

## Méthodes physiques d'analyse d'un système chimique

*« L'imagination est plus importante que le savoir. » Albert Einstein*

### 5. La spectroscopie

La spectroscopie consiste à envoyer un rayonnement électromagnétique sur une espèce chimique, puis à analyser les rayonnements qu'elle absorbe ou émet. Cela permet d'identifier et de mieux connaître cette espèce.

#### A. La spectroscopie infrarouge

Quand une lumière infrarouge traverse un échantillon, **certaines liaisons** absorbent de l'énergie et se mettent **à vibrer**. Cela crée des bandes d'absorption dans le spectre.

La spectroscopie infrarouge (IR) permet, grâce à des tables de données fournies, d'associer ces bandes à la présence de liaisons spécifiques dans la molécule étudiée.

Le spectre IR représente la **transmittance** ( $T$ , en %) en fonction du **nombre d'onde  $\sigma$**  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , c'est l'inverse de la longueur d'onde).

L'axe des abscisses est orienté de droite à gauche (du plus grand au plus petit nombre d'onde).

La transmittance ( $T$ ) mesure la part de lumière qui traverse l'échantillon. L'absorbance ( $A$ ) mesure au contraire la part de lumière absorbée.

Elles sont complémentaires : ↗ Quand  $T$  est faible,  $A$  est forte. ↗ Quand  $T$  est élevée,  $A$  est faible. On utilise la relation :  $A (\%) = 100 - T (\%)$

Donc, un pic d'absorption (dans un spectre) correspond à un minimum de transmittance, car la lumière est fortement absorbée à cette longueur d'onde. Les pics d'absorption apparaissent dirigés vers le bas.

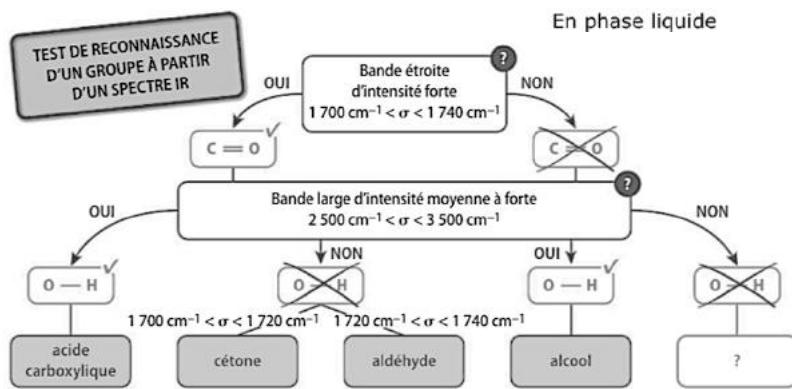
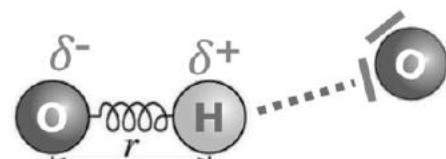
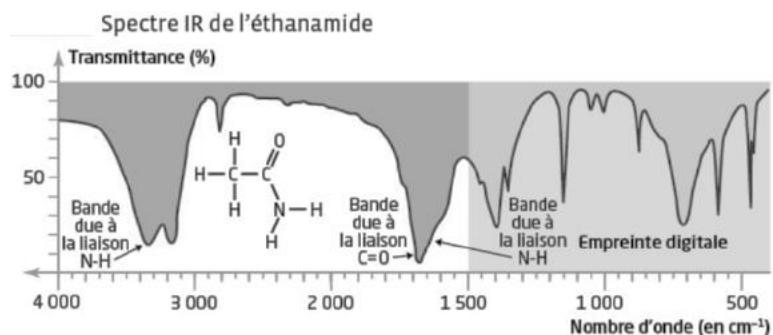
Exemple : spectre infrarouge de l'éthanamide.

Remarques :

- Les bandes situées en dessous de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ne sont généralement pas analysées : elles forment ce qu'on appelle l'**empreinte digitale** de la molécule, propre à chaque molécule.
- Au-delà de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , le nombre d'onde d'une absorption dépend uniquement du type de liaison (C–H, C=O, O–H, etc.) et de sa multiplicité (liaison simple, double ou triple).
- En phase liquide, les liaisons O–H donnent des bandes larges dans le spectre IR, car les liaisons hydrogène perturbent leurs vibrations. Ce n'est pas le cas en phase gazeuse, car les molécules sont plus éloignées les unes des autres et les liaisons hydrogène sont beaucoup moins nombreuses.

