

Analyser un système par des méthodes physiques

Comment connaître la quantité de colorant bleu dans une boisson, ou reconnaître un flacon sans étiquette... sans jamais compter une seule molécule ? En mesurant de la lumière, un courant ou une pression !

Ce que tu vas savoir faire

- Calculer une quantité de matière à partir d'une masse, d'un volume, d'une masse volumique, d'un titre massique ou d'une concentration
- Utiliser la loi des gaz parfaits $pV = nRT$ en unités SI
- Exploiter la loi de Beer-Lambert et une droite d'étalonnage pour déterminer une concentration
- Exploiter la loi de Kohlrausch et une mesure de conductivité
- Identifier un groupe caractéristique sur un spectre infrarouge et relier un spectre UV-visible à une couleur
- Modéliser une droite d'étalonnage par régression linéaire avec Python

À revoir avant de commencer

- Quantité de matière, masse molaire, constante d'Avogadro (Seconde)
- Concentration en masse, dilution $c_m V_m = c_f V_f$ (Seconde)
- Absorbance et couleur d'une solution (Première)
- Groupes caractéristiques des familles organiques (Première)
- Puissances de 10 et conversions d'unités

1 Le cours

1. L'idée : mesurer au lieu de compter

Une cuillère d'eau contient environ 10^{23} molécules : impossible de les compter ! Le chimiste mesure donc une **grandeur physique** facile d'accès (une masse, un volume, une pression, l'intensité d'une lumière qui traverse une solution, la facilité avec laquelle un courant passe...) puis il la **relie à la quantité de matière** par une loi. C'est tout l'objet de cette fiche.

Ces méthodes sont en général **non destructives** et **rapides**. Au programme : masse et volume, pression d'un gaz, absorbance (spectrophotométrie), conductivité (conductimétrie), spectres infrarouge et UV-visible.

2. De la masse ou du volume à la quantité de matière

Définitions – Les grandeurs de base

- **Quantité de matière** n (en mol) : nombre d'entités divisé par $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- **Masse molaire** M (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : masse d'une mole d'entités.
- **Masse volumique** $\rho = \frac{m}{V}$ (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en SI, souvent en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). **Densité** d'un liquide : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$, sans unité, avec $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- **Concentration en masse** d'un soluté : $c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; **concentration en quantité de matière** (ou molaire) : $c = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Titre massique** (ou pourcentage massique) : $w = \frac{m_{\text{espèce}}}{m_{\text{mélange}}}$, sans unité (ex. : « acide chlorhydrique à 37 % »).

Relations à connaître

$$n = \frac{m}{M} \quad m = \rho V \quad n = \frac{\rho V}{M} \quad c = \frac{n}{V} \quad c_m = c \times M$$

avec n en mol, m en g, M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ si V est en mL (garder des unités **cohérentes**), c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et c_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ si V est en L.

Exemple résolu – Un liquide pur

On prélève $V = 10,0 \text{ mL}$ d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ($\rho = 0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Quelle quantité de matière ?

Solution

$$M = 2 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0 = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$n = \frac{\rho V}{M} = \frac{0,789 \times 10,0}{46,0}, \text{ soit } n = 0,172 \text{ mol (3 chiffres significatifs, comme les données).}$$

Et une solution commerciale ? Pour l'acide chlorhydrique à 37 % ($w = 0,37$, $d = 1,19$, $M = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 1,00 L de solution pèse 1 190 g et contient $0,37 \times 1\,190 = 440 \text{ g}$ de HCl , donc $c = \frac{w \rho}{M} = \frac{440}{36,5} \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Les gaz : la loi des gaz parfaits

Un gaz occupe tout le volume qu'on lui offre. Sa quantité de matière se déduit de trois grandeurs faciles à mesurer : pression, volume et température.

Loi – Loi des gaz parfaits

$$pV = nRT$$

p : pression en pascal (Pa) ; V : volume en m^3 ; n : quantité de matière en mol ; T : température **absolue** en kelvin (K), avec $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (constante des gaz parfaits).

Domaine de validité : gaz sous faible pression (quelques bars au plus), loin de la liquéfaction : les molécules sont alors assez éloignées pour que leurs interactions soient négligeables.

