éviter les erreurs

- Attention à l'unité utilisée pour les concentrations dans la loi de Kohlrausch : elles doivent être exprimées en  $(mol \cdot m^{-3})$ .
- Conversion d'unité :  $1 mol \cdot m^{-3} = 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$ .
- Vérifier la relation entre la concentration d'un ion et la concentration  $c$  de la solution en soluté apporté. Pour la solution  $(Cu^{2+}(aq); 2 Cl^{-}(aq))$ , de concentration en soluté apporté  $c$ , on a  $[Cu^{2+}] = c$  et  $[Cl^{-}] = 2 c$ .

## 15 Détermination d'une conductivité

✓ REA : Appliquer une formule

On dispose d'une solution  $S_1$  d'hydroxyde de sodium ( $Na^{+}(aq); HO^{-}(aq)$ ), de concentration  $c_1 = 0,200 mol \cdot L^{-1}$  en soluté apporté.

- Calculer la conductivité  $\sigma$  de cette solution.

### Données

- Conductivités molaires ioniques à  $25^{\circ}C$  :

$$\lambda(Na^{+}) = 5,01 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \text{ et}$$

$$\lambda(HO^{-}) = 19,8 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

## 25 Solubilité du chlorure de plomb

✓ REA : Appliquer une formule

On souhaite connaître la solubilité du chlorure de plomb ( $Pb^{2+}(aq); 2 Cl^{-}(aq)$ ), c'est-à-dire la concentration maximale que l'on peut obtenir par dissolution dans l'eau. On élabore pour cela une solution saturée en chlorure de plomb, dont on mesure la conductivité. On obtient  $\sigma = 1040 mS \cdot m^{-1}$ .

1. Calculer la concentration en quantité de matière  $c$  de la solution analysée.
2. En déduire la solubilité  $s$  du chlorure de plomb dans l'eau, en  $(g \cdot L^{-1})$ .

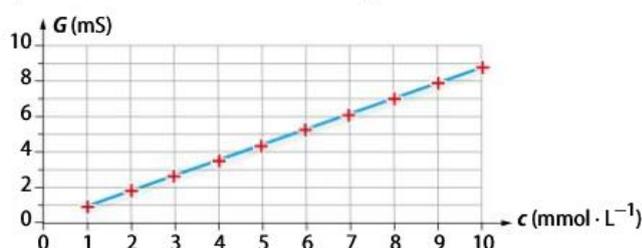
## Données

- **Masses molaires atomiques :**  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Conductivités molaires ioniques à 25 °C :**  
 $\lambda(\text{Pb}^{2+}) = 13,9 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\lambda(\text{Cl}^{-}) = 7,63 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

## 5. Utilisation de la loi de Kohlrausch.

Si  $[c^+] = [a^-] = C$ , la loi de Kohlrausch s'exprime :  $\sigma = (\lambda c^+ + \lambda a^-) \times C$

La conductivité est proportionnelle à la concentration de la solution.  
On obtient ainsi une courbe d'étalonnage qui permet de déterminer la concentration d'une solution inconnue.



La mesure de la conductance n'est **valide** que pour des solutions ioniques diluées de concentration  $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

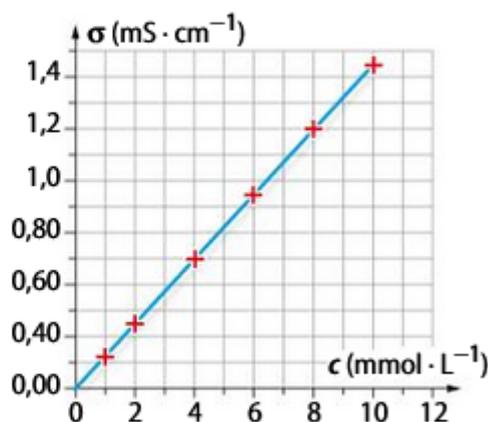
### Éviter les erreurs

- Un dosage conductimétrique concerne les solutions ioniques.
- Un dosage spectrophotométrique UV-visible concerne les espèces colorées absorbant dans le visible et les espèces incolores absorbant dans l'UV.

### Exercice B1 : chlorure de calcium.

On dose par étalonnage une solution de chlorure de calcium. Les mesures réalisées avec un conductimètre permettent de tracer ce graphique.