L'algorithme ci-contre permet d'identifier la famille chimique d'une molécule (acide carboxylique, cétone ou aldéhyde, alcool) en analysant deux zones du spectre IR :

- la bande d'absorption du groupe carbonyle (étroite, forte, entre  $1700$  et  $1740 \text{ cm}^{-1}$ )
- la bande d'absorption du groupe hydroxyle (large, d'intensité moyenne à forte, entre  $2500$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$ )



Application 1 : Identifier des molécules grâce à leurs spectres IR

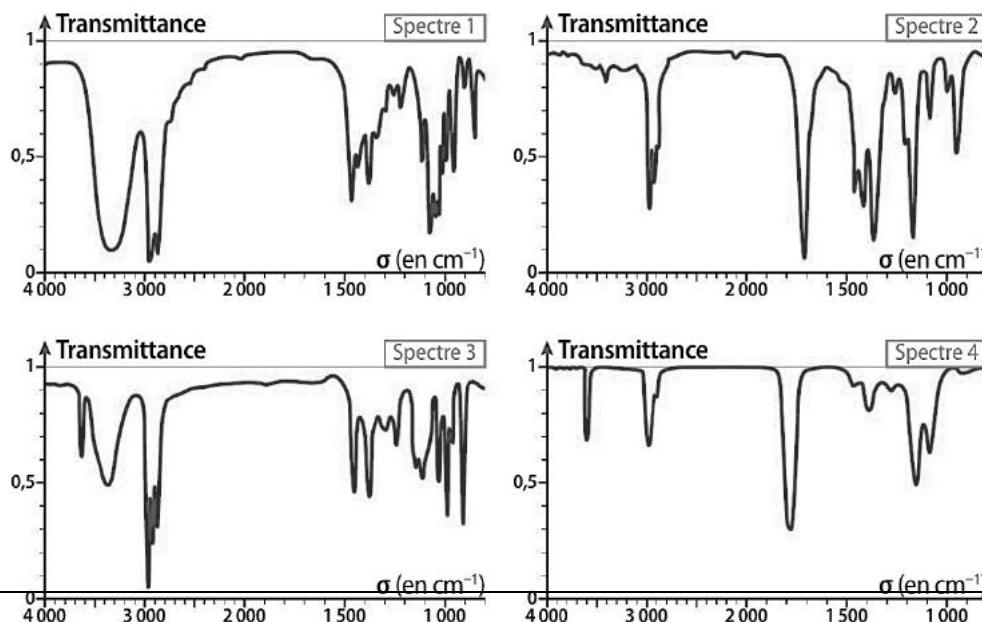
1 - Donner les formules semi-développées et identifier les groupes caractéristiques présents dans les molécules suivantes :

- (a) butan-2-ol (phase gazeuse)
- (b) butan-1-ol (phase liquide)
- (c) acide butanoïque
- (d) butan-2-one

Table de données des bandes d'absorption

Liaison	Nombre d'onde $\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
C = O	1650 – 1740	Forte
C – H	2700 – 3000	Faible
O – H acide carboxylique	2500 – 3200	Fine , Moyenne
O – H alcool	3600 – 3800	Large, Moyenne ou Forte

2 - Associer à chacune des molécules l'un des spectres IR numérotés de 1 à 4



### B. La spectroscopie UV-visible

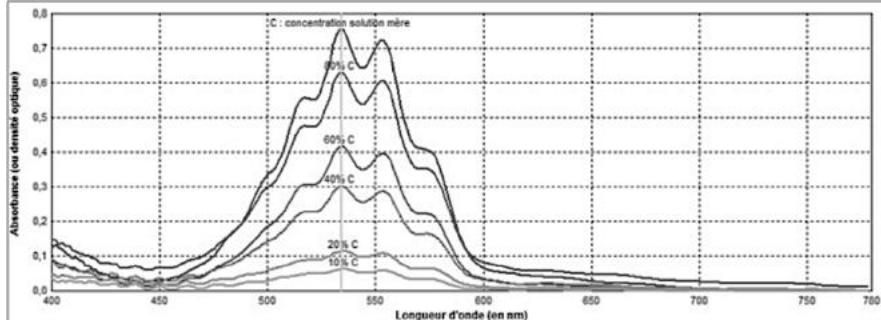
La spectroscopie UV-visible permet d'identifier une espèce chimique en mesurant l'**absorbance** de la lumière qu'elle absorbe, en fonction de la **longueur d'onde** (exprimée en nanomètres).

Le graphique obtenu s'appelle un **spectre UV-visible**. L'aspect de ce spectre dépend de la nature de l'espèce chimique, mais aussi de sa concentration dans la solution.

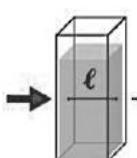
Cette méthode peut être utilisée :

- pour reconnaître une espèce inconnue (grâce à la forme du spectre),
- ou pour mesurer la concentration d'une espèce connue (en utilisant un dosage par étalonnage).

Exemple : le spectre UV-visible du permanganate de potassium (ci-contre) est toujours de même forme, quelle que soit la concentration : cela confirme qu'il s'agit bien de la même espèce. En revanche, plus la solution est concentrée, plus l'absorbance augmente. Cela illustre la loi de Beer-Lambert.



### i. Loi de Beert-Lambert

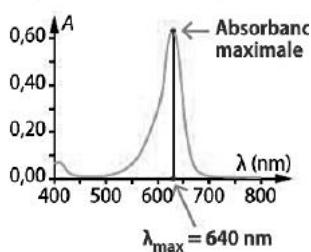


Pour une solution contenant un seul soluté absorbant à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance  $A_\lambda$  est proportionnelle à la concentration  $C$  du soluté et à l'épaisseur  $\ell$  de la solution traversée, à condition que la concentration reste faible.