Volume molaire $V_m = \frac{RT}{p}$, identique pour tous les gaz : sous $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_m \approx 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 0°C et $24,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C . Conversions : $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$.

Exemple résolu – Du dioxyde de carbone dans un flacon

Un flacon de 500 mL contient du dioxyde de carbone sous $p = 1,02 \times 10^5 \text{ Pa}$ à $\theta = 20,0^\circ \text{C}$. Calculer la quantité de matière de gaz.

Solution

On convertit : $V = 500 \times 10^{-6} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ et $T = 20,0 + 273,15 = 293,2 \text{ K}$.

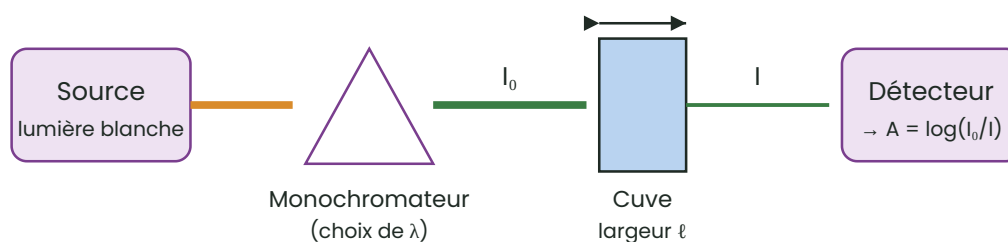
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,02 \times 10^5 \times 5,00 \times 10^{-4}}{8,314 \times 293,2}, \text{ soit } n = 2,09 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Au labo – Suivre une réaction qui produit un gaz

On fait réagir du magnésium avec de l'acide chlorhydrique dans un ballon fermé relié à un **capteur de pression** : $\text{Mg (s)} + 2 \text{H}^+ \text{(aq)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$. À température constante, l'augmentation de pression Δp due au dihydrogène donne $n(\text{H}_2) = \frac{\Delta p V_{\text{gaz}}}{RT}$ à chaque instant : on suit ainsi l'avancement de la réaction sans rien prélever.

4. La spectrophotométrie UV-visible et la loi de Beer-Lambert

Situation : une boisson est bleue parce qu'elle contient un colorant (le bleu brillant E133). Plus il y a de colorant, plus la boisson est foncée, c'est-à-dire plus elle **absorbe** la lumière. Le spectrophotomètre transforme cette intuition en mesure précise.



Principe du spectrophotomètre : une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse la cuve ; le détecteur mesure l'intensité transmise I .

Définitions – Absorbance, spectre d'absorption

- L'**absorbance** d'une solution, pour une longueur d'onde λ donnée, est $A = \log \frac{I_0}{I}$; c'est une grandeur **sans unité**, positive ($A = 0$: rien n'est absorbé ; $A = 1$: seul 10 % de la lumière passe ; $A = 2$: 1 %).
- Le **spectre d'absorption** est la courbe $A = f(\lambda)$. On y repère λ_{max} , longueur d'onde où l'absorbance est maximale.
- Une solution colorée absorbe une partie du visible (400 à 800 nm) : sa couleur perçue est la **couleur complémentaire** de celle qu'elle absorbe le plus.

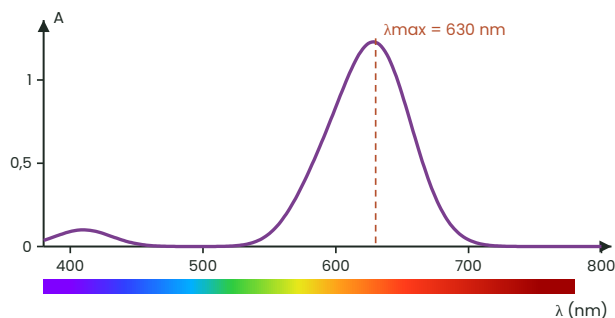
Loi – Loi de Beer-Lambert

Pour une espèce colorée en solution, à une longueur d'onde donnée :

$$A = \varepsilon \ell c = k c$$

A : absorbance (sans unité) ; ε : coefficient d'absorption molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui dépend de l'espèce, de λ , du solvant et de la température ; ℓ : épaisseur de solution traversée (en cm, souvent 1,00 cm) ; c : concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'absorbance est donc **proportionnelle à la concentration**.

