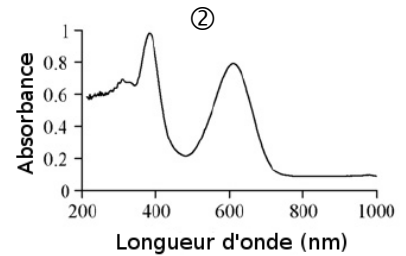
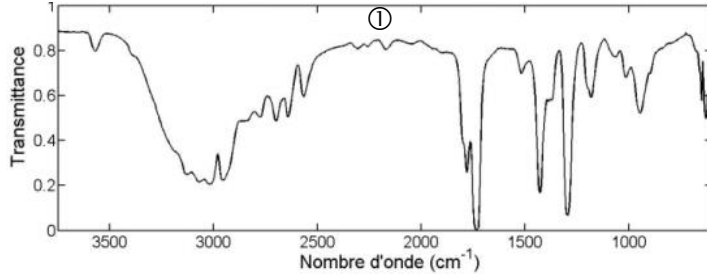


# Chapitre C2 – Analyser un système chimique par des méthodes physiques



## Se positionner

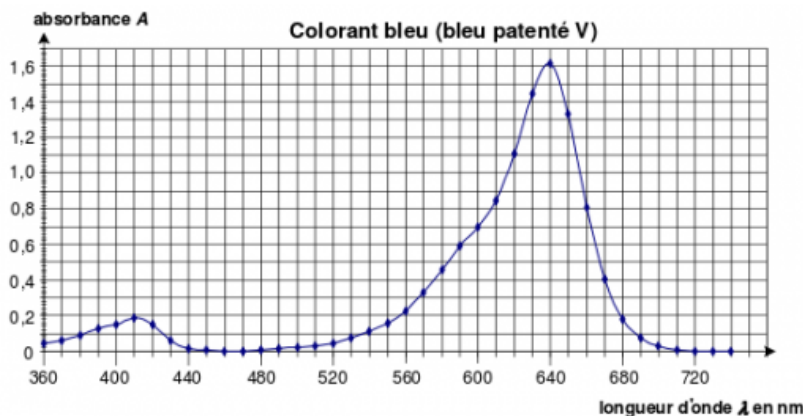
1 . Remettez un peu d'ordre dans ces spectres !



- a. Quel est le spectre infra-rouge ?
- b. Lequel de ces spectres permet d'identifier la présence de groupes fonctionnels présents dans des molécules.
2. La relation entre le nombre d'ondes ( $\sigma$ ) et la longueur d'onde ( $\lambda$ ) est :
  - ①  $\sigma = k \times \lambda$
  - ②  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$
3. Un courant électrique dans une solution est un déplacement :
  - ① d'électrons
  - ② d'ions (cation et anions)
  - ③ d'électrons et d'ions négatifs
4. Le déplacement ordonné des porteurs de charges dans la matière :
  - ① existe toujours
  - ② existe si une tension électrique est appliquée
5. Concentration en quantité de matière et masse volumique s'expriment en  $g.L^{-1}$  donc ces deux grandeurs expriment la même chose :
  - ① Vrai
  - ② Faux

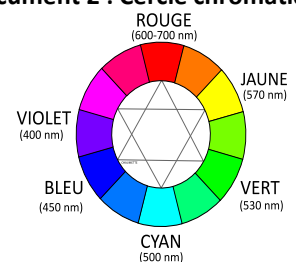
## Activité 1. Analyse du spectre visible du bleu patenté

Document 1 : Spectre d'absorption d'une solution So de bleu patenté



1. Peut-on qualifier ce spectre de spectre UV-visible ? Justifier.
2. Quelle information principale le spectre d'absorption du bleu patenté apporte-t-il ?
3. Repérer la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  puis donner sa valeur.
4. Quelle(s) est (sont) la (ou les) couleur(s) absorbée(s) par le bleu patenté ?
5. Justifier que ce colorant soit bleu, à l'aide du cercle chromatique ci-contre.
6. Tracer sur le document 1 l'allure du spectre qui serait obtenu avec une solution plus diluée.

Document 2 : Cercle chromatique



**7. Pour aller plus loin**

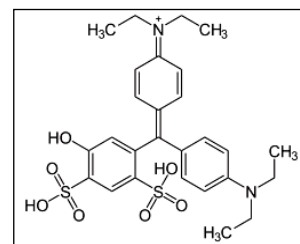
Lire le document 3.

