

# 1 Pressiométrie

L'une au moins des espèces de la transformation chimique étudiée est un gaz.

## 1. Gaz parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit :

$$PV = nRT$$

P s'exprime en pascal (Pa)

V s'exprime en m<sup>3</sup>

n s'exprime en mole (mol)

T s'exprime en kelvin (K)

R est la constante des gaz parfaits et vaut 8,314 unités SI

## 2. Volume molaire d'un gaz

C'est le volume occupé par une mole de gaz : indépendant de la nature du gaz, il ne dépend que des conditions de température et pression

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

## 3. Pression d'un gaz

La pression exercée par le gaz est :  $P = \frac{F}{S}$

Avec P en pascal, F en newton et S en m<sup>2</sup>

## 4. Mesure de la pression

Elle peut se mesurer à l'aide de deux instruments: le manomètre et le capteur de pression.

### ● Manomètre

Il est constitué d'une capsule qui se déforme élastiquement :

- d'un côté sous l'action des forces pressantes du gaz dont on veut mesurer la pression ;

- de l'autre côté sous l'action de l'air.

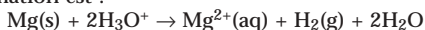
Un manomètre est généralement différentiel : quand le manomètre indique 0, la pression mesurée est égale à la pression atmosphérique.

### ● Capteur de pression

Il fournit un signal généralement électrique (tension) qui dépend de la valeur de la pression :  $U = \alpha \cdot p$

## Exemple d'application

Dans un ballon fermé, on fait réagir un morceau de magnésium de masse  $m = 0,02$  g avec de l'acide chlorhydrique en excès. L'équation de la réaction associée à la transformation est :



Le ballon est placé dans un bain qui permet de maintenir la température constante. À la sortie analogique du capteur de pression, on mesure à chaque instant la tension  $U$  proportionnelle à la pression dans le ballon.

1. Sachant que l'avancement  $x$  de la réaction est égal à la quantité de dihydrogène formé, montrer que  $\Delta U = U - U_0$  est directement proportionnel à  $p_{H_2}$ .

2. Trouver la relation qui permet de déterminer  $x$  à partir de la tension  $U$  donnée par le tableau et la quantité de réactif limitant. Compléter le tableau de résultats. Tracer la courbe  $t \rightarrow x = f(t)$ .

$t$ (s)	0	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	900
$U$ (mV)	95	115	135	155	175	200	220	240	260	270	280	295	310	320	330	340	340	340	340
$x$ ( $10^{-1}$ mmol)	0	0,7	1,3	2,0	2,7	3,5	4,2	4,9	5,5	5,9	6,2	6,7	7,2	7,5	7,9	8,2	8,2	8,2	8,2

*Corrigé commenté*

1. **Conseil** : l'acide est en excès, le réactif limitant est donc le magnésium qui est totalement consommé dans la réaction.

$$n_{Mg} = \frac{m}{M_{Mg}} = \frac{0,02}{24,3} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 8,2 \cdot 10^{-1} \text{ mmol}$$

**Indication** : les gaz sont considérés comme parfaits ( $PV = nRT$ )

La quantité de dihydrogène formé est égale à chaque instant à l'avancement de la réaction.

À  $t = 0$  s :  $p_0 = p_{atm} = n \frac{RT}{V}$  où  $n$  = quantité de matière des espèces présentes dans l'air contenu dans le ballon et  $V$  le volume du ballon.

À  $t$  :  $p = p_0 + p_{H_2} = n \frac{RT}{V} + n_{H_2} \frac{RT}{V}$

$$U = \alpha p \Rightarrow U_0 = \alpha \cdot p_0 \Rightarrow (U - U_0) = \alpha (p - p_0) = \alpha (n \frac{RT}{V} + n_{H_2} \frac{RT}{V} - n \frac{RT}{V})$$