Le coefficient de proportionnalité, noté  $\varepsilon_\lambda$ , est appelé **coefficients d'extinction molaire** du soluté. Il dépend de la longueur d'onde considérée.

**Loi de Beer-Lambert :**  $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times \ell \times C$  si et seulement si  $C \leq 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$

Spectre d'absorption



💡 Remarque : pour effectuer les mesures, on se place à la **longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale du soluté**. Cela permet d'obtenir des valeurs d'absorbance  $A$  plus élevées, et donc une meilleure précision des mesures.

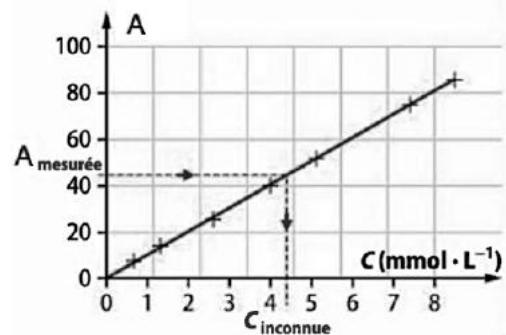
$\lambda_{\max}$  dépend de l'espèce chimique

### ii. Dosage par étalonnage UV-visible

Lors d'un dosage par étalonnage en spectrophotométrie UV-visible, on commence par mesurer l'absorbance d'une série de solutions étalons de concentration connue. Ces valeurs permettent de tracer une courbe d'étalonnage, représentant l'absorbance (en ordonnée) en fonction de la concentration (en abscisse).

L'absorbance de l'échantillon à doser est ensuite mesurée dans les mêmes conditions expérimentales (longueur d'onde, cuve, solvant, etc.). Grâce à la courbe d'étalonnage, on détermine par interpolation la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon inconnu.

Cette méthode repose sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, dans un domaine de linéarité donné.



#### Application 2 : Pigment minéral d'oxyde de fer

Cet exercice s'intéresse à l'analyse d'une poudre colorante d'oxyde de fer, de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ .

On dissout une certaine masse de soluté colorant  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  dans 100 mL d'eau déminéralisée pour obtenir une solution S de concentration  $C(\text{Fe}^{3+}) = 35 \text{ g.L}^{-1}$ .

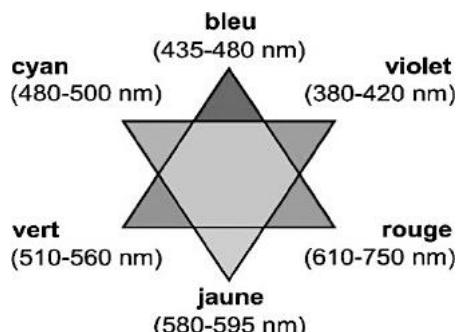
1 - Écrire l'équation de la dissolution du  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  solide

2 - Déterminer la masse de soluté  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  nécessaire à l'obtention de la solution S.

On souhaite s'assurer que la solution obtenue S a la bonne concentration massique par une expérience de dosage colorimétrique.

On réalise la gamme étalon à partir d'une solution mère  $S_0$  contenant des ions fer III à la concentration en masse en ions fer III :  $C(\text{Fe}^{3+}) 25,0 \text{ mg.L}^{-1}$

Pour préparer 50,00 mL de chaque solution  $S_i$  de la gamme d'étalonnage, on prélève un volume  $V_i$  de solution mère puis on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée.



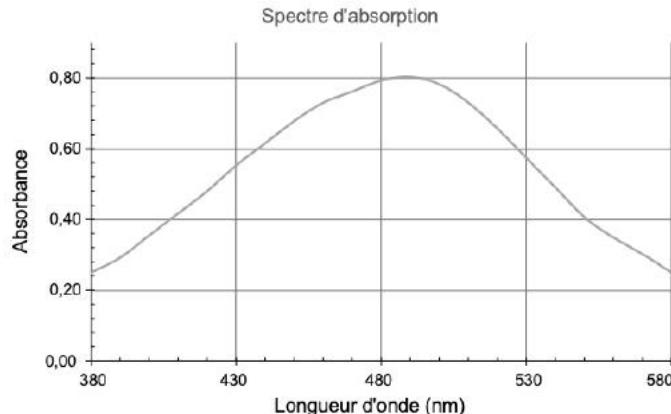
Solution $S_i$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
Concentration en masse $C_i$ des ions fer III ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

3 - Nommer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution  $S_5$  en justifiant la réponse par un calcul.

Le spectre d'absorption réalisé pour une solution d'ions fer III a l'allure suivante :

4 - Déterminer la couleur de la solution de Fe III. Justifier.

5 - Indiquer la longueur d'onde  $\lambda_0$  la plus adaptée pour effectuer les mesures d'absorbance.



À l'aide d'un spectrophotomètre réglé à la longueur d'onde  $\lambda_0$ , on mesure l'absorbance des solutions  $S_1$  à  $S_5$  et on trace la courbe d'étalonnage ci-contre.

