

Chapitre 1 Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques

Le préambule du programme officiel : « La détermination, à l'échelle macroscopique, de la composition d'un système a débuté en classe de seconde et s'est enrichie en enseignement de spécialité de première par des mesures de grandeurs physiques, des dosages par étalonnage et des titrages. L'objectif de cette partie est de compléter ces méthodes d'investigation de la matière en abordant de nouvelles lois générales liant des grandeurs physiques aux concentrations et de nouvelles méthodes de suivi de titrages par pH-métrie et conductimétrie. Une attention particulière est portée aux notations pour éviter la confusion entre grandeurs à l'équivalence et grandeurs à l'équilibre.

En classe de première, les réactions d'oxydo-réduction ont servi de support aux titrages. En classe terminale, les réactions acide-base sont introduites à cet effet. Ces méthodes d'analyse peuvent être appliquées à divers domaines de la vie courante : santé, alimentation, cosmétique, sport, environnement, matériaux, etc.

L'ensemble des méthodes d'analyse sera réinvesti pour suivre l'évolution temporelle et caractériser l'état final de systèmes chimiques. »

Ce qui est censé être maîtrisé : Titrage avec suivi colorimétrique, réaction d'oxydo-réduction support du titrage, équivalence, absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert, concentration en quantité de matière, volume molaire d'un gaz, identification des groupes caractéristiques par spectroscopie infrarouge, schémas de Lewis.

Prendre tous ces items un par un et questionner les élèves. Proposer (rentrée 2020 : imposer) des révisions.

I Modéliser les transformations acide-base par des transferts d'ions hydrogène H⁺

1) Quelques résultats expérimentaux significatifs

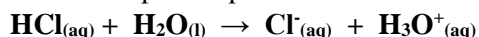
- Le chlorure d'hydrogène gazeux HCl est obtenu en direct et vient barboter dans de l'eau déminéralisée. La solution obtenue est fortement conductrice (au sens électrique, elle contient donc des ions). Un test chimique sur cette solution y montre la présence d'ions chlorure Cl⁻_(aq).
- Une solution dans laquelle on a dissous l'espèce HNO₃ s'avère être aussi fortement conductrice.
- Une solution obtenue en dissolvant de l'ammoniac NH₃ est conductrice et un test chimique sur cette solution montre la présence d'ions hydroxyde HO⁻_(aq).
- On peut constater que l'eau déminéralisée est légèrement conductrice.

Comment interpréter ces faits expérimentaux ?

Les espèces chimiques mises en présence, toutes électriquement neutres, réagissent de manière à former des ions.

Dans la solution de HCl_(aq) (situation a.), nous n'apportons que deux espèces chimiques, HCl_(aq) et H₂O_(l) et nous constatons la formation d'ions chlorure Cl⁻_(aq).

Nous interprétons la situation par la réaction chimique d'équation :



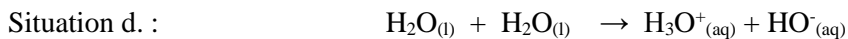
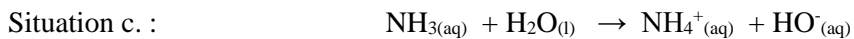
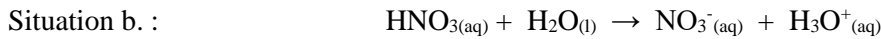
Pourquoi ne pas tout simplement proposer une dissociation de HCl en H⁺ et Cl⁻, cohérente par rapport à la différence d'électronégativité entre H et Cl ?

Parce que l'ion H⁺, ne possédant pas d'électrons du tout, ne peut pas s'isoler du reste de la matière qui l'entoure et se fixera obligatoirement sur une molécule proche, en l'occurrence une molécule d'eau.

Remarque : H⁺ est en fait entouré de molécules d'eau et passe probablement en permanence des unes aux autres.

Cette situation se modélise toutefois correctement par la proposition de formation de l'ion oxonium H₃O⁺_(aq).

La notation « H⁺_(aq) » est acceptée et signifie « H⁺ entouré de molécules d'eau », ce qui revient à considérer H⁺ fixé sur une molécule d'eau (pas toujours la même) pour donner H₃O⁺.



Quel est le point commun entre toutes ces transformations ?

Elles consistent toutes en une réaction de transfert d'ions hydrogène H^+ .

Une telle transformation est appelée transformation acide-base.

Remarque : dans le cadre de notre discussion, un point n'a jamais été évoqué (car ce n'était pas le sujet), c'est le fait que ces réactions peuvent être totales ou limitées.

2) Définitions

a. Acides et bases au sens de Bronstéd

Espèce chimique acide (souvent notée AH) : donneuse d' H^+

Espèce chimique basique (souvent notée B^-) : accepteuse d' H^+

b. Couples acide/base

Lorsque l'acide AH cède son proton H^+ , il devient A^- . Cette espèce chimique A^- peut être considérée comme une base qui, en fixant un ion H^+ , pourrait redonner AH.

A^- est la base conjuguée de AH, AH est l'acide conjugué de A^- .

Le couple d'espèces AH/ A^- est appelé couple acide/base, on passe de l'une à l'autre et inversement par perte (acide \rightarrow base) ou gain (base \rightarrow acide) d'un ion H^+ .

Exemples célèbres : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ HCl / Cl^- $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$

c. Réaction acide base

Voir 1). Nous insistons toutefois sur le fait qu'un acide ne cède son H^+ que s'il est mis en présence d'une base susceptible de fixer ce H^+ . Il y a obligatoirement transfert d' H^+ d'un acide vers une base mis en présence dans un milieu donné.

Exemple : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ (*remarque : cette réaction est totale*)

d. Espèce chimique amphotère

C'est une espèce chimique qui peut jouer les deux rôles, acide ou base, selon les réactifs auxquels elle est confrontée.

Le plus célèbre des ampholytes (la plus célèbre des espèces amphotères) est H_2O qui est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ et la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

Donc :

- Si nous apportons une espèce acide AH en solution aqueuse, nous pouvons envisager une transformation acide base par réaction avec H_2O (qui jouera le rôle de base) avec formation d'ion $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.
- Si nous apportons une espèce basique A^- en solution aqueuse, nous pouvons envisager une transformation acide base par réaction avec H_2O (qui jouera le rôle d'acide) avec formation d'ion $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$.

(Exemples présentés en cours...)

- Une solution aqueuse acide est donc riche en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- Une solution aqueuse basique est riche en ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

e. Remarque : polyacides, polybases

Certaines espèces chimiques peuvent céder plus qu'un H^+ (polyacides)

Certaines espèces chimiques peuvent accepter plusieurs H^+ (polybases)

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide. 1 mol d'acide sulfurique peut potentiellement libérer 2 mol d'ions H^+ .

Écrire les deux couples acide / base correspondant.

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide.

Écrire les trois couples acide / base correspondants.

L'ion amidure NH_2^- est une dibase.

Écrire les deux couples acide / base correspondants.

3) Schémas de Lewis des espèces chimiques de couples acide / base, justification des caractères acide ou basique de ces espèces.

Parenthèse : révision schéma de Lewis

Couches et sous-couches électroniques

Les électrons d'un atome ne sont pas tous identiques et entourent le noyau selon un modèle dit « en couches »...

C'est imagé et nous n'oublierons pas que l'un des critères essentiels permettant de décrire l'état d'un électron est son énergie.

Les couches sont désignées par des nombres : 1, 2, 3, ... Le numéro de la couche en général est désigné par la lettre n.

Au sein de ces couches il y a des sous couches.

Dans la première couche ($n = 1$), il n'y a qu'une seule sous-couche, désignée par la lettre s et qui peut accueillir 2 électrons. On la note 1s.

Dans la deuxième couche ($n = 2$), il y a 2 sous couches : une sous-couche s (notée 2s et pouvant accueillir 2 électrons) et une sous-couche p notée 2p que l'on remplit uniquement si la couche 2s est pleine et pouvant accueillir 6 électrons.

Dans la troisième couche ($n = 3$), il y a trois sous-couches : 3s (deux places), 3p (6 places) à remplir après 3s et une nouvelle sous-couche de type d, notée 3d, pouvant accueillir 10 électrons au maximum.

Etc.

Présentation de la configuration électronique (répartition des électrons dans les différentes couches et sous-couches) :

Atome d'H : $Z = 1$, 1 électron, configuration $1s^1$

Atome d'He : $Z = 2$, 2 électrons, configuration $1s^2$

Atome de carbone : $Z = 6$, 6 électrons, configuration $1s^2 2s^2 2p^2$

Atome de sodium : $Z = 11$, 11 électrons, configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Ion sodium Na^+ : configuration $1s^2 2s^2 2p^6$

Le mot « niveau », au sens de « niveau d'énergie » va remplacer les mots « couche » et « sous-couches » : On parlera de « niveau 1s », « niveau 3d », etc. On désignera même les électrons : « l'électron externe de l'atome de sodium est un électron 3s ».

Le lien avec la classification périodique est aussi plus clair

Pour un atome, la plus grande valeur de n présente dans la configuration électronique désigne la ligne de la classification périodique dans laquelle se trouve l'élément correspondant à cet atome.

A partir de $Z = 19$ le remplissage semble se compliquer : on commence à remplir le niveau 4s avant de finir de remplir le niveau 3, c'est-à-dire le sous-niveau 3d.

Si nous observons la classification de plus près en faisant exception de la première ligne :

- Les deux premières colonnes représentent ce que l'on appelle le bloc s, c'est-à-dire des éléments dont les derniers électrons (Ceux que l'on a positionné en dernier dans la réalisation de la configuration électronique et qui sont forcément des électrons externes) sont des électrons ns.
- Les six dernières colonnes (colonnes 13 à 18) représentent ce que l'on appelle le bloc p, c'est-à-dire des éléments dont les derniers électrons (forcément externes) sont des électrons np.
- On remarque au milieu de la classification un bloc de 10 colonnes correspondant aux éléments possédant des électrons d.
- Nous choisissons de ne pas aller plus loin dans la description de la classification périodique.

La notion d'électrons de valence se précise aussi : c'est l'ensemble {électrons de toute sous-couche non remplie et/ou électrons associés à la plus grande valeur de n}. Dans les cas les plus simples, les électrons correspondants ont les deux caractéristiques en même temps.

Structures stables

Pour toute structure monoatomique :

La règle de l'octet existe toujours : configuration électronique externe stable dans laquelle les sous-couches externes ns et np sont pleines. Le dernier terme de cette configuration électronique est obligatoirement **np⁶** (avec $n \geq 2$).

La règle du duet est inchangée : configuration électronique externe stable $1s^2$.

Attention :

Pour toute molécule (ou ion polyatomique) se formant par des liaisons covalentes entre atomes : ce sont de nouvelles règles de l'octet et du duet qui seront le plus souvent envisagées pour valider la stabilité des structures, mais nous ne pourrions plus désigner les électrons par les configurations précédemment décrites car ce ne sont plus les mêmes nuages, il y a forcément des modifications dues aux rapprochements d'atomes à lier.

Les configurations ns, np, ... désignent exclusivement des électrons appartenant à des structures dites monoatomiques.

Schémas de Lewis

Dans le modèle de Lewis, nous considérons uniquement les électrons de valence et nous justifions la liaison, c'est-à-dire le maintien des atomes proches les uns des autres, par la réalisation d'une structure plus stable, plus favorable énergétiquement.

Pourquoi la structure (molécule, ion) dans laquelle les atomes sont convenablement liés est-elle stable ?

Parce que les configurations électroniques de chaque atome lié sont plus stables :

- à duet d'électrons de valence (externes) $1s$ pour les atomes d'hydrogène ;
- à octet d'électrons de valence ns et np pour la plupart des autres atomes que nous rencontrerons.

Comment ces configurations électroniques stables sont-elles obtenues ?

Par mise en commun, partage de certains électrons de valence des atomes qui se lient. C'est pour cela que les atomes impliqués restent à proximité les uns des autres et que nous désignons effectivement des liaisons chimiques. Ainsi nous pouvons considérer qu'un électron impliqué dans une liaison appartient à un nuage électronique qui entoure les deux atomes liés, nous pouvons compter cet électron aussi bien comme entourant le premier atome de la liaison que le deuxième.

Comment sont représentés ces nuages électroniques ?

Dans le modèle de Lewis, les électrons vont par deux, par doublets.

Un doublet est représenté par un trait :

- Ce trait va d'un atome à l'autre, tous deux représentés par leurs symboles respectifs : c'est une liaison (on peut dire « un doublet liant »)
- Ce trait est en quelque sorte représenté « posé » sur le symbole d'un atome, il s'agit alors d'un doublet non liant, fait d'électrons de valence qui n'ont pas été impliqués dans une liaison avec un autre atome.

Remarques

- Il existe des doubles ou triples liaisons
- Une liaison pourra se constituer avec deux électrons appartenant initialement à l'un des deux atomes liés.
- Les électrons externes étant aussi appelés électrons de valence, les liaisons que nous venons de modéliser sont appelées liaisons covalentes.
- Si malgré la réalisation des liaisons, un atome ne réalise pas son octet externe (de valence), c'est-à-dire qu'il lui manque des électrons, ce manque est toujours, dans le modèle de Lewis un manque d'un nombre pair d'électrons. Un doublet manquant est représenté par un petit rectangle « vide » : une lacune électronique.

