Lumière et analyse

Bac S 2012 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Définir l'indice de réfraction d'un milieu transparent en fonction des célérités c (vide) et v (milieu).

L'indice de réfraction est le rapport de la célérité de la lumière dans le vide à sa célérité dans le milieu :

$n = \dfrac{c}{v}$ (sans unité, $n \geqslant 1$ car $v \leqslant c$)

COMPRENDRE
Plus le milieu est réfringent, plus la lumière y est lente : dans le verre ($n \approx 1{,}5$), $v \approx 2 \times 10^8$ m · s^{-1}.

1.2 La fréquence est-elle modifiée quand une radiation passe d'un milieu transparent dans un autre ?

Non. La fréquence est imposée par la source : elle ne dépend pas du milieu traversé. Ce sont la célérité v et la longueur d'onde $\lambda = \dfrac{v}{\nu}$ qui changent.

La fréquence ν n'est pas modifiée.

PIÈGE
Dire que « la radiation change de couleur » dans le verre : la longueur d'onde change, mais la fréquence, qui caractérise la radiation, reste la même.

1.3 Sachant que l'indice d'un prisme dépend de la longueur d'onde, donner la définition d'un milieu dispersif.

Puisque $n = \dfrac{c}{v}$ et que n dépend de la radiation, la célérité v dans le prisme dépend de la radiation, c'est-à-dire de sa fréquence (qui la caractérise, Q1.2).

Un milieu est dispersif lorsque la célérité d'une onde dans ce milieu dépend de sa fréquence.

COMPRENDRE
Chaque radiation est alors déviée d'un angle différent par le prisme (lois de Snell-Descartes) : les radiations d'une lumière polychromatique sont séparées, c'est la dispersion.

2.1 À quel domaine (visible, ultraviolet ou infrarouge) appartiennent les raies α et β ? Justifier.

Données utiles $\lambda_\alpha = 459$ nm ; $\lambda_\beta = 455$ nm

Le domaine visible s'étend, dans le vide, de 400 nm à 800 nm environ. Or $400\ \text{nm} < 455\ \text{nm} < 459\ \text{nm} < 800\ \text{nm}$.

Les raies α et β appartiennent au domaine visible (bleu).

COMPRENDRE
Ultraviolet : $\lambda < 400$ nm ; infrarouge : $\lambda > 800$ nm. Ces deux raies bleues ont donné son nom au césium (du latin *caesius*, bleu ciel).

2.2 La lumière analysée est-elle monochromatique ou polychromatique ? Justifier.

Le spectre de la figure 2 comporte plusieurs raies, donc plusieurs radiations de longueurs d'onde différentes (au moins α et β).

La lumière analysée est polychromatique.

PIÈGE
Une lumière monochromatique ne contient qu'une seule radiation : son spectre ne présente qu'une seule raie.

2.3 Quelle relation existe-t-il entre la fréquence ν d'une radiation et sa longueur d'onde λ dans le vide ?

$\lambda = \dfrac{c}{\nu}$, avec λ en m, c en m · s^{-1} et ν en Hz.

2.4 Quelle est la fréquence ν de la raie α ?

Données utiles $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\lambda_\alpha = 459\ \text{nm}$

D'après Q2.3 : $\nu_\alpha = \dfrac{c}{\lambda_\alpha}$

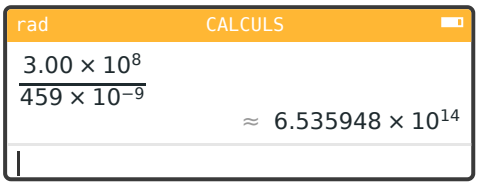
$$\nu_\alpha = \frac{3{,}00 \times 10^8}{459 \times 10^{-9}} = 6{,}54 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

$\nu_\alpha = 6{,}54 \times 10^{14}$ Hz

PIÈGE
Convertir : $1\ \text{nm} = 10^{-9}$ m.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise (c et λ_α).

À LA CALCULATRICE



2.5 Donner l'expression de l'énergie E du photon émis en fonction de λ, h et c.

$E = h\,\nu$ et $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$, donc :

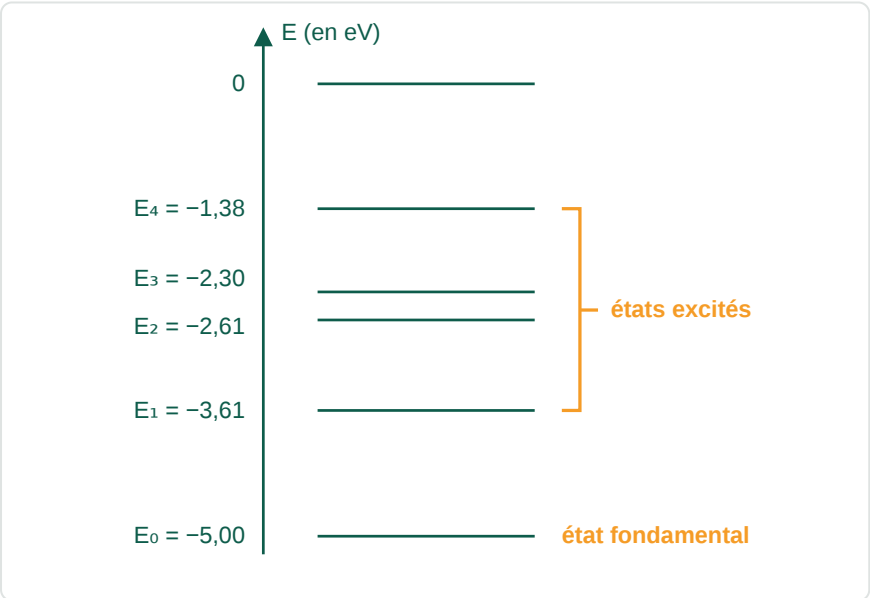
$E = \dfrac{h\,c}{\lambda}$ (E en J, h en J·s, c en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, λ en m)