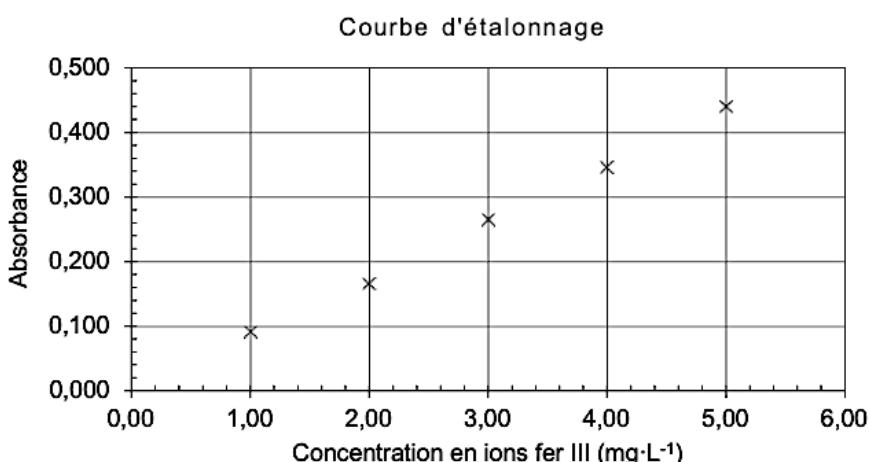
6 - Expliquer pourquoi la représentation graphique précédente est compatible avec la loi de Beer-Lambert.

7 - Établir la relation mathématique exprimant l'absorbance en fonction de la concentration en masse d'ions fer III.

Après dilution au dixième de la solution S, on mesure l'absorbance de cet échantillon à la longueur d'onde  $\lambda_0$  et on obtient la valeur :  $A = 0,313$ .

8 - Expliquer pourquoi il est généralement nécessaire dans ce type de dosage de diluer la solution S.

9 - À partir de la valeur de l'absorbance mesurée, déterminer la valeur de la concentration en masse de la poudre colorante.



## 6. Conductimétrie

### A. Conductimétrie, conductance et conductivité

La conductimétrie est une technique de mesure basée sur la **capacité d'une solution ionique à conduire le courant électrique**. Cette capacité est quantifiée par une grandeur appelée **conductance**, notée G (en **siemens**, symbole S). Plus une solution contient d'ions, plus elle conduit le courant, et plus sa conductance G est élevée. Une mesure de la conductance G permet donc de remonter à la concentration en ions de la solution.

Remarque : cette technique est adaptée lorsque l'**espèce à doser est ionique**, c'est-à-dire qu'elle forme des ions en solution.

La conductance est l'inverse de la **résistance électrique** (notée R, en ohms  $\Omega$ ) :  $G = 1 / R$

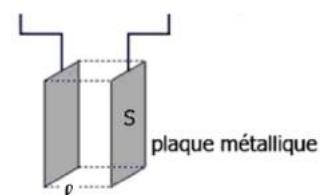
La relation entre conductance G, intensité I (en ampères) et tension U (en volts) est :  $G = I / U$ .

**Application 3 :** Démontrer, à partir de la loi d'Ohm, la relation exprimant la conductance en fonction de l'intensité du courant électrique I et de la tension U.

La conductance G dépend de la nature de la solution ionique (appelée **électrolyte**) ainsi que des caractéristiques de la cellule conductimétrique utilisée : la surface des électrodes S et la distance  $\ell$  qui les sépare.

Cela pose un problème lorsqu'on souhaite comparer des conductances mesurées pour des solutions différentes à l'aide de deux conductimètres différents.

Afin de s'affranchir des caractéristiques physiques de conductimètre, on mesure expérimentalement une autre grandeur appelée **conductivité**, notée  $\sigma$ , qui ne dépend que de la nature de l'électrolyte. Elle s'exprime en siemens par mètre ( $S \cdot m^{-1}$ ) ou, plus couramment en laboratoire, en millisiemens par centimètre ( $mS \cdot cm^{-1}$ ).



**Application 4 :** On utilise un **conductimètre** pour mesurer la **conductance** G d'une solution ionique placée entre deux électrodes parallèles de surface S, séparées d'une distance  $\ell$ .

On effectue les expériences suivantes avec la **même solution** (même concentration) :

1 - On triple la **surface** S des électrodes, la conductance mesurée est **trois fois plus grande**.

2 - On double la **distance**  $\ell$  entre les électrodes, la conductance mesurée est **divisée par deux**.

3 - On rappelle que la **conductivité**  $\sigma$  dépend **uniquement de la nature de l'électrolyte**

À partir de ces observations expérimentales, proposer une relation mathématique entre :

la **conductance** G mesurée, la **conductivité**  $\sigma$  de la solution, la **surface** S des électrodes, et la **distance**  $\ell$  entre elles. Justifiez votre réponse par un raisonnement qualitatif basé sur les variations observées.

### B. Constante de la sonde conductimétrique

La **constante de la sonde conductimétrique**, souvent notée  $k$ , est une grandeur géométrique qui caractérise la **cellule de mesure** (ou sonde) utilisée en conductimétrie. Elle permet de relier la **conductance mesurée  $G$**  (en siemens, S) à la **conductivité  $\sigma$**  de la solution.