Quelques exemples... (à prendre dans la liste ci-dessous)

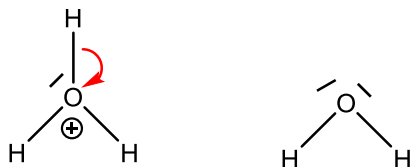
O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4 , HCl , H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Cl^- , HO^- , O^{2-} , BH_3 , $AlCl_3$,

Dernière remarque : la présentation du modèle du schéma de Lewis s'est prolongée en classe de 1^{ère} par une description de la géométrie des entités chimiques. Nous évoquerons la géométrie des structures étudiées au cas par cas, selon les exemples traités, sans faire de rappel général pour cette partie.

Retour au cours

a. Couples de l'eau

H_3O^+ / H_2O (oxonium / eau) :



La flèche rouge (on l'appelle « flèche courbe ») modélise la modification d'une partie du nuage électronique de l'oxygène due au décrochage du H^+ : un doublet d'électrons qui était initialement une liaison O-H devient un doublet non liant appartenant maintenant entièrement à l'oxygène.

Un comptage soigneux des électrons de valence appartenant à l'oxygène (selon le modèle du schéma de Lewis) permet d'en dénombrer 5 dans le cas de l'ion oxonium (d'où la charge positive sur O) et 6 dans le cas de l'eau (neutralité électrique de O).

H_2O / HO^- :



Lorsque H_2O (acide) cède un H^+ , un doublet liant devient un doublet non liant. Il y a un électron de plus propre à l'oxygène, donc une charge négative sur cet atome.

Les liaisons O-H sont très polaires du fait de la grande différence d'électronégativité entre O et H. Il est tout à fait cohérent de considérer qu'à la rupture de l'une de ces liaisons, les électrons sont restés sur l'atome d'oxygène et l'hydrogène est décroché sans électrons (ions H^+).

Nous expliquons donc ici le caractère acide d'une espèce chimique par la présence d'une liaison impliquant un H et un atome plus électronégatif.

Dans l'autre sens, il est aisé de considérer qu'un doublet non liant porté par un atome très électronégatif constitue une zone de forte densité électronique, tout à fait apte à fixer un ion H^+ , c'est ainsi que nous justifions le caractère basique d'une espèce chimique.

Dans l'ion oxonium H_3O^+ , l'oxygène, en plus de sa forte électronégativité, est chargé positivement. Il est donc encore plus fortement attracteur d'électrons et apte à se séparer d'un H^+ , d'où le caractère nettement acide de H_3O^+ .

Dans l'ion HO^- , il y a trois doublets non liants ainsi qu'une charge négative au niveau de l'oxygène, d'où une forte capacité à fixer une entité dépourvue d'électrons et chargée positivement, en l'occurrence un ion H^+ . L'ion hydroxyde est logiquement basique.

Ces raisonnements vont être repris dans les exemples suivants et doivent être assimilés.

b. Couples issus de l'acide carbonique (la solution de $CO_{2(aq)}$)

Le dioxyde de carbone CO_2 , bien que ne contenant aucun atome d'hydrogène, peut se comporter comme un acide une fois dissous dans l'eau. On modélise cette propriété en considérant l'association $\{CO_2, H_2O\}$ dans laquelle on trouve deux H. On pousse même le modèle jusqu'à considérer une espèce chimique de formule H_2CO_3 dont l'existence n'est pas avérée, mais qui est très commode pour justifier le caractère acide de CO_2 .

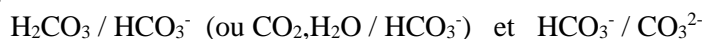
Nous considérons donc l'acide « carbonique » H_2CO_3 .

Sa base conjuguée est l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- .

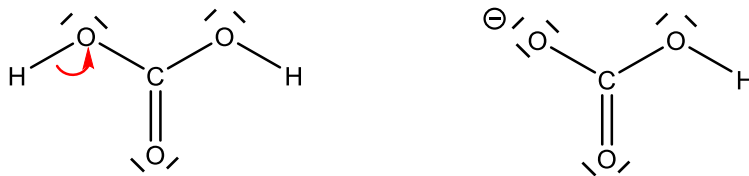
L'ion HCO_3^- est amphotère et peut aussi se comporter comme un acide.

La base conjuguée de HCO_3^- est donc CO_3^{2-} l'ion carbonate.

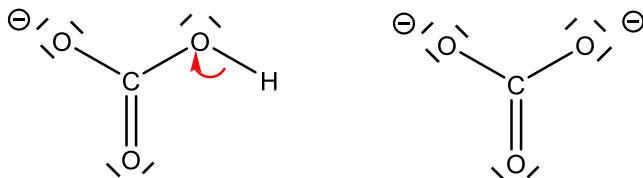
Les couples sont donc :



H_2CO_3 / HCO_3^- :



HCO_3^- / CO_3^{2-} :



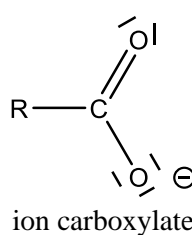
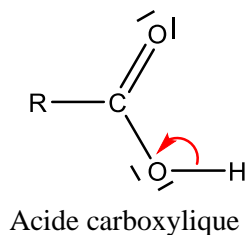
(remarque mésométrie à proposer en classe...)

c. Couple acide carboxylique / ion carboxylate

La présentation générale d'un acide carboxylique en version semi-développée est $R-COOH$, R désignant n'importe quelle chaîne hydrocarbonée (R comme « radical »).

A titre d'exemple CH_3-COOH est l'acide éthanoïque

Nous nous intéressons évidemment au développement (schéma de Lewis) du groupe carboxyle en version acide ($-COOH$) ou basique ($-COO^-$).



(discussion mésométrie)

d. Couple ammonium / amine

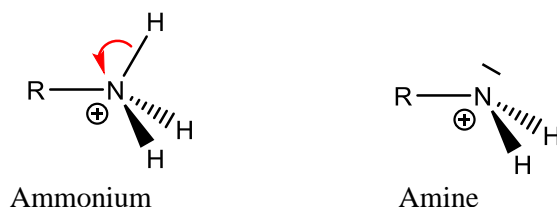
La notation générale d'une amine est par exemple R-NH₂ (-NH₂ constitue le groupe amino)

Une amine peut être primaire comme dans l'exemple choisi (1 seul radical et 2 H sur l'azote), secondaire (2 radicaux et 1 seul H sur l'azote) ou tertiaire (3 radicaux et pas d'H sur l'azote).

Dans le cadre de notre programme nous nous intéressons aux propriétés basiques des amines.

L'acide conjugué d'une amine est un ammonium R-NH₃⁺ si nous avons considéré une amine primaire.

Nous développons (schéma de Lewis) le groupe azoté :



II Analyser un système chimique par des méthodes physiques

1) Le pH

a. Définition

L'utilisation des valeurs du pH est bien connue :

- Une solution aqueuse de pH inférieur à 7 est dite acide (elle contient une espèce acide provoquant par réaction avec H₂O_(l) la formation d'ions H₃O⁺_(aq)).
- Une solution aqueuse de pH supérieur à 7 est dite basique (elle contient une espèce basique provoquant par réaction avec H₂O_(l) la formation d'ions HO⁻_(aq)).
- Une solution de pH égal à 7 est dite neutre. C'est le cas de l'eau pure ou de toute solution aqueuse dans laquelle les solutés apportés n'ont pas de propriétés acide ou basique.

Mais il ne s'agit pas pour autant de la définition du pH.

Le pH est une traduction de la concentration en ions oxonium, notée [H₃O⁺], permettant de travailler, en solution aqueuse sur une échelle de valeurs allant tout simplement de 0 à 14.

Le pH se mesure directement à l'aide d'électrodes adaptées dont la partie clé est une paroi de verre telle que la différence de potentiel électrique entre l'intérieur de cette paroi (électrode) et l'extérieur (solution) est proportionnelle au pH de la solution.

Nous verrons ci-dessous que la concentration [H₃O⁺], exprimée en mol.L⁻¹, peut varier en solution aqueuse sur une très grande échelle de valeurs. A titre d'exemple, dans le coca-cola, cette concentration vaut environ 1 mol.L⁻¹ alors que dans une solution de déboucheur de canalisation est de l'ordre de 10⁻¹⁴ mol.L⁻¹.

L'expression du pH va donc contenir une fonction mathématique qui permet de transformer l'échelle allant de 1 (c'est 10⁰) à 10⁻¹⁴ en une échelle très simple allant de 0 à 14.

Nous comprenons maintenant que cette fonction est liée à la fonction réciproque de la fonction $f(x) = 10^x$

Cette fonction s'appelle logarithme décimal, elle est noté « log ».

Ainsi, si $y = \log(x)$, alors $x = 10^y$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right) \quad \text{avec } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}, \text{ concentration standard.}$$

La grandeur à l'intérieur de la parenthèse est donc un quotient sans unité de la même valeur que $[H_3O^+]$, qui est appelé l'activité (symbole « a ») de l'ion $H_3O^+_{(aq)}$. Cette grandeur est toujours sans unité, elle peut se définir différemment, mais dans le cas des solutés, elle s'exprimera toujours ainsi : $a_{\text{soluté}} = \frac{c_{\text{soluté}}}{c^0}$

(En réalité, l'expression générale pour les solutés est $a = \gamma \times \frac{c_{\text{soluté}}}{c^0}$, γ (gamma) étant le coefficient d'activité. A notre niveau nous pourrions considérer que dans les solutions que nous manipulons, $\gamma = 1$)

En fin de compte c'est assez simple, l'expression $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ peut se penser : « - log de la valeur (en mol.L⁻¹) de la concentration de $H_3O^+_{(aq)}$ ».

Ainsi, nous pouvons déduire directement, en appliquant la fonction réciproque : $[H_3O^+_{(aq)}] = 10^{-pH}$
(avec $[H_3O^+_{(aq)}]$ en mol.L⁻¹)

b. TP

i. Préliminaire : la solution d'acide chlorhydrique, issue de la réaction totale entre $HCl_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)}$

Cette réaction est totale et a pour équation : $H_2O_{(l)} + HCl_{(aq)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Ainsi, lorsque nous apportons c_A mol.L⁻¹ de chlorure d'hydrogène, il réagit totalement avec l'eau pour donner c_A mol.L⁻¹ d'ions $H_3O^+_{(aq)}$ et c_A mol.L⁻¹ d'ions $Cl^-_{(aq)}$.

Besoin d'explications supplémentaires ?

Besoin d'un tableau d'avancement ?

Une solution d'acide chlorhydrique est donc désignée par la formule : « solution de $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ »

Toute espèce acide réagissant totalement avec l'eau solvant est qualifiée « acide fort ».

Dans une solution d'acide fort, l'espèce la plus acide effectivement présente dans la solution est l'ion oxonium $H_3O^+_{(aq)}$.

Pourquoi ce type de solution nous intéresse-t-il ici ?

Parce que, d'après ce qui vient d'être décrit, nous connaissons la concentration en ions $H_3O^+_{(aq)}$ dans cette solution, c'est la concentration c_A annoncée sur le flacon.

Un mesure du pH d'une telle solution va donc nous permettre de valider directement l'expression définissant le pH.

ii. Mesures

Préliminaire : étalonnage du pH-mètre (*voir pendant la séance*).

Toute mesure de pH se fait en milieu convenablement agité. La boule de verre de l'électrode combinée doit être entièrement immergée sans toutefois être régulièrement frappée par le barreau aimanté. Il ne doit pas y avoir de bulles d'air dont la présence serait due à une trop forte agitation.

Vous disposez d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $c_1 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- Mesurer le pH de cette solution.
- A partir de cette solution et à l'aide du matériel mis à disposition sur votre poste de travail, réaliser successivement des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations $c_2 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $c_3 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.
- Mesurer le pH de ces solutions.
- **Valider la relation définissant le pH : $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$**

Sur le CR :

- Un schéma annoté du dispositif expérimental.
- Une description justifiée du protocole de dilution permettant d'obtenir la solution de concentration c_2 à partir de la solution de concentration c_1 (calculs justifiant les volumes mis en œuvre, choix de verrerie, description des gestes clés).
- Un bilan de vos mesures.
- Une partie conclusions/commentaires.

Pendant la séance, de nombreuses aides seront apportées.

2) L'absorbance. Loi de Beer-Lambert

Ce domaine a été traité en classe de 1^{ère} et tout le contenu qui suit constitue donc un retour sur des connaissances en principe assimilées.

L'objectif essentiel est de revenir sur une méthode de dosage (le dosage par étalonnage).

a. Généralités

i. Doser

« Doser », en chimie, consiste à déterminer une quantité de matière, une masse, une concentration, etc ; d'une espèce au sein d'un milieu donné. La plupart du temps, au lycée, nous dosons des espèces chimiques dissoutes en solution aqueuse.

Il y a principalement deux catégories de dosages :

- Les dosages par étalonnage au cours desquels nous comparons une propriété de notre solution inconnue avec la même propriété de solutions parfaitement connues, dites solutions étalons.
- Les dosages par titrages au cours desquels l'espèce à doser est confrontée à un réactif dans des conditions précises dans le cadre d'une réaction chimique appelée réaction support du titrage.

Nous nous intéressons ici à une technique de dosage par étalonnage.

Si notre espèce dissoute, notée $X_{(aq)}$, est colorée (et si c'est la seule espèce colorant le milieu), nous pouvons réaliser une série de solutions de $X_{(aq)}$ concentrations connues (que nous appelons gamme étalon ou, ici, échelle de teintes), puis comparer la couleur de notre solution inconnue et celle de chaque solution de la gamme pour finalement proposer une concentration (celle de la solution étalon de même couleur).

