

# Chapitre 2 : Analyse physique d'un système chimique

## Présentation

Le chapitre « Analyse physique d'un système chimique » couvre des techniques diverses qui ont en commun de ne pas utiliser de réaction chimique ; elles sont donc non-destructives.

### Ce qui a été enseigné en seconde :

- Dosage par étalonnage.
- Déterminer la valeur d'une concentration en masse et d'une concentration maximale à partir de résultats expérimentaux.
- Déterminer la valeur d'une concentration en masse à l'aide d'une gamme d'étalonnage (échelle de teinte ou mesure de masse volumique).

### Ce qui a été enseigné en première :

- Absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert.
- Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible.
- Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.
- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour réaliser une gamme étalon et déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution par des mesures d'absorbance. Tester les limites d'utilisation du protocole.
- Identification des groupes caractéristiques par spectroscopie infrarouge.
- Exploiter, à partir de valeurs de référence, un spectre d'absorption infrarouge.

## 1. Solutions conductrices

### 1. Quels sont les liquides qui peuvent conduire le courant électrique ?

C. Les solutions aqueuses possédant des ions.

### 2. Une solution ionique contient :

C. nécessairement un mélange de cations et d'anions.

### 3. Dans une solutions aqueuse, on trouve :

A. beaucoup plus d'eau que de soluté.

## 2. Analyse spectrale

### 1. Un spectre infrarouge permet de connaître :

B. les groupes caractéristiques de la molécule testée.

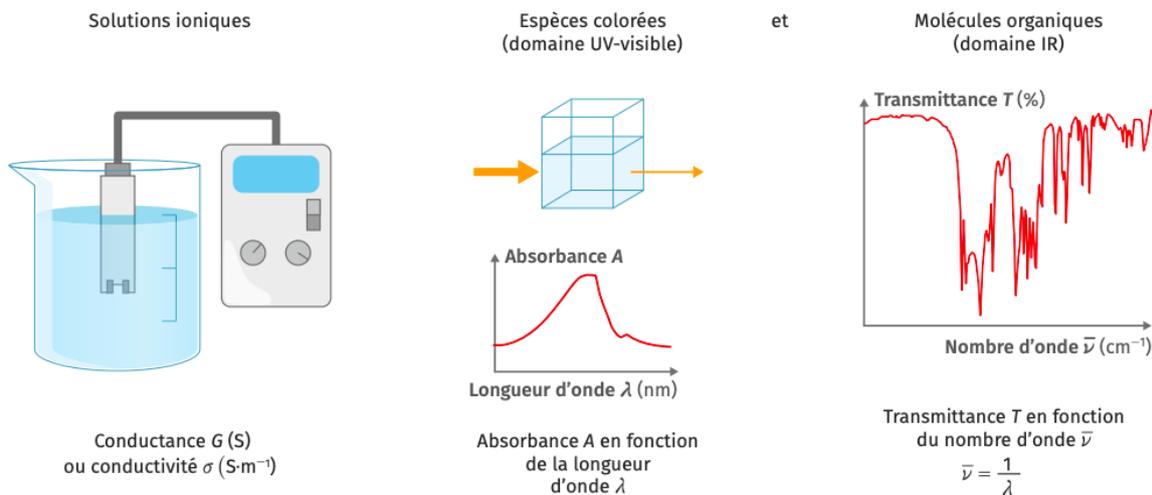
### 2. Quelle phrase traduit le mieux la loi de Beer-Lambert ?

- A. L'absorbance est proportionnelle à la concentration en soluté.  
**3. Qu'est-ce qu'un spectre d'absorption ?**  
 B. La courbe montrant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

### 3. Dosage par étalonnage

- Déterminer la concentration d'une espèce grâce à une gamme de solutions de concentration connues, c'est réaliser :  
 C. un dosage par étalonnage.
- Qu'appelle-t-on « gamme d'étalonnage » ?  
 B. Un ensemble de solutions de concentration connue.
- Quel instrument est inutile pour réaliser une gamme d'étalonnage par dilution ?  
 C. Un erlenmeyer.

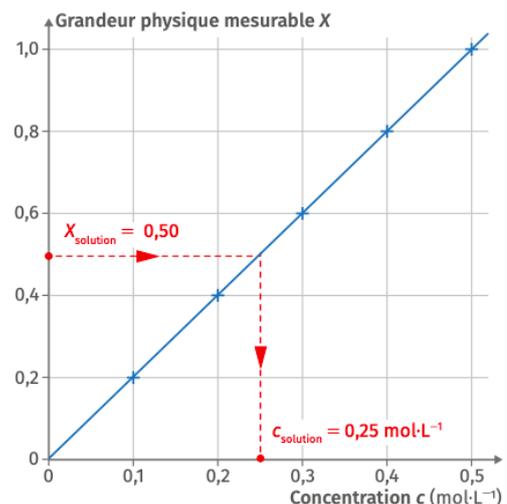
## Mesures physiques étudiées



## Lois de Kohlrausch et de Beer-Lambert

La conductivité et l'absorbance sont des grandeurs proportionnelles à la concentration de l'espèce étudiée.

Conductimétrie	Spectrophotométrie
Conduction du courant électrique	Absorption de la lumière
$A_{\lambda} = \sum_{i=1}^n k_{i,l} \cdot [X_i]$	$A_{\lambda} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{i,l} \cdot l \cdot [X_i]$
Loi de Kohlrausch	Loi de Beer-Lambert



## Exercices

### QCM (p. 48)

#### 1. Conductimétrie

1. Comment définit-on la conductance  $G$  ?

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

2. La conductivité  $\sigma$  :

A. est proportionnelle à la conductance et indépendante de l'appareil de mesure.

3. La conductivité d'une solution varie si on modifie :

B. la température.

#### 2. Analyse spectrale

1. Quel est le domaine spectral utilisé en spectroscopie UV-visible ?

A. 100 nm à 800 nm.

2. En fonction de quelle grandeur la transmittance est-elle représentée dans un spectre infrarouge ?

C. Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$ .

3. Quelle information peut être extraite d'un spectre IR ?

B. La présence de groupes fonctionnels sur la molécule testée.

#### 3. Dosage par étalonnage

1. Comment se nomme la relation de proportionnalité entre la conductivité et la concentration des ions présents en solution ?

B. La loi de Kohlrausch.

2. À quelle condition cette loi est-elle valable ?