1. Commenter la courbe tracée en citant la loi vérifiée. On mesure la conductivité  $\sigma$  d'une solution S de concentration inconnue diluée 1 000 fois. On trouve :  
 $\sigma_S = 1,4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .



2. Pourquoi la solution est-elle diluée avant la mesure ?
3. Quelle est la concentration en quantité de matière de soluté  $c_S$  de la solution inconnue ?

## 17 Dosage par étalonnage

✓ RAI/ANA : Utiliser et interpréter des documents

Pour déterminer la concentration d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+(aq)$  ;  $I^-(aq)$ ), on procède à un dosage par étalonnage en mesurant la conductivité  $\sigma$  de plusieurs solutions d'iodure de potassium de concentration connue.

Concentration $c$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Conductivité $\sigma$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	3,43	6,85	10,3	13,7	17,2	20,6

1. Tracer la courbe  $\sigma = f(c)$  à l'aide d'un tableur ou sur la calculatrice.

On plonge la même cellule de mesure dans la solution à analyser. La conductivité mesurée est  $\sigma = 16,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

2. Déterminer la concentration de la solution analysée.

### Boîte de comprimés d'iodure de potassium

**KALIUMJODIDE 65 mg- 10 tabletten**  
**IODURE DE POTASSIUM 65 mg- 10 comprimés**  
**KALIUMIODID 65 mg- 10 Tabletten**



Enkel te gebruiken bij nucleair ongeval en pas na uitdrukkelijke aanbeveling door de overheid.  
Bescherming van de schildklier tegen radioactief jodium. /  
Ne peut être utilisé qu'en cas d'accident nucléaire et uniquement sur recommandation expresse des autorités.  
Protection de la thyroïde contre l'iode radioactif. /  
Nur zur Einnahme bei einem nuklearen Unfall und erst nach ausdrücklicher Aufforderung durch die Behörden.  
Zum Schutz der Schilddrüse gegen radioaktives Jod.

[www.nucleairrisico.be](http://www.nucleairrisico.be)      [www.nucleairrisiko.be](http://www.nucleairrisiko.be)  
[www.risquenuclaire.be](http://www.risquenuclaire.be)      [www.nucleairrisk.be](http://www.nucleairrisk.be)

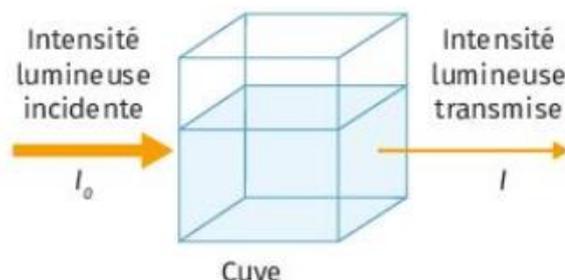
### III. Absorbance ; loi de Beer-Lambert

- Exploiter la loi de Beer-Lambert, pour déterminer une concentration ou une quantité de matière. Citer les domaines de validité de ces relations.

#### 1. Rappels sur l'absorbance.

Le spectrophotomètre fait intervenir une radiation électromagnétique dans le domaine des longueurs d'onde :  $400\text{nm} < \text{Visible} < 800\text{nm}$

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée.



#### 2. Loi de Beer-Lambert.

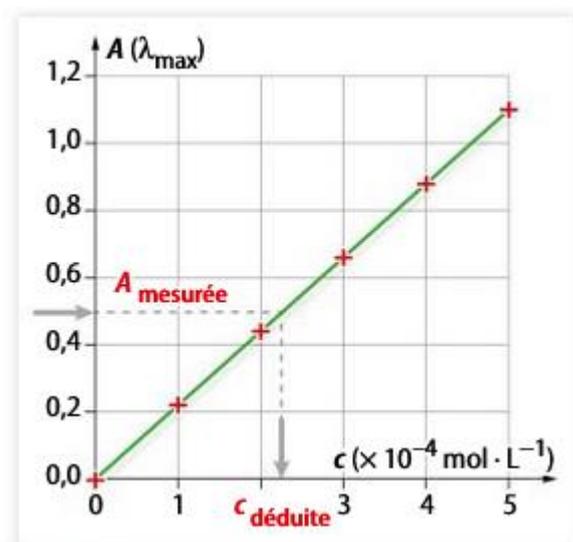
La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux au maximum.