Nous disposons d'une technologie permettant d'envisager une mesure plus précise (autrement qu'« à l'œil ») selon le même principe.

Nous mettons en œuvre une technique spectrophotométrique.

ii. Interaction matière-rayonnement électromagnétique (lumière)

La lumière en train de se propager transporte de l'énergie. Nous concevons facilement que cette énergie puisse éventuellement se transférer sur la matière que l'on place sur le chemin de la lumière. Nous disons alors que la matière (ou les électrons des atomes, des ions ou des molécules qui la constituent) absorbe le rayonnement lumineux (incident, d'intensité I_0) avec lequel on l'éclaire.

Nous savons depuis la classe de première que le photon transportant l'énergie du rayonnement est absorbé de telle sorte qu'une transition est réalisée entre deux niveaux d'énergie électronique.

Si une partie de la lumière incidente n'est pas absorbée, elle passe à travers l'échantillon de matière éclairée, elle constitue la partie du faisceau qui est transmise (d'intensité I_t).

En comparant l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente, nous pouvons en déduire la quantité d'énergie lumineuse absorbée par la matière.

Les questions que se pose alors le chimiste sont alors :

- 1) Comment interpréter cette absorption de lumière ? Puis-je en tirer des informations sur la nature des molécules éclairées ? (Nous verrons cela plus tard)
 - 2) Quels sont les paramètres qui interviennent dans l'absorption d'énergie lumineuse ?
- La quantité de molécules présentes (ou la concentration) a sûrement une influence : plus il y a de molécules rencontrées, plus cela absorbe, c'est évident.

Nous pouvons exploiter cette caractéristique pour doser les espèces responsables de l'absorption de lumière.

- Nous savons que la lumière visible appelée lumière blanche est en fait constituée d'une infinité de radiations dont les longueurs d'onde, allant d'environ 400 nm à 800 nm dans le vide, constituent l'ensemble des couleurs du spectre visible.
- Nous avons par ailleurs compris :
 - o qu'une espèce est vue blanche ou incolore lorsqu'elle n'absorbe aucun rayonnement du domaine visible ;
 - o qu'une espèce est vue noire lorsqu'elle absorbe toute les radiations du domaine visible ;
 - o qu'une espèce est vue colorée lorsqu'elle absorbe seulement une partie des radiations du spectre de la lumière blanche.

Si notre objectif final est d'utiliser l'absorption de la lumière visible par la matière pour mesurer les concentrations d'espèces chimiques, nous devons disposer d'espèces colorées et si possible travailler dans le domaine du spectre où se produit l'absorption caractéristique des molécules qui nous intéressent : nous choisissons la longueur d'onde la mieux adaptée, on la note λ_{\max} et elle correspond au maximum d'absorption de lumière par l'espèce à doser.

iii. L'absorbance

Une grandeur, appelée absorbance et de symbole A rend compte de ce que l'on vient de décrire.

A est définie de la façon suivante, à partir d'une fonction mathématique que vous ne connaissez pas mais surtout A traduit une comparaison entre I_0 l'intensité lumineuse avec laquelle on éclaire l'échantillon et I_t l'intensité lumineuse qui l'a traversé (représentant la lumière non absorbée, ou transmise) :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad \text{ce qui revient à : } \frac{I_0}{I_t} = 10^A \text{ ou à } I_t = I_0 \times 10^{-A}$$

Ce qui compte, c'est que dans la grandeur A s'effectue une comparaison entre lumière incidente et lumière transmise. Par exemple, si $A = 2$, cela veut dire que seulement 1% de l'intensité lumineuse initiale est passée à travers la solution.

Le plus intéressant et exploitable pour nous arrive maintenant

- A est sans unité
- A peut se mesurer et se trouve être proportionnelle à la longueur de solution traversée ainsi qu'à la concentration de l'espèce responsable de l'absorption :

$$A = \epsilon \times l \times C \quad \text{(loi de Beer-Lambert)}$$

l : longueur de solution traversée par la lumière (cm)

c : concentration de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière (mol.L^{-1})

ϵ : coefficient d'absorption molaire, rend compte de l'intensité de l'absorption.

ϵ dépend de la longueur d'onde de la radiation incidente à laquelle on choisit de mesurer A , mais aussi de la nature de la molécule responsable de l'absorption de la lumière.

Unité de ϵ : $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Dernières remarques :

- A la longueur d'onde choisie, seule l'espèce qui nous intéresse est responsable de l'absorption du rayonnement. (Ainsi, la valeur de c de la relation de Beer-Lambert représente alors exclusivement la concentration de l'espèce qui nous intéresse)
- L'appareil de mesure : un photomètre ? (Mesureur de lumière ?)
Mieux : un **spectrophotomètre** ! (Car on peut choisir la longueur d'onde de travail, dans le domaine du spectre de la lumière visible)

b. Application 1 : dosage spectrophotométrique de l'ion $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ dans une eau de ruissellement.

i. Présentation

Nous allons procéder à la vérification de l'écotoxicité d'une eau de ruissellement suite à un traitement à la bouillie bordelaise (anti mousse) qui peut être présentée de manière simplifiée comme une solution aqueuse basique à environ 3 g.L^{-1} en ions cuivre (II).

Il se trouve que le rejet à l'égout d'une solution d'ions Cu^{2+} n'est autorisé que pour des concentrations massiques inférieures à 1 mg.L^{-1} .

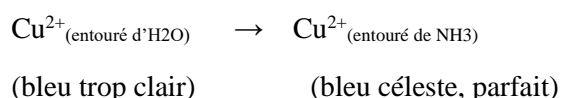
Nous avons donc prélevé une eau de ruissellement à proximité d'un potager traité à la bouillie bordelaise. Nous allons doser les ions Cu^{2+} de cette eau, afin de considérer sa toxicité.

ii. Problème préliminaire

Nous avons réalisé le spectre visible d'une solution (bleu turquoise) d'ions Cu^{2+} : il ne possède pas de maximum d'absorption assez marqué !

Heureusement, en présence d'une quantité adaptée d'ammoniac NH_3 , les ions Cu^{2+} s'entourent de molécules de NH_3 et cela donne une teinte bleu foncé beaucoup plus marquée. Le spectre d'une telle solution fait apparaître clairement un maximum d'absorption, ce qui permet d'envisager des mesures d'absorbance beaucoup plus fiables (voir discussion en fin de séance)

Autrement dit :



Dans toutes les solutions préparées, nous apporterons donc une portion de solution d'ammoniaque de manière à considérer que **tous les ions Cu^{2+} présents apparaissent bleu foncé**, mais cela ne change rien à la valeur de la concentration en cuivre dans le milieu considéré. Problème résolu, donc.

iii. Manipulation

La solution issue de l'eau de ruissellement a, elle aussi, été associée à de l'ammoniaque et préparée à l'avance. Vous disposez de cette solution de concentration inconnue c .

Par contre, c'est à vous de préparer les solutions étalons ammoniacales...

On vous a toutefois avancé le travail : une solution mère S_1 de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est prête.

A vous de préparer, à partir de S_1 , les solutions S_2 , S_3 , S_4 de concentrations respectives :

$$c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, c_3 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, c_4 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Vous mesurerez l'absorbance de ces 4 solutions étalons.

L'utilisation du spectrophotomètre est très simple et sera décrite pendant la séance. A vous de la noter dans votre carnet de manipulations.

Vous mesurerez bien entendu, dans les mêmes conditions, l'absorbance de la solution inconnue.

Vous pourrez alors exploiter ces mesures afin de déterminer la concentration inconnue c , et conclure quant à la toxicité de l'eau de ruissellement :

- Construction d'une droite (si la loi de Beer-Lambert est vérifiée) d'étalonnage $A = f(c)$
- Mesure de l'absorbance de la solution inconnue.
- Positionnement du point correspondant sur la droite d'étalonnage.
- Détermination de la concentration inconnue.
- Conclusions sur l'écotoxicité de l'eau testée.

($M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$)

iv. Compte-rendu

- Présenter le protocole expérimental :
 - réalisation des solutions étalons,
 - Choix de la longueur d'onde (expliquer comment ce choix a été réalisé) ;
 - Manipulation des cuves et du spectrophotomètre ;
 - Construction d'une droite d'étalonnage ;
 - Exploitation et détermination de c ;
 - Détermination du titre massique en cuivre de l'eau de ruissellement et conclusion.
- Remarque : le travail réalisé a-t-il été l'occasion de vérifier la loi de Beer-Lambert ?
- Discussions à propos des incertitudes sur les mesures.

c. *Application n°2 : dosage de l'ion permanganate dans le Dakin*

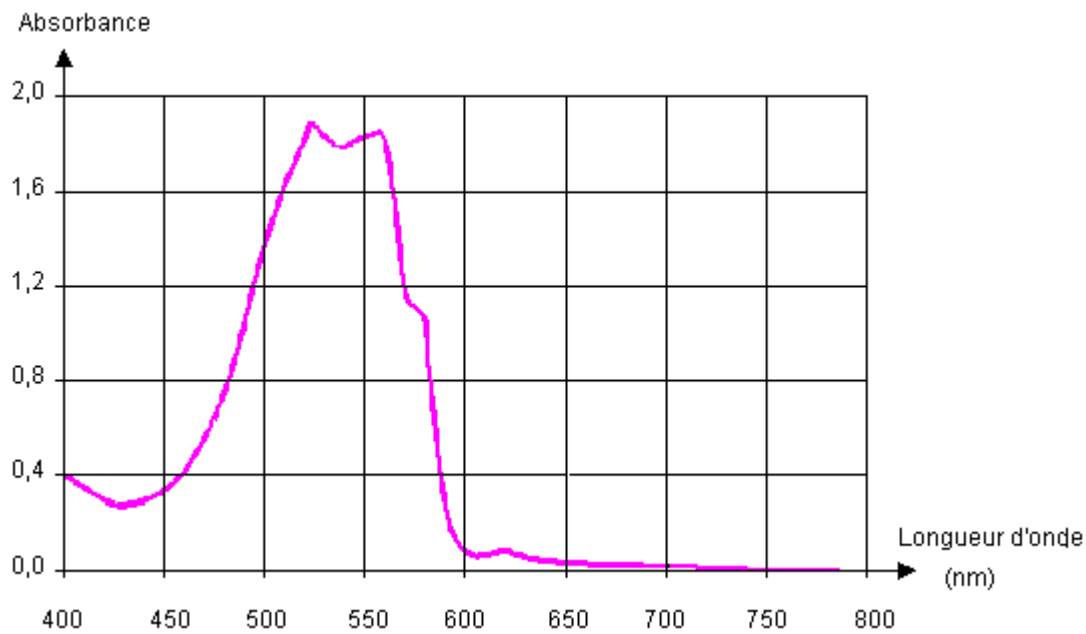
Vous avez à votre disposition :

- La solution de Dakin (rose, qui contient des ions permanganate dissous MnO_4^- (aq)).
- Un spectre d'absorption dans le domaine de la lumière visible d'une solution aqueuse de permanganate de potassium (rose).
- Une solution étalon de permanganate de potassium de concentration exactement connue $c_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Vous pourrez utiliser cette solution pour une mesure d'absorbance à une longueur d'onde convenable, mais aussi pour réaliser des solutions plus diluées (de concentrations plus faibles) dont vous mesurerez aussi les absorbances dans les mêmes conditions.

L'objectif est de déterminer la concentration molaire en ions permanganate dans la solution de Dakin.

- Vous justifierez votre choix de longueur d'onde pour les mesures d'absorbance.
- Vous construirez à l'aide de vos mesures d'absorbance une droite d'étalonnage reliant absorbance et concentration.
- Vous utiliserez cette droite pour :
 - Expliquer que vous avez validé la loi de Beer-Lambert
 - Déterminer la concentration molaire en ions permanganate dans la solution de Dakin.

Spectre :



3) La conductance et la conductivité, la loi de Kohlrausch, dosage d'une solution de chlorure de sodium

a. Présentation

De nouveau, l'objectif est le dosage par étalonnage.

L'espèce à doser est obligatoirement un ion dissous.

Le milieu, solution aqueuse, est donc un liquide dans lequel les entités (molécules et ions) sont mobiles, bien que proches les unes des autres.

Nous savons que le courant électrique consiste en la circulation ordonnée de particules chargées (dans les fils métalliques conducteurs, ce sont des électrons qui circulent sous l'action d'une tension (ou différence de potentiel) électrique.

Nous pouvons envisager qu'une solution aqueuse est conductrice de l'électricité si elle contient des particules chargées susceptibles de se déplacer de manière ordonnée sous l'influence d'une différence de potentiel électrique : des ions dissous.

Prenons l'exemple d'une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). Cette solution sera conductrice d'électricité du fait de la présence des ions dissous $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Bien entendu, les ions positifs se déplacent dans un certain sens et les ions négatifs dans l'autre sens sous l'action de la tension électrique imposée aux bornes de la cellule de mesure, mais tous contribuent au passage du courant, au caractère conducteur de la solution.

Le caractère conducteur d'un milieu peut être décrit quantitativement à l'aide de deux grandeurs physiques : la conductance G et la conductivité σ .