A. La concentration des ions présents en solution doit être assez faible.

3. Comment une gamme étalon est-elle réalisée ?

B. En réalisant des solutions étalons par dilution.

#### 4. Jeopardy

a. Comment calcule-t-on la conductivité d'une solution à partir de la conductance mesurée par une cellule de constante  $k$  ?

b. Comment nomme-t-on la loi qui relie l'absorbance d'une solution à sa concentration ?

### Pour s'échauffer (p. 49)

#### 5. Conductance et résistance

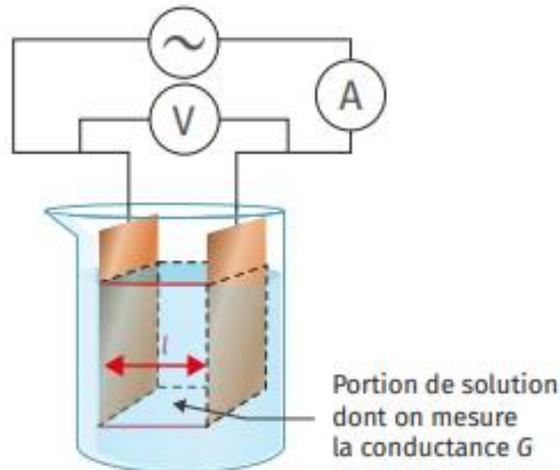
◆ La résistance se calcule par la relation :

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

AN :  $R = \frac{1}{280 \times 10^{-3}} = 3,57 \Omega$

## 6. Mesure de conductance

◆ Le schéma est du type :



## 7. Dilution

◆ On calcule le volume  $V_m$  de solution mère à prélever pour obtenir  $V_f = 50,0$  mL de solution fille :

$$c_f \cdot V_f = c_m \cdot V_m$$

$$V_m = \frac{c_f \cdot V_f}{c_m}$$

D'après l'énoncé,  $c_m = 20 c_f$  :

$$V_m = \frac{c_f \cdot V_f}{20 c_f}$$

$$V_m = \frac{V_f}{20}$$

AN :  $V_m = \frac{50,0}{20} = 2,50$  mL

Protocole :

- À l'aide d'une pipette graduée, prélever 2,5 mL de solution-mère préalablement versée dans un bécher.
- Les introduire dans la fiole jaugée de 50,0 mL.
- Compléter avec de l'eau distillée.
- Ajuster le volume jusqu'au trait de jauge.
- Homogénéiser.

## 8. Loi de Kohlrausch

◆ Pour une solution suffisamment diluée, contenant les ions  $X_1, X_2$ , jusqu'à  $X_n$ , la conductivité  $\sigma$  de la solution, en  $(S \cdot m^{-1})$ , s'exprime selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

$\sigma$  : conductivité de la solution ( $S \cdot m^{-1}$ )  
 $\lambda_i$  : conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$  ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ )  
 $[X_i]$  : concentration en quantité de matière de l'espèce ionique  $X_i$  ( $mol \cdot m^{-3}$ )

## 9. Loi de Beer-Lambert

◆ Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution, sans unité, correspond à la somme des absorbances dues à chaque espèce colorée  $X_i$  :

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i,\lambda} \cdot l \cdot [X_i]$$

$A_\lambda$  : absorbance de la solution due à l'espèce  $X_i$   
 $\varepsilon_{i,\lambda}$  : coefficient d'absorption molaire défini pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée et dépendant de l'espèce colorée ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )  
 $l$  : longueur de la cuve (cm)  
 $[X_i]$  : concentration en quantité de matière de l'espèce colorée  $X_i$  ( $mol \cdot L^{-1}$ )

## 10. Nombre d'onde

◆ Le nombre d'onde, qui figure en abscisse du spectre infrarouge, est l'inverse de la longueur

d'onde. :  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

## 11. Absorption de lumière

◆ L'absorption est maximale à 600 nm dans le jaune, donc la solution apparaît bleue, car c'est la couleur complémentaire de la couleur jaune absorbée.

Pour commencer (p. 49-51)

## Conductance et conductivité

### 12. Lien entre conductance et conductivité

→ REA : Appliquer une formule

1. La conductivité est liée à la conductance par la relation :

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

2. AN :  $\sigma = \frac{5,0 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-4}} \times 3,41 \times 10^{-3} = 0,085 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 0,85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

### 13. Mesure de la conductance d'une solution

→ REA : Appliquer une formule

◆ La conductance est définie par la relation :

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

AN :  $G = \frac{56 \times 10^{-3}}{2,00} = 0,028 \text{ S} = 28 \text{ mS}$

### 14. Cellule de conductimétrie

→ APP : extraire l'information utile

◆ La conductivité est liée à la conductance par la relation :

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

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot \frac{I}{U}$$

AN :  $\sigma = \frac{0,40 \times 10^{-2}}{0,16 \times 10^{-4}} \times \frac{6,3 \times 10^{-3}}{2,00} = 0,79 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 7,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

La valeur de  $\sigma$ , arrondie en raison du nombre de chiffres significatifs des données fournies, correspondra à celle calculée précédemment avec un chiffre significatif supplémentaire d'après la notice de l'appareil (arrondi au centième).

## Loi de Kohlrausch

### 15. Détermination d'un conductivité

→ REA : Appliquer une formule

◆ La conductivité de la solution se calcule par :

$$\sigma = [\text{Na}^+] \cdot \lambda(\text{Na}^+) + [\text{HO}^-] \cdot \lambda(\text{HO}^-)$$

$$\sigma = c_1 \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))$$

AN :  $\sigma = 0,200 \times 10^3 \times (5,01 \times 10^{-3} + 19,8 \times 10^{-3}) = 4,962 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 49,62 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

### 16. Conversions d'unité

On rappelle en avant-propos que  $1 \text{ mol} = 10^3 \text{ mmol}$  et que  $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3$ .