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

On obtient ainsi une courbe d'étalonnage.



### Exercice C1 : bêta-carotène.

On veut réaliser le dosage d'une solution de  $\beta$ -carotène. Un spectrophotomètre, réglé sur une longueur d'onde  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , a permis de mesurer l'absorbance  $A$  de solutions de différentes concentrations  $c$  (en  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Ces mesures sont regroupées dans le tableau suivant.

$c$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$A$	0,25	0,60	0,90	1,15	1,45	1,75

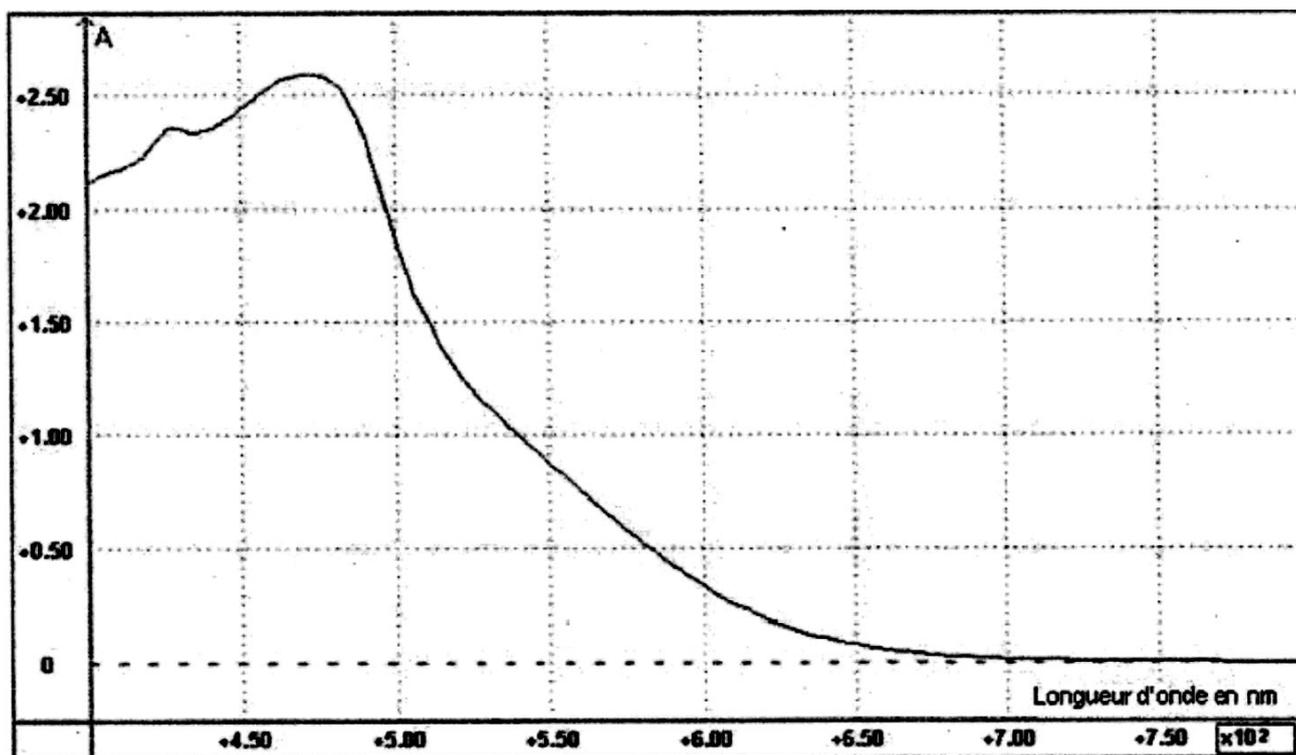
1. Comment la longueur d'onde de réglage du spectrophotomètre a-t-elle été choisie ?
2. Tracer le graphique  $A = f(c)$ .
3. Commenter la courbe tracée en citant la loi vérifiée.
4. On mesure l'absorbance  $A_S$  d'une solution  $S$  de  $\beta$ -carotène de concentration inconnue. On trouve :  $A_S = 1,25$ . Quelle est la concentration en quantité de matière  $c_S$  de cette solution ?