- La conductance G :

- il s'agit de l'inverse de la résistance R que l'on trouve par exemple dans la loi d'Ohm ($U = R \times I$).
- G s'exprime en siemens (S), $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$
- Comme $G = \frac{1}{R}$, la loi d'Ohm pour un milieu conducteur mais toutefois caractérisé par une certaine résistance peut s'écrire : $I = G \times U$. Cette relation est intéressante car elle permet d'avancer dans l'idée que nous pouvons nous faire d'un conductimètre :
 1. Nous disposons dans la solution d'une cellule constituée de deux plaques face à face entre lesquelles est imposée une tension électrique U constante.
 2. Plus il y aura d'ions pour transporter le courant, plus l'intensité mesurée sera importante.
 3. L'affichage peut donner directement la valeur de G , calculée à partir des valeurs de U (fixée) et de I (mesurée) : $G = \frac{I}{U}$.

- La conductivité σ :

- Nous pouvons toujours la définir comme étant l'inverse de la résistivité ρ , encore faudrait-il connaître cette grandeur...
- On trouve ρ dans l'expression de la résistance R d'un conducteur, de section constante S et de longueur L (schéma) :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (1)$$

Si nous remplaçons R par $\frac{1}{G}$ et ρ par $\frac{1}{\sigma}$, l'expression (1) mène à :

$$\sigma = \frac{GL}{S}$$

- Si l'unité de longueur choisie est le cm (et l'unité de surface le cm^2), l'unité de la conductivité σ est le $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Nous travaillerons souvent avec des $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- Si les dimensions de notre cellule de mesure sont fixes et connues, le calcul peut être fait par le conductimètre qui affichera directement la valeur de σ .

Remarque : en observant notre cellule, nous pouvons accepter de la voir comme deux plaques de 1 cm² distantes de 1 cm... Ce qui donnera pour σ en mS.cm⁻¹ la même valeur que pour G en mS.

Nous acceptons facilement l'idée suivante : plus la concentration de ces ions sera élevée, plus la solution conduira bien le courant.

Nous acceptons aussi facilement cette deuxième idée : un ion Cl⁻_(aq) ne se déplace pas tout à fait de la même manière qu'un ion Na⁺_(aq). La contribution à la conductivité de la solution n'est pas la même selon l'ion dont on considère la circulation au sein de cette solution.

Il doit exister une loi qui relie la propriété conductrice d'une solution et les ions (nature et concentration) présents dans cette solution.

C'est la **loi de Kohlrausch**, que nous présentons aujourd'hui uniquement dans le cadre de l'exemple qui nous intéresse (la solution de chlorure de sodium) :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] \quad (2)$$

- [Na⁺] et [Cl⁻] : concentrations des ions oxonium et éthanoate, elles seront exprimées en mol.m⁻³
- σ : conductivité de la solution. Elle sera mesurée en mS.cm⁻¹, il faudra la convertir en mS.m⁻¹ au moment des calculs.
- λ_{Na^+} et λ_{Cl^-} : les « conductivités molaires » de nos deux ions. La conductivité molaire λ d'un ion traduit la façon dont celui-ci transporte le courant, cela illustre entre autres choses sa capacité à se déplacer dans le milieu.
 - o $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
 - o $\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Défi unités : Attention lorsque vous manipulerez l'expression (2) !

- o Les concentrations sont souvent données en mol.L⁻¹, c'est à dire en mol.dm⁻³
- o La conductivité est mesurée en mS.cm⁻¹
- o Les conductivités molaires sont données en mS.m².mol⁻¹.

Il faut donc homogénéiser les unités spatiales sinon il va y avoir défaut d'homogénéité et les calculs mèneront à des résultats faux. Nous nous proposons de tout ramener au mètre en maîtrisant les conversions suivantes (exemple : utilisation de la loi de Kohlrausch pour déterminer une valeur de concentration) :

- o Nous convertissons σ en mS.m⁻¹ (1 mS.m⁻¹ = 100 mS.cm⁻¹)
- o Nous mettons alors en œuvre un calcul permettant de déterminer une valeur de concentration, mais elle sera calculée en mol.m⁻³.
- o Nous convertissons la concentration en mol.L⁻¹ (1 mol.m⁻³ = 1000 mol.L⁻¹).

b. La loi de Kohlrausch nous permet de comprendre que nous pouvons à nouveau réaliser un dosage par étalonnage

- Nous considérons une solution de chlorure de sodium de concentration c.
- Dans cette solution, nous avons donc seulement deux ions présents et nous pouvons écrire : [Na⁺] = [Cl⁻] = c.
- La relation (2) devient : $\sigma = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times c$
- La conductivité est donc proportionnelle à la concentration des ions.

Nous pouvons donc mesurer les conductivités de solutions de concentrations connues et tracer une courbe d'étalonnage $\sigma = f(c)$ qui, d'après notre raisonnement, devrait être une droite passant par l'origine du repère.

Nous pourrions ensuite utiliser cette droite pour déterminer la concentration d'une solution inconnue de chlorure de sodium.

c. Le TP

La solution inconnue de $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$ est disponible.

A vous de préparer les solutions étalons de votre choix. Il n'y a pas de solution mère, il y a du chlorure de sodium solide, de l'eau déminéralisée (pourquoi est-ce important ?), une balance au $1/100^{\text{ème}}$ de gramme et de la verrerie de précision et ses accessoires.

Le problème nouveau est que vous ne savez pas à quelle concentration réaliser la solution qui constituera la solution mère de vos solutions étalons (vous obtiendrez les autres par dilution).

Attention : il est possible que les résultats s'écartent un peu de toutes les prévisions. Ces éventuelles différences (qui n'empêcheront pas la réalisation du dosage) devront être expliquées.

Comme on vous a donné les valeurs des conductivités molaires, vous pouvez commencer par mesurer la conductivité de la solution inconnue et en déduire par un calcul simple une estimation de sa concentration.

Ensuite nous vous proposons de préparer la solution à une concentration exactement connue et valant environ le double de la concentration inconnue estimée.

La suite est classique :

- Réalisez avec beaucoup d'application la solution mère (pesée, dissolution) ainsi qu'au moins 3 solutions filles (dilutions).
- Mesurez les conductivités de ces solutions étalons
- Construisez la droite d'étalonnage.
- Mesurez la conductivité de la solution inconnue
- Déterminez la concentration en ions chlorure dans cette solution.

Matériel disponible :

- o Un conductimètre (donne des valeurs de conductivités σ)
- o Des solutions étalons (de chlorure de potassium) permettant de régler préalablement le conductimètre. L'étalonnage du conductimètre est le préalable obligatoire à toute mesure concernant le dosage envisagé.
- o Du chlorure de sodium solide (pur)
- o Une balance de précision au $1/100^{\text{ème}}$ de gramme
- o De l'eau déminéralisée (*pourquoi n'utilise-t-on pas l'eau du robinet ?*)
- o De la verrerie de précision permettant de réaliser des dilutions.

Ne confondez pas les solutions étalons, disponibles, qui servent à régler le conductimètre (solutions de chlorure de potassium) et les solutions étalons de chlorure de sodium que vous réalisez vous-même en vue du dosage par étalonnage...

d. Loi de Kohrausch, version générale

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$$

Nous retrouvons bien une somme (Σ) de contribution de chaque ion (désigné par un numéro général i), chaque contribution se présentant sous la forme du produit de la conductivité molaire de l'ion i (λ_i) par sa concentration (c_i).

4) Parenthèse : écart par rapport aux résultats, limite de validité des lois proposées

a. Introduction

Toutes ces lois ou expressions sont basées sur le concept de soluté tel que nous le connaissons depuis la classe de 2^{nde} : le soluté est nettement minoritaire par rapport au solvant et nous considérons qu'il n'interagit qu'avec les molécules de celui-ci. Les interactions entre ions ou molécules de soluté sont considérées comme inexistantes.

Si toutefois la concentration augmente fortement, ces interactions doivent être prise en compte, les modèles construits et les expressions ou lois qui en découlent ne seront plus valables, il faut les ajuster.

Nous ne développerons pas de nouveaux modèles, nous nous contenterons de remarquer les limites des modèles utilisés.

b. Le pH

- Mesurons le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$: il est supérieur à 0 !
- Mesurons le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: il est supérieur à 1 !

Aux fortes concentrations la formule du pH n'est plus valable.

Aux fortes concentrations, la formule de l'activité d'un soluté ($a = \frac{c}{c^0}$) n'est plus valable.

Nous considérons que la concentration $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est la valeur maximale à partir de laquelle la formule du pH est applicable.

c. Loi de Beer-Lambert

Lorsque nous décrivons une espèce chimique colorée en solution, nous savons qu'il y a derrière cette observation un modèle décrivant l'absorption de photons particuliers par l'espèce en question.

En réalité la structure électronique concernée n'est celle de l'ion seul, mais celle de tout un édifice constitué de l'ion entouré de plusieurs molécules de solvant.

Si les concentrations en ions augmentent trop fortement, il est possible qu'il y ait des modifications de ces structures, soit parce qu'elles sont proches les unes des autres et qu'elles interagissent entre elles, soit parce que dans certains édifices, un autre ion est venu remplacer une molécule d'eau. Dans les deux cas, il y aura modification des valeurs de niveau d'énergie... cela se traduit par une modification de la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ (il diminue).

d. Loi de Kohlrausch

Les valeurs des conductivités molaires λ_i sont dites « à dilution infinie »... Cela signifie qu'elles sont calculées en considérant le déplacement d'un ion rencontrant exclusivement des molécules d'eau (solvant).

Dès que les concentrations en ions conducteurs augmentent fortement, les valeurs des λ_i peuvent être profondément modifiées.

5) Spectroscopies infra-rouge et UV-visible : identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques

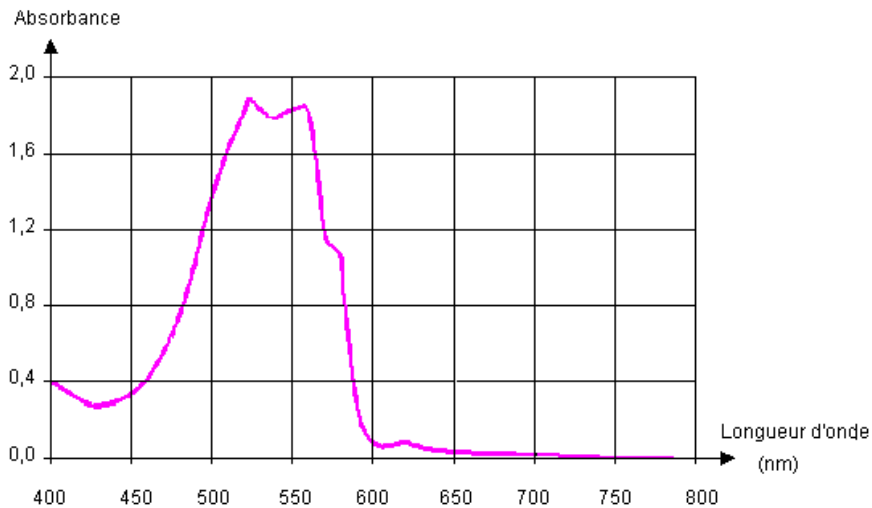
a. Introduction

L'interaction lumière-matière peut être mesurée. La plupart du temps nous réalisons des spectres d'absorption et nous présentons le résultat sous la forme d'un graphe abscisse ordonnée décrivant l'absorbance (ou toute autre grandeur équivalente) causée par une espèce chimique en fonction de la longueur d'onde (ou toute autre grandeur équivalente) du rayonnement envoyé sur l'échantillon de matière.

Nous avons jusqu'ici utilisé ces propriétés pour déterminer des valeurs de concentrations (nous avons mis en œuvre des dosages par étalonnage).

Nous pouvons aussi utiliser l'intégralité du spectre d'absorption et le considérer comme une donnée caractéristique de l'espèce chimique étudiée et qui peut nous permettre d'identifier cette espèce.

A titre d'exemple, nous pouvons considérer que ce spectre (dans le domaine de la lumière visible) est caractéristique de l'ion permanganate en solution aqueuse :



Sans aucune interprétation théorique, il nous suffit de comparer ce spectre à tous les spectres d'une bibliothèque pour considérer que nous avons identifié l'ion MnO_4^- (aq).

L'intitulé de la partie sépare toutefois la spectroscopie en deux parties, spectroscopie IR d'une part, UV-visible d'autre part. Pourquoi une telle différence ?

Parce que l'énergie transportée n'est pas du tout la même et l'absorption d'un rayonnement UV ne génère pas du tout le même type de modification que celle d'un rayonnement IR.

- L'absorption de rayonnements UV-visible provoque des transitions entre niveaux d'énergie électroniques.
- L'absorption de rayonnement IR, beaucoup moins énergétique, provoque des transitions entre niveaux d'énergie de vibration (On dira définitivement : « provoque la vibration des liaisons »).

b. Identification de molécules organiques par spectroscopie infra-rouge (rappels de 1^{ère})
Cette partie est fournie sous forme de photocopie

• **Présentation**

N.B. : Les modèles de la lumière, ondulatoire et corpusculaire, ont été décrits dans un chapitre précédent.

L'énergie des photons IR est largement insuffisante pour ioniser les atomes (leur arracher des électrons) ou pour casser des liaisons entre deux atomes. **Par contre elle correspond bien à l'énergie mise en jeu pour faire vibrer les liaisons dans une molécule.**

Comme l'énergie d'une radiation est aussi caractérisée par une valeur de fréquence, on peut facilement imaginer comment cette énergie peut être absorbée, c'est-à-dire convertie (d'énergie E.M. à énergie mécanique, de mouvement de vibration, d'oscillation des atomes les uns par rapport aux autres) :

- Chaque partie d'une molécule (deux atomes liés, un groupe d'atomes, ...) peut constituer un système qui peut se mettre en vibration (en oscillation) au même titre qu'une corde tendue ou qu'un ressort.
- A cause de paramètres divers (masses des atomes liés les uns aux autres, angles entre liaisons, caractère simple ou multiple d'une liaison, ...), chaque système vibrant est sans doute caractérisé par une fréquence de vibration bien spécifique que nous appellerons sa fréquence propre.