1. a.  $c_1 = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

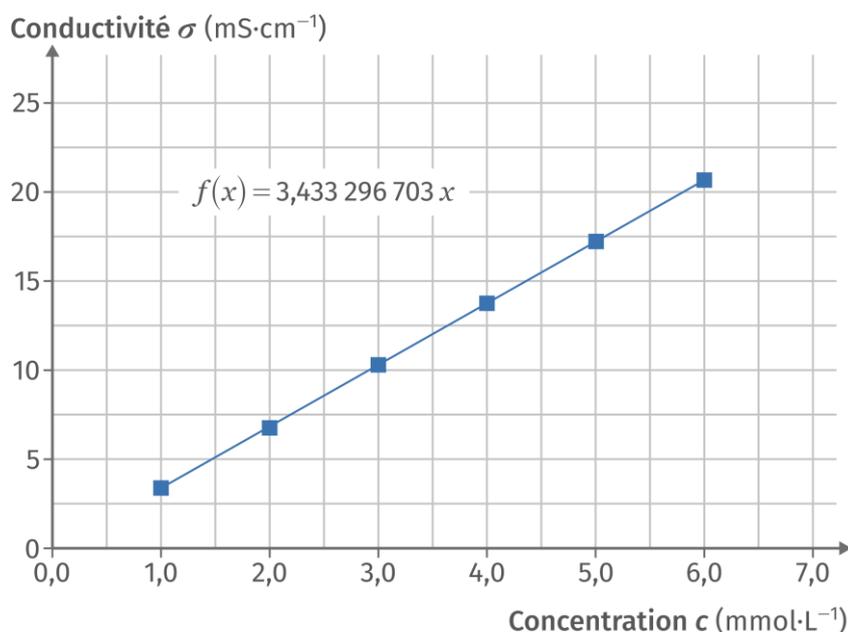
b.  $c_2 = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 0,050 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. a.  $c_3 = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 5,0 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

b.  $c_4 = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

## 17. Dosage par étalonnage

1. La courbe est la suivante :



2. Étant donné que la conductivité mesurée se situe dans la gamme d'étalonnage, on peut en déduire la concentration. Par lecture graphique, on détermine la concentration  $c = 4,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En utilisant la régression linéaire, on peut calculer :

$$\sigma = k \cdot c$$

$$c = \frac{\sigma}{k}$$

$$c = \frac{16,3}{3,433} = 4,75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

AN :

## Analyse spectrale

### 18. Colorant alimentaire

1. L'absorbance est maximale vers 510 nm, donc dans le bleu/vert. La solution est donc perçue rouge, car c'est la couleur complémentaire sur le cercle chromatique.

2. Il faut se placer à une longueur d'onde voisine de la longueur d'onde d'absorbance maximale, par exemple  $\lambda = 510$  nm. On peut choisir d'autres longueurs d'onde pour lesquelles l'absorbance est supérieure à 1,5, mais plus on s'éloigne de la longueur d'onde d'absorbance maximale, moins la précision de la mesure sera bonne.

### 19. Spectre infrarouge

→ APP : Extraire l'information utile

1. On peut nommer, de gauche à droite :

- le propanol
- l'éthanal
- l'acide méthanoïque.

2. L'absence de bande d'absorption entre  $1\ 600\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 800\text{ cm}^{-1}$  traduit l'absence de double liaison C = O. Il s'agit donc du propanol. De plus, on observe une large bande intense au delà de  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O - H dans les alcools, ce qui confirme l'attribution du spectre au propanol.

Les fines bandes intenses vers  $2\ 700\text{ cm}^{-1}$  -  $2\ 800\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C - H simples.

## Loi de Beer-Lambert

### 20. Permanganate de potassium

→ RAI/ANA : Justifier un protocole

1. La loi de Beer-Lambert appliquée à la solution de permanganate de potassium permet d'estimer l'absorbance théorique  $A_{th}$  de la solution pour une concentration  $c = 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

$$A_{th} = \epsilon_{540\text{ nm}} \cdot l \cdot c$$

AN :  $A_{th} = 2,2 \times 10^3 \times 1 \times 2 \times 10^{-3} = 4$

2. L'absorbance théorique dépasse la gamme de mesure de l'appareil, la mesure ne sera donc pas fiable.

Il suffit de procéder à une dilution pour disposer d'une solution de moindre absorbance.

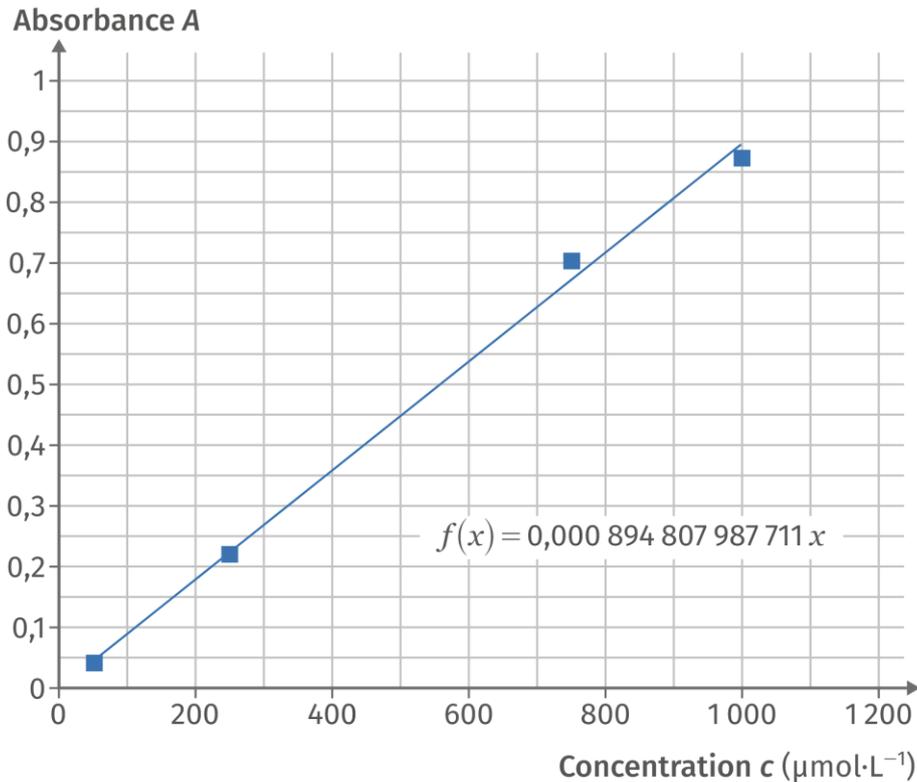
3. Si on dilue par 10 la solution de permanganate de potassium, l'absorbance sera divisée par 10 (selon la loi de Beer-Lambert), ce qui correspond à la gamme de mesure de l'appareil.

### 21. Diode

→ RAI/ANA : Utiliser et interpréter des documents

1. L'absorbance est maximale pour  $\lambda = 470$  nm, ce qui correspond à une radiation bleue. La solution sera perçue jaune, car c'est la couleur complémentaire du bleu.

2. L'évolution de l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration  $c$  correspond à :



Une régression linéaire à la calculatrice donne  $A = k \cdot c$  avec les unités de l'énoncé et  $k = 8,948 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ .

3. D'après la modélisation effectuée :

$$A = k \cdot c$$

$$c = \frac{A}{k}$$

$$\text{AN : } c = \frac{0,514}{8,948 \times 10^{-4}} = 574 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## Différenciation (p. 51)

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

→ VAL : Évaluer les incertitudes

1. La gamme de mesure est l'intervalle de valeurs mesurables avec précision par l'appareil sans le détériorer.

La résolution est la plus petite variation détectable par l'appareil.

2. On calcule l'incertitude par :

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

$$\text{AN : } u(\sigma) = \frac{0,01}{2 \times \sqrt{3}} = 3 \times 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

3. L'encadrement de la valeur obtenue, compte-tenu de l'incertitude due à la résolution donne :  $2,727 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} < \sigma < 2,733 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 23. Incertitude de mesure et calcul

→ VAL : Évaluer les incertitudes

1. On précise dans les données que l'incertitude liée aux appareils utilisés est 0,09 %.

$$\text{AN : } u(U) = \frac{0,09}{100} \times 2,00 = 2 \times 10^{-3} \text{ V}$$

$$\text{AN : } u(I) = \frac{0,09}{100} \times 0,045 = 4 \times 10^{-5} \text{ A}$$

2. D'après la formule fournie, on déduit :

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

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

$$\text{AN : } u(G) = \frac{0,045}{2,00} \times \sqrt{\left(\frac{2 \times 10^{-3}}{2,00}\right)^2 + \left(\frac{4 \times 10^{-5}}{0,045}\right)^2} = 0,0002 \text{ S} = 0,2 \text{ mS}$$

3. La conductance G vaut :

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

$$\text{AN : } G = \frac{0,045}{2,00} = 0,0225 \text{ S} = 22,5 \text{ mS}$$

Ainsi :  $G = (22,5 \pm 0,2) \text{ mS}$ .

### 24. Incertitude sur une série de mesures

→ VAL : Évaluer les incertitudes

1. La moyenne obtenue (si on ne souhaite pas l'obtenir directement à la calculatrice) est :

$$\bar{\sigma} = \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

$$\text{AN : } \bar{\sigma} = 65,42 \times 4 + 65,43 \times 9 + 65,44 \times 12 + 65,45 \times 5 = 65,44 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

2. L'écart-type (donné à la calculatrice) est  $S(\sigma) = 9,165 \times 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

L'incertitude-type sur  $\sigma$  obtenue sur cette série de 30 mesures est donc :

$$u(\sigma) = \frac{\bar{\sigma}}{\sqrt{n}}$$

$$\text{AN : } u(\sigma) = \frac{9,165 \times 10^{-3}}{\sqrt{30}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

3. Un changement de matériel ou d'opérateur amènerait une incertitude supplémentaire.

## Pour s'entraîner (p. 54-56)

### 25. Solubilité du chlorure de plomb

→ REA : Appliquer une formule

1. La loi de Kohlrausch s'écrit :

$$\sigma = [\text{Pb}^{2+}] \cdot \lambda(\text{Pb}^{2+}) + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\sigma = c \cdot (\lambda(\text{Pb}^{2+}) + 2 \lambda(\text{Cl}^-))$$

$$c = \frac{\sigma}{\lambda(\text{Pb}^{2+}) + 2 \lambda(\text{Cl}^-)}$$

AN :  $c = \frac{1,040}{13,9 \times 10^{-3} + 2 \times 7,63 \times 10^{-3}} = 35,7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 3,57 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. La solubilité  $s$  du chlorure de plomb est égale à la concentration en masse de la solution saturée dont on dispose :

$$s = M(\text{PbCl}_2) \cdot c$$

$$s = (M(\text{Pb}) + 2 M(\text{Cl})) \cdot c$$

AN :  $s = (207,2 + 2 \times 35,5) \times 3,57 \times 10^{-2} = 9,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

### 26. Gymnastique mathématique

→ REA : Appliquer une formule

1. D'après la loi de Kohlrausch, on peut écrire :

$$\sigma_1 = c \cdot \lambda(\text{Na}^+) + c \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\sigma_2 = c \cdot \lambda(\text{K}^+) + c \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\sigma_3 = c \cdot \lambda(\text{Na}^+) + c \cdot \lambda(\text{HO}^-)$$

2. La conductivité de la solution  $S_4$  correspond à :

$$\sigma_4 = c \cdot \lambda(\text{K}^+) + c \cdot \lambda(\text{HO}^-)$$

$$\sigma_4 = \sigma_2 - c \cdot \lambda(\text{Cl}^-) + \sigma_3 - c \cdot \lambda(\text{Na}^+)$$

$$\sigma_4 = \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_1$$

3. AN :  $\sigma_4 = 14,98 + 24,87 - 12,64 = 27,21 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$

### 27. Autre gymnastique

→ REA : Appliquer une formule

1. En notant  $k$  la constante de cellule, on peut écrire :  $G_i = k \cdot \sigma_i$ .

Étant donné que toutes les concentrations des ions sont égales à la concentration  $c$  en soluté apporté, on applique la loi de Kohlrausch pour obtenir les expressions suivantes :

$$G_1 = k \cdot ([\text{Na}^+] \cdot \lambda(\text{Na}^+) + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda(\text{Cl}^-))$$

$$G_1 = k \cdot (c \cdot \lambda(\text{Na}^+) + c \cdot \lambda(\text{Cl}^-))$$

$$G_1 = k \cdot c \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$$

De même :

$$G_2 = k \cdot c \cdot (\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$$

$$G_3 = k \cdot c \cdot (\lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{NO}_3^-))$$

Enfin,  $G_4$  s'exprime :

$$G_4 = k \cdot c \cdot \lambda(\text{Na}^+) + k \cdot c \cdot \lambda(\text{NO}_3^-)$$

$$G_4 = G_1 - k \cdot c \cdot \lambda(\text{Cl}^-) + G_3 - k \cdot c \cdot \lambda(\text{K}^+)$$