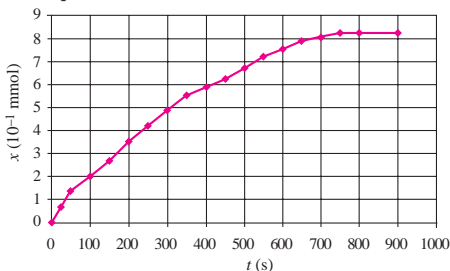
$$\Rightarrow \Delta U = \alpha n_{H_2} \frac{RT}{V} = \alpha p_{H_2}$$

2. **Indication** : partir de la relation que l'on vient d'établir :  $\Delta U = \alpha p_{H_2}$

$$\Delta U = \alpha p_{H_2} \Rightarrow \Delta U_f = \alpha p_{H_2} \Rightarrow \frac{\Delta U}{\Delta U_f} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2}} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2}} = \frac{x}{x_{\max}}$$

$$\Rightarrow x = x_{\max} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta U_f} = x_{\max} \cdot \frac{(U - U_0)}{(U_f - U_0)}$$

On peut dès lors compléter le tableau de résultats et tracer la courbe  $t \rightarrow x = f(t)$ .



## 2 Conductimétrie

L'une au moins des espèces de la transformation chimique doit être sous forme ionique.

### 1. Conductance et conductivité d'une solution ionique

$$G = \frac{I}{U} = \sigma \frac{S}{l} = \kappa_{\text{cell}} \cdot \sigma \quad (\text{cf. p. xx chap. 5})$$

**G** conductance en siemens (S) ou  $\text{ohm}^{-1}$  ( $\Omega^{-1}$ )

**I** en ampère (A), **U** en volt (V) et  $\sigma$  conductivité en  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

**l** distance des plaques (m) et **S** surface des plaques ( $\text{m}^2$ ) :  $\frac{S}{l} = \kappa_{\text{cell}}$

### 2. Conductivité molaire ionique

Dans un électrolyte où existent les cations  $A^+(aq)$  et les anions  $B^-(aq)$ , on a :

$$\sigma_+ = \lambda_{A^+} [A^+(aq)] \quad \text{et} \quad \sigma_- = \lambda_{B^-} [B^-(aq)]$$

avec : -  $[X]$  en mol par mètre cube ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$$- \lambda_x \text{ en siemens mètre carré par mol } (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$\lambda_{A^+}$  et  $\lambda_{B^-}$  sont les **conductivités molaires ioniques** des ions  $A^+$  et  $B^-$ .

Si **c** est la concentration molaire de l'électrolyte, on peut écrire :

$$[A^+(aq)] = [B^-(aq)] = c \quad \text{et} \quad \sigma = (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) \times c$$

$$\Rightarrow G = \kappa_{\text{cell}} \cdot (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) \times c$$

### 3. Mesure de la conductance

On mesure la tension **U** à la sortie analogique du conductimètre : elle est proportionnelle à la conductance **G** ou à la conductivité  $\sigma$  :  $U = \alpha \cdot G = k \cdot \sigma$

## Exemple d'application

On introduit, à l'instant  $t = 0$  s, 2,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane dans 75 mL de mélange eau-éthanol à 50 %. On suit l'évolution de la réaction par conductimétrie. L'équation de la réaction associée à la transformation est :



1. Sachant que l'eau est en excès, trouver la relation qui lie la quantité d'ions oxonium formés à chaque instant et l'avancement  $x$  de la réaction. En déduire la valeur de l'avancement maximal.

2. Établir la relation qui relie l'avancement  $x$  de la réaction à la tension **U** enregistrée à la sortie analogique du conductimètre, à la tension maximale atteinte et à l'avancement maximal.

### 3. Compléter le tableau de résultats et tracer la courbe $t \rightarrow x = f(t)$ .

$t$ (ks)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
U (V)	0	0,44	0,88	1,19	1,5	1,78	1,95	2,13	2,21	2,28	2,38	2,44	2,5	2,5	2,5	2,5
$x$ (mmol)																

**Données :** 2-chloro-2-méthylpropane :  $M = 92,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , masse volumique  $\rho = 0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , solubilité : très faible dans l'eau, infinie dans l'éthanol.