Si vous avez un petit ressort chez vous, suspendez un objet à l'une de ses extrémités et faites osciller : plus l'objet suspendu est lourd, plus l'oscillation est lente (plus la fréquence est faible). On peut donc, par analogie simplifiée, supposer qu'une liaison C-H se met en vibration à une fréquence plus élevée qu'une liaison C-O.

Encore mieux, si vous avez deux petits ressorts : vous les mettez côte à côte (« en parallèle ») et vous y suspendez l'objet, cela vibre plus vite qu'avec un seul ressort (pour un objet donné).

L'analogie chimique : une double liaison C=O à une fréquence propre d'oscillation supérieure à celle d'une simple liaison C-O.

(En classe : expérience professeur)

Nous irradiions maintenant l'échantillon de matière avec un faisceau de radiations IR.

- Si la radiation n'interagit pas avec l'échantillon de matière testé, elle le traverse ou elle est renvoyée sans perte. L'appareil détecte cette radiation comme n'étant pas absorbée.
- Si la radiation interagit avec la matière, elle va être absorbée et non (ou peu) détectée.

L'absorption du rayonnement a lieu si la fréquence du rayonnement est la même que la fréquence propre d'une partie de la molécule (liaison, groupe de liaisons, ...).

Il y a résonance.

Il y a accord entre les deux fréquences.

La fréquence du rayonnement est tout à fait adaptée pour mettre en oscillation un système vibrant particulier.

L'enregistrement des fréquences absorbées donnera des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans la molécule étudiée. **On obtient un spectre IR des fréquences absorbées.**

Le spectre IR d'une molécule donnée se présente sous la forme traditionnelle d'un graphe abscisse/ordonnée.

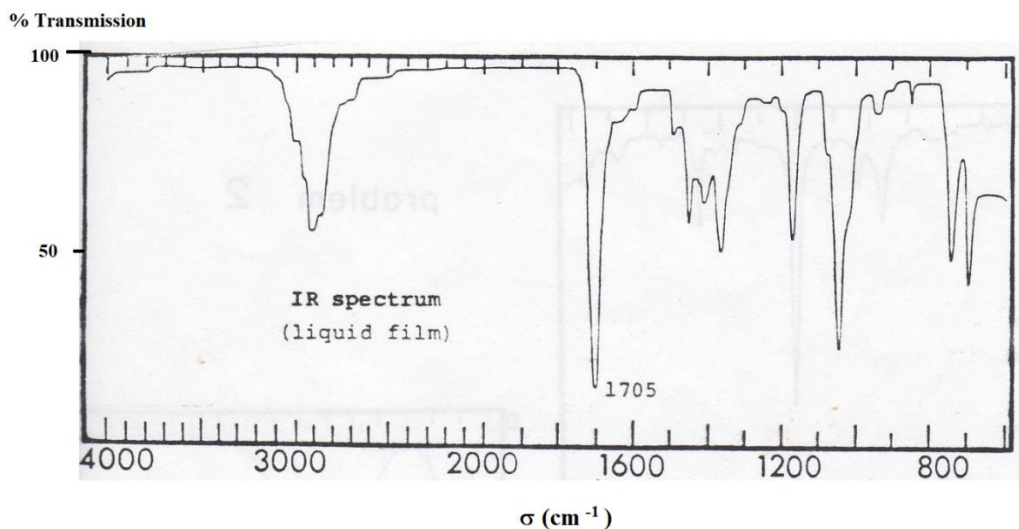
En abscisse du spectre, on pourrait indiquer les valeurs de la fréquence. En fait, on y trouve une autre grandeur, le **nombre d'onde σ** (sigma) qui s'exprime en cm^{-1} : $\sigma = 1/\lambda = \nu/c$ (σ est l'inverse de la longueur d'onde λ)

Ce qui compte, c'est que σ est proportionnel à la fréquence ν . Ainsi une valeur élevée de nombre d'onde caractéristique traduit une fréquence propre élevée.

Une liaison C-H cela vibre vers 3000 cm^{-1} , une simple liaison C-O vers 1100 cm^{-1} (en moyenne), une double liaison C=O vers 1700 cm^{-1} .

En ordonnée du spectre, on indique le pourcentage de lumière transmise. Ainsi, si une radiation est absorbée, elle n'est pas (ou peu) transmise (ou renvoyée) et il y a chute du signal au niveau de la valeur de σ correspondante.

Ci-dessous le spectre IR de la butanone :



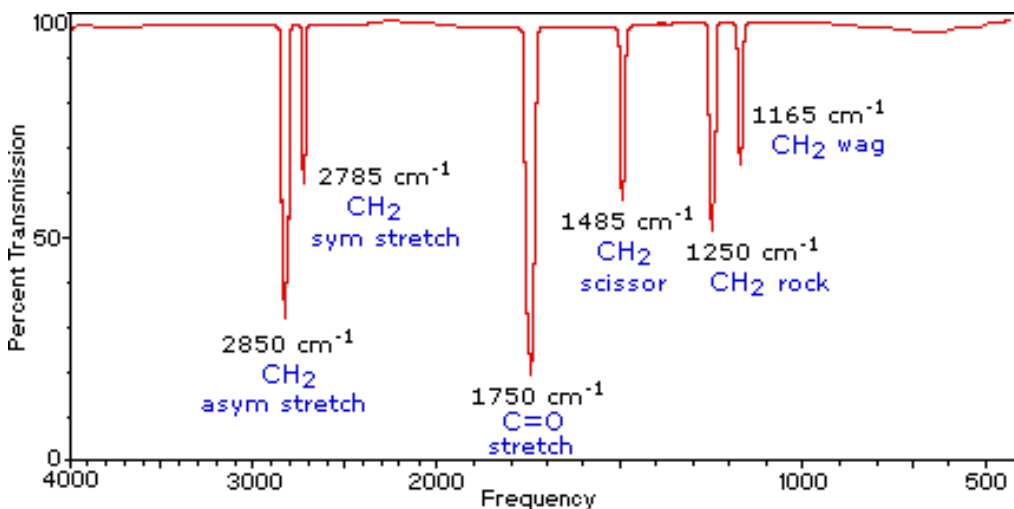
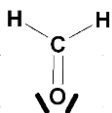
Nous notons qu'un spectre IR a une allure plutôt inhabituelle :

- Les valeurs décroissantes de σ sont graduées de gauche à droite.
- L'échelle horizontale est très souvent non linéaire (deux échelles, l'une entre 4000 et 2000 cm^{-1} , l'autre entre 2000 et 500 cm^{-1}).

Heureusement cela ne le rend pas plus difficile à interpréter, il y a juste quelques habitudes à prendre.

• **Exemple**

Le spectre IR (en version simplifiée) ci-dessous fait apparaître les absorptions caractéristiques des groupes C-H et C=O de la molécule de méthanal (cette molécule est de géométrie plane):



La molécule est très simple, nous pouvons d'abord imaginer comment les parties qui la constituent peuvent vibrer, en s'allongeant/se comprimant (stretch) en se déformant (scissoring, wagging, rocking, et twisting).

Nous constatons ensuite sur le spectre la présence des signaux attendus.

- **Précisions**

Les spectres IR sont décrits entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . Très souvent vous serez confrontés à des spectres couvrant le domaine $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Ce que l'on voit sur le spectre (rappel)

L'intensité transmise (comptée de 0 à 100%) en fonction du nombre d'onde. Une absorption correspondra donc à un minimum sur le spectre. Donc, si le % de transmission est égal à 100, la substance est transparente aux radiations IR.

- ***Renseignements donnés par un spectre IR :***

Il renseigne sur les groupes caractéristiques présents dans une molécule.

C'est logique, chaque groupe peut être associé à un ensemble de vibrations possibles et spécifiques.

Si on trouve sur le spectre des absorptions correspondantes, on pourra envisager la présence du groupe caractéristique dans la molécule étudiée.

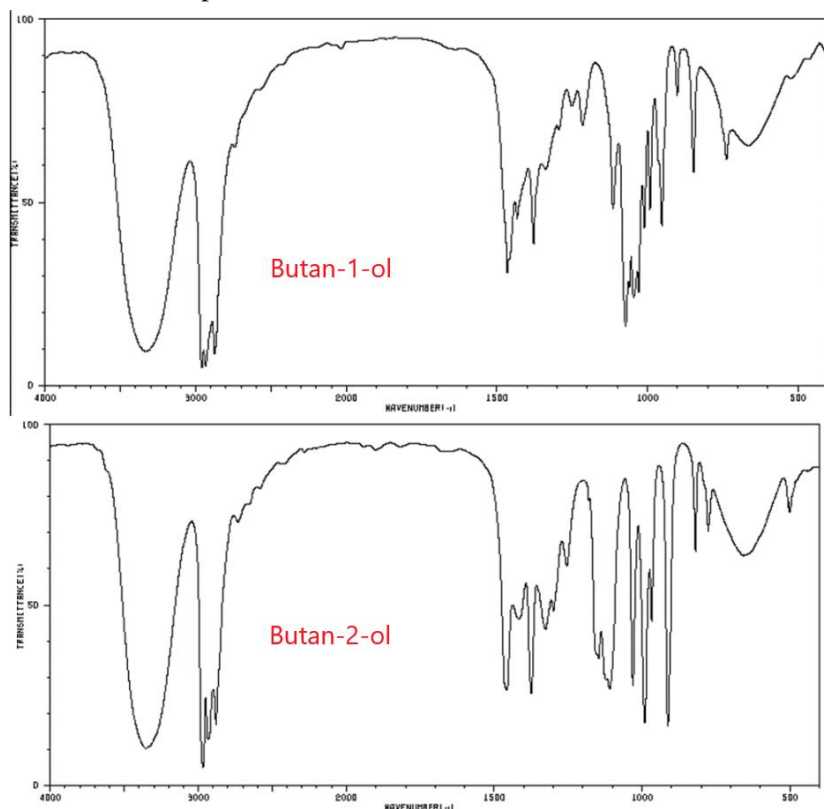
N.B. 1 : si on ne trouve pas les signaux correspondant à un groupe, cela peut aussi être très utile, cela nous permet d'affirmer l'absence d'un groupe caractéristique donné et d'éliminer une famille de molécule lors de notre étude.

Si, par exemple (voir III), nous avons mis en œuvre une transformation qui consistait en l'oxydation d'un alcool en cétone, nous pouvons vérifier la qualité de notre travail en réalisant le spectre IR du produit obtenu à l'issue de la synthèse :

- En constatant la présence d'un signal caractéristique d'une cétone : nous avons bien synthétisé une cétone.
- En constatant l'absence de signal caractéristique d'un alcool : il n'y a plus d'alcool dans le produit obtenu (soit parce qu'il a été entièrement consommé, soit parce qu'il a été convenablement éliminé au cours des opérations de séparation et de purification qui ont suivi la réalisation de la transformation chimique)

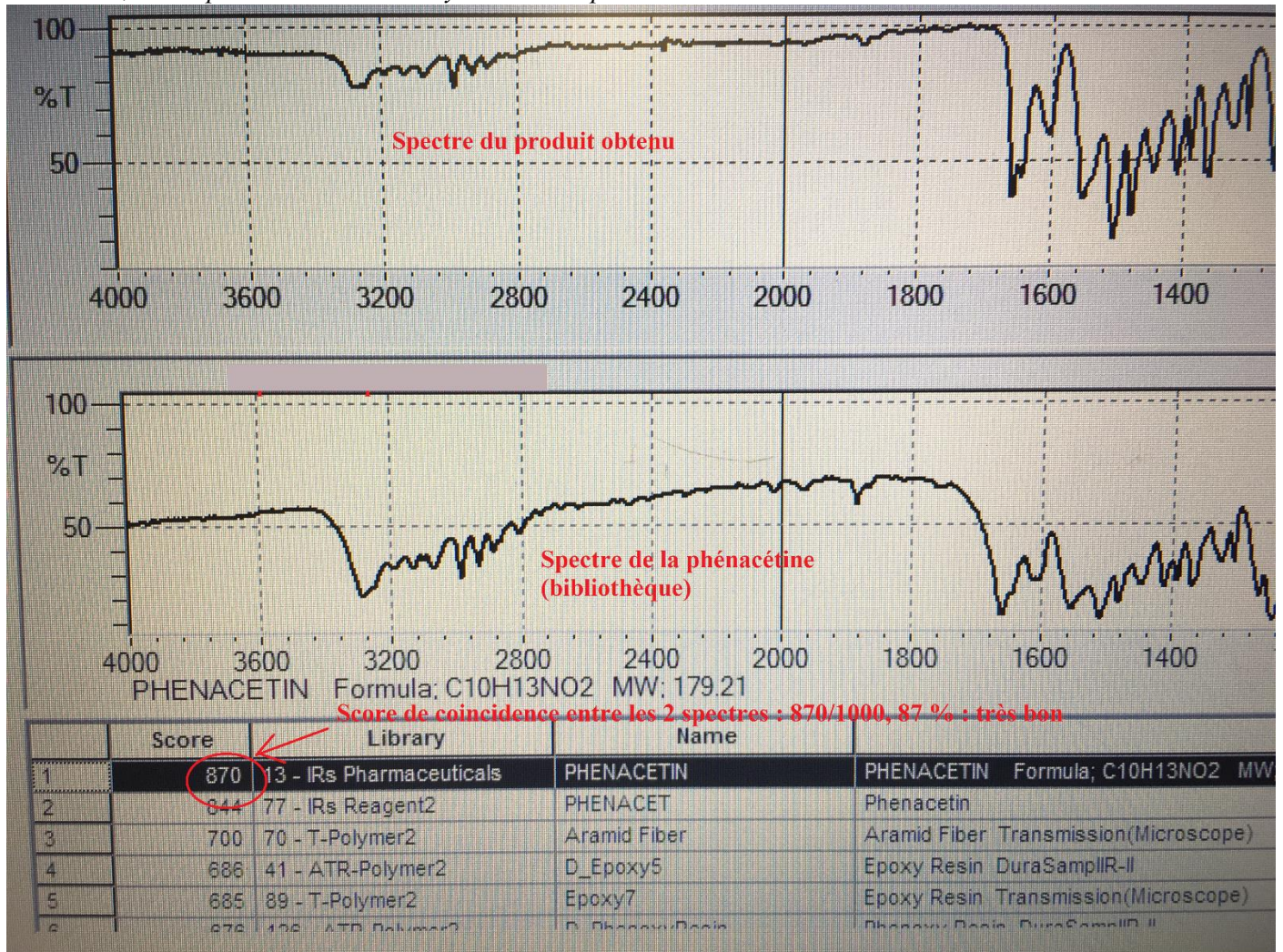
N.B. 2 : Le spectre IR ne renseigne pas bien sur la nature de la chaîne lors d'une observation simple.