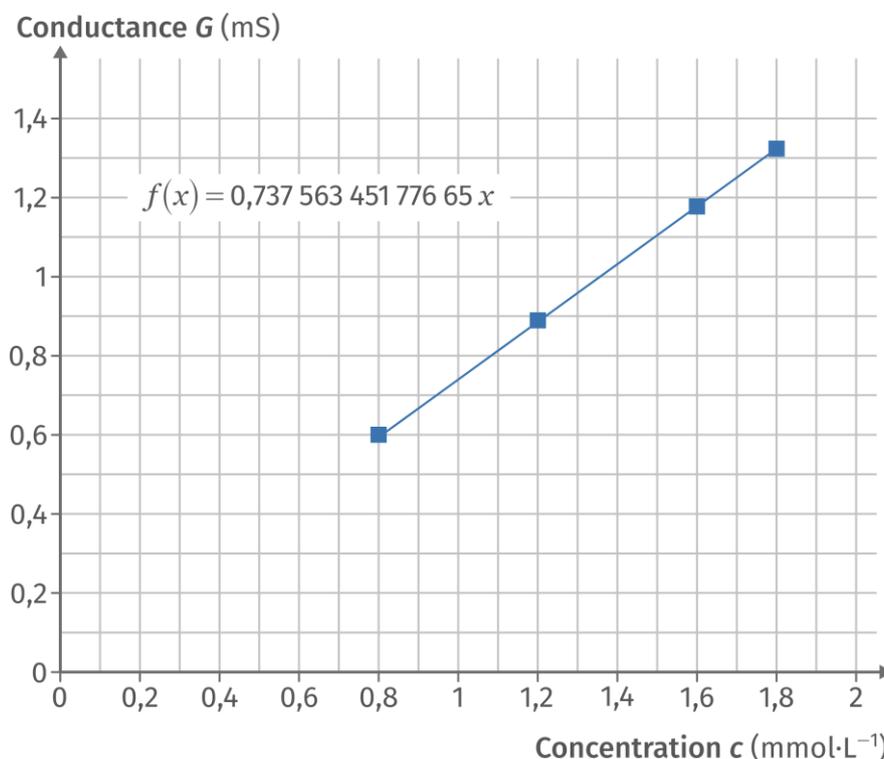
$$G_4 = G_1 + G_3 - G_2$$

2. AN :  $G_4 = 1,16 + 1,33 - 1,37 = 1,12 \text{ mS}$

## 28. Comprendre les attendus Dosage par étalonnage

→ APP : Extraire l'information utile

1. La courbe est la suivante :



Les points semblent alignés avec l'origine du repère : la conductance est proportionnelle à la concentration.

2. Par régression linéaire, on obtient  $G = k \cdot c$  avec  $k = 0,738 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ .

3. D'après la modélisation réalisée :

$$G = k \cdot c$$

$$c = \frac{G}{k}$$

On cherche à calculer la concentration en masse :

$$\gamma = c \cdot M$$

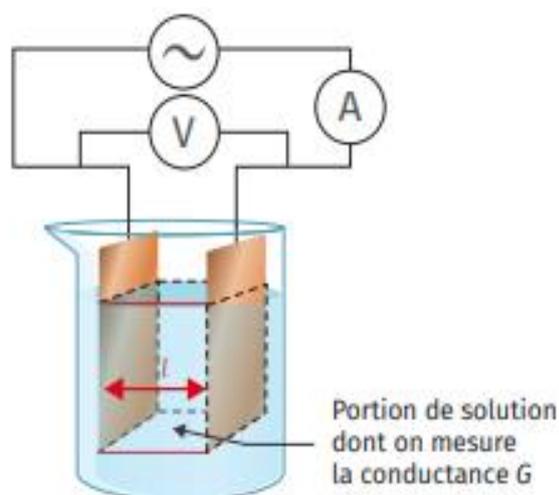
$$\gamma = \frac{G}{k} \cdot (M(S) + 4 M(O) + 8 M(H) + 2 M(N))$$

AN :  $\gamma = \frac{1,24}{0,738} \times (32,1 + 4 \times 16,0 + 8 \times 1,0 + 2 \times 14,0) = 222 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

## 29. Paramètres influençant la conductance

→ APP : Faire des prévisions à l'aide d'un modèle

1. Le montage à réaliser est le suivant :



Les symboles correspondent à :

- $l$  la surface entre les plaques ;
- $S$  la surface des plaques.

2. Par définition, la conductance  $G$  se calcule par :

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

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

AN :  $G = \frac{12,0 \times 10^{-3}}{1,00} = 1,20 \times 10^{-2} \text{ S}$

3. La conductance est liée à la conductivité par la formule :  $G = \sigma \cdot \frac{S}{l}$

La conductivité est caractéristique de la solution, elle est indépendante de la mesure. Donc la conductance  $G$  est proportionnelle à la surface des plaques  $S$  et inversement proportionnelle à la largeur entre les plaques  $l$ . Ainsi, si  $S$  double,  $G$  double. Si  $l$  double,  $G$  est divisée par deux.

Si on double le volume de la solution,  $G$  ne varie pas, car  $G$  est la conductance de la portion de solution comprise entre les deux plaques, indépendamment du volume total de solution présent dans le bécher.

4. La conductivité de la solution se calcule par :

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

AN :  $\sigma = 1,20 \times 10^{-2} \times \frac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$

### 30. Solution antiseptique

→ RAI/ANA : Construire un raisonnement

1. La couleur complémentaire du magenta est le vert, la solution absorbe donc majoritairement les rayonnements autour de 550 nm.

2. On réalise une gamme étalon de plusieurs solutions de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq})$ ;  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) de concentration connue, dont on mesure l'absorbance à 550 nm. Le graphique obtenu permet, à partir de l'absorbance de la solution de Dakin, d'en connaître la concentration.

3. On cherche à vérifier la concentration en permanganate de potassium indiquée sur l'étiquette à partir de la mesure réalisée :

$$\gamma = M(\text{KMnO}_4) \cdot c$$

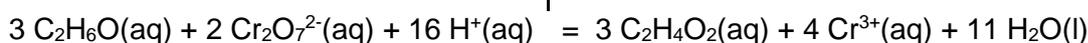
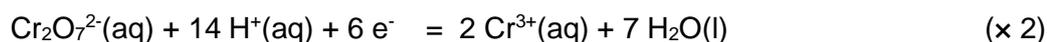
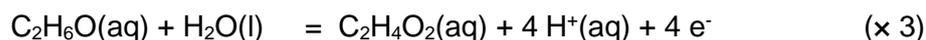
AN :  $\gamma = 158 \times 6,33 \times 10^{-5} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

L'indication de l'étiquette est donc exacte.

### 31. Éthylotest

→ APP : Extraire l'information utile

1. On écrit les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples indiquées dans les données :



2. Les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$  absorbent la couleur complémentaire du jaune, donc le bleu ; d'où un pic d'absorption vers 400-450 nm.

Les ions chrome  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$  sont verts. Or la couleur complémentaire du vert est le magenta. Il n'y a pas de rayonnement magenta dans le spectre de la lumière blanche. Les ions chrome

absorbent donc les couleurs complémentaires du bleu et du jaune (bleu + jaune => vert). On verra donc un pic vers 400-450 nm et un pic vers 600 nm.

