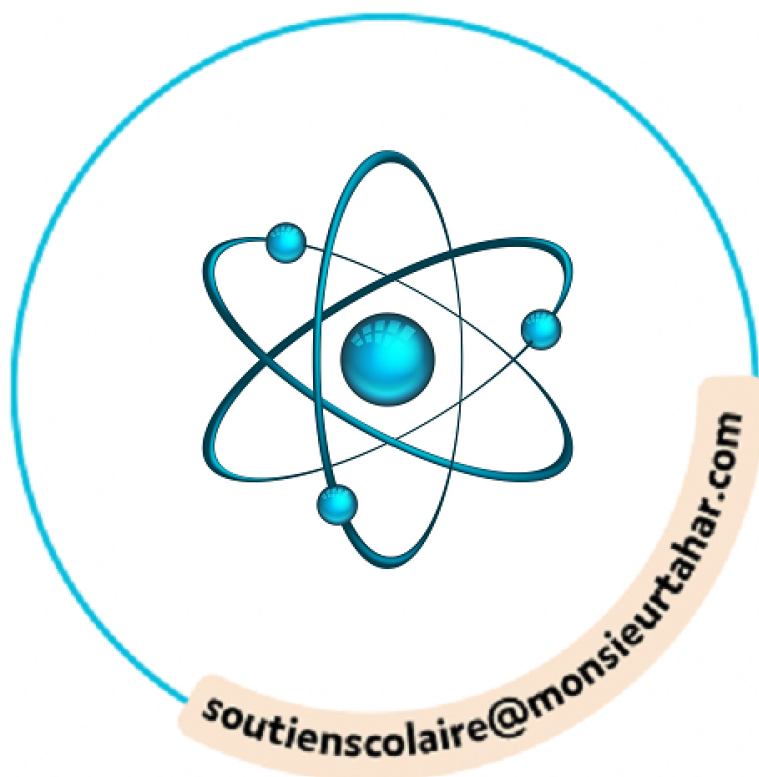


PHYSIQUE-CHIMIE



CHAPITRE 2

I. CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITE D'UNE SOLUTION

1) Conductance d'une solution

Pour mesurer la capacité d'une solution à conduire l'électricité, on utilise un **conductimètre** ou **cellule conductimétrique**. Il s'agit d'un appareil constitué de deux électrodes planes que l'on plonge l'une en face de l'autre dans la solution. La tension U entre les deux électrodes est liée à l'intensité du courant électrique par la loi d'Ohm :

$$U = RI$$

(avec R la résistance en ohms Ω)

La conductance G est alors définie comme l'inverse de la résistance :

$$G = \frac{1}{R}$$

G s'exprime en siemens (S)

Conductance d'une solution

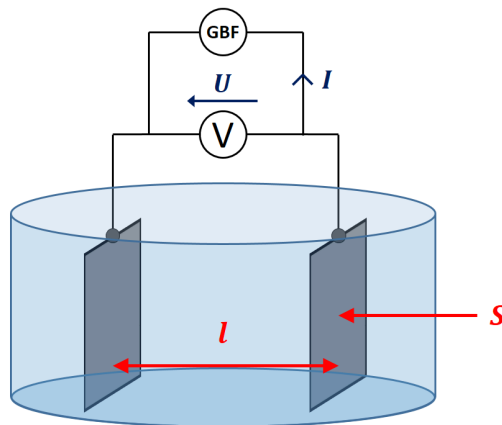
La **conductance** G d'une solution est, d'après la loi d'Ohm, le rapport entre l'intensité I du courant parcourant la solution, et la tension U entre les bornes des deux électrodes du conductimètre :

$$G = \frac{I}{U}$$

G la conductance (en S)

I l'intensité (en A)

U la tension (en V)



– Schéma représentant une cellule conductimétrique avec ses deux électrodes planes

2) Conductivité d'une solution

La conductance G dépend des paramètres géométriques des électrodes : leur surface S et la largeur l qui les sépare (voir schéma). Ainsi, la véritable grandeur qui permet de caractériser, de manière intrinsèque, la capacité d'une solution à être conductrice, est la **conductivité** σ .