Voici, à titre d'exemple, les spectres IR du butan-1-ol et du butan-2-ol, très difficiles à différencier en interprétant nous-mêmes les spectres :



Toutefois, si vous êtes équipé d'une bibliothèque de spectres, votre logiciel de spectroscopie IR dispose d'un outil de comparaison et peut vous mener à une identification complète et précise de votre produit.

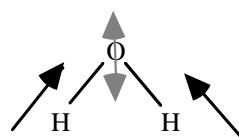
Ci-dessous, l'exemple du résultat d'une synthèse de la phénacétine :



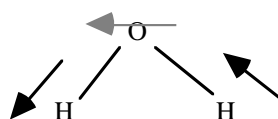
○ Il y a différents modes de vibration

Les vibrations d'allongement (stretching) où deux atomes liés vibrent l'un par rapport à l'autre dans l'axe de la liaison. Nous pouvons faire l'analogie avec les oscillations d'un ressort (si l'atome est lourd la fréquence diminue; si on a une liaison multiple, plus solide, la fréquence augmente, etc...).

on distingue vibrations symétriques et vibrations dissymétriques



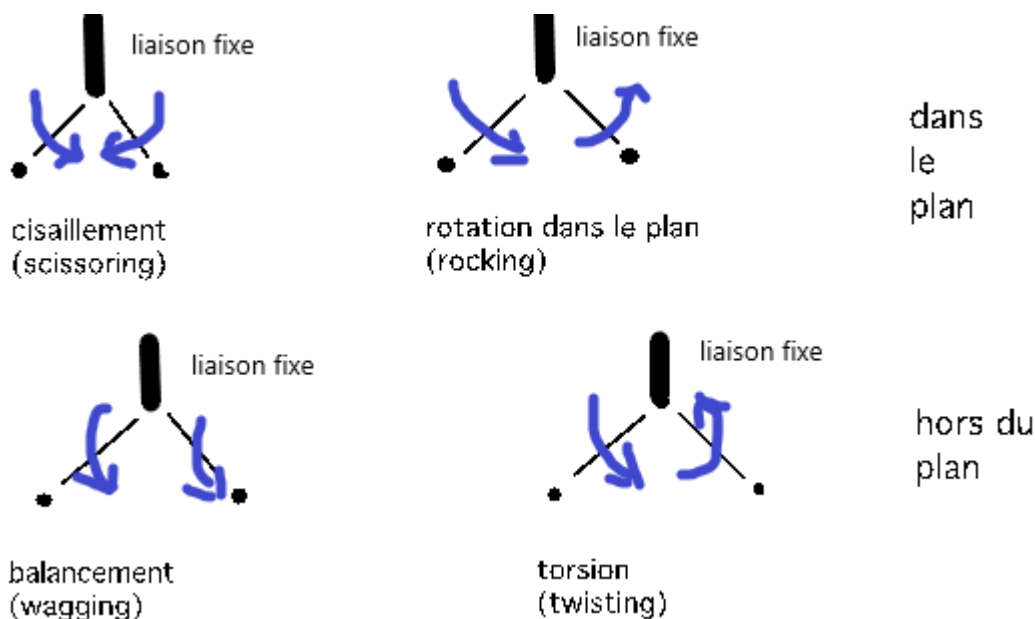
SYMÉTRIQUE



DISSYMÉTRIQUE

Les vibrations de déformation : la position des atomes change par rapport à l'axe initial des liaisons impliquées dans la vibration, il y a variation des angles de liaisons. Si nous considérons une vibration à trois atomes (mais il peut y en avoir plus), la déformation peut se réaliser dans le plan défini par les trois atomes ou hors de ce plan. Ces vibrations demandent moins d'énergie et sont détectées entre 200 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

Précisons :



○ Les grandes régions d'un spectre IR.

- La région 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} : bandes correspondant aux vibrations d'allongement de la plupart (mais pas tous) des groupes caractéristiques présents (O-H, N-H, C-H, C=O,...).

- La région 1500 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} : c'est une région complexe, on l'appelle l'empreinte digitale du composé. De nombreuses bandes caractéristiques de vibrations de déformation s'y trouvent ainsi que les bandes de vibrations d'allongement, par exemple celles des liaisons C-O (plus généralement des simples liaisons entre un carbone et un atome plus lourd). C'est une région difficile à interpréter mais très importante si on doit comparer le spectre avec un spectre de référence.

- La région 1000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} : on y trouve essentiellement les bandes de vibrations de déformation hors du plan de structures planes (C=O, composés éthyléniques ou aromatiques), elles permettent par exemple de décider si on a affaire à une **molécule Z ou E**, si on a un dérivé benzénique monosubstitué, disubstitué en ortho (1,2), méta (1,3) ou para (1,4), etc.

○ Intensité des absorptions.

L'intensité de l'absorption peut être forte (**F** ou **s**, de « strong »), moyenne (**m**), ou faible (**f** ou **w**, de « weak »).

L'intensité dépend de la variation du moment dipolaire permanent de la liaison que l'absorption provoque !

Les liaisons parfaitement symétriques (par exemple la liaison C=C du but-2-ène) **donc parfaitement apolaires n'absorberont donc pas en IR.**

A ce propos, O₂ et N₂, molécules diatomiques, parfaitement symétriques et apolaires, n'absorbent pas les IR, on peut donc travailler dans l'air (voir exercice page suivante)

- Une table très complète des absorptions IR est disponible sous la forme d'un document indépendant.

c. Spectroscopie UV-visible (avec pour objectif l'identification)

Cette partie, à la fois brève et détaillée, est à lire tranquillement.

Ce qui est exigé et en fin de compte très simple, c'est de savoir, face à un spectre fourni, utiliser une table d'absorptions caractéristiques dans le domaine UV-visible et d'en tirer des informations permettant d'identifier une espèce chimique.

Encore plus simple : savoir procéder à l'identification par simple comparaison entre le spectre réalisé et une bibliothèque de spectres.

Nous exigeons aussi de votre part la maîtrise d'un peu de nouveau vocabulaire.

- **Présentation**

L'absorption d'un rayonnement UV-visible entraîne des modifications des états électroniques de la molécule perturbée. Avec l'énergie apportée, certains électrons passent d'un niveau à un autre, on dit qu'il y a transition électronique. La transition se fait, à l'état fondamental, d'un niveau occupé vers un niveau vacant (ou semi rempli), la molécule se trouve alors dans un état excité.

- **Exemple**

Pour la double liaison C=O d'un composé quelconque, on a des électrons de valence dits « σ », d'autres dits « π » (voir précisions pendant la séance) et des électrons non liants dits « n ». Il y a cinq niveaux à considérer (par ordre d'énergie croissante) : σ , π , n , σ^* , π^* . Les trois premiers étant occupés à l'état fondamental, on peut théoriquement envisager les transitions (suite à l'absorption de photons) vers les niveaux « * », inoccupés, qui portent par ailleurs le nom de niveaux anti-liants.

Les transitions sont : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$,

- **Remarques**

- Nous ne considérerons pas d'autres électrons que ceux de valence (l'énergie apportée par un rayonnement UV-visible est de l'ordre de l'énergie des liaisons).
- Nous verrons que toutes les transitions ne se font pas (même si le photon apporte exactement l'énergie requise) ; certaines sont dites permises, d'autres sont dites interdites (voir point suivant, « Intensité d'une absorption »)
- La longueur d'onde pour laquelle il y a maximum d'absorption est notée λ_{\max} .
- Lorsque nous mesurons une absorption, nous n'observons pas sur le spectre pas une raie fine, mais plutôt une bande assez large la plupart du temps (*discussion*)

- **Intensité d'une absorption.**

Elle est définie par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon lc$ (ϵ étant le coefficient d'extinction molaire, c'est lui qui caractérise le fait que la transition soit permise ou interdite). La valeur de ϵ est directement liée à la probabilité de transition qui dépend de la géométrie de l'occupation de l'espace dans les deux états d'énergie impliqués dans la transition. Si les géométries sont voisines (*discussion*), la transition sera facile, donc permise, et le signal caractérisant l'absorption sera intense. Si les géométries sont radicalement différentes (par exemple de symétries perpendiculaires), la transition sera difficile, voire interdite ... on peut carrément n'avoir aucun signal à la longueur d'onde correspondante (alors qu'on disposait de l'énergie).

Pour qu'une transition soit permise, il faut donc qu'elle ne nécessite pas de provoquer de grandes transformations spatiales des nuages électroniques. Donc (ce n'est pas immédiat à comprendre, attention!) on aura :

- Transitions permises : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$
- Transition moyennement permise : $n \rightarrow \sigma^*$
- Transitions interdites (en principe... il arrive qu'on les détecte) : $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$

(Discussion)

- **Remarque**

Dans l'air, O₂ et N₂ qui peuvent absorber les UV pour donner des transitions. Les absorptions correspondantes se faisant à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm.

Si nous souhaitons détecter une absorption attendue à moins de 200 nm, il faut pouvoir travailler dans une atmosphère inerte, transparente aux UV. Malgré notre spectroscope très perfectionné, nous n'aurons pas cette possibilité.

Le même problème se pose avec la matière plastique constituant la cuve, ou le solvant dans lequel est dissoute l'espèce étudiée.

Nous nous intéresserons donc aux absorptions à des longueurs d'ondes supérieures à 200 nm et nous réaliserons nos spectres dans des cuves en quartz, n'absorbant pas les UV (100 € la cuve).

- **Vocabulaire.**

- Un système (par exemple un groupe de deux atomes liés) responsable d'une absorption UV-visible est appelé un **chromophore**.
- Les groupements fonctionnels voisins d'un chromophore pouvant modifier sa nature, c'est-à-dire la valeur de sa λ_{\max} ou celle de l'intensité I de l'absorption (valeur de ϵ , donc) sont des groupements **auxochromes**.
- Effets d'un auxochrome:
 - Augmentation de I : effet **hyperchrome**.
 - Baisse de I : effet **hypochrome**.
 - Augmentation de λ_{\max} : effet **bathochrome**.
 - Baisse de λ_{\max} : effet **hypsochrome**.

- **Tables fournies**

- **Conclusion**

En plus d'être utilisée de façon quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert, la spectroscopie UV-visible permet de détecter la présence de certains chromophores et peut donc servir aussi de technique d'identification.

**d. TP : identifications de groupes caractéristiques par spectroscopie IR et UV
(toutes les espèces chimiques testées sont incolores)**

Le principe de la séance est très simple : vous disposez de flacons numérotés de 1 à 7. Vous devez, en réalisant des spectres IR et UV, identifier l'espèce contenue dans chaque flacon.

La liste des espèces est gentiment fournie, mais dans le désordre :

Toluène Aniline Propan-2-ol Acide benzoïque Benzaldéhyde Acétanilide Propanone

Les formules développées de ces espèces chimiques ne sont pas données, vous devez vous renseigner pour les trouver.

Remarque importante :

- *Un spectre IR se réalise avec l'espèce pure (voir pendant la séance).*
- *Un spectre UV se réalise en solution. Il faut donc ne pas s'intéresser aux signaux d'absorption dus au solvants, qui seront indiqués. Les 7 flacons de produits purs (pour spectro IR) sont donc doublés de 7 flacons des mêmes produits dissous dans un solvant adapté : il s'agit de cyclohexane ou d'éthanol. La cuve en plastique peut aussi absorber les UV. Nous pouvons donc commencer :*
 - *Réaliser le spectre de la cuve vide (Nous réalisons le blanc avec... rien, l'air...)*
 - *Réaliser le spectre du cyclohexane (nous réalisons le blanc avec la cuve vide. (voir pendant la séance)*

Sur le compte-rendu :

- Pour chaque espèce chimique, anticiper le résultat, c'est-à-dire :
 - Présenter la molécule avec sa formule topologique.
 - Indiquer quels signaux caractéristiques sont attendus sur le spectre IR.
 - Indiquer quelles bandes d'absorptions caractéristiques sont attendues sur le spectre UV.
- Présenter pour chaque spectre réalisé les informations importantes permettant d'identifier la molécule.