La formule semi-développée du bleu patenté est représentée ci-contre.

Montrer que sa formule est en accord avec les conclusions de Witt et le spectre d'absorption obtenu.

**Document 3 :** Le chimiste allemand Witt, en faisant réagir des composés colorés avec de l'hydrogène, a montré que toute molécule colorée renferme obligatoirement des groupes d'atomes insaturés, c'est à dire qu'ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons. Il a également montré que plus le nombre de doubles liaisons conjuguées\* est grand, plus l'espèce chimique absorbe dans les grandes longueurs d'onde du visible.

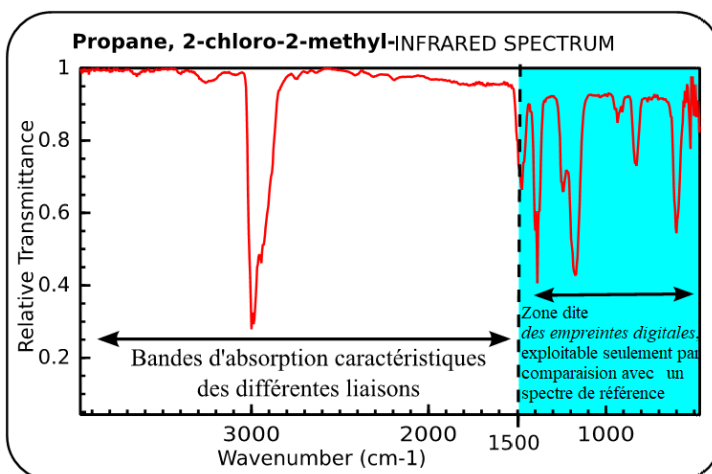
\*doubles liaisons conjuguées : alternance de double liaison et simple liaison

**Activité 2. Que nous disent les spectres IR ?**

Lorsqu'une lumière IR traverse un échantillon, les liaisons des molécules absorbent de l'énergie et se mettent ainsi à vibrer à des fréquences bien particulières (élongation longitudinale et déformation angulaire). Il apparaît alors des **bandes d'absorption** caractéristiques des liaisons présentes dans la molécule étudiée. Cette analyse spectrale IR concerne majoritairement les composés organiques.

**Activité 2a : Caractéristiques générales d'un spectre IR**

1. Quelle grandeur représente-t-on en abscisse (la nommer en français) ? Indiquer son unité.
2. Calculer les valeurs des longueurs d'ondes minimales et maximales, en nm, sur l'axe des abscisses indiqué ci-contre. En déduire qu'il s'agit bien d'un spectre infrarouge.
3. Que signifie une transmittance égale à 1 ? Et une transmittance égale à 0 ? Expliquer pourquoi les bandes d'absorption pointent vers le bas.
4. Parmi les deux domaines d'un spectre IR, lequel permet d'identifier les groupes caractéristiques présents dans une molécule ?
5. Indiquer la valeur moyenne de la bande d'absorption remarquable de la molécule analysée.

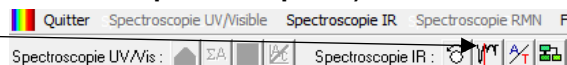
**Pour les activités qui suivent, on utilise le logiciel Specamp (et son module Spectroscopie IR)**

Pour visualiser un spectre :

Pour afficher la totalité d'un spectre :

clic droit n'importe où dans le spectre

Pour afficher plusieurs spectres pour les comparer :

choisir **Comparaison de spectres IR** dans le menu déroulant Spectroscopie IR puis ajouter les spectres grâce au bouton **Activité 2b : Les pics d'absorption « célèbres »**

1. Vous devez comparer les spectres IR du butane et du propane gazeux

a) Écrire les formules semi-développées de ces 2 hydrocarbures. Lister les différentes liaisons présentes dans ces deux molécules.

b. En comparant les 2 spectres fournis, repérer la valeur de la bande d'absorption et préciser à quelle liaison elle correspond (sachant que la signature de la liaison C-C se trouve dans l'empreinte).