### 3. Pour le spectre de l'éthanol :

- une bande intense vers  $3\,100\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison O - H ;
- plusieurs bandes moyennement intenses entre  $2\,700$  et  $2\,900\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons C - H.

Pour le spectre de l'acide éthanoïque :

- une bande intense vers  $3\,100\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison O - H ;
- une bande intense vers  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C = O.
- plusieurs bandes moyennement intenses entre  $2\,700$  et  $2\,900\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons C - H.

## 32. Copie d'élève à commenter

→ RAI/ANA : Faire le lien entre les modèles microscopiques et les grandeurs macroscopiques

1. Le schéma n'est pas correct, il faut représenter une cellule conductimétrique au lieu de deux plaques métalliques.

2. L'élève a oublié que la concentration en ion bromure est égale à  $[\text{Br}^-] = 2c$ . On peut donc corriger son expression finale :

$$c = \frac{\sigma}{\lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda(\text{Br}^-)}$$

$$\text{AN : } c = \frac{1,14}{7,56 + 2 \times 7,81} = 0,0492 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 4,35 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## 33. Histoires d'unités en QCM

→ REA : Appliquer une formule

1. La conductivité s'exprime :

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

$$\text{AN : } \sigma = 328 \times 10^{-6} \times \frac{42 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,4 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 1,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

La bonne réponse est la réponse **a**.

2. La concentration s'exprime :

$$\sigma = c \cdot \lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2c \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$c = \frac{\sigma}{\lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda(\text{Cl}^-)}$$

$$\text{AN : } c = \frac{1,4 \times 10^{-1}}{10,6 \times 10^{-3} + 2 \times 7,63 \times 10^{-3}} = 5,4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 5,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La bonne réponse est la réponse **b**.

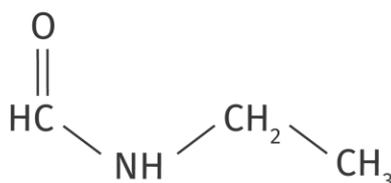
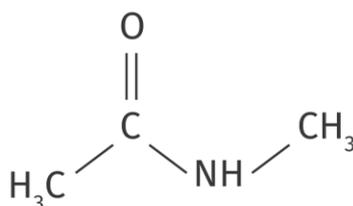
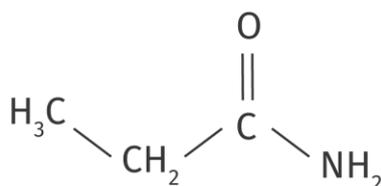
### 34. Famille des amides

→ APP : Extraire l'information utile

1. On repère les bandes :

- liaison N - H : double bande entre 3 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$  ;
- liaison C = O : bande large vers 1 700  $\text{cm}^{-1}$ .

2. Les trois molécules ont pour formule semi-développées :



Ces molécules se nomment (de haut en bas) : propanamide, N-méthyléthanamide, N-éthylméthanamide.

3. Il y a une bande vers 3 000-3 500  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui élimine le N,N-diméthylformamide qui ne contient pas de liaison N - H. Cette bande est double, ce qui permet de ne retenir que la molécule possédant le groupe -NH<sub>2</sub>, la propanamide.

### 35. Techniques d'obtention de spectres IR

→ RAI/ANA : Justifier un protocole

1. Si le corps est gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car « le verre absorbe les rayons infrarouges ».

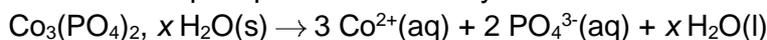
2. Le chlorure de sodium solide NaCl(s) est soluble dans l'eau, donc on dissoudrait la pastille en la lavant.
3. Un solide est « en suspension » dans le liquide quand il est sous forme de petits amas de taille micrométrique, visibles à l'œil nu et qui troublent le mélange. Un solide est « dissous » quand la solution est limpide : le solide a interagi avec le solvant à l'échelle moléculaire, chaque ion ou molécule se trouve entouré de molécules de solvant.
4. L'eau absorbe dans l'infrarouge. Les liaisons O - H produisent une bande parasite vers  $3\,000\text{-}3\,500\text{ cm}^{-1}$ .

## Exercices Bac (p. 57-58)

### 36. Comprendre les attendus Nombre d'hydratation

- RAI/ANA : Construire un raisonnement
- COM : Rédiger correctement une résolution d'exercice

1. L'équation de dissolution du phosphate de cobalt hydraté s'écrit :



Les concentrations en ion dans la solution sont donc respectivement :

- $[\text{Co}^{2+}] = 3c$
- $[\text{PO}_4^{3-}] = 2c$

La conductivité de la solution s'exprime donc :

$$\sigma = \lambda(\text{Co}^{2+}) \cdot [\text{Co}^{2+}] + \lambda(\text{PO}_4^{3-}) \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$\sigma = c \cdot (3 \lambda(\text{Co}^{2+}) + 2 \lambda(\text{PO}_4^{3-}))$$

$$c = \frac{\sigma}{3 \lambda(\text{Co}^{2+}) + 2 \lambda(\text{PO}_4^{3-})}$$

$$c = \frac{\sigma}{438 \times 10^{-3}}$$

$$\text{AN : } c = \frac{19,17}{3 \times 11,0 \times 10^{-3} + 2 \times 27,84 \times 10^{-3}} = 4,94 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 4,94 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2. La masse molaire du phosphate de cobalt est :

$$M = 3 M(\text{Co}) + 2 M(\text{P}) + 8 M(\text{O})$$

$$\text{AN : } M = 3 \times 58,9 + 2 \times 31,0 + 8 \times 16,0 = 366,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La masse  $m'$  de phosphate de cobalt présent dans la solution dont le volume est  $V = 1,000 \text{ L}$  est donc :

$$m' = n \cdot M$$

$$m' = c \cdot M \cdot V$$

$$\text{AN : } m' = 4,94 \times 10^{-3} \times 366,7 \times 1,000 = 1,81 \text{ g}$$

3. La masse d'eau se déduit du résultat précédent :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m - m'$$

$$\text{AN : } m(\text{H}_2\text{O}) = 2,52 - 1,82 = 0,70 \text{ g}$$

La quantité d'eau est donc égale à :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{AN : } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,70}{18,0} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La proportion  $x$  est liée aux quantités de matière par la relation :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = x \cdot n$$

$$x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n}$$

$$x = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{c \cdot V}$$

$$\text{AN : } x = \frac{3,9 \times 10^{-2}}{4,94 \times 10^{-3}} = 7,9$$

En arrondissant à l'entier le plus proche, la formule du phosphate de cobalt hydraté s'écrit donc  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ .

### 37. Autour des ions nickel

→ RAI/ANA : Construire une raisonnement

→ APP : Extraire l'information utile

1. Le spectre montre deux pics d'absorption : l'un vers 400 nm, ce qui correspond au violet, dont la couleur complémentaire est le vert-bleu ; l'autre entre 650 nm et 700 nm, ce qui correspond au rouge, dont la couleur complémentaire est le bleu-vert. Le sulfate de nickel apparaît donc vert bleuté.

2. La loi de Kohlrausch s'écrit :

$$\sigma = [\text{Ni}^{2+}] \cdot \lambda(\text{Ni}^{2+}) + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$\sigma = c_1 \cdot \lambda(\text{Ni}^{2+}) + 2 c_1 \cdot \lambda(\text{Cl}^-)$$

$$c_1 = \frac{\sigma}{\lambda(\text{Ni}^{2+}) + 2 \lambda(\text{Cl}^-)}$$

$$\text{AN : } c_1 = \frac{7,556 \times 10^{-3} \times 10^2}{9,9 \times 10^{-3} + 2 \times 7,6 \times 10^{-3}} = 30,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3,01 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La loi de Beer-Lambert s'écrit :

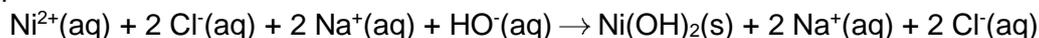
$$A_{720} = \epsilon \cdot l \cdot [\text{Ni}^{2+}]$$

$$A_{720} = \epsilon \cdot l \cdot c_1$$

$$c_1 = \frac{A_{720}}{\epsilon \cdot l}$$

$$\text{AN : } c_1 = \frac{0,663}{22,1 \times 1,0} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. L'équation de la réaction s'écrit :



5. Tous les ions nickel ont réagi. Les ions qui contribuent à la valeur finale de la conductivité sont donc les ions chlorure  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , les ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$  et les ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$ .

On note  $n_{2,r}$  la quantité d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  ayant réagi et  $n_{1,i}$  la quantité initiale d'ions nickel  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ , qui a entièrement réagi. La quantité finale d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$   $n_{2,f}$  est donc :

$$n_{2,f} = c_2 \cdot V - n_{2,r}$$

$$n_{2,f} = c_2 \cdot V - 2 n_{1,i}$$

$$n_{2,f} = c_2 \cdot V - 2 c_1 \cdot V$$

La loi de Kohlrausch s'écrit donc :

$$\sigma_f = \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+] + \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-]$$

$$\sigma_f = \lambda(\text{Cl}^-) \cdot c_1 + \lambda(\text{Na}^+) \cdot \frac{c_2}{2} + \lambda(\text{HO}^-) \cdot \frac{c_2 - 2 c_1}{2}$$

$$\sigma_f = c_1 \cdot (\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) + \frac{c_2}{2} \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))$$

6. On trouve donc :

$$c_1 = \frac{\sigma_f - \frac{c_2}{2} \cdot (\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{Na}^+))}{\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{HO}^-)}$$

$$\text{AN : } c_1 = \frac{8,784 \times 10^{-3} \times 10^2 - \frac{0,100 \times 10^3}{2} \times (19,8 \times 10^{-3} + 5,0 \times 10^{-3})}{7,6 \times 10^{-3} - 19,8 \times 10^{-3}}$$

$$c_1 = 29,6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 2,96 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

### 38. Suivi de l'hydrolyse d'un ester

- APP : Faire des prévisions à l'aide d'un modèle
- COM : Rédiger correctement une solution d'exercice

1. La molécule appartient à la famille des esters.

2. On remarque :

- une bande caractéristique de la liaison C = O vers  $1\,750 \text{ cm}^{-1}$  ;
- une bande caractéristique des liaisons C - H vers  $2\,800 \text{ cm}^{-1}$  ;
- une bande caractéristique des liaisons C - O vers  $1\,250 \text{ cm}^{-1}$ .

3. Au cours de la réaction, des ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  sont consommés et des ions carboxylates sont formés dans les mêmes proportions. Or, la conductivité molaire des ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  est très largement supérieure à celles des ions carboxylate, d'où une diminution de la conductivité globale.

4. À  $t_0$ , la conductivité n'est assurée que par les ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$  et les ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$  apportés par la soude. La loi de Kohlrausch permet donc d'écrire :

$$G_0 = k \cdot \sigma_0$$

$$G_0 = k \cdot (\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{Na}^+)) \cdot \frac{n_i}{V_T}$$

Le tableau de mesures nous permet de trouver  $G_0 = 46,2 \text{ mS}$ .

5. À l'avancement maximal de la réaction, au bout d'un temps infini, il n'y a plus d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-(\text{aq})$ , ils ont tous été consommés. La conductivité est assurée par les ions sodium  $\text{Na}^+(\text{aq})$  initialement introduits (à la quantité  $n_i$ ), et les ions carboxylates formés (à la quantité  $x_{\text{max}} = n_i$ ), d'où la conductance :

$$G_f = k \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)) \cdot \frac{n_i}{V_T}$$

Le tableau de mesures nous permet de trouver  $G_f = 10,7 \text{ mS}$ .

6. Au bout d'un avancement  $x$  quelconque :

$$\begin{aligned} G &= k \cdot \sigma \\ G &= k \cdot \left( \lambda(\text{Na}^+) \cdot \frac{n_i}{V_T} + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot \frac{x}{V_T} + \lambda(\text{HO}^-) \cdot \frac{n_i - x}{V_T} \right) \\ G &= k \cdot \left( (\lambda(\text{HO}^-) + \lambda(\text{Na}^+)) \cdot \frac{n_i}{V_T} \right) + k \cdot \left( (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot \frac{x}{V_T} \right) \\ G &= G_0 + k \cdot \left( (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot \frac{x}{V_T} \right) \\ G - G_0 &= k \cdot \left( (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-)) \cdot \frac{x}{V_T} \right) \\ x &= V_T \cdot \frac{G - G_0}{k \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda(\text{HO}^-))} \\ x &= n_i \cdot V_T \cdot \frac{G - G_0}{k \cdot (\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda(\text{Na}^+)) - k \cdot (\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{HO}^-))} \\ x &= n_i \cdot \frac{G - G_0}{G_f - G_0} \end{aligned}$$

7. À  $t = 150 \text{ s}$ ,  $G = 10,8 \text{ mS}$ . Le calcul donne :