Conductivité d'une solution

La **conductivité** σ d'une solution est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = G \frac{l}{S}$$

σ la conductivité (en S.m^{-1})

G la conductance (en S)

l la largeur entre les électrodes (en m)

S la surface d'une électrode (en m^2)



3) Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution est sa capacité à laisser circuler un courant électrique. Or, dans une solution, les porteurs de charges sont les ions. Plus la quantité d'ions présents est grande, meilleure sera la conductivité. De plus, chaque type d'ion possède, par nature, une capacité intrinsèque plus ou moins grande à agir en tant que porteur de charge. Ce paramètre est appelé la **conductivité molaire ionique**, λ_i pour l'espèce i , et s'exprime en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Loi de Kohlrausch

La conductivité σ d'une solution dépend des concentrations $[X_i]$ et des conductivités molaires ioniques λ_i des ions X_i présents, suivant la relation ci-dessous :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

σ la conductivité (en S.m^{-1})

λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$[X_i]$ la concentration molaire de l'ion X_i (en mol.L^{-1})

Remarque : Cette loi n'est valable que pour des concentrations inférieures à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La valeur de la conductivité σ peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques λ_i des ions qui composent la solution ionique ainsi que de leur concentration $[X_i]$:

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec σ en $S.m^{-1}$, λ_i en $S.m^2.mol^{-1}$ et $[X_i]$ en $mol.m^{-3}$.

ATTENTION C en mol/m^3

Attention !!! Les concentrations s'expriment en mol/m^3 .

Je vous rappelle que : $1 \text{ mol/L} = 1000 \text{ mol/m}^3$

Les tables de chimie fournissent les λ_i à $25^\circ C$.

Conductivités molaires ioniques à $25^\circ C$	
ions	λ ($mS.m^2.mol^{-1}$)
H_3O^+	34,98
OH^-	19,86
Br^-	7,81
I^-	7,68
Cl^-	7,63
K^+	7,35
NH_4^+	7,34
NO_3^-	7,14
Ag^+	6,19
Na^+	5,01
CH_3COO^-	4,09

On remarque que les ions H_3O^+ et OH^- ont une conductivité molaire ionique plus importante que celle des autres ions. (à retenir pour le chapitre 3).

Exemple : si on pose la conductivité d'une solution de chlorure de sodium de concentration $c = [Cl^-] = [Na^+] = 2,00 \text{ mol.m}^{-3}$ est égale à :

$$\sigma = \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] = (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{Na^+}) \cdot C$$

La conductivité σ et la concentration sont deux grandeurs proportionnelles Loi de Kohl Raush

$$\sigma = 7,63.10^{-3} \times 2,00 + 5,01.10^{-3} \times 2,00 = 2,53.10^{-2} S.m^{-1}.$$

II. RAPPEL SUR LA SPECTROSCOPIE UV- VISIBLE

1) principe de fonctionnement d'un spectroscope

VOIR ANIMATION PRESENTÉE LORS DU COURS

2) loi de Beer Lambert

L'absorbance d'une solution colorée $A(\lambda)$ est proportionnelle à la concentration C de l'espèce colorée :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C = k \cdot C$$

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire qui dépend du solvant de la température et de la longueur d'onde ($L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$)

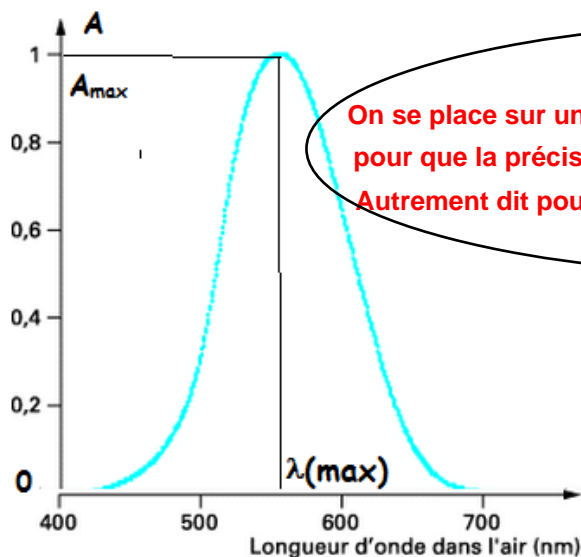
l : épaisseur de solution traversée ou largeur de la cuve (m)

C : concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$)

A est sans unité

Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la **longueur d'onde du maximum d'absorption** $\lambda(\max)$ et par la valeur du coefficient d'extinction

molaire $\varepsilon(\lambda_{\max})$ correspondante.



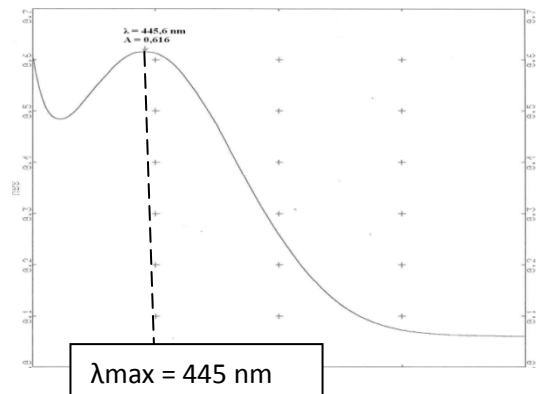
On se place sur une longueur d'onde où l'absorbance est maximale pour que la précision sur la valeur de l'absorbance soit maximale. Autrement dit pour que l'incertitude relative soit la plus petite.