### Exercice C2 : Etude du diiode.

On se propose de déterminer la concentration en diiode dans une teinture d'iode officinale. On commence par diluer 200 fois la teinture d'iode (trop concentrée pour une étude spectrophotométrique directe). La solution aqueuse obtenue à l'issue de cette dilution est appelée solution  $S$ .

À l'aide d'un spectrophotomètre, on mesure l'absorbance  $A_S$  de cette solution à la longueur d'onde de  $475 \text{ nm}$ :  $A_S = 0,78$ .

On dispose d'une solution aqueuse de diiode de concentration molaire  $c = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On réalise son spectre UV-visible.



Masse molaire atomique de l'iode :  $127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Déterminer la concentration molaire  $C_{S,\text{exp}}$  en diiode de la solution S.
2. En déduire la concentration molaire  $C_{\text{exp}}$  en diiode de la teinture d'iode officinale.
3. Déterminer le % en masse de diiode dans la teinture d'iode officinale.

La masse volumique de la teinture d'iode officinale est  $\rho = 9,0 \times 10^2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**Exercice page 51**

## 21 Diode

✓ RAI/ANA : Utiliser et interpréter des documents

Le diode  $I_2(aq)$  est une espèce chimique peu soluble dans l'eau. On procède au dosage par étalonnage d'une solution de diode 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 diode présente une absorbance maximale. En déduire la couleur de la solution de diode.  
→ Cercle chromatique en rabat de fin
2. À 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.

## IV. Spectroscopie infrarouge.

Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.

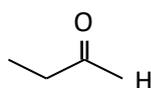
- Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.

### 1. Les groupes caractéristiques.

- groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$  se situant en bout de chaîne : **aldéhyde**
- groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$  contenu dans la chaîne carbonée : **cétone**
- groupe -OH fixé sur un atome de carbone tétraédrique : **alcool**
- groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$  se situant en bout de chaîne : **acide carboxylique**
- groupe :  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}- \end{array}$  contenu dans la chaîne : **ester**

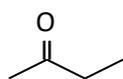
#### Exemples

un aldéhyde



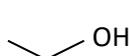
propanal

une cétone



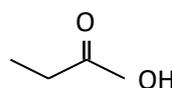
butan-2-one

un alcool



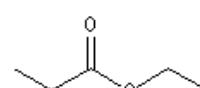
éthanol

un acide carboxylique



acide propanoïque

un ester



propanoate d'éthyle

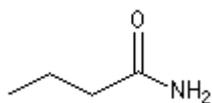
- groupe :  $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ | \end{array}$  lié à un atome de carbone : **amine**

- groupe :  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{N} \\ | \end{array}$  groupe carbonyle lié à un azote : **amide**

#### Exemples



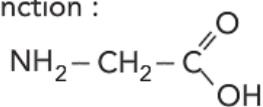
1-aminoéthane



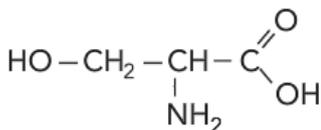
butanamide

### Exercice D1 : Reconnaître un groupe caractéristique.

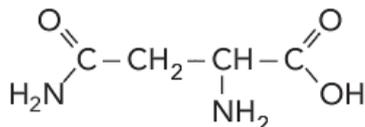
Reconnaître les groupes caractéristiques présents dans les molécules, dont les formules semi-développées sont représentées ci-dessous. Associer à chacun d'eux une fonction :