Domaine de validité : lumière monochromatique, solutions **diluées** (en pratique $c \lesssim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et absorbance pas trop grande ($A \lesssim 1,5$ à 2 selon l'appareil), solution limpide. Si plusieurs espèces absorbent, les absorbances **s'ajoutent** : $A = \sum_i \varepsilon_i \ell c_i$.



Spectre d'absorption du bleu brillant E133 : il absorbe surtout l'orange-rouge, donc il paraît bleu.

Absorbée	λ (nm)	Perçue
violet	400–435	jaune-vert
bleu	435–490	jaune-orangé
vert	490–560	pourpre (magenta)
jaune	560–595	bleu
orange	595–620	bleu-vert
rouge	620–800	bleu-vert (cyan)

Les frontières sont approximatives : on raisonne avec le cercle chromatique (couleurs diamétralement opposées).

Méthode – Dosage par étalonnage spectrophotométrique

1. Tracer le spectre de l'espèce et régler le spectrophotomètre à λ_{max} : c'est là que la mesure est la plus **sensible** (et la moins affectée par un petit décalage de λ).
2. Faire le « blanc » (zéro) avec une cuve contenant le solvant seul.
3. Préparer par dilution une **gamme de solutions étalons** de concentrations connues et mesurer leur absorbance.
4. Tracer $A = f(c)$: on obtient une droite passant par l'origine (Beer-Lambert vérifiée) de coefficient directeur k .
5. Mesurer l'absorbance A_x de la solution inconnue (**dans le domaine de la gamme**) et en déduire $c_x = \frac{A_x}{k}$, graphiquement ou par le calcul. Tenir compte d'une éventuelle dilution de l'échantillon.

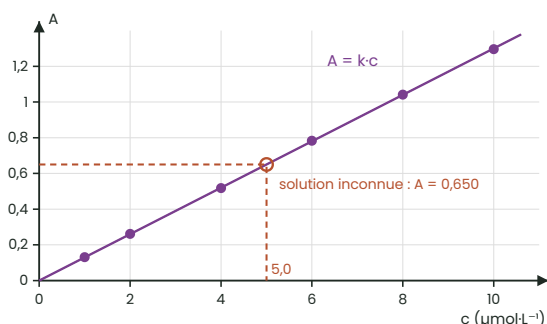
Spectroscopie UV-visible : identifier une espèce

Le domaine UV (200 à 400 nm) est absorbé par les molécules possédant des doubles liaisons **conjuguées** (alternance simple/double), des cycles aromatiques... Plus le système conjugué est long, plus λ_{max} est grande : au-delà d'environ 7 doubles liaisons conjuguées, l'absorption passe dans le visible et la molécule est colorée (le β -carotène de la carotte, 11 doubles liaisons conjuguées, absorbe vers 450 nm et paraît orange). Comparer λ_{max} et l'allure du spectre à ceux de spectres de référence permet d'**identifier** une espèce ; l'absorbance à λ_{max} permet de la **doser**.

Exemple résolu – Le colorant d'une boisson bleue

On dilue 5 fois une boisson bleue. À 630 nm, avec des cuves de $\ell = 1,00$ cm, on obtient la droite d'étalonnage ci-dessous ; la boisson diluée a une absorbance $A_x = 0,650$. Donnée : $M(\text{E133}) = 792,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Déterminer k . **2.** En déduire c_x , concentration de la boisson diluée. **3.** Calculer la concentration molaire puis la concentration en masse de E133 dans la boisson. **4.** Calculer ε .



Droite d'étalonnage du bleu brillant E133 à 630 nm.