3) couleur et absorbance d'une solution colorée

Une substance **incolor**e comme l'eau n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quelque soit λ .

La couleur d'une espèce est la somme des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe.

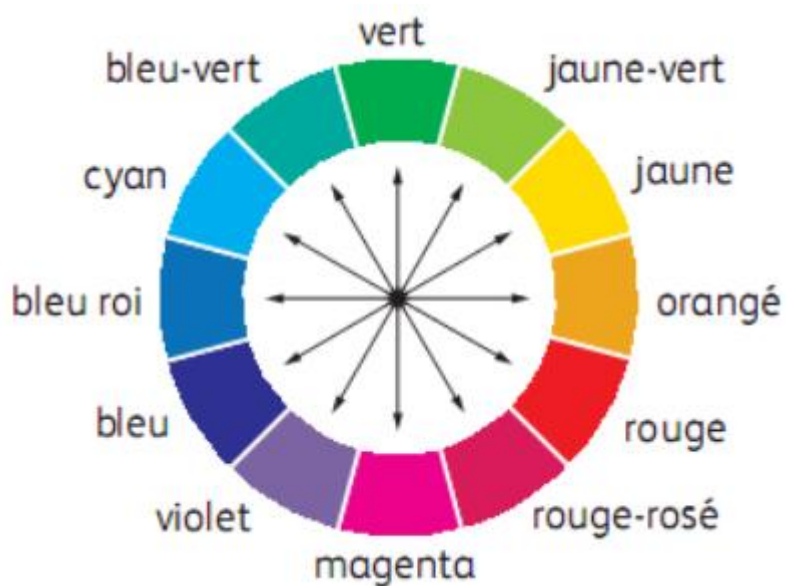
Exemple: le spectre d'absorption du dichromate de potassium (compris entre 400 et 600 nm) est le suivant:



Il absorbe les radiations violettes, bleues et une partie des radiations vertes. Sa couleur est donc la somme des couleurs complémentaires qui sont (d'après le cercle chromatique représenté ci dessous) le jaune orangé, l'orange et le rouge.

La solution a en effet une couleur orangée. Solution de dichromate de potassium ($2\text{K}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):

Le cercle chromatique donne la couleur complémentaire d'une radiation absorbée.



III. RAPPELS SUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1) définition

La **spectroscopie infrarouge (IR)** est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Le domaine de longueur d'onde utilisé est l'infrarouge. Les ondes électromagnétiques interagissent avec **les liaisons covalentes de la molécule**.

Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire **les groupes caractéristiques présents dans la molécule**.

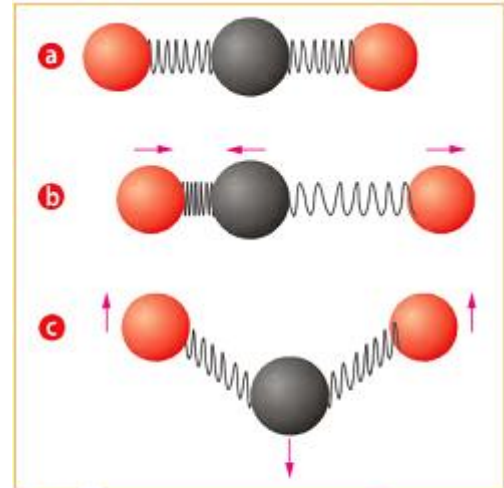


Fig. Une molécule de CO_2 : **a** au repos ; **b** en mouvement d'élongation ; **c** en mouvement de déformation.

2) le spectre IR d'une molécule

On spectroscopie infrarouge, on utilise par convention l'inverse de la longueur d'onde qu'on appelle le nombre d'onde et qu'on note σ (en m^{-1})