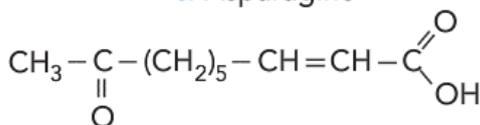
a. Glycine



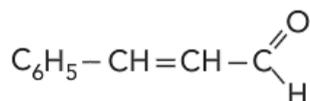
b. Sérine



c. Asparagine



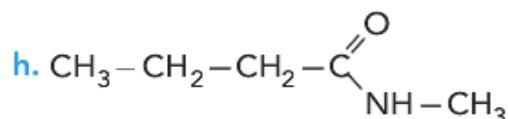
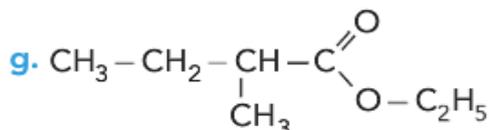
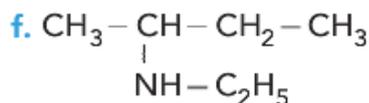
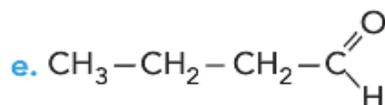
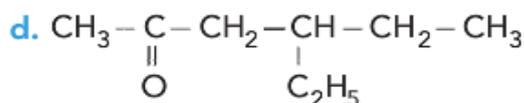
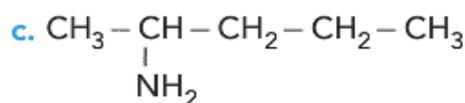
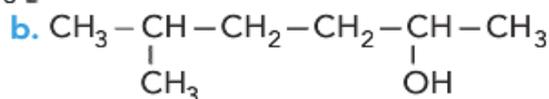
d. Phéromone de la reine chez les abeilles



e. Arôme de cannelle

### Exercice D2 : Reconnaître un groupe caractéristique (2).

1. Repérer les groupes caractéristiques présents dans les composés, dont les formules semi-développées sont données ci-après. Associer à chacun d'eux une fonction :



2. Nommer ces composés.

## 2. Principe du spectre IR.

Dans la région IR du spectre électromagnétique, les molécules absorbent la lumière et subissent une excitation vibrationnelle.

Chaque groupe fonctionnel subit une excitation qui lui est caractéristique à une fréquence précise. On définit le nombre d'onde  $\sigma$  comme l'inverse de la longueur d'onde associée à l'onde de fréquence  $f$  qui excite le groupement étudié.

Sur un spectre I.R. on trouve en abscisse le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et en ordonnée la transmittance  $T$  exprimée en pourcentage.

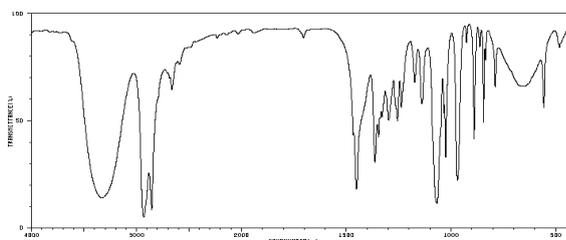
### VOCABULAIRE

- **Nombre d'onde** : inverse de la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\bar{\nu}$  est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  si  $\lambda$  est en cm).
- **Transmittance** : quotient de l'intensité de la radiation transmise par l'intensité de la radiation incidente ( $T$  est exprimée en %).

En spectroscopie, le nombre d'onde  $\sigma$  (exprimé sigma) est le nombre d'oscillations de l'onde par **unité de longueur**, il est ainsi défini comme :  $\sigma = 1 / \lambda$   
où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le **vide** mesurée en cm. L'unité du nombre d'onde est donc le  $\text{cm}^{-1}$ .

Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption, donc en I.R. les bandes d'absorption pointent vers le bas.