2.6.1 Indiquer sur le diagramme l'état fondamental et les états excités.

L'état fondamental est le niveau de plus basse énergie, $E_0 = -5{,}00$ eV. Les niveaux d'énergie supérieure sont des états excités.

État fondamental : E_0 ; états excités : E_1, E_2, E_3 et E_4.

COMPRENDRE
Le niveau $E = 0$ correspond à l'atome ionisé (électron arraché, au repos) : ce n'est pas un état excité de l'atome.



2.6.1 · Annexe 1 complétée : état fondamental et états excités

2.6.2 Calculer l'énergie ΔE (en eV) qui correspond à l'émission de la raie α.

Données utiles $h = 6{,}62 \times 10^{-34}$ J·s ; $1\text{ eV} = 1{,}60 \times 10^{-19}$ J ; $c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m · s^{-1} ; $\lambda_\alpha = 459$ nm

D'après Q2.5 : $\Delta E = \dfrac{h\,c}{\lambda_\alpha}$ (l'unité de h est le J·s ; le « J · s^{-1} » de l'énoncé est une coquille).

$$\Delta E = \frac{6{,}62 \times 10^{-34} \times 3{,}00 \times 10^{8}}{459 \times 10^{-9}} = 4{,}33 \times 10^{-19}\text{ J}$$

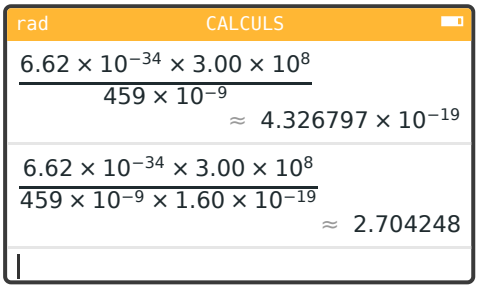
En électronvolts : $\Delta E = \dfrac{4{,}33 \times 10^{-19}}{1{,}60 \times 10^{-19}} = 2{,}70$ eV

$\Delta E = 2{,}70$ eV

PIÈGE
Diviser par $1{,}60 \times 10^{-19}$ pour passer des joules aux électronvolts, et non multiplier.

MÉTHODE
Vérification : sur le diagramme, $E_3 - E_0 = -2{,}30 - (-5{,}00) = 2{,}70$ eV. Le résultat désigne la transition.

À LA CALCULATRICE



2.6.3 Indiquer par une flèche, sur le diagramme de l'annexe 1, la transition correspondant à la raie α.

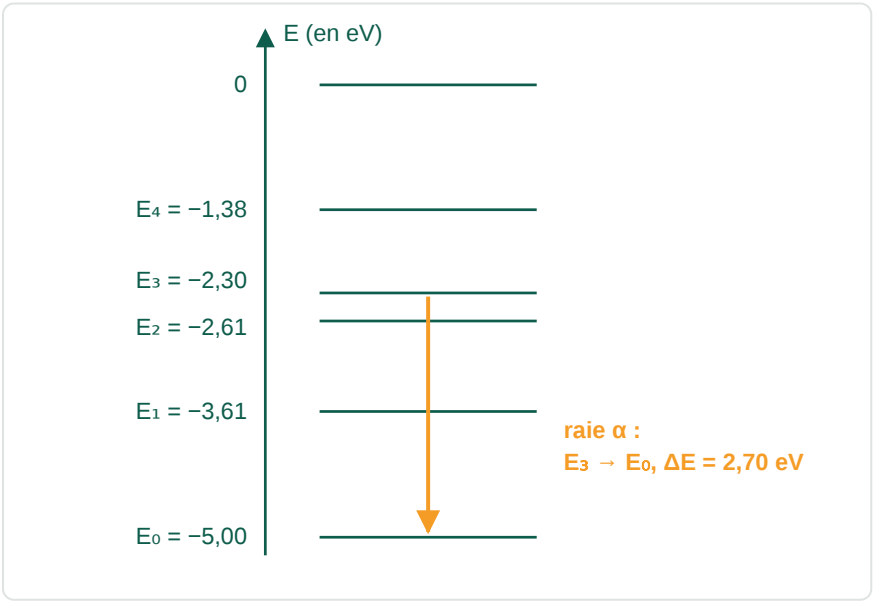
Données utiles $\Delta E = 2{,}70$ eV (Q2.6.2)

$E_3 - E_0 = -2{,}30 - (-5{,}00) = 2{,}70$ eV $= \Delta E$: aucun autre écart entre deux niveaux ne vaut 2,70 eV.

Il s'agit d'une