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

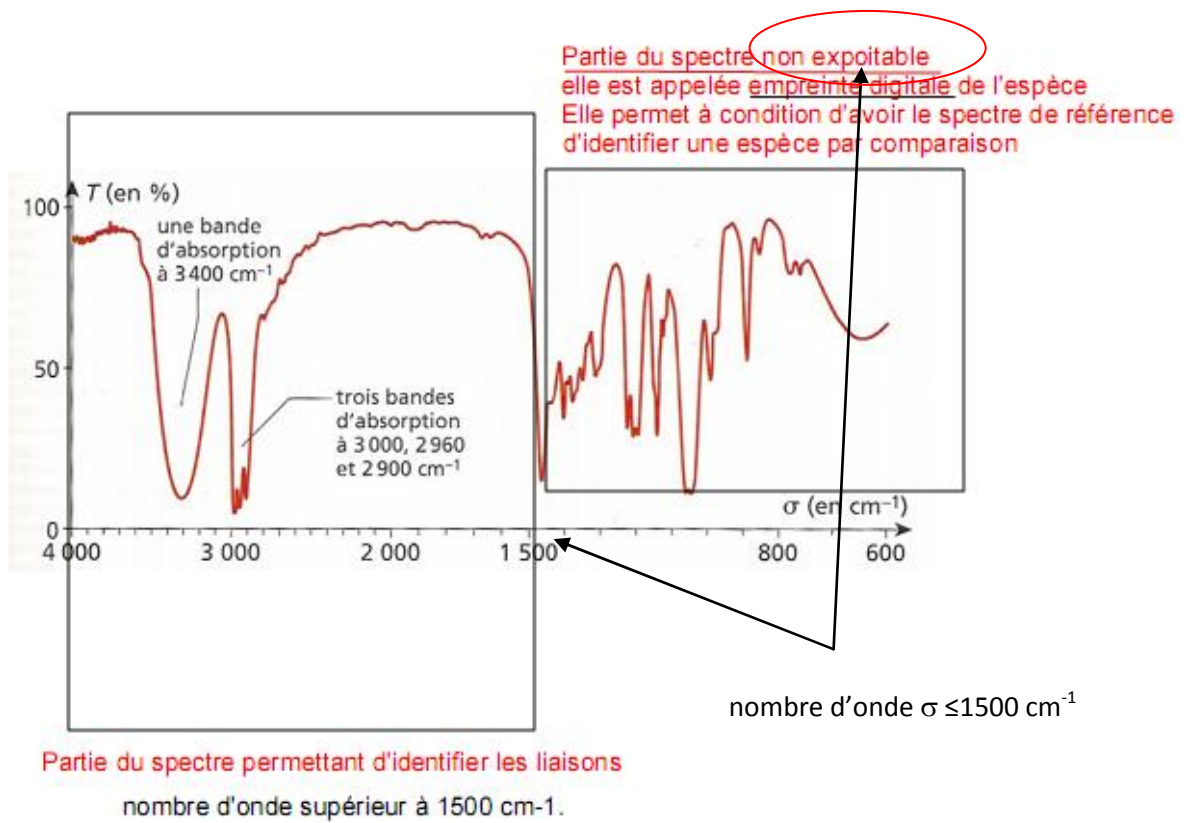
En spectroscopie IR, λ varie entre $2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$ et donc σ varie entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

La transmittance T (exprimée en %) est égale au rapport de l'intensité transmise I à travers la substance à analyser sur l'intensité I_0 de la radiation incidente. La transmittance n'a pas d'unité, sa valeur est comprise entre 0 et 100%

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log T$$

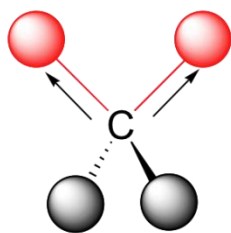
La transmittance et l'absorbance évolue en sens inverse. A un pic d'absorbance correspond un creux de transmittance.

Le spectre IR d'une espèce chimique représente la transmittance T en ordonnée en fonction du nombre d'onde σ en abscisse. Généralement le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1} .

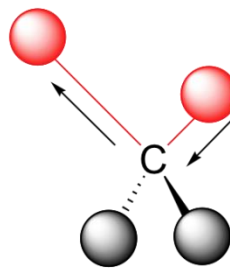


3) Pourquoi l'espèce chimique absorbe les IR?

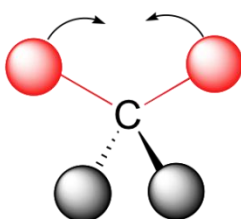
Les atomes de la molécule peuvent se déplacer dans toutes les directions. Par exemple les atomes peuvent vibrer de différentes manières : étirements (stretching), symétrique et anti symétrique, cisaillement (scissoring), bascule (rocking),.....



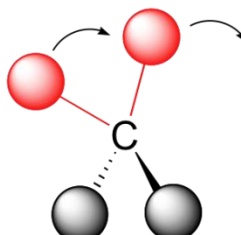
symmetric stretching



asymmetric stretching



scissoring



rocking

POUR INFO (Hors programme)

A chaque vibration correspond une énergie E_n . Lorsque les IR correspondant à cette énergie interagissent avec l'espèce chimique, ils sont absorbés, l'absorbance augmente et donc leur transmittance diminue.