Exemple : Spectre IR du cyclohexanol

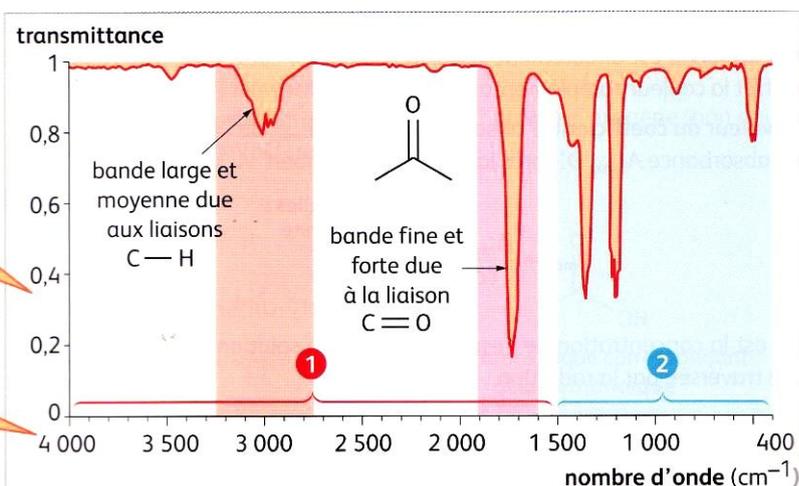


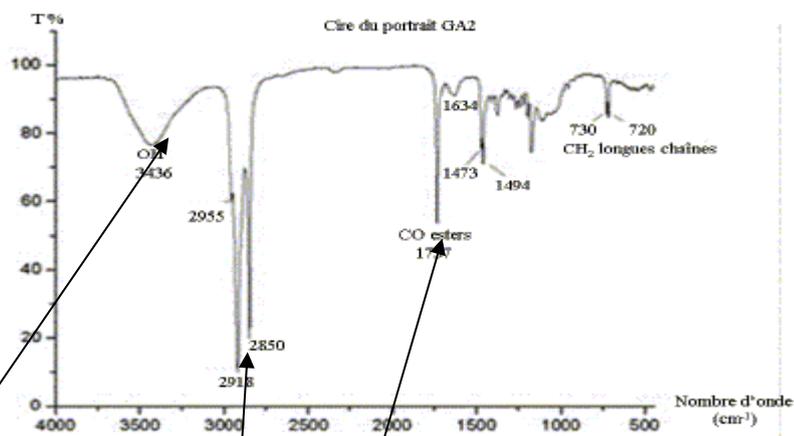
## 3. Interprétation de spectre IR

L'objet de l'interprétation d'un spectre IR est l'identification des différentes bandes d'absorption de ce spectre à l'aide de tables de valeurs.

Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption. Les bandes sont donc orientées vers le bas.

L'axe des abscisses est orienté vers la gauche.



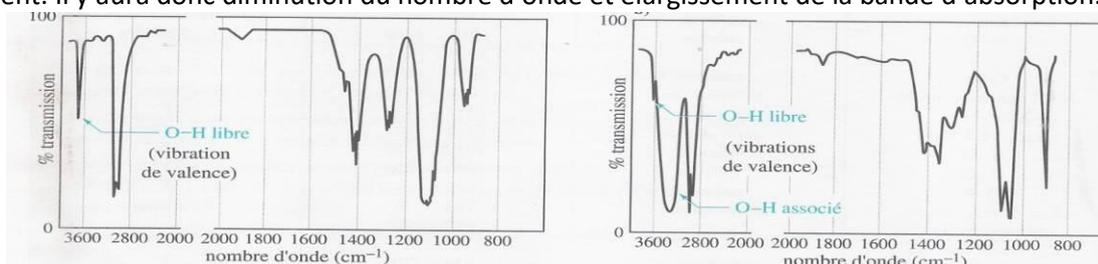


Liaison O-H entre 3200 et 3650 cm<sup>-1</sup>  
 Liaison C-H entre 3000 et 3100 cm<sup>-1</sup>  
 Liaison C=O entre 1650 et 1750 cm<sup>-1</sup>

**La spectroscopie infrarouge apporte une aide précieuse au chimiste car elle permet de confirmer la présence ou l'absence de groupements fonctionnels.**

### Effet d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est une liaison qui se forme entre un oxygène d'une molécule avec un hydrogène d'une autre molécule (il n'y a pas mise en commun d'électrons mais interaction électrique). Si on considère une liaison hydrogène telle que A-H.....B, la constante de force de la liaison A-H se trouve abaissée par rapport à la liaison A-H non liée et par conséquent la fréquence de vibration de A-H sera abaissée également. Il y aura donc diminution du nombre d'onde et élargissement de la bande d'absorption.



Liaison	Nombre d'ondes $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité <sup>(1)</sup>	Liaison	Nombre d'ondes $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité <sup>(1)</sup>
O-H <sub>libre</sub> <sup>(2)</sup>	3580-3650	F; fine	C=O <sub>ester</sub>	1700-1740	F
O-H <sub>lié</sub> <sup>(2)</sup>	3200-3400	F; large	C=O <sub>aldéh. cétone</sub>	1650-1730	F
N-H	3100-3500	M	C=O <sub>acide</sub>	1680-1710	F
C <sub>tri</sub> H <sup>(3)</sup>	3000-3100	M	C=C	1625-1685	M
C <sub>tri</sub> H <sub>aromat.</sub> <sup>(4)</sup>	3030-3080	M	C=C <sub>aromat.</sub>	1450-1600	M
C <sub>tét</sub> H <sup>(5)</sup>	2800-3000	F	C <sub>tét</sub> H	1415-1470	F
C <sub>tri</sub> H <sub>aldéhyde</sub>	2750-2900	M	C <sub>tét</sub> O	1050-1450	F
O-H <sub>acide carb.</sub>	2500-3200	F; large	C <sub>tét</sub> C <sub>tét</sub>	1000-1250	F

(1) L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.