2. On compare les spectres IR du butan-1-ol et du butan-2-ol en phase gazeuse.

a. Écrire les formules semi-développées de ces 2 alcools.

b. Lister les liaisons et identifier la bande due à la liaison C<sub>tétra</sub>-H.c. A quelle liaison est due la bande vers 3700 cm<sup>-1</sup> ? (La liaison C-O se trouve dans l'empreinte)

d. Peut-on toujours distinguer des molécules différentes à l'aide d'un spectre infrarouge ?

3. On considère les spectres IR de l'acide butanoïque et de la butanone en phase gazeuse

a. Écrire les formules semi-développées de ces deux molécules et lister toutes les liaisons.

b. Identifier à quelle liaison correspond chaque bande située hors de l'empreinte digitale.

c. En conclusion, un groupe carboxyle en phase gazeuse sera caractérisé par combien de bandes, repérées pour quelles valeurs ?

d. En conclusion que représente une bande ? Comment repérer un groupe fonctionnel sur un spectre IR ?

**Activité 2c : Et en présence de liaisons hydrogène ?**

1. Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène. Schématiser cette liaison.

2. Comparer les spectres IR de l'acide butanoïque et du butanol en phase gazeuse et en phase condensée (c'est-à-dire liquide ou solide). Noter les différences puis compléter le texte ci-dessous :

Par lecture sur l'un des deux spectres, la liaison O-H sans liaison hydrogène (phase : ..... ) absorbe à ..... avec une bande ..... (préciser *très large ou fine*).

Par contre la liaison O-H avec une liaison hydrogène (phase : ..... ) est identifiée par une bande ..... (préciser *très large ou fine*) comprise entre ..... et .....

Comment s'est déplacée la valeur du nombre d'onde du maximum d'absorption ? .....

L'analyse du spectre du butanol liquide nous montre que ..... (*toutes les, certaines, la majorité des*) molécules de butanol ont une liaison hydrogène.

Repasser en couleur les pics d'absorption correspondant aux différentes liaisons O-H libre et O-H liée sur les spectres.

**3. Conclusion :**

La présence d'une **liaison hydrogène** au niveau d'une liaison ..... le nombre d'onde de la bande caractéristique et ..... cette bande.

Dans les composés gazeux, il ..... de liaison hydrogène car .....

Dans les composés liquides, il ..... des liaisons hydrogène car .....