Solution

1. Les points sont alignés sur une droite passant par l'origine : $A = k c$ est vérifiée. Avec le point

$(10,0 ; 1,30)$ de la droite : $k = \frac{1,30}{10,0} = 0,130 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

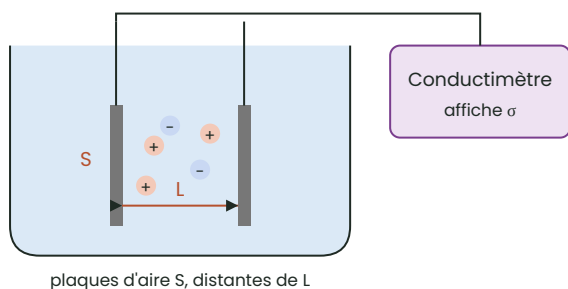
2. $c_x = \frac{A_x}{k} = \frac{0,650}{0,130} = 5,00 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (lecture graphique : 5,0).

3. Dans la boisson : $c = 5 \times 5,00 = 25,0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis $c_m = c M = 25,0 \times 10^{-6} \times 792,8 = 1,98 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. $\varepsilon = \frac{k}{\ell} = \frac{0,130 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,00 \text{ cm}} = 1,30 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5. La conductimétrie et la loi de Kohlrausch

Situation : l'eau pure conduit très mal le courant, l'eau salée beaucoup mieux. Ce sont les **ions** qui transportent le courant dans une solution : plus il y en a, et plus ils sont mobiles, mieux la solution conduit.



plaques d'aire S , distantes de L

Cellule conductimétrique : deux plaques plongées dans la solution.

Définitions

- **Conductance** $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$, en siemens (S) : inverse de la résistance de la portion de solution entre les plaques.
- **Conductivité** σ , en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$: $G = \sigma \frac{S}{L}$. Elle ne dépend que de la solution (et de la température), pas de la cellule.
- **Conductivité ionique molaire** λ_i d'un ion, en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: elle traduit sa capacité à conduire le courant.

Loi – Loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution **diluée** est la somme des contributions de chacun de ses ions :

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

σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; λ_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $[X_i]$ concentration de l'ion en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. **Attention :**
 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, donc $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Domaine de validité : solutions diluées ($c \lesssim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; à plus forte concentration, les ions interagissent et σ n'est plus proportionnelle à c .

Ion	λ	Ion	λ
H_3O^+	35,0	K^+	7,35
HO^-	19,9	NO_3^-	7,14
Ca^{2+}	11,9	Na^+	5,01
Cl^-	7,63	CH_3COO^-	4,09

Conductivités ioniques molaires λ à 25 °C, en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$). Les ions H_3O^+ et HO^- conduisent beaucoup mieux que les autres (ils « passent le relais » d'une molécule d'eau à l'autre) : c'est la clé des titrages conductimétriques (fiche 3).

Conductivité et concentration

À SAVOIR ÉTABLIR

Solution de chlorure de sodium de concentration c :

$\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, donc $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c$. Par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+} c + \lambda_{\text{Cl}^-} c = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) c = k' c$$

Pour une solution d'un seul soluté, σ est **proportionnelle** à c : on peut faire un dosage par étalonnage exactement comme en spectrophotométrie, avec $\sigma = f(c)$.

Exemple résolu

Conductivité d'une solution de NaCl à $c = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Solution

$$c = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}. \sigma = (5,01 + 7,63) \times 10^{-3} \times 2,00 = 2,53 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (soit } 253 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}.$$

Au labo – Dosage conductimétrique par étalonnage

On étalonne le conductimètre avec une solution de référence (souvent KCl), puis on mesure σ pour une gamme de solutions étalons de NaCl (par exemple de 1,0 à 10,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), **à température constante** (σ augmente d'environ 2 % par degré). On trace $\sigma = f(c)$, puis on mesure un sérum physiologique **dilué** (par exemple 20 fois, pour rester dans le domaine de validité de la loi) et on lit sa concentration. On rince et on sèche la cellule entre deux mesures, en allant de la solution la plus diluée à la plus concentrée. Limite : la méthode **n'est pas sélective**, tous les ions contribuent.