4) bandes d'absorption caractéristiques

Pour déterminer le type de liaison correspondant à une bande d'absorption, on relève la position de la bande, puis on s'intéresse à l'allure de la bande (largeur, intensité).

Une table des absorptions caractéristiques des liaisons dans le domaine de l'IR donne les fourchettes

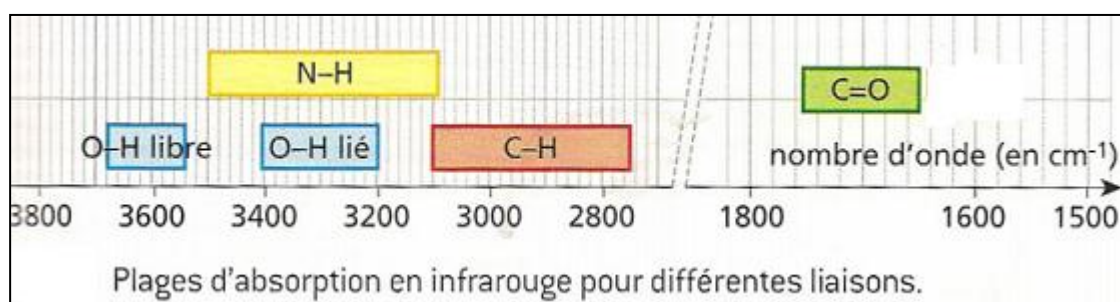
Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
$\text{C}_{\text{tri}} - \text{H}$	3000 - 3100	moyenne
$\text{C}_{\text{tét}} - \text{H}$	2800 - 3000	forte
$\text{C} = \text{O}$ ester	1700 - 1740	forte
$\text{C} = \text{O}$ amide	1650 - 1740	forte
$\text{C} = \text{O}$ aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
$\text{C} = \text{O}$ acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

$\text{C}_{\text{tét}}$ signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.



Remarque :

La liaison C-C donne une très faible absorption vers 1150 cm^{-1} généralement non exploitable, se trouvant dans le domaine de l'empreinte digitale ($\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$)

5) Comment lire un spectre infrarouge?

1^{ère} étape :

- repérer les liaisons chimiques (C-H, N-H, C=O etc..) grâce à leurs nombres d'onde. Attention à une liaison peut correspondre plusieurs bandes d'absorption car la liaison peut vibrer de différentes façons (symétrique, cisaillement etc..)

2^{ème} étape :

- rechercher les groupes caractéristiques (hydroxyle OH, carboxyle -COOH etc..) possédant ces liaisons.

Attention certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes. Par exemple la liaison C=O appartient aux groupes carboxyle et carbonyle.

- utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager les groupes.

6) Mise en évidence de la liaison hydrogène :

En phase gazeuse, les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont négligeables car les molécules se déplacent à de grandes vitesses de façon très désordonnée. Par conséquent, les atomes de la liaison O-H ne participant pas aux liaisons hydrogène, la liaison O-H n'est donc pas affaiblie.

En phase condensée (liquide), la liaison O-H est affaiblie car les atomes participent aux liaisons hydrogènes.

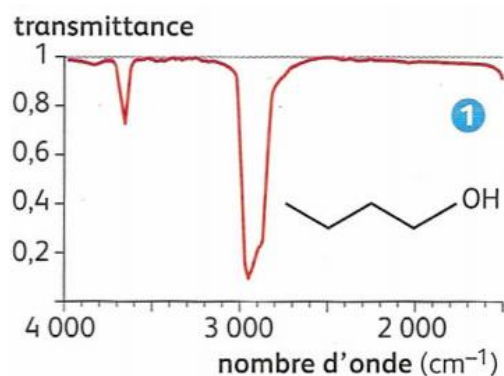
Or plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption σ est élevé

Cela explique la différence du nombre d'onde d'absorption de la liaison OH en phase condensée et en phase gazeuse.

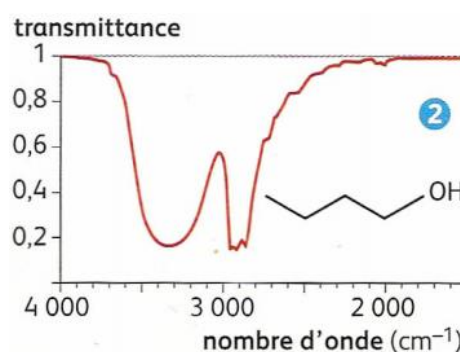
σ O-H libre (gazeux) = 3500 à 3700 cm^{-1}