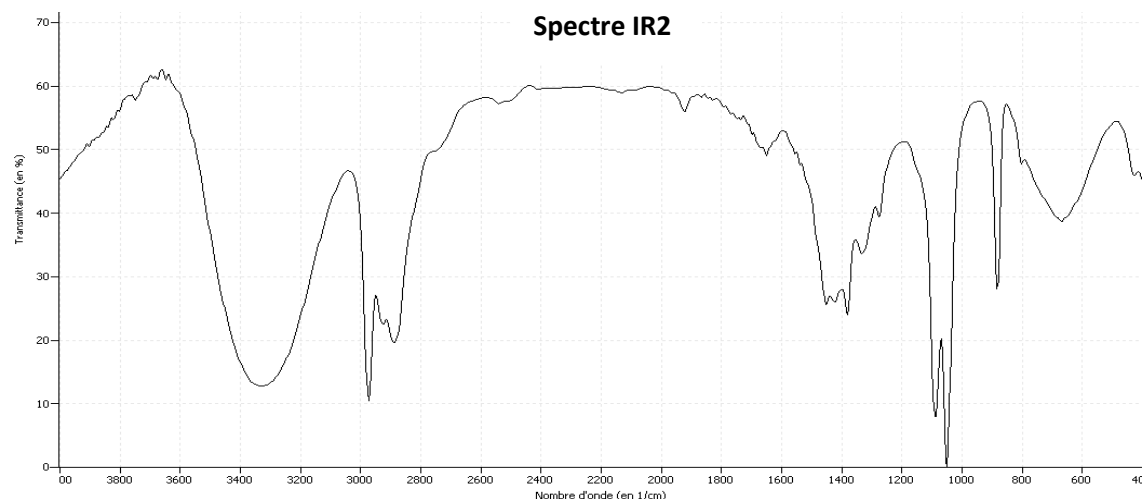
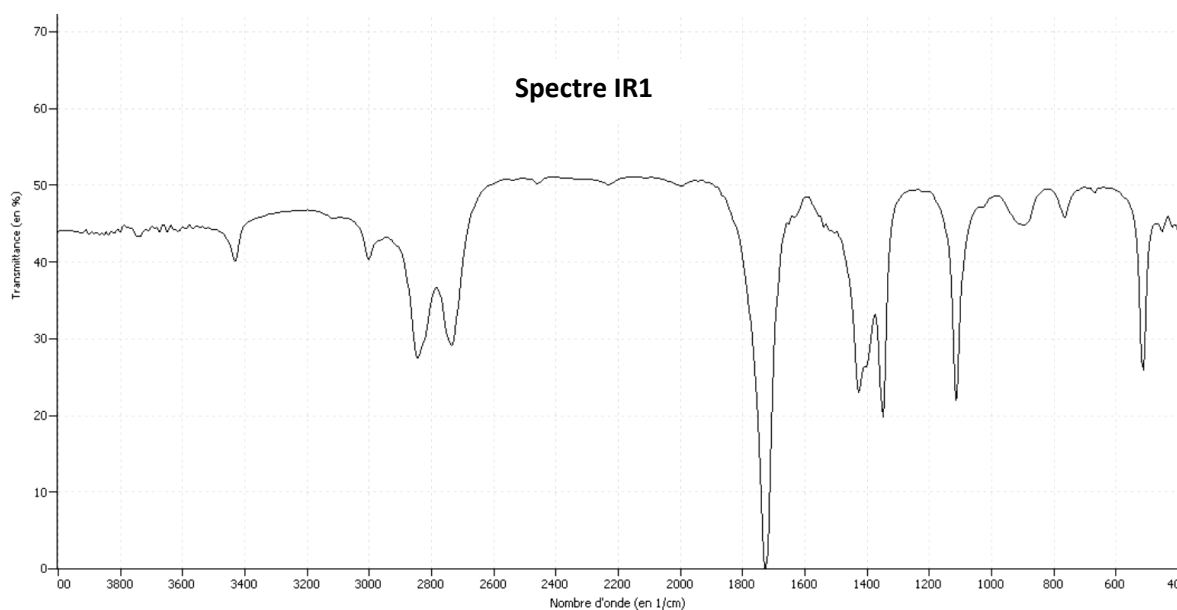
Tables de données qu'il faut savoir utiliser pour lire un spectre IR.

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Largeur de la bande	Intensité
C <sub>tétra</sub> -H	Autour de 3000	large	Moyenne à forte
O-H en phase gazeuse	Vers 3700	fine	Moyenne
O-H en phase condensée	Vers 3300	Très large	Forte
C=O	Vers 1800	fine	Forte
N-H en phase gazeuse	Entre 3300 et 3500	fine	Faible à Moyenne
N-H en phase condensée	Entre 3100 et 3300	large	Forte
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_{\text{tri}}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ alcène	Autour de 3000	fine	Moyenne
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_{\text{tri}}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ aldéhyde	Autour de 2800	variable	Moyenne
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Autour de 1650	variable	Moyenne

**Activité 3. Deux spectres, deux molécules...****Document 1**

On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

*Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH).*

**Document 2 : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide**

1. Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée ces deux molécules. Encadrer et nommer leurs groupes caractéristiques.
2. Repérer sur les spectres la zone d'empreintes digitales. À quelles liaisons les pics qu'elle contient peuvent-ils correspondre ?  
En utilisant la table de données spectroscopiques, identifier avec rigueur les bandes d'absorption relatives aux principales liaisons présentes dans ces deux molécules. (Repasser en couleur les différentes bandes et légender.)
3. Comment peut-on interpréter la forme élargie de la bande de plus grand nombre d'onde du spectre IR2 ?
4. Associer chaque spectre infrarouge à la molécule correspondante.

**Activité 4. Conductance et conductivité, mais de quoi s'agit-il ?**

1.1. Certaines solutions laissent passer le courant électrique, on dit qu'elles « conduisent » le courant. D'après vous quelles sont ces solutions ? Que renferment-elles ?

1.2. Une eau pure à 25°C (distillée un grand nombre de fois) a une conductivité faible mais non nulle. Que pouvez-vous en conclure ? Interpréter cette conclusion à l'aide de vos connaissances du chapitre C1.

2. Une portion de solution qui laisse passer le courant est caractérisée par sa **conductance**, notée **G**, exprimée en **siemens (S)**.