*Corrigé commenté*

**1. Indication :** l'eau est en excès : elle a le rôle de réactif et de solvant, conjointement à l'éthanol.

$$m_{\text{RCl}} = \rho \cdot V = 0,85 \times 2,0 = 1,7 \text{ g} \Rightarrow n_{\text{RCl}} = \frac{m_{\text{RCl}}}{M_{\text{RCl}}} = \frac{1,7}{92,5} = 18,4 \text{ mmol}$$

Équation		$\text{RCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Initial	$x_i = 0$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	excès	0	0	0
En cours	$x$	$1,84 \cdot 10^{-2} - x$	excès	$x$	$x$	$x$
Final	$x_{\text{max}} = 1,84 \cdot 10^{-2}$	0	excès	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$

L'avancement  $x$  de la réaction est égal à la quantité d'ions oxonium.

À l'état final, la quantité de matière de 2-chloro-2-méthylpropane est nulle  $\Rightarrow 1,84 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 18,4 \text{ mmol}$ .

**2. Indication :** utiliser la relation entre la conductance  $G$  et les conductivités molaires ioniques.

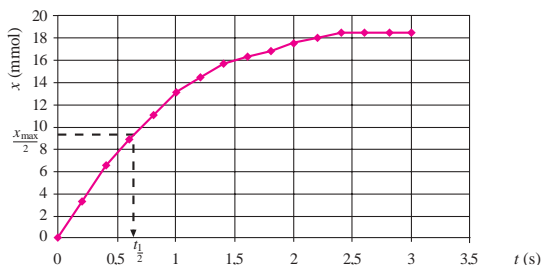
$$G = \kappa_{\text{cell}} \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } U = \alpha G \Rightarrow U = \alpha \cdot \kappa_{\text{cell}} \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \frac{x}{V}$$

$$\Rightarrow U = \frac{kx}{V} \text{ et } U_{\text{max}} = k \frac{x_{\text{max}}}{V} \Rightarrow \frac{U}{U_{\text{max}}} = \frac{x}{x_{\text{max}}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{x_{\text{max}} \cdot U}{U_{\text{max}}}$$

**3. Indication :** déterminer  $U_{\text{max}}$  et compléter le tableau de résultats.

$t$ (ks)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3
U (V)	0	0,44	0,88	1,19	1,5	1,78	1,95	2,13	2,21	2,28	2,38	2,44	2,5	2,5	2,5	2,5
$x$ (mmol)	0,0	3,2	6,5	8,8	11,0	13,1	14,4	15,7	16,3	16,8	17,5	18,0	18,4	18,4	18,4	18,4



## 3 Spectrophotométrie : l'absorbance

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchiée, une partie est absorbée par le milieu et le reste est transmis.

### 1. Absorbance

Un faisceau de lumière traverse une épaisseur  $l$  de solution d'un corps absorbant (= épaisseur de la cuve) : l'absorbance  $A$  est la grandeur mesurée par le spectrophotomètre

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

$I_0$  intensité lumineuse incidente,  $I$  intensité lumineuse transmise.

Quand  $A$  augmente d'une unité, l'intensité lumineuse transmise est divisée par 10.

### 2. Loi de Beer-Lambert

Pour que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée, il faut utiliser une lumière monochromatique.

$$A = \varepsilon l c$$

$l$  : longueur de solution traversée par la lumière (cm),  $c$  : concentration molaire de la solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

### 3. Dosage par étalonnage

#### ● Préparation du blanc : réglage du zéro

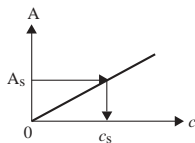
Le blanc contient la quantité d'eau distillée requise et les mêmes réactifs que l'échantillon mais il est exempt de la substance à doser. L'absorbance obtenue correspond à une concentration de 0 mg/L.

#### ● Préparation des solutions étalons

Il est difficile d'avoir une valeur précise de «  $\varepsilon$  » qui dépend de la substance à analyser et de la longueur d'onde. On trace donc la courbe  $c \rightarrow A = f(c)$  avec des solutions étalons et on mesure  $A$  pour chaque solution étalon.