◆ **Définition :**  $k = \frac{\ell}{S}$  où :  $\ell$  est la **distance** entre les électrodes (en mètres),  $S$  est la **surface** de chaque électrode (en  $m^2$ ),  $k$  est donc exprimée en  $m^{-1}$ .

◆ **Relation entre  $G$  et  $\sigma$  :**  $G = \sigma \cdot \frac{S}{\ell} = \frac{\sigma}{k}$  ou encore  $\sigma = G \cdot \frac{\ell}{S} = k \cdot G$

### C. Loi de Kohlrausch

💡 Notation en conductimétrie : La concentration d'une espèce chimique X en solution est notée  $[X]$  et s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  (ou  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  selon les contextes)

Lorsque les concentrations en ions sont faibles, la conductivité  $\sigma$  d'une solution électrolyte est proportionnelle aux concentrations molaires  $[X_i]$  des différents ions  $X_i$  présents dans la solution.

**Loi de Kohlrausch :**  $\boxed{\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]}$  la somme porte sur **tous les ions** présents en solution.

- Où  $\lambda_i$  est la **conductivité molaire ionique** de l'ion  $i$  en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $[X_i]$  est la **concentration molaire** de l'ion  $i$ , en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  ou en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

💡 Chaque ion  $X_i$  contribue à la conductivité proportionnellement à sa conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  et à sa concentration  $[X_i]$ .

📌 Remarques :

- La loi de Kohlrausch est valable pour les faibles concentrations, lorsque les interactions ion-ion sont négligeables, pour des concentrations généralement inférieures à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $\lambda_i$  est une constante propre à chaque ion (ex.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc.). Elle dépend de la taille, de la charge et de la mobilité de l'ion. Ces valeurs sont tabulées et vous seront fournies (cf. **volant IV** du manuel Hatier)

ion	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$
$\lambda$ en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	10,61	7,63

⚠️ Veillez à la **cohérence des unités** : exprimez les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  et la conductivité  $\sigma$  en  $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$  pour rester compatibles avec les unités des  $\lambda$  fournies.

### ⌘ Application 5 : Chlorure de magnésium (extrait de l'exercice 1 Bac 2021 Métropole)

La présence de magnésium dans le corps humain stimule l'immunité et diminue la fatigue. Des sachets de chlorure de magnésium sont disponibles en pharmacie et permettent cet apport complémentaire en magnésium au corps humain. La poudre présente dans le sachet est du chlorure de magnésium pur de formule  $\text{MgCl}_2$ .

**Données :**

- masse de poudre dans le sachet :  $m = 20,3 \text{ g}$
- masse molaire du chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$  :  $M = 95,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le contenu d'un sachet acheté en pharmacie est dissous en totalité pour fabriquer 1,00 L de solution aqueuse  $S_1$ , la dissolution étant totale dans ces conditions. Une solution aqueuse  $S_2$  est obtenue par dilution d'un facteur cinq de la solution aqueuse  $S_1$ .

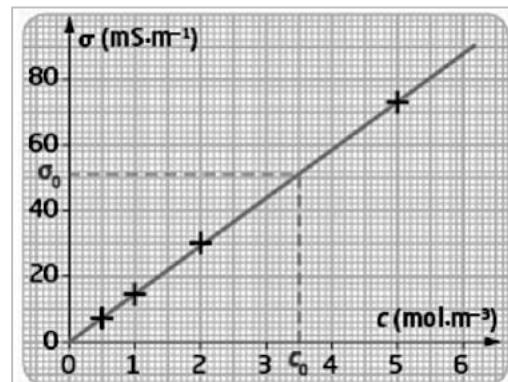
1. Écrire l'équation de la réaction modélisant la dissolution de la poudre du sachet dans l'eau.
2. On note  $[\text{MgCl}_2]$  la concentration en soluté apporté  $\text{MgCl}_2$ . Exprimer les concentrations des ions dans la solution obtenue après dissolution de la poudre en fonction de la concentration en soluté apportée.
3. Décrire le matériel à utiliser (nom verrerie, contenance) pour préparer 100,0 mL de solution aqueuse  $S_2$  à partir de la solution aqueuse  $S_1$ .
4. Calculer  $[\text{MgCl}_2]$  dans la solution  $S_2$ .
5. En déduire la valeur de la conductivité de la solution  $S_2$  en  $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$

## D. Dosage conductimétrique

Lorsque l'on souhaite déterminer la concentration d'un électrolyte X inconnu dans une solution  $S_0$ , on peut exploiter la relation de proportionnalité de Kohlrausch.

### Méthode expérimentale :

- 1) Préparer une gamme d'étalonnage : plusieurs solutions  $S_i$  de concentrations différentes et connues de X.
- 2) Mesurer leur conductivité  $\sigma_i$ .
- 3) Tracer la courbe la conductivité en fonction de la concentration : c'est une droite passant par l'origine si la loi de Kohlrausch est vérifiée.
- 4) Mesurer la conductivité  $\sigma_0$  de la solution inconnue  $S_0$ .
- 5) Lire la concentration correspondante sur la courbe ou par régression linéaire.



### Application 6 : Conductimétrie et loi de Kohlrausch (NaCl)

On prépare plusieurs solutions aqueuses de chlorure de sodium (NaCl) à partir d'une solution mère. On mesure pour chacune la conductivité  $\sigma$ .