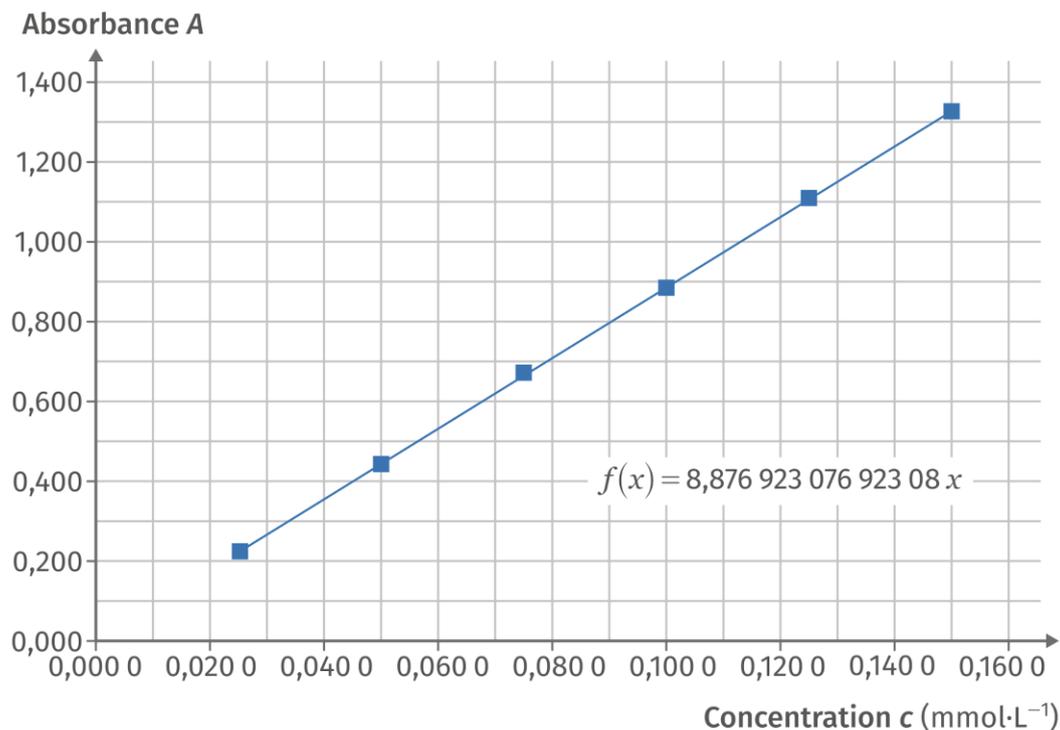
$$\begin{aligned} \frac{x}{n_i} &= \frac{G - G_0}{G_f - G_0} \\ \frac{x}{n_i} &= \frac{10,8 - 46,2}{10,7 - 46,2} = 0,997 \\ \text{AN : } \frac{x}{n_i} &= 0,997 = 99,7\% \end{aligned}$$

L'avancement maximal est donc (quasiment) atteint.

### 39. Dosage d'une gélule de guarana

- RAI/ANA : Construire un raisonnement
- APP : Extraire l'information utile

1. L'absorbance est maximale vers 270 nm, c'est donc la longueur d'onde à laquelle on doit régler le spectrophotomètre pour effectuer les mesures.



2. Par régression linéaire, on détermine  $A = k \cdot c$  avec  $k = 8,877\ \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ . On en déduit la concentration  $c$  de la solution S :

$$A = k \cdot c$$

$$c = \frac{A}{k}$$

AN :  $c = \frac{0,524}{8,877} = 5,90 \times 10^{-2}\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

On en déduit la masse  $m$  de caféine dans une gélule de guarana, en tenant compte de la dilution au dixième :

$$m = n \cdot M$$

$$m = c' \cdot V \cdot M$$

$$m = 10\ c \cdot V \cdot M$$

AN :  $m = 10 \times 5,90 \times 10^{-2} \times 500,0 \times 10^{-3} \times 194,2 = 5,73 \times 10^{-2}\ \text{g} = 57,3\ \text{mg}$

Une gélule contient donc environ 60 mg de guarana. Par exemple, un adolescent de 40 kg pourra ingérer 120 mg de guarana, soit 2 gélules par jour. S'il pèse 60 kg, il pourra ingérer 3 gélules.

## Problème (p. 59)

### 40. Origine moléculaire des couleurs

- RAI : Utiliser et interpréter des documents
- APP : Extraire l'information utile

◆ D'après le **doc. 3**, plus il y a de doubles liaisons conjuguées, plus l'énergie du rayonnement absorbé est faible, donc plus la longueur d'onde du rayonnement absorbé est grande (**doc. 2**). La molécule C est celle qui a le plus grand nombre de doubles liaisons conjuguées, donc elle absorbe aux longueurs d'onde les plus grandes, c'est donc la courbe de droite. De la même manière, la courbe du centre correspond à B et celle de gauche à A. La couleur des solutions due à ces molécules correspond à la couleur complémentaire à celle absorbée : C paraît bleu/cyan, B paraît magenta, A paraît vert-jaune.

## Retour sur l'ouverture du chapitre (p. 59)

### 41. Mesure de la salinité des océans

- REA : Appliquer une formule
- VAL : Analyser des résultats

1. On procède à 8 mesures pour améliorer la justesse du résultat : chacune des mesures comportant par nature une certaine erreur, la moyenne obtenue sera plus près de la vraie valeur de la conductivité.

2. La salinité se calcule en utilisant la formule fournie dans le document :

$$S = a + b \cdot K^{\frac{1}{2}} + c \cdot K + d \cdot K^{\frac{3}{2}} + e \cdot K^2 + f \cdot K^{\frac{5}{2}}$$

AN :

$$S = 0,008\,0 - 0,169\,2 \times \left(\frac{3,960\,4}{4,291\,4}\right)^{\frac{1}{2}} + 25,385\,3 \times \frac{3,960\,4}{4,291\,4} + 14,094\,1 \times \left(\frac{3,960\,4}{4,291\,4}\right)^{\frac{3}{2}} - 7,026\,1 \times \left(\frac{3,960\,4}{4,291\,4}\right)^2 + 2,7081 \times \left(\frac{3,960\,4}{4,291\,4}\right)^{\frac{5}{2}}$$

$$S = 32,0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$$

On compare cette valeur à la valeur normalisée :

$$\epsilon = \frac{|S - S_{norm}|}{S_{norm}}$$

AN :  $\epsilon = \frac{35 - 32,0}{35} = 0,086 = 8,6 \%$

Soit donc 8,6 % d'écart par rapport à la valeur normalisée.