σ O-H lié (condensé) = 3200 à 3400 cm^{-1}

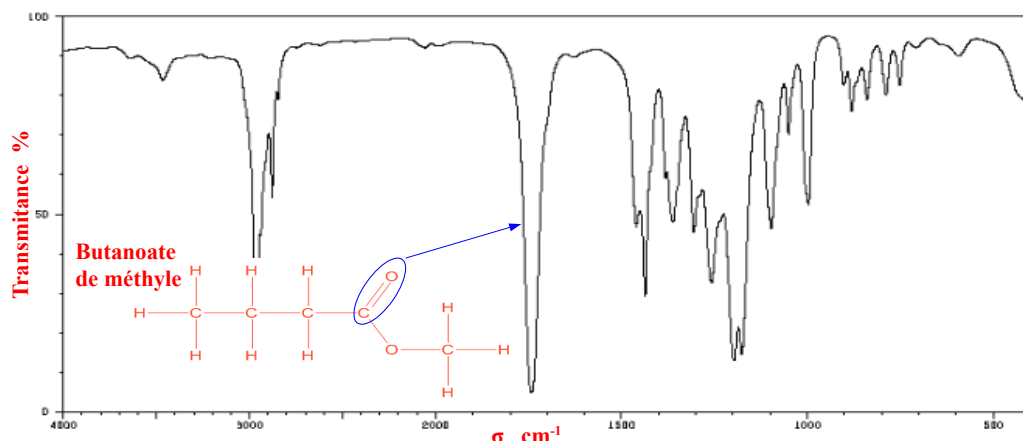
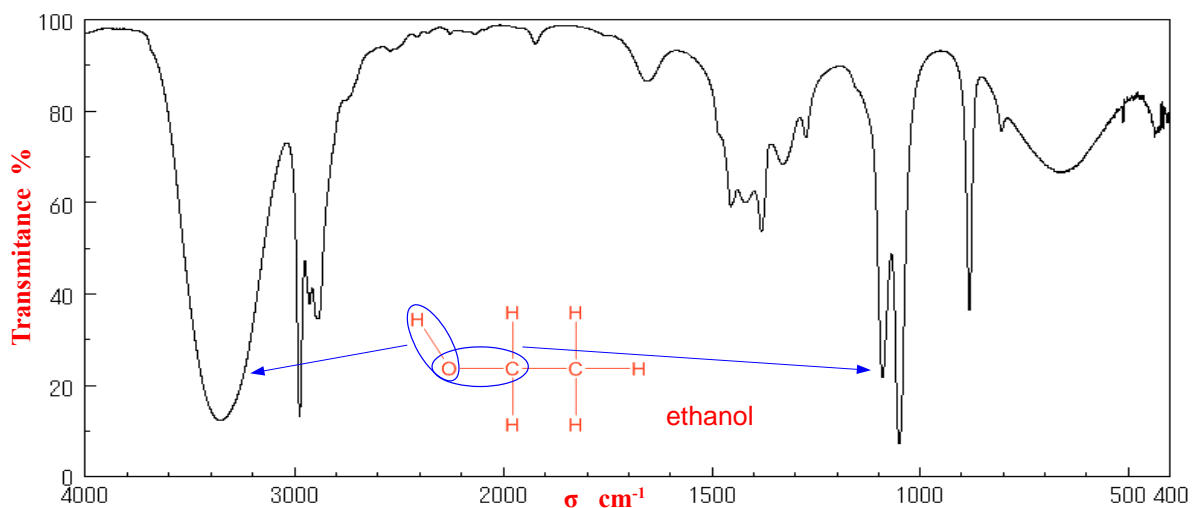
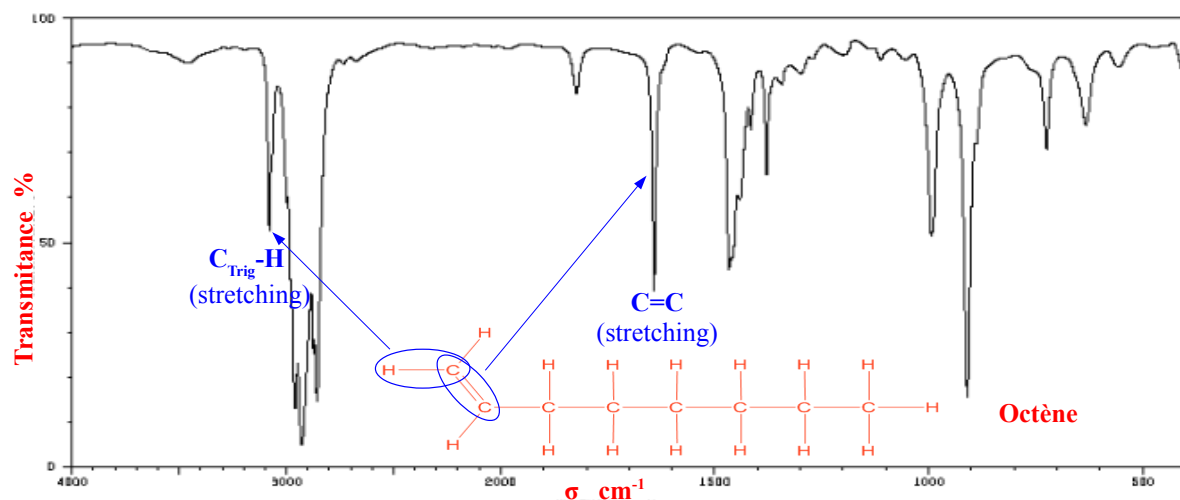
La présence de liaisons hydrogène au sein d'un échantillon est mise en évidence sur un spectre IR par la présence d'une bande très large et de très forte absorption autour de 3300 cm^{-1} .