Les ions issus de la dissociation du NaCl sont  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Les conductivités molaires ioniques sont :

$$\lambda(\text{Na}^+) = 5,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda(\text{Cl}^-) = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Données expérimentales :

C (mol·L⁻¹)	σ (S·m⁻¹)
0,005	0,063
0,010	0,126
0,015	0,189
0,020	0,252
0,025	0,315

1. Écrire l'équation de dissociation du NaCl dans l'eau.
2. En déduire l'expression de la conductivité  $\sigma$  en fonction de C et des  $\lambda$  des ions.
3. Calculer la conductivité théorique d'une solution de  $C = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
4. Est-ce que cela correspond à la valeur mesurée expérimentalement ?
5. Tracer la courbe  $\sigma = f(C)$  avec votre calculatrice Numworks et vérifier que les données expérimentales sont **compatibles avec la loi de Kohlrausch**. Justifier.
6. Déterminer la concentration du sérum physiologique (solution aqueuse de NaCl) pour lequel on mesure  $\sigma = 0,31 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .
7. Le sérum physiologique présente une concentration voisine de  $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Peut-on en conclure que les mesures expérimentales sont de bonne qualité ?

## E. Contrôle qualité : vérification du pourcentage massique

### i. Le pourcentage massique ou titre massique t

Le **pourcentage massique** (aussi appelée teneur massique, fraction massique, ou parfois **titre massique**) indique quelle proportion de la masse totale d'un mélange est due à un constituant donné.

Les fabricants indiquent souvent sur l'emballage la concentration massique d'un constituant, généralement exprimée en pourcentage, afin de renseigner la proportion en masse de cette substance dans le produit. Des dosages expérimentaux peuvent ensuite être réalisés pour vérifier l'exactitude de ces indications.

Cela nécessite d'établir un lien entre le pourcentage massique (ou titre massique) souvent exprimé en % et la concentration molaire ou massique, en tenant compte de la masse volumique de la solution.

Le pourcentage massique  $t$  est la fraction de masse du soluté dans la solution.

$$t = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \text{ (sans unité) ou } t (\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

### ii. Lien entre la concentration massique $C_m$ et le pourcentage massique $t$

Si on connaît le pourcentage massique  $t$  et la masse volumique  $\rho$  de la solution (en g/mL ou g/L), on a :

$$m_{\text{soluté}} = t \times m_{\text{solution}} = t \times \rho \times V \text{ donc } C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V} = t \times \rho$$

### iii. Lien entre la concentration molaire $C$ et le pourcentage massique $t$

Si on connaît le pourcentage massique  $t$  et la masse volumique  $\rho$  de la solution (en g/mL ou g/L), on a :

$$m_{\text{soluté}} = t \times m_{\text{solution}} \text{ et } m_{\text{solution}} = \rho \times V \text{ et donc } m_{\text{soluté}} = t \times \rho \times V$$

$$\text{Par ailleurs } m_{\text{soluté}} = n \times M \text{ et donc } C = \frac{n}{V} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \times V}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{t \times \rho \times V}{M \times V}$$

Formule clé :  $C = \frac{t \times \rho}{M}$  ou pour  $t$  exprimé en pourcentage  $C = \frac{t(\%) \times \rho}{100 \times M}$

#### Application 7 : contrôle qualité d'un vinaigre

Un vinaigre est étiqueté à 6 % d'acide éthanoïque en masse. Un dosage réalisé en laboratoire permet de déterminer une concentration molaire  $C$  de  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

L'incertitude associée à cette mesure est de  $u(C) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'affirmation du fabricant est-elle conforme à la mesure expérimentale ?

Données :  $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  masse volumique du vinaigre ;  $M = 60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  masse molaire de l'acide éthanoïque

## 7. Détermination de quantité de matière d'un gaz

### A. Modèle de gaz parfait

 Le gaz parfait est un **modèle théorique** permettant de décrire de manière simplifiée le comportement des gaz. Il repose sur deux hypothèses principales :

- Les molécules sont considérées comme **ponctuelles**, c'est-à-dire assimilées à des points matériels sans volume propre.
- Les **interactions entre les molécules** sont supposées **négligeables** (pas de forces attractives ou répulsives).

→ Ce modèle est **valide** lorsque :

- la **pression est faible**,
- la **température est éloignée de la température de liquéfaction** (ou d'ébullition) du gaz.

Les grandeurs **pression**  $P$  (en Pascal), **volume**  $V$  (en  $\text{m}^3$ ), **température**  $T$  (en kelvin) et **quantité de matière**  $n$  (en mole) sont reliées par l'**équation d'état des gaz parfaits** :

$$P \times V = n \times R \times T$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans le système international S.I.