6. La spectroscopie infrarouge : reconnaître les groupes caractéristiques

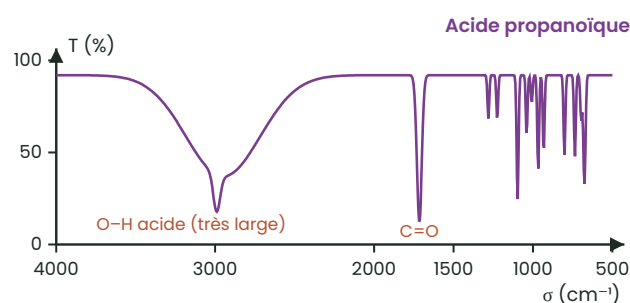
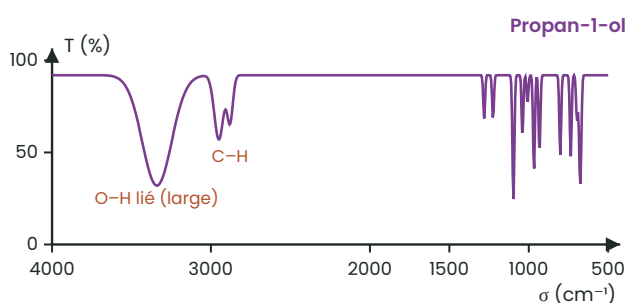
Les liaisons d'une molécule vibrent comme de petits ressorts. Chaque type de liaison absorbe un rayonnement infrarouge de fréquence bien précise : le spectre IR est donc une **carte d'identité des liaisons** présentes, donc des groupes caractéristiques.

Définitions – Lire un spectre IR

- En abscisse, le **nombre d'onde** $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, exprimé en cm^{-1} , **décroissant** de gauche à droite (de 4 000 à 500 cm^{-1}). Attention : c'est la même lettre que la conductivité, mais pas la même grandeur !

- En ordonnée, la **transmittance** T (en %) : une absorption se traduit par une bande **vers le bas**.
- On caractérise une bande par sa position, son intensité (forte, moyenne, faible) et sa largeur (fine ou large).
- La zone en dessous de $1\,500\text{ cm}^{-1}$ (« empreinte digitale ») est trop complexe : on l'exploite seulement en comparant à un spectre de référence.

Liaison	Famille	$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Allure de la bande
O-H libre	alcool (en phase gaz ou très dilué)	3 580–3 670	moyenne, fine
O-H lié	alcool (liquide pur)	3 200–3 400	forte, large
O-H	acide carboxylique	2 500–3 200	forte, très large
N-H	amine, amide	3 100–3 500	moyenne (2 bandes pour $-\text{NH}_2$)
C-H	toutes les molécules organiques	2 800–3 100	moyenne à forte, fines
C=O	ester	1 735–1 750	forte, fine
C=O	aldéhyde, cétone	1 700–1 740	forte, fine
C=O	acide carboxylique	1 700–1 725	forte, fine
C=O	amide	1 650–1 700	forte, fine
C=C	alcène	1 620–1 690	moyenne



Spectres IR (allure simplifiée) : l'alcool présente une large bande O-H vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$; l'acide carboxylique une bande O-H très large ($2\,500 - 3\,200\text{ cm}^{-1}$) ET une bande C=O forte vers $1\,715\text{ cm}^{-1}$.

Méthode – Identifier un groupe caractéristique

1. Regarder d'abord la zone $1\,650\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$: une bande forte et fine signale une liaison **C=O** (aldéhyde, cétone, acide, ester, amide).
2. Regarder la zone au-dessus de $3\,000\text{ cm}^{-1}$: large bande vers $3\,300$ → O-H d'alcool (élargie par les liaisons hydrogène entre molécules ; fine vers $3\,600$ en phase gaz) ; bande très large qui « mange » les C-H entre $2\,500$ et $3\,200$ → O-H d'acide ; une ou deux bandes moyennes vers $3\,100\text{--}3\,500$ → N-H.
3. Croiser les indices : C=O + O-H très large → acide carboxylique ; C=O + N-H → amide ; C=O seul → aldéhyde, cétone ou ester (la formule brute et la position aident à trancher).