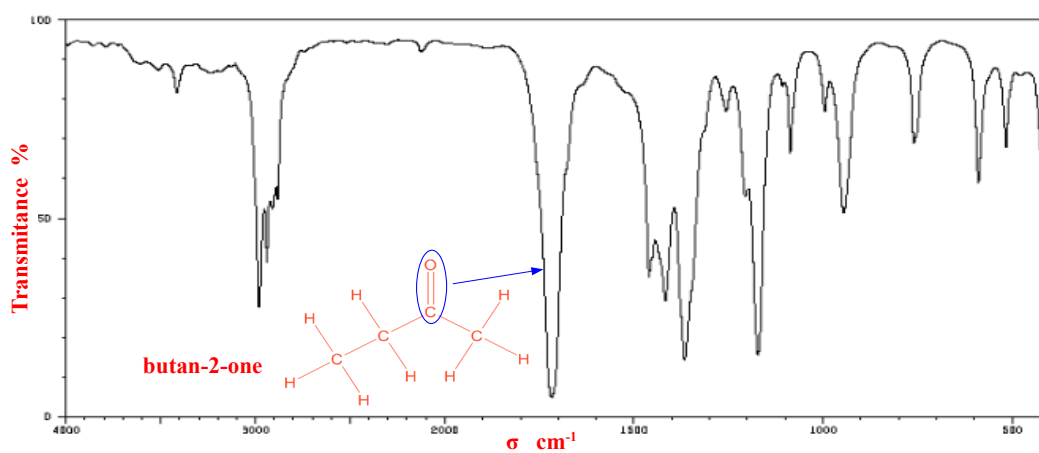
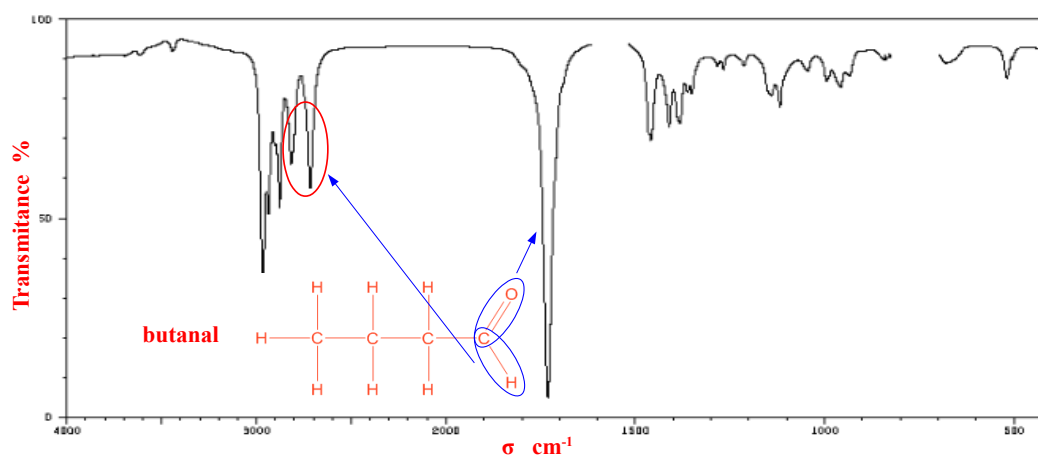
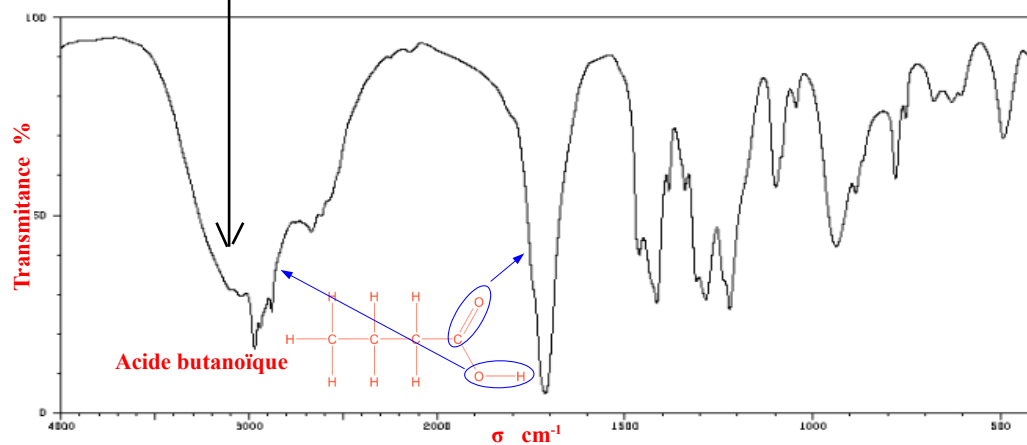
Spectre IR du butan-1-ol en phase gazeuse