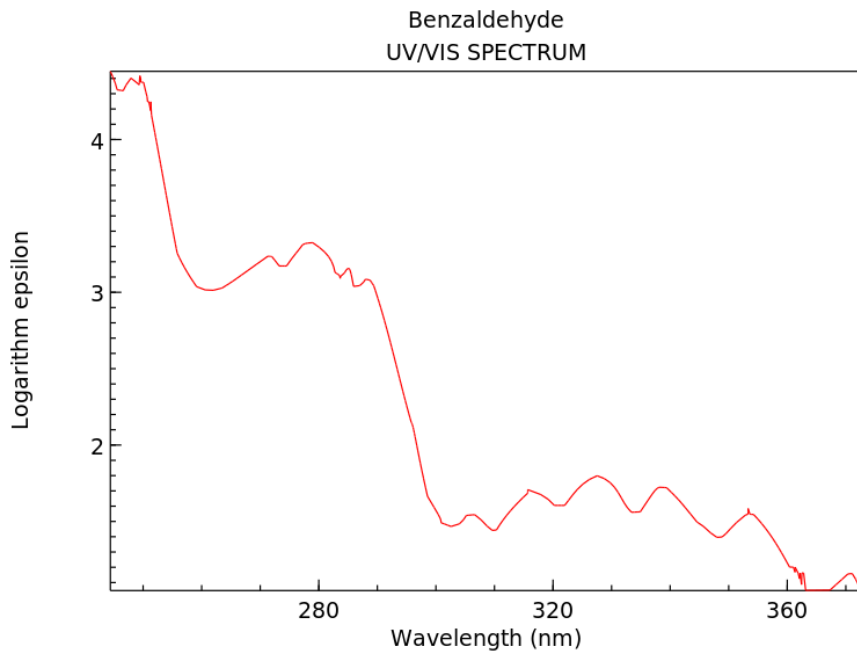
Vous ne vous contenterez pas d'une seule preuve. Vous devez donner un maximum d'informations concordantes, allant toutes dans le même sens : l'identification d'une espèce chimique organique.

- Citer deux autres techniques d'analyse qui auraient pu être mises en œuvre pour confirmer les identifications réalisées :
 - L'une des deux concerne les liquides.
 - L'autre concerne les solides.

Les solutions :

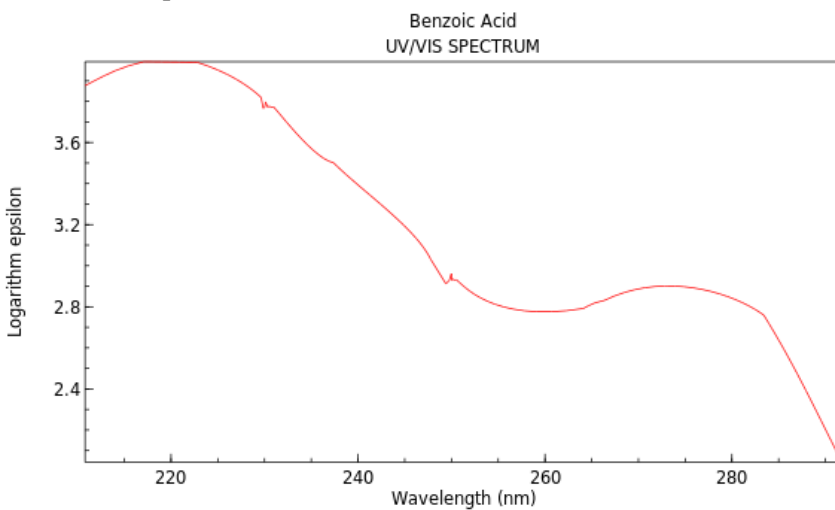
- 1- Propan-2-ol
- 2- Propanone
- 3- Acide benzoïque
- 4- Benzaldéhyde
- 5- Aniline
- 6- Acétanilide
- 7- Toluène

Spectres UV associés :
Benzaldéhyde



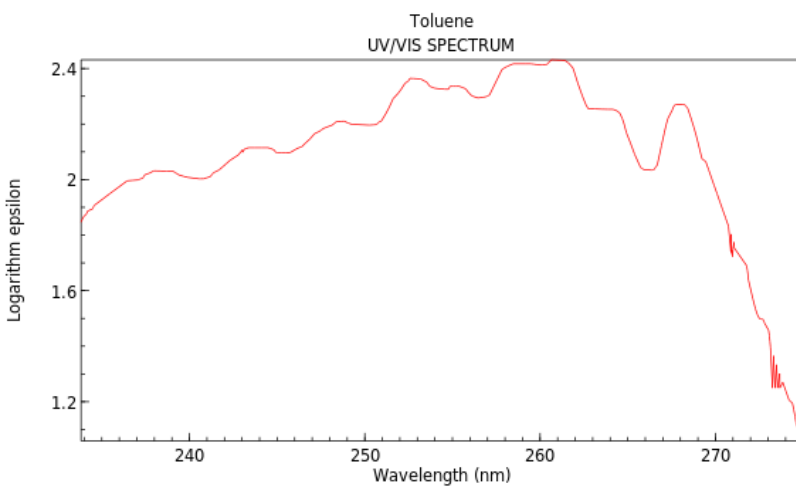
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Acide benzoïque :



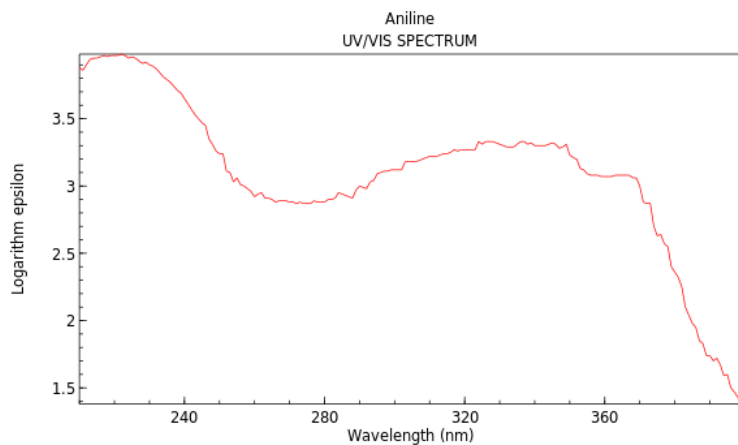
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Toluène



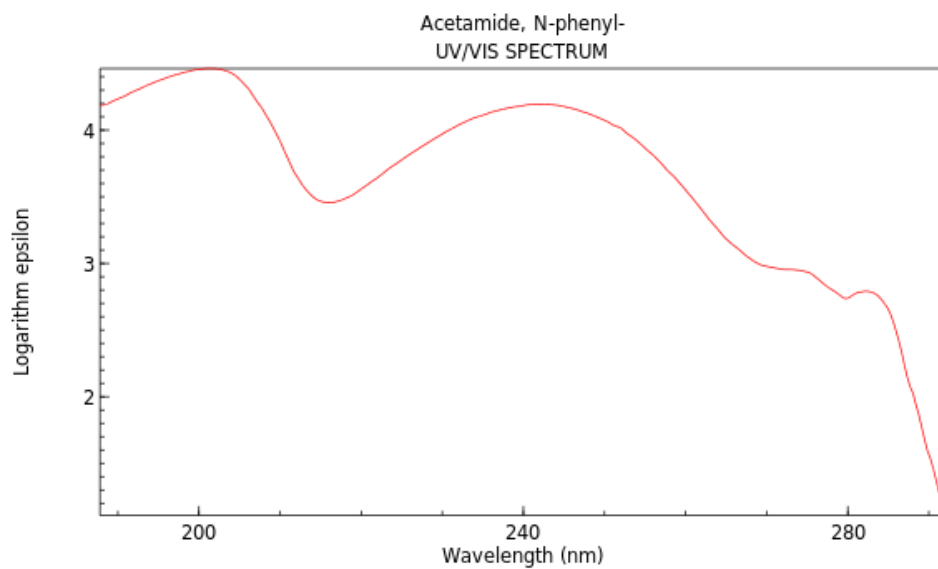
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

ààà
Aniline :



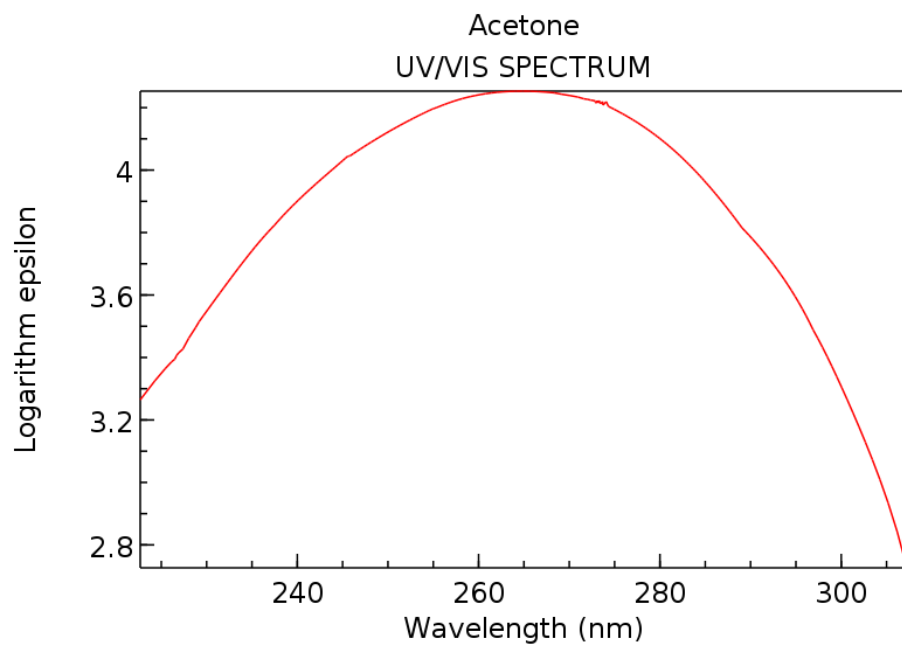
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Acétanilide :



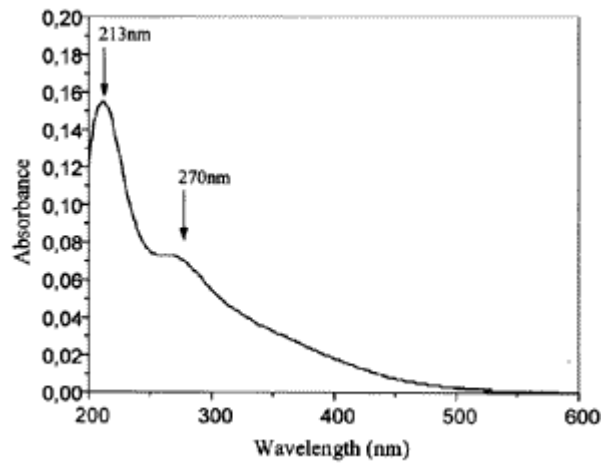
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Propanone :



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Propan-2-ol :



III Analyser un système chimique par des méthodes chimiques

1) Préliminaire : maîtriser la préparation des solutions (approfondissements)

Nous travaillerons sur quelques exemples et les réponses apportées dépendront des problématiques rencontrées, essentiellement au cours de nos séances de TP.

2) Dosage par titrage

a. Présentation

Nous faisons **réagir** l'espèce à doser : elle est confrontée à une autre espèce chimique, (un réactif), il se produit une transformation chimique sur laquelle nous pourrions travailler avec précision si :

- Nous savons écrire une équation de la réaction que l'on associe à la transformation observée ;
- Nous connaissons la valeur du volume apporté de la solution de l'espèce à doser ;
- Nous sommes en mesure de détecter avec précision la quantité de réactif qui permet d'en finir avec la transformation. (nous appelons cela atteindre l'équivalence de la réaction de dosage)

Avec tous ces « si » réalisés, nous pouvons réaliser des calculs simples et déterminer la concentration de notre espèce en solution.

La méthode s'appelle alors titrage.

L'espèce à doser est aussi désignée en tant que réactif titré,

le réactif est alors précisément désigné réactif titrant.

Si nous souhaitons en œuvre et exploiter une réaction de dosage, une réaction support d'un dosage par titrage, il faut pouvoir détecter l'équivalence de celle-ci.

Il nous faut donc considérer une réaction de dosage « convenable » :

- « rapide » ;
- « totale » ;
- « unique ».
- pour laquelle on détecte facilement quand : « ça y est, on a fini », « ça y est, on a versé pile-poil la quantité de réactif pour consommer toute l'espèce initialement apportée », « les réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques », ... :

« Nous avons atteint l'équivalence de la réaction de dosage »

Si les trois premières conditions sont réalisées, il y a toujours moyen de s'arranger pour la détection de l'équivalence. Pour cela, nous avons plusieurs solutions. Nous pouvons :

- Suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est-à-dire au fur et à mesure que nous ajoutons petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, nous saurons interpréter cette évolution et en déduire à quelle quantité de réactif titrant apporté correspond l'équivalence.
- Utiliser un indicateur de fin de réaction afin de repérer visuellement l'équivalence essentiellement par un changement de couleur du milieu réactionnel.
- etc...