(2) O-H<sub>libre</sub> : sans liaison hydrogène ; O-H<sub>lié</sub> : avec liaison hydrogène.

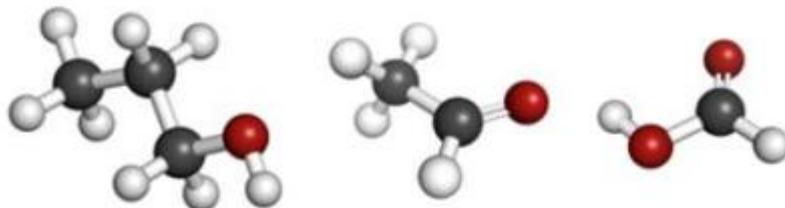
(3) C<sub>tri</sub> : correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).

(4) **aromat.** : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

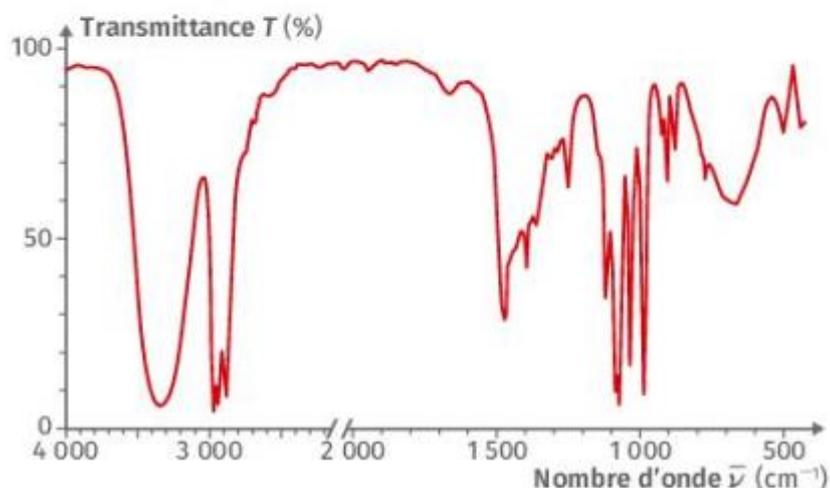
(5) C<sub>tét</sub> : correspond à un carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples).

### Exercice D3 : spectre IR.

1. Nommer les molécules dont on a représenté les modèles moléculaires.



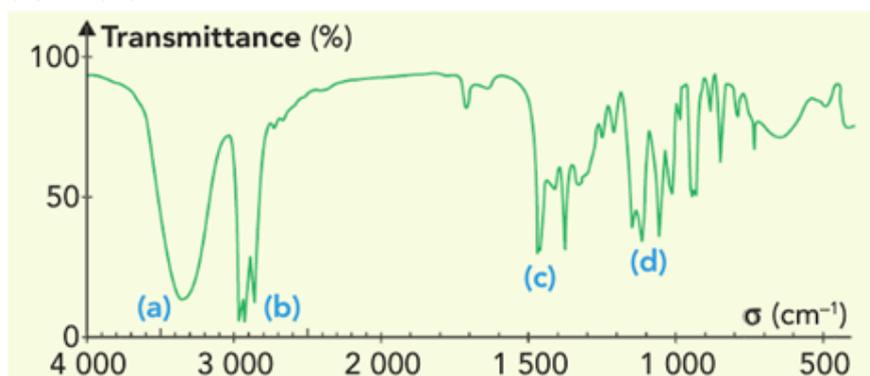
2. Le spectre infrarouge représenté ci-dessous est celui d'une de ces molécules. Préciser laquelle en analysant la présence ou non de bandes caractéristiques.