2 Les pièges à éviter

Attention – Les erreurs classiques

- **Oublier de convertir dans $pV = nRT$** : p en Pa (pas en bar ni hPa), V en m^3 (pas en L), T en K (pas en $^{\circ}\text{C}$). Une température en $^{\circ}\text{C}$ donne des résultats absurdes.
- **Oublier la conversion $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \rightarrow \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$** dans la loi de Kohlrausch : on multiplie par 1 000. Et attention aux mS, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$... ($1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} = 0,1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).
- **Utiliser Beer-Lambert ou Kohlrausch hors de leur domaine** (solution trop concentrée, absorbance trop grande) : on dilue l'échantillon pour que sa mesure tombe **dans** la gamme d'étalonnage... puis on n'oublie pas de multiplier par le facteur de dilution.
- **Confondre couleur absorbée et couleur perçue** : une solution qui absorbe dans le rouge paraît bleu-vert, pas rouge !
- **Confondre concentration en masse et masse volumique** : c_m concerne un soluté ($m_{\text{soluté}}/V_{\text{solution}}$), ρ concerne toute la matière ($m_{\text{solution}}/V_{\text{solution}}$). Et ne pas confondre les deux « σ » (conductivité, nombre d'onde).
- **Lire un spectre IR à l'envers** : les nombres d'onde décroissent vers la droite et les bandes d'absorption pointent vers le bas.

3 Avec Python

Pour exploiter une droite d'étalonnage, on **modélise** les points expérimentaux par une droite (régression linéaire, méthode des moindres carrés), puis on calcule la concentration inconnue.

```
import numpy as np

# Gamme étalon : concentrations ( $\mu\text{mol/L}$ ) et absorbances mesurées à 630 nm
c = np.array([1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0])
A = np.array([0.131, 0.262, 0.518, 0.783, 1.041, 1.296])

# Régression affine  $A = a \cdot c + b$  (moindres carrés)
a, b = np.polyfit(c, A, 1)
r = np.corrcoef(c, A)[0, 1] # coefficient de corrélation
print(f"A = {a:.4f} * c + {b:.4f} (r = {r:.5f})")

# Beer-Lambert prévoit une droite passant par l'origine :  $A = k \cdot c$ 
k = np.sum(c * A) / np.sum(c * c) # moindres carrés avec b = 0
print(f"k = {k:.4f} L/ $\mu\text{mol}$ ")

# Concentration de la solution inconnue
A_inc = 0.650
print(f"c_inconnue = {A_inc / k:.2f}  $\mu\text{mol/L}$ ")
# A = 0.1296 * c + 0.0020 (r = 0.99999)
# k = 0.1299 L/ $\mu\text{mol}$ 
# c_inconnue = 5.00  $\mu\text{mol/L}$ 
```

Python

L'ordonnée à l'origine est quasi nulle et r très proche de 1 : la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Avec `matplotlib`, `plt.plot(c, A, 'o')` puis `plt.plot(c, k*c)` affichent les points et la droite modèle, qui passe au milieu des points.

4 Exercices

Exercice 1 – Un ballon d'hélium ★

Un ballon contient $V = 5,0 \text{ L}$ d'hélium sous $p = 1,05 \times 10^5 \text{ Pa}$ à 20°C . Donnée : $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de matière d'hélium, puis sa masse.
2. Le ballon est porté dehors à -10°C , à la même pression. Quel est son nouveau volume ?

Exercice 2 – Solution de sulfate de cuivre ★★

Une solution d'ions cuivre(II) Cu^{2+} est bleue ; son spectre d'absorption présente un maximum vers 800 nm . À cette longueur d'onde, une solution de concentration $c_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a une absorbance $A_1 = 0,60$ dans une cuve de $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

1. Pourquoi mesure-t-on l'absorbance à 800 nm ? La couleur bleue est-elle cohérente avec ce spectre ?
2. Calculer le coefficient d'absorption molaire ε de l'ion Cu^{2+} à cette longueur d'onde.
3. Une solution inconnue a une absorbance de $0,45$ dans les mêmes conditions. Calculer sa concentration.

Exercice 3 – Conductivités ★★

On utilise le tableau des conductivités ioniques molaires du cours.

1. Calculer la conductivité d'une solution de chlorure de potassium KCl à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Même question pour une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à la même concentration (attention à l'équation de dissolution).
3. La cellule a des plaques d'aire $S = 1,0 \text{ cm}^2$ distantes de $L = 1,0 \text{ cm}$. Quelle conductance mesure-t-on dans la solution de KCl ?