L'utilisation d'une réaction chimique support d'un titrage doit nous permettre :

- D'établir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.
- D'exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.

b. Précisions sur un exemple

(Cet exemple est l'occasion de réviser les réactions d'oxydoréduction)

Nous cherchons à doser (à déterminer la concentration, notée c_1) le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans une solution « d'eau oxygénée ». $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est donc le réactif titré.

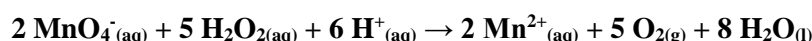
Un volume précis de cette solution est prélevé, on le note V_1 . La prise d'essai est placée dans un bécher (ou un erlenmeyer). La quantité de matière de peroxyde d'hydrogène apporté est $n_1 = c_1 V_1$

Le réactif titrant est l'ion permanganate MnO_4^- (aq). Il est apporté sous la forme d'une solution aqueuse de concentration molaire notée c_2 . Nous versons petit à petit cette solution à l'aide d'une burette graduée, Nous savons donc en permanence quel volume V_2 est versé. Nous maîtrisons donc en permanence la quantité de matière d'ions permanganate apportés : $n_2 = c_2 V_2$.

La réaction de dosage

Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction qui sera considérée comme totale et suffisamment rapide pour que nous puissions l'utiliser pour réaliser des « bilans matière » fiables (calculs de quantités de matière formées, consommées, réagissant ensemble, ...).

L'équation de la réaction a été établie (à partir de deux demi-équations) :



Prenons notre temps et dressons trois bilans matières (aucun raisonnement sur l'ion H^+ (aq) qui est toujours apporté en excès) :

Nous rappelons que $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ est le réactif titré (« bécher ») et que MnO_4^- (aq) est le réactif titrant (« burette »).

- **Bilan n° 1** : la quantité de réactif titrant versé mène à un état final situé avant l'équivalence (il reste du réactif titré).
- Le **bilan n° 2** correspond à l'**équivalence** : **les deux réactifs ont été apportés dans les proportions stœchiométriques**. Dans l'état final, il n'y a plus ni permanganate, ni peroxyde d'hydrogène.
- **Bilan n° 3** : nous avons dépassé l'équivalence : il n'y a plus de peroxyde d'hydrogène et on trouve dans le bécher un excès de permanganate ajouté.

Autrement dit :

- Avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant.
- A l'équivalence, les deux réactifs sont limitant dans la mesure où, étant apportés dans les proportions stœchiométriques, ils sont entièrement consommés au même stade, c'est-à-dire pour la même valeur de x_{max} .
- Après l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titré.

A l'équivalence il y a changement de réactif limitant.

Tableau d'avancement correspondant au bilan n°1 (avant l'équivalence) :

	$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_{2(\text{g})} + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
Etat initial ($x = 0$ mol)	n_2	n_1	excès	0	0	solvant
Etat en cours (x)	$n_2 - 2x$	$n_1 - 5x$	excès	$2x$	$5x$	solvant
Etat final	0	$n_1 - \frac{5}{2} n_2$	excès	n_2	$\frac{5}{2} n_2$	solvant
$(x_{\text{max}} = \frac{n_2}{2})$						

Tableau d'avancement correspondant au bilan n°2 (à l'équivalence) :

$$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

Etat initial (x = 0 mol)	n ₂	n ₁	excès	0	0	solvant
Etat en cours (x)	n ₂ - 2x	n ₁ - 5x	excès	2x	5x	solvant
Etat final	0	0	excès	n ₂	n ₁	solvant

Nous avons donc à l'équivalence :

$$n_2 - 2x_{\text{max}} = 0 = n_1 - 5x_{\text{max}} \text{ pour la même valeur de } x_{\text{max}}, \quad \text{ce qui donne l'égalité : } x_{\text{max}} = \frac{n_2}{2} = \frac{n_1}{5} \quad (1)$$

C'est cette relation qui nous permettra de remonter à la valeur de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Tableau d'avancement correspondant au bilan n°3 (après l'équivalence) :

$$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

Etat initial (x = 0 mol)	n ₂	n ₁	excès	0	0	solvant
Etat en cours (x)	n ₂ - 2x	n ₁ - 5x	excès	2x	5x	solvant
Etat final	$n_2 - \frac{2}{5}n_1$	0	excès	$\frac{2}{5}n_1$	n ₁	solvant

($x_{\text{max}} = \frac{n_1}{5}$)

Il ne nous reste plus qu'à trouver un moyen de détecter l'équivalence.

Dans notre exemple nous sommes chanceux : parmi toutes les espèces de notre système chimique (toutes celles dont on trouve la formule dans l'équation de la réaction), seul l'ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ est coloré (il est rose).

Les deux questions fondamentales (que l'on se pose chaque fois que l'on réalise un dosage par titrage) sont :

- Comment allons-nous repérer l'équivalence, c'est-à-dire l'état du système tel que nous venons de verser la goutte de solution de permanganate qui a permis de faire réagir les dernières molécules de peroxyde d'hydrogène présente dans le bécher ?
- Ayant détecté l'équivalence, nous lui associons un volume versé de solution de réactif titrant noté V_{2E} qui peut être utilisé dans la relation (1).
- Nous constatons alors que dans cette relation (1), la seule inconnue est la concentration c_1 .

Illustration à l'aide d'un programme Python des évolutions de concentrations des réactifs titrant/titré dans le bécher au cours du dosage (voir programme).

Manipulation (professeur ou TP élèves selon le calendrier)

Ce que nous appelons « eau oxygénée » correspond en fait à deux choses :

- Du point de vue moléculaire, il s'agit de la molécule de formule H_2O_2 , que nous nommons volontiers « eau oxygénée », mais qui porte plus rigoureusement le nom de peroxyde d'hydrogène.
- Dans le commerce, on appelle « eau oxygénée » toute solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

La concentration en peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ dans l'eau oxygénée commerciale sur laquelle nous allons travailler est présentée de deux façons relativement originales sur l'étiquette de la bouteille :

- « Eau oxygénée 110 volumes » (1)
- « Eau oxygénée à 33 % (massique) » (2)

Après avoir expliqué ces indications, vous les convertirez en concentrations molaires afin de vérifier qu'elles sont cohérentes.

Données, aides :

- « 110 volumes » : cette donnée signifie que, selon la réaction de décomposition d'équation $2 \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$, 1 L de solution d'eau oxygénée peut générer 110 L de dioxygène gazeux. Le volume molaire d'un gaz (quel que soit ce gaz) dans les conditions dites normales sera pris égal à $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- « 30 % massique » : cette donnée signifie que dans 100 g de solution d'eau oxygénée, il y a 30 g de peroxyde d'hydrogène dissous. La densité de la solution d'eau oxygénée vaut $d = 1,10$.

Dosage du peroxyde d'hydrogène

Introduction

La décomposition spontanée de l'eau oxygénée étant un phénomène courant, mais qui peut être ralenti. Nous envisageons de vérifier la concentration indiquée par l'étiquette dans une bouteille d'eau oxygénée assez ancienne mais toutefois conservée dans des conditions adaptées (obscurité + basse température = au réfrigérateur). Pour cela nous allons mettre en œuvre une **réaction de dosage** du peroxyde d'hydrogène par l'ion permanganate et nous disposons pour cela d'une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)}$) de concentration $c_2 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Mise en œuvre

Dans la burette la solution de permanganate (correctement acidifiée)

Dans le bécher $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée de concentration inconnue c_1 . Cette solution de travail est **diluée 100 fois** par rapport à la solution commerciale.

Barreau aimanté, agitation maîtrisée.

Que vaut la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée commerciale ?

Aide :

- La concentration dans la solution commerciale vaut donc $c = 100 \times c_1$
- Nous calculerons c_1 grâce à la détermination de l'équivalence.

Y a-t-il cohérence avec l'indication de l'étiquette ?

c. *Titration avec suivi pH-métrique (TP)*
(Doser avec l'aide d'une réaction acide-base, 1^{ère} Partie)

Tout ce qui est écrit en italique appelle une présentation ou une réponse dans le CR.

Nous allons travailler dans le cadre de réactions acide-base et nous envisageons de doser une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à l'aide d'une solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

Rappel (à savoir absolument) :

Le chlorure d'hydrogène HCl est qualifié d'acide fort dans la mesure où il réagit totalement avec l'eau solvant (qui joue alors le rôle de base).

Une solution d'acide chlorhydrique de concentration c_A n'est donc pas une solution de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, mais plutôt une solution de ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) qui contient $c_A \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions oxonium H_3O^+ . L'ion oxonium est l'espèce la plus acide effectivement présente dans cette solution et réagira avec l'ion $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de la solution de soude.

Ecrivons la réaction de dissociation de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Ecrivons la réaction de dosage

Cette réaction est rapide et totale (comme toutes les réactions de dosage)

Son caractère total sera (enfin !) démontré ultérieurement dans le cadre de ce cours.

Principe

Considérons donc que l'on veuille doser une solution d'acide chlorhydrique par une solution de soude. Nous allons aujourd'hui suivre le pH du mélange au fur et à mesure de l'addition de soude, espérant que ce pH évoluera d'une façon telle que cela nous permettra de détecter l'équivalence (nous aurons donc réalisé un dosage par suivi pH-métrique).

Schéma du dispositif expérimental (incluant un pH-mètre)

Rappel de la définition de l'équivalence et application dans le cas présent

Notre problème pratique : comment détecter l'équivalence ?

Nous allons en fait réaliser ce premier protocole de dosage acide/base tout en connaissant le résultat à l'avance, c'est à dire procéder avec des solutions connues, celle de réactif titrant (soude de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et celle de réactif titré (acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Ainsi nous pourrons réaliser des calculs prévisionnels et prévoir pour quel volume de soude versé V_{BE} nous devrions atteindre l'équivalence.

Puis nous procéderons à l'addition de solution de soude et nous noterons l'évolution du pH en traçant la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{Bversé}})$: s'il existe une singularité au niveau de l'équivalence (dont nous connaissons à l'avance la position – volume V_{BE}), alors nous pourrons utiliser cette singularité au cours de dosages ultérieurs : là où nous observerons cette singularité, nous saurons que nous sommes en train de passer l'équivalence de la réaction de dosage.

Dosage préliminaire

Proposer et mettre en œuvre un mode opératoire pour la réalisation du protocole de suivis pH-métrique pour la réaction correspondant au dosage suivant:

acide chlorhydrique par soude (voir présentation)

Les solutions sont de concentrations connues, les prises d'essai (« prise d'essai » = volume prélevé de la solution de réactif titré à doser) sont connues, la valeur du V_{BE} peut être prévue par le calcul.

Tracer la courbe $pH = f(V_B)$, l'observer et conclure à propos de l'évolution du pH avant l'équivalence, aux alentours de l'équivalence et après l'équivalence.

Les conclusions seront généralisées pendant la séance ou ultérieurement (avec quelques ajustements selon la nature de la réaction de dosage).

Parenthèse : programme python de suivi des quantités de matière au cours du dosage (c'est le même que celui que nous avons présenté pour la réaction d'oxydoréduction, en plus simple dans la mesure ou la stœchiométrie de la réaction est ici élémentaire...)

Application : validation de la teneur en acide éthanoïque dans un vinaigre.

Déterminer le degré volumique d'acide éthanoïque dans le vinaigre, donner l'écart relatif avec la valeur indiquée sur l'étiquette.

Aide :

- La solution de soude (apporte le réactif titrant $HO^-_{(aq)}$) : $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- L'équivalence doit se situer aux alentours d'une moitié de burette versée (entre 7 et 17 mL de solution de réactif titrant si vous travaillez avec une burette de 25 mL).
Supposons que nous ayons apporté initialement un volume voisin de solution à doser, par exemple 10,0 mL. Nous en déduisons que les concentrations des solutions de réactifs titrant/titré doivent être voisines.
Avant de commencer, estimons donc la concentration de l'acide éthanoïque dans le vinaigre d'après l'indication de l'étiquette :
 - Vinaigre 6° (6 % volumique d'acide éthanoïque dans ce vinaigre)
 - Densité de l'acide éthanoïque pur : $d = 1$ (environ)
 - Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

Nous calculons (estimation) cette concentration et nous constatons qu'elle est beaucoup plus élevée que la concentration de la solution de soude.

Nous devons donc :

- Diluer le vinaigre avant le dosage (dilution simple menant à une solution de concentration c_A la plus proche possible de c_B).
- Procéder au dosage (suivi pH-métrique avec une prise d'essai de 10,0 mL de vinaigre dilué) et déterminer la concentration c_A en acide éthanoïque dans le vinaigre dilué.
- En déduire la concentration c dans le vinaigre commercial
- Vérifier si cette concentration est conforme avec le degré volumique annoncé sur l'étiquette.

d. Titration avec suivi conductimétrique (TP « libre »)

- Reprendre le dosage préliminaire réalisé au *c.* en remplaçant le pH-mètre par un conductimètre et interpréter la courbe $\sigma = f(V_B)$ obtenue. Cette courbe peut-elle être utilisée pour déterminer l'équivalence d'une réaction de dosage ?

- Application : dosage des ions $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ dans un déboucheur liquide (Destop) par suivi conductimétrique.
Attention : c'est l'acide qui est le réactif titrant (burette rincée avec soin).

- Le Destop a été dilué pour considérer une concentration adaptée à celle du réactif titrant, ici de l'acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer la concentration en $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ de la solution diluée de Destop
- Déterminer la concentration en $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ dans le Destop commercial. Le résultat est-il conforme aux indications de l'étiquette du flacon de Destop ?
- Si le suivi avait été pHmétrique, quel aurait été l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_A)$?