#### Application 8 : Conditions standard et normale pour un gaz parfait

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), c'est-à-dire sous 1 atmosphère et à  $0^\circ\text{C}$ , le volume molaire  $V_m$  (volume d'une mole) d'un gaz parfait est :  $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

? Quel est le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions standard de température et de pression (CSTP), c'est-à-dire sous une pression 1 atmosphère ( $\approx 10^5 \text{ Pa}$ ) et à  $25^\circ\text{C}$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$

## B. Détermination de la quantité de matière

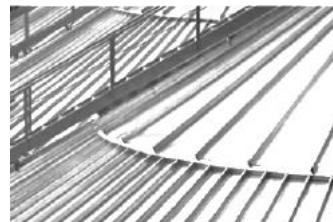
En mesurant le volume V d'un gaz que l'on considère comme parfait, à une température T et une pression P données, on peut déterminer la quantité de matière n du gaz à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits :  $n = \frac{PV}{RT}$

Où si l'on est dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) en mesurant le volume V d'un gaz que l'on considère comme parfait, on peut déterminer la quantité de matière n du gaz sachant que  $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  sous CNTP.

$$V = n \times V_m \Rightarrow n = \frac{V}{V_m} \quad \text{avec } V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (CNTP)}$$

### Application 9 : Analyse par mesure de pression

Les pluies acides sont des précipitations contenant notamment de l'acide sulfurique produit par la combustion des combustibles fossiles. Cet acide peut réagir avec le zinc présent dans les gouttières, entraînant leur dégradation.



Pour étudier la transformation chimique entre l'acide sulfurique et le zinc, on réalise l'expérience décrite ci-dessous.

Objectif de l'étude : déterminer expérimentalement la valeur de l'avancement maximal  $x_{\max}$  de la réaction, puis la comparer à la valeur théorique attendue.

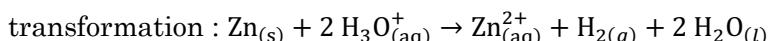
#### Description de l'expérience

À la date  $t = 0 \text{ s}$ , on verse rapidement 75,0 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration en **ions oxonium**  $\text{H}_3\text{O}^+$  égale à 0,40 mol.L<sup>-1</sup> sur 0,50 g de poudre de zinc.

La pression mesurée à cet instant par le capteur est :

$$P_0 = 1020 \text{ hPa}$$

Équation de la réaction chimique modélisant la



La formation de dihydrogène  $\text{H}_2$  engendre une surpression qui s'ajoute à la pression de l'air initialement présent dans le système.

Donnée : Masse molaire atomique du zinc :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1- Établir un tableau d'avancement de la réaction, puis déterminer l'avancement maximal  $x_{\max}$ .

2- En supposant que le dihydrogène formé se comporte comme un gaz parfait, et en négligeant le volume de la solution acide devant le volume d'air initialement présent dans l'rlenmeyer, montrer que l'avancement x vérifie la relation suivante :  $x = x_{\max} \left( \frac{P - P_0}{P_{\max} - P_0} \right)$

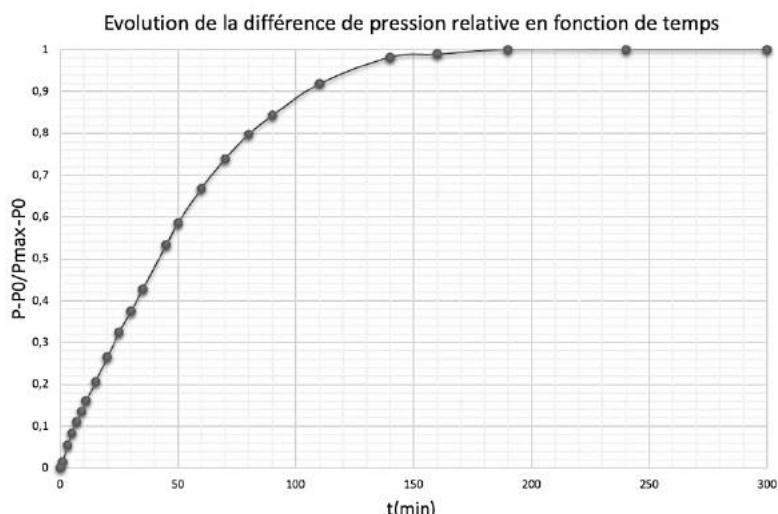
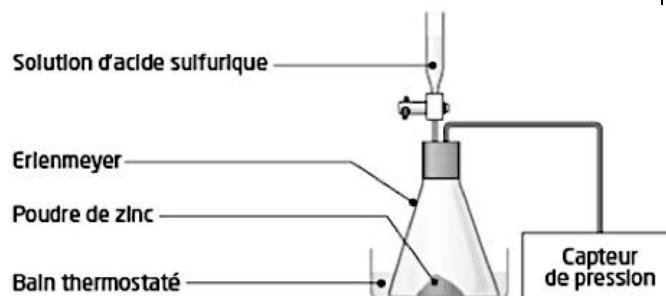
où : P est la pression mesurée à l'instant considéré,  $P_0$  est la pression initiale dans l'rlenmeyer,  $P_{\max}$  est la pression mesurée à l'état final de la réaction.

On a tracé la courbe représentant l'évolution de la différence de pression relative en fonction du temps.

3 - Expliquer comment le suivi de la pression du dihydrogène permet de suivre l'avancement de la réaction.

4 - À quel instant la réaction est-elle terminée ?

5 - Déterminer le temps de demi-réaction : c'est le temps nécessaire à la production de la moitié du dihydrogène final.