Exercice 4 – Quatre flacons, quatre spectres ★★

Associer chaque spectre IR à l'une des molécules : propan-1-ol, propanal, acide propanoïque, propanamide $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$.

Spectre	Bandes principales (au-dessus de $1\,500 \text{ cm}^{-1}$)
1	forte et fine à $1\,730$; fines vers $2\,720$ et $2\,820$ – $2\,980$; rien au-delà de $3\,000$
2	forte et large centrée sur $3\,330$; fines entre $2\,870$ et $2\,960$
3	deux bandes moyennes à $3\,350$ et $3\,180$; forte à $1\,660$
4	très large de $2\,500$ à $3\,200$; forte et fine à $1\,715$

Exercice 5 – Type bac : le permanganate de Dakin ★★★

Le Dakin est un antiseptique rose-violet. **Doc. 1 (étiquette)** : « Pour 100 mL : solution concentrée d'hypochlorite de sodium ... ; permanganate de potassium KMnO_4 : $0,0010 \text{ g}$ ». Seul l'ion permanganate MnO_4^- est coloré ; les autres espèces n'absorbent pas dans le visible.

Doc. 2 (spectre de MnO_4^-) : large bande d'absorption entre 480 et 570 nm, maximum à $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$. **Doc. 3 :** gamme étalon à 525 nm, $\ell = 1,00 \text{ cm}$.

$c (10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,047	0,091	0,139	0,183	0,231

Le Dakin, placé tel quel dans la cuve, a une absorbance $A_D = 0,146$. Données : $M(\text{KMnO}_4) = 158,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. À l'aide du document 2, justifier la couleur du Dakin et le choix de la longueur d'onde de travail.
2. Montrer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée et déterminer le coefficient k , puis ε .
3. Déterminer la concentration en ions permanganate du Dakin, puis sa concentration en masse en KMnO_4 .
4. Comparer à l'étiquette (calculer l'écart relatif).
5. Pourquoi l'hypochlorite de sodium, pourtant bien plus concentré, ne gêne-t-il pas ce dosage ? Pourquoi un dosage conductimétrique du permanganate serait-il ici impossible ?

5 Teste-toi (QCM)

- 1 L'unité usuelle du coefficient d'absorption molaire ε est :
A. sans unité **B.** $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ **C.** $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}$ **D.** $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- 2 On double à la fois c et ℓ (loi de Beer-Lambert valable). L'absorbance est :
A. inchangée **B.** multipliée par 2 **C.** multipliée par 4 **D.** divisée par 2
- 3 Une bande forte et large vers $3\,300 \text{ cm}^{-1}$, sans bande vers $1\,700 \text{ cm}^{-1}$, indique :
A. un acide carboxylique **B.** une cétone **C.** un alcool **D.** un ester
- 4 Dans la loi de Kohlrausch, une concentration de $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ s'écrit :
A. $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ **B.** $2,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ **C.** $2,0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ **D.** $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- 5 Une solution jaune absorbe principalement :
A. dans le jaune **B.** dans le rouge **C.** dans le bleu-violet **D.** dans l'infrarouge

L'essentiel à retenir

- $n = m/M = \rho V/M$; $c = n/V$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $c_m = c M$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
- $pV = nRT$: p (Pa), V (m^3), T (K), $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- $V_m = RT/p \approx 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20°C , 1 bar.
- $A = \log(I_0/I)$, sans unité ; couleur perçue = complémentaire de l'absorbée.
- Beer-Lambert : $A = \varepsilon \ell c$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, cm , $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), solutions diluées.
- Étalonnage : gamme étalon, droite $A = kc$ ou $\sigma = k'c$, mesure à λ_{max} , facteur de dilution.
- $G = 1/R$ (S) = $\sigma S/L$.
- Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).
- H_3O^+ et HO^- : les plus grandes conductivités ioniques molaires.
- IR (cm^{-1}) : C=O 1 650–1 750 fine ; O–H alcool 3 200–3 400 large ; O–H acide 2 500–3 200 très large ; N–H 3 100–3 500.