### Exercice D4 : spectre IR 2.

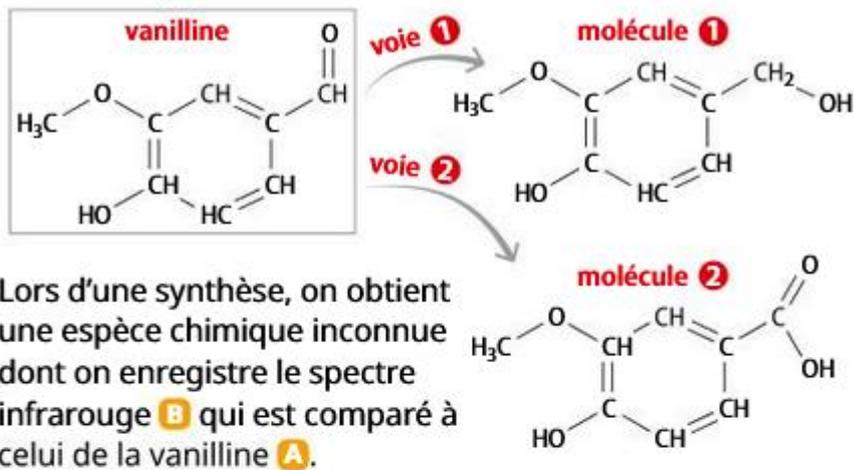
Un extrait du spectre infrarouge de l'hexan-2-ol est donné ci-dessous.

1. Écrire la formule semi-développée de l'hexan-2-ol. En déduire le groupe caractéristique et la fonction chimique de ce composé.
2. Identifier alors les bandes d'absorption notées (a), (b), (c) et (d).

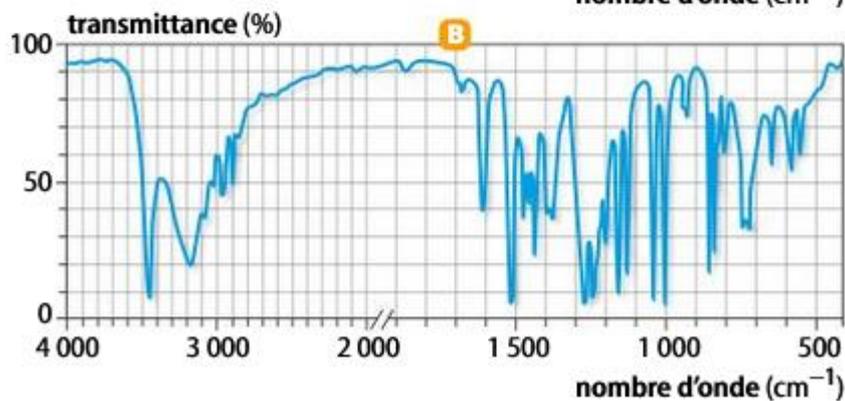
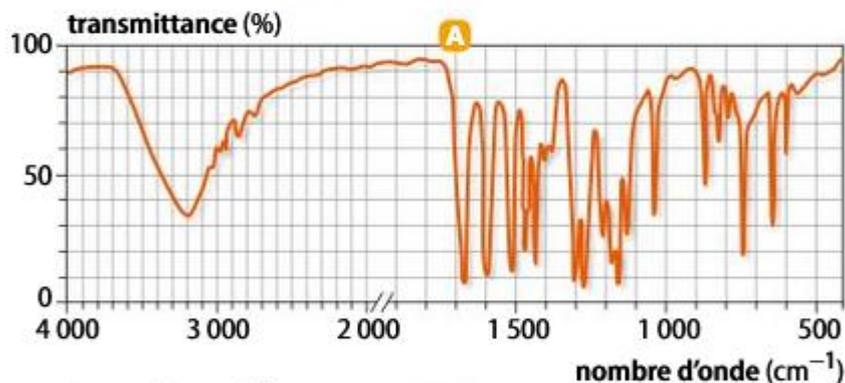


### Exercice D5 : Vanille.

La gousse de vanille doit essentiellement son parfum et son arôme à la vanilline. Plusieurs molécules peuvent être synthétisées à partir de la vanilline, en voici deux :



Lors d'une synthèse, on obtient une espèce chimique inconnue dont on enregistre le spectre infrarouge **B** qui est comparé à celui de la vanilline **A**.



- a.** Pour chaque voie de synthèse, nommer le groupe caractéristique se substituant au groupe carbonyle de la vanilline.

**b.** À quelles familles ces groupes correspondent-ils ?
- 2.** Quelle est l'espèce chimique obtenue lors de cette synthèse ?