Pour une solution, la conductance est en fait l'inverse de la résistance (grandeur que vous connaissez).  $U = R \times I = \frac{1}{G} \times I$ .

Comment varie la conductance de solutions qui laissent passer de plus en plus le courant ?

3. On mesure cette conductance grâce à une cellule de conductimétrie plongeant dans une solution, en imposant une tension  $U$  entre les deux électrodes de surface  $S$  et distantes de  $L$ .

L'inconvénient de la grandeur  $G$  est qu'elle dépend de  $S$  et de  $L$ . Pour obtenir une grandeur physique qui ne dépend que de la solution et pas de l'instrument de mesure, il faut définir une

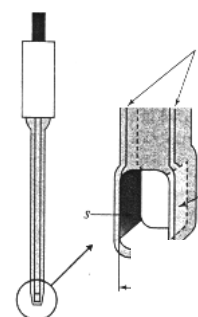
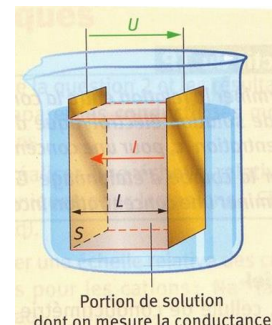
nouvelle grandeur : on définit la **conductivité  $\sigma$**  d'une solution par la relation  $\sigma = G \times \frac{L}{S}$

Expérimentalement, une sonde de conductimétrie permet de réaliser la mesure de  $\sigma$ .

On écrit souvent  $\sigma = K_{\text{cell}} \times G$  où  $K_{\text{cell}} = \frac{L}{S}$  est la constante de cellule qui dépend de chaque appareil.

3.1. Préciser les unités de  $K_{\text{cell}}$  et de  $\sigma$ .

3.2. Pour une cellule donnée, de quelles grandeurs peut dépendre *a priori* la valeur de la conductivité d'une solution ?

**4. Détermination d'une constante de cellule**

Il est possible de mesurer simultanément la conductance et la conductivité d'une eau salée, les résultats obtenus sont :  $G = 2,169 \mu\text{S}$  et  $\sigma = 704 \mu\text{S.m}^{-1}$

4.1. Déterminer la constante de cellule de la sonde conductimétrique utilisée.

4.2. Les plaques de la sonde sont distantes de 1cm. Déterminer la surface de ces plaques.

4.3. Refaire le calcul pour une solution plus concentrée :  $G = 2,851 \mu\text{S}$  et  $\sigma = 926 \mu\text{S.m}^{-1}$

**5. Lien entre conductivité et concentration en ions**

La conductivité d'une solution dépend de la température, de la nature de la solution et surtout de la concentration des ions présents selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i [X_i] \quad \text{où} \quad \begin{cases} \sigma \text{ est la conductivité de la solution, en } \text{S.m}^{-1} \\ [X_i] \text{ est la concentration en ions } X_i, \text{ en } \text{mol.m}^{-3} \\ \lambda_i \text{ est la conductivité molaire ionique de l'ion } X_i, \text{ en } \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

Remarques : Cette loi n'est valable que pour des solutions peu concentrées ( $C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans lesquelles les interactions entre ions peuvent être négligées.

On donne la valeur de la conductivité molaire ionique de quelques ions (à 25°C, car les conductivités molaires ioniques dépendent de la température) :

Ion	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
$\lambda$ ( $10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ )	35,0	19,9	5,0	7,3	10,8	7,6	16,0	6,1

5.1 Quels sont les deux ions qui ont les conductivités molaires ioniques élevées ? Proposer une explication.

5.2 Donner l'expression littérale de la conductivité d'une solution aqueuse salée de concentration en soluté apporté  $C$ . Puis calculer la valeur de cette conductivité.

Données:  $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$   $C = 1,0.10^2 \text{ mol.L}^{-1}$

5.3 A partir de l'expression précédente, montrer que la loi de Kohlrausch peut s'écrire sous la forme  $\sigma = kxC$ , que représente  $k$  ? (expression simplifiée valable dans le cas d'un unique soluté apporté en solution).

Quelle analogie voyez-vous avec une autre loi connue en chimie ?

Pour aller plus loin

Une solution de permanganate de potassium a une conductivité  $\sigma = 85,1 \text{ mS.m}^{-1}$ . Déterminer la concentration molaire  $C$  de cette solution.