6 Corrigés

Exercice 1

1. $V = 5,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T = 293,15 \text{ K}$. $n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,05 \times 10^5 \times 5,0 \times 10^{-3}}{8,314 \times 293,15} = 0,22 \text{ mol}$ (2 c.s.). $m = nM = 0,215 \times 4,0 = 0,86 \text{ g}$. 2. n et p sont constants, donc $\frac{V}{T}$ est constant : $V' = V \frac{T'}{T} = 5,0 \times \frac{263,15}{293,15} = 4,5 \text{ L}$.

Exercice 2

1. 800 nm est le maximum d'absorption de Cu^{2+} : c'est là que la mesure est la plus sensible. La solution absorbe surtout le rouge (et le proche infrarouge) : elle prend la couleur complémentaire, bleu-vert, ce qui est cohérent. 2. $\varepsilon = \frac{A_1}{\ell c_1} = \frac{0,60}{1,0 \times 5,0 \times 10^{-2}} = 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 3. $c = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0,45}{12 \times 1,0} = 3,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3

1. $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $\sigma = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) c = (7,35 + 7,63) \times 10^{-3} \times 1,0 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 2. $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$: $[\text{Ca}^{2+}] = c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et $[\text{Cl}^-] = 2c = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. $\sigma = 11,9 \times 10^{-3} \times 1,0 + 7,63 \times 10^{-3} \times 2,0 = 2,7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. 3. $\frac{S}{L} = \frac{1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{1,0 \times 10^{-2} \text{ m}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$; $G = \sigma \frac{S}{L} = 1,5 \times 10^{-2} \times 1,0 \times 10^{-2} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ S}$.

Exercice 4

Spectre 1 → **propanal** : $\text{C}=\text{O}$ à 1730 cm^{-1} , pas de $\text{O}-\text{H}$ ni de $\text{N}-\text{H}$ (bande à 2720 : $\text{C}-\text{H}$ d'aldéhyde). **Spectre 2** → **propan-1-ol** : large bande $\text{O}-\text{H}$ lié, pas de $\text{C}=\text{O}$. **Spectre 3** → **propanamide** : deux bandes $\text{N}-\text{H}$ (groupe $-\text{NH}_2$) et $\text{C}=\text{O}$ d'amide à 1660 cm^{-1} . **Spectre 4** → **acide propanoïque** : $\text{O}-\text{H}$ d'acide très large + $\text{C}=\text{O}$ à 1715 cm^{-1} .

Exercice 5 (type bac)

1. MnO_4^- absorbe entre 480 et 570 nm , c'est-à-dire surtout dans le vert : le Dakin prend la couleur complémentaire, pourpre (rose-violet). On travaille à $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ pour avoir la meilleure sensibilité. 2. Les rapports A/c sont quasi constants ($2,35$; $2,28$; $2,32$; $2,29$; $2,31$, en $10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) : les points sont alignés sur une droite passant par l'origine, la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Modélisation : $k = 2,30 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\varepsilon = \frac{k}{\ell} = 2,30 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 3. $c_D = \frac{A_D}{k} = \frac{0,146}{2,30 \times 10^3} = 6,35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur bien dans la gamme étalon). $c_m = c_D M = 6,35 \times 10^{-5} \times 158,0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 4. Étiquette : $\frac{0,0010 \text{ g}}{0,100 \text{ L}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Écart relatif $\frac{|1,00 - 1,0|}{1,0} \approx 0 \%$ (moins de 1 %) : la mesure est en accord avec l'étiquette. 5. L'hypochlorite n'absorbe pas à 525 nm : sa contribution à l'absorbance est nulle. La conductimétrie, elle, n'est pas sélective : les ions Na^+ , ClO^- , Cl^- , très majoritaires, masqueraient la contribution de MnO_4^- .

QCM

1. B ($\varepsilon = A/(\ell c)$) · 2. C ($2 \times 2 = 4$) · 3. C ($\text{O}-\text{H}$ d'alcool, pas de $\text{C}=\text{O}$) · 4. B · 5. C (complémentaire du jaune)