Spectre IR du butan-1-ol en phase condensée



CHEVAUCHEMENT DES BANDES C-H et de la liaison O-H



IV. Dosage par étalonnage

Réaliser un dosage c'est déterminer, avec la plus grande précision possible, la concentration d'une espèce chimique dissoute en solution.

1) Dosage par étalonnage

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

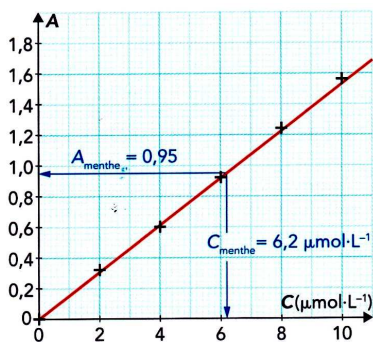
La grandeur physique peut être l'absorbance, la conductivité électrique, etc. La détermination de la concentration se fait soit par lecture sur le graphe de la courbe d'étalonnage, soit par calcul à partir de l'équation modélisant le graphe. Le dosage par étalonnage est une méthode non destructive, car elle ne met pas en jeu de réaction chimique.

2) Dosage avec un spectrophotomètre

programme de 1 Spécialité

On désire doser les ions permanganate contenues dans l'eau de Dakin. Pour cela, on fabrique des solutions filles de permanganate de sodium à partir d'une solution mère. On mesure l'absorbance de chaque solution fille et on trace $A = f(C)$. On obtient une droite passant par l'origine appelée courbe d'étalonnage en accord avec la loi de Beer Lambert.

Loi de Beer-Lambert : l'absorbance A d'une espèce chimique en solution diluée, est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce : $A = k.C$
 A sans unité; C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.



On mesure A_{dakin} puis on détermine C_{dakin}

méthode 1:

par lecture graphique, on reporte A_{dakin} et on projette pour déterminer C_{dakin} .

méthode 2:

On détermine le coefficient directeur k en L/mol puis on détermine C_{dakin} .

$$C_{\text{dakin}} = \frac{A_{\text{dakin}}}{k}$$

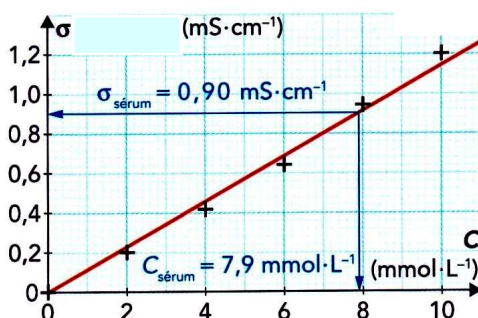
* Limite de la méthode : la solution colorée doit être suffisamment diluée ($C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le spectrophotomètre ne doit pas saturer.

3) Dosage avec un conductimètre

On désire déterminer la concentration en chlorure de sodium d'un sérum physiologique (voir activité expérimentale)

Des **solutions étalons** de concentrations C connues en chlorure de sodium ont été préparées par dilution d'une solution mère

La mesure de la conductivité σ de chaque solution permet de tracer la **courbe d'étalonnage** $\sigma = f(C)$



On détermine $C_{\text{sérum}}$ en utilisant la courbe d'étalonnage à l'aide des deux méthodes précédentes.

Ce graphe montre que la conductivité est proportionnelle à la concentration C .

Loi de Kohlrausch : la conductivité σ d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration molaire en soluté apporté : $\sigma = k.C$
avec σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k en $\text{S} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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