#### ● Courbe d'étalonnage et concentration de la solution à titrer

On trace la courbe  $c \rightarrow A = f(c)$ .  $A$  est proportionnelle à  $c$  : la courbe est donc une droite qui passe par 0 si le zéro a été correctement fait. Pour titrer une solution  $S$  de concentration inconnue, on relève l'absorbance  $A_s$  donnée par le spectrophotomètre pour cet échantillon et on détermine sa concentration  $c_s$  à l'aide de la courbe d'étalonnage.



## Exemple d'application

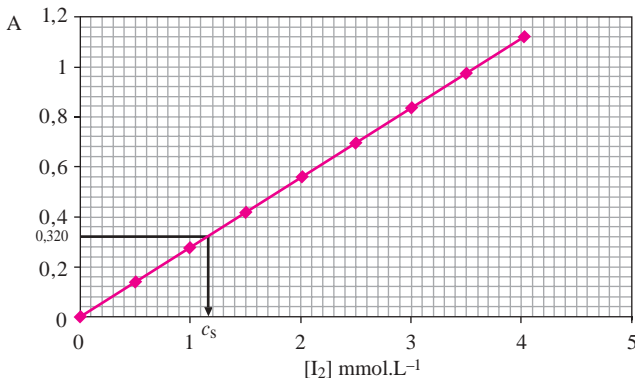
On souhaite suivre par spectrophotomètre la cinétique de l'oxydation des ions iodure par des ions peroxodisulfate et, pour cela, on doit réaliser une courbe d'étalonnage. À cet effet, on réalise une échelle de teinte à partir d'une solution de diiode de concentration molaire  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

$[I_2] \text{ mmol.L}^{-1}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
A	0,000	0,139	0,280	0,420	0,561	0,700	0,841	0,980	1,118

1. Tracer la courbe  $[I_2] \rightarrow A = f([I_2])$ .
2. Peut-on utiliser cette courbe pour déterminer la concentration d'une solution inconnue dont on connaît l'absorbance ? Justifier et préciser à quelle(s) condition(s) ?
3. Déterminer la concentration d'une solution dont l'absorbance est  $A_s = 0,320$ .

### Corrigé commenté

1. **Conseil** : attention aux unités et bien positionner A en ordonnée et c en abscisse



2. **Conseil** : la courbe doit vérifier la loi de Beer-Lambert et doit donc être une droite. La courbe est une droite : il y a proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration de la solution. Cette droite passe par l'origine des axes : le zéro a été fait. On peut donc utiliser cette courbe pour mesurer la concentration d'une solution inconnue à condition que sa concentration soit contenue dans la gamme étalon et que cette solution ne contienne pas de matières en suspension et/ou n'interfère pas avec le solvant utilisé.
3. **Indication** : vérifier que l'absorbance de la solution inconnue est bien comprise dans la gamme étalon.

$A_s = 0,320$  valeur comprise dans la gamme étalon  $[0-0,989]$ .

On lit sur le graphique :  $c_s = 1,30 \text{ mmol.L}^{-1}$

## 4 Spectrophotométrie

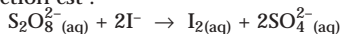
Le spectrophotomètre peut être utilisé pour suivre la cinétique de certaines réactions lentes qui mettent en jeu une solution contenant une espèce chimique colorée.

Pour cela, après avoir établi la courbe d'étalonnage, on doit :

- placer le mélange réactionnel dans une cuve et mesurer l'absorbance au cours du temps ;
- à l'aide de la courbe d'étalonnage et du tableau descriptif de l'évolution du système, déterminer les concentrations et la valeur de l'avancement  $x$  de la réaction à chaque instant ;
- tracer la courbe  $t \rightarrow x = f(t)$ .

### Exemple d'application

On souhaite suivre par spectrophotomètre la cinétique de l'oxydation des ions iodeure par des ions peroxydisulfate. L'équation chimique correspondant à cette réaction d'oxydoréduction est :



On dispose d'une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et d'une solution de peroxydisulfate d'ammonium de concentration molaire  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

À l'instant  $t = 0 \text{ s}$ , on mélange 10 mL de chaque solution et on remplit la cuve du spectrophotomètre avec ce mélange. On relève alors les valeurs de l'absorbance au cours du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (cf p. 61).