## Plan de travail

Exigences et capacités exigibles du Chapitre 1 : Méthodes d'analyse physique d'un système chimique	Exercices + TP	Exercices Hatier <sup>(1)</sup>
Déterminer une concentration en soluté apporté à partir d'une solution de pourcentage massique (titre massique) et de densité fournis ou l'inverse.	Application 7	3 et 5 p.87
Conductivité et conductance	Application 3 Application 4	
Comprendre le principe de la spectrophotométrie infrarouge et UV-visible et être capable d'exploiter un spectre d'absorption ou de transmission pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique. (Données tabulées fournies)	Application 1	31 et 32 p.74 42 p.75 45 p.76 62 p.78
Connaître la loi de Beer-Lambert et citer son domaine de validité ( $C < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Utiliser cette loi dans le dosage par étalonnage	Application 2 TP1	65 p.79
Connaître la loi de Kohlrausch et citer son domaine de validité ( $C < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Utiliser cette loi dans le dosage par étalonnage	Application 5 Application 6 TP2	25 p.72 corrigé 34 p.74 46 – 51 p.76 55 et 56 p.77
Connaître le principe du dosage par étalonnage. Savoir mesurer une absorbance ou une conductivité et tracer une courbe d'étalonnage.	Application 2 Application 6 TP1 & TP2	35 p.74 65 p. 79
Utiliser le volume molaire d'un gaz pour déterminer une quantité de matière.	Application 8 Application 9	68 p.79
Effectuer les calculs de dilution.	FM2	4 p. 87

**Exercice Bac : acide formique pour stocker du dihydrogène** (Extrait de exercice 1 Bac 2022 Asie Jour 2)

Le dihydrogène  $\text{H}_{2(g)}$  est envisagé pour remplacer l'essence dans les moteurs à explosion, ou pour alimenter les piles à combustible, car son oxydation ne produit que de l'eau. Cependant, le dihydrogène pose certaines difficultés techniques : il est gazeux à température ambiante et hautement inflammable.

Une alternative consiste à « stocker » le dihydrogène en le faisant réagir avec du dioxyde de carbone pour former de l'acide formique, lequel est liquide et peu inflammable aux températures et pressions ambiantes.

Pour récupérer le dihydrogène en vue de son utilisation, la transformation inverse est réalisée dont l'équation de réaction est :  $\text{HCOOH}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)}$

Dans cette perspective, des chercheurs de l'université de Rice (Etats-Unis) ont récemment trouvé un procédé catalytique permettant de produire de l'acide formique à bas coût.

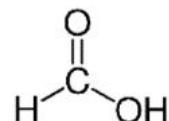
<sup>1</sup> Les exercices ne seront pas tous corrigés en classe, mais des corrections seront mises sur Google Classroom.

**Données :**

- Loi des gaz parfaits :  $PV = nRT$ , où  $P$  est la pression du gaz en Pa,  $V$  son volume en  $m^3$ ,  $n$  sa quantité de matière en mol,  $T$  sa température en K et  $R$  la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- 1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$
- $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$
- Conversion de température :  $T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
- Masse molaire moléculaire de l'acide formique :  $M_1 = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire moléculaire du dihydrogène :  $M_2 = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'acide formique pur à  $25^{\circ}\text{C}$  :  $\rho = 1,22 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

1. La formule semi-développée de l'acide formique est donnée ci-contre.

Justifier que cet acide se nomme acide méthanoïque dans la nomenclature officielle.



2. Vérifier qu'un litre de dihydrogène à la pression  $P = 350$  bar et à la température  $\theta = 25^{\circ}\text{C}$  contient une masse  $m = 28$  g de dihydrogène. On supposera que ce gaz obéit à l'équation des gaz parfaits dans ces conditions de température et de pression.

L'acide formique dans une solution aqueuse se trouve sous forme de deux ions :  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HCOO}^-$  :  
 $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^{-(aq)} + \text{H}_3\text{O}_{+(aq)}$  (réaction 1)

On met en œuvre une méthode conductimétrique pour contrôler rapidement la teneur en acide formique d'une solution aqueuse  $S_0$  d'acide formique préparée par les chercheurs de l'université de Rice.

À cet effet :

- On dilue 100 fois la solution aqueuse  $S_0$  d'acide formique préparée par les chercheurs. On obtient une solution fille  $S_1$  de concentration  $C_1$ .
- prélève un volume  $V_1 = 1,00 \text{ L}$  de cette solution  $S_1$ .
- On réalise une mesure de la conductivité de la solution  $S_1$ .

**Données :**

- Conductivités molaires ioniques à  $25^{\circ}\text{C}$  :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \quad \lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction des concentrations et des conductivités molaires ioniques des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions formiate  $\text{HCOO}^-$ .

4. En déduire une relation entre  $\sigma$ ,  $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $\lambda(\text{HCOO}^-)$ ,  $V_1$  et l'avancement  $x$  de la réaction pour la réaction 1 ( $x$  en mol).

La mesure de la conductivité de la solution  $S_1$  donne :  $\sigma = 144 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ .

5. Montrer que l'avancement de réaction a pour valeur :  $x = 3,56 \times 10^{-3} \text{ mol}$