1. Quelle est l'espèce chimique colorée ? Indiquer la nature du réactif limitant et établir le tableau descriptif de l'évolution du système.
2. En déduire la quantité de matière maximale de réactif ou produit coloré susceptible d'être présent dans la solution à un instant  $t$ . Cette valeur est-elle bien incluse dans la gamme étalon réalisée précédemment ? Peut-on utiliser la courbe d'étalonnage préalablement tracée ? Justifier.
3. Établir la relation qui relie l'avancement  $x$  de la réaction à l'absorbance  $A$  donnée par le spectrophotomètre et à la pente  $k$  de la droite d'étalonnage  $c \rightarrow A = f(c)$ .
4. Compléter le tableau de résultats et tracer la courbe  $t \rightarrow x = f(t)$ . En déduire le temps de demi-réaction.

### Corrigé commenté

1. **Indication** : pour suivre la cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie, il doit y avoir une espèce chimique colorée.

L'espèce colorée est le diiode.

$[S_2O_8^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  dans la solution initiale.

$[I^-] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  dans la solution initiale.

Les quantités de matière présentes initialement dans le mélange sont donc :

$n_{S_2O_8^{2-}} = [S_2O_8^{2-}] \cdot V = 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol}$  et  $n_{I^-} = [I^-] \cdot V = 5 \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Calcul du réactif limitant :  $k_{S_2O_8^{2-}} = \frac{n_{S_2O_8^{2-}}}{1} = 10^{-4}$  et  $k_{I^-} = \frac{n_{I^-}}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$

$k_{I^-} > k_{S_2O_8^{2-}}$ , le peroxydisulfate est le réactif limitant.

Équation		$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Initial	$x_i = 0$	$10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0	0
En cours	$x$	$10^{-4} - x$	$5 \cdot 10^{-3} - 2x$	$x$	$2x$
Final	$x_f = 10^{-4}$	0	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

**2. Conseil :** utiliser le tableau descriptif de l'évolution du système.

Le réactif limitant est complètement consommé à la fin de l'expérience. Donc  $x_f = 10^{-4} \text{ mol}$ . La quantité de diiode en fin d'expérience est  $n_{I_2} = 10^{-4} \text{ mol}$ .

$\rightarrow [I_2] = \frac{n_{I_2}}{V} = \frac{10^{-4}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 5 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$  : cette valeur est en dehors de la gamme étalon qui va de 0 à 4 mmol. On devrait théoriquement refaire la gamme étalon.

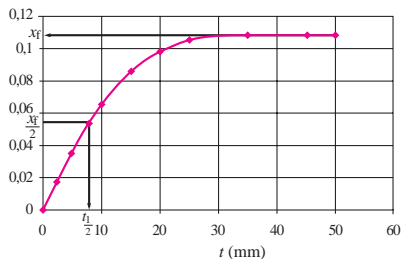
**3. Conseil :** calculer la pente en choisissant deux points de la droite.

$$A = \varepsilon l [I_2] = k [I_2] \Rightarrow k = \frac{(A_2 - A_1)}{([I_2]_2 - [I_2]_1)} = \frac{(0,980 - 0,420)}{(3,5 - 1,5) \cdot 10^{-3}} = 280$$

$$[I_2] = \frac{A}{k} \text{ et } [I_2] = \frac{x}{V_s} \Rightarrow x = \frac{A V_s}{k} = \frac{A \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{280} = 7,1 \cdot 10^{-2} \cdot A \text{ mmol}$$

**4. Conseil :** vérifier que la valeur maximale de  $x$  est voisine de  $10^{-4} \text{ mol}$

t (min)	0	2,5	5	7,5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
A	0,000	0,245	0,497	0,732	0,915	1,21	1,375	1,487	1,512	1,518	1,522	1,525	1,525
x (mmol)	0	0,017	0,035	0,052	0,065	0,09	0,098	0,106	0,107	0,108	0,108	0,108	0,108



$$x_f = 0,108 \text{ mmol} \Rightarrow \frac{x_f}{2} = 0,054 \text{ mmol} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 7,8 \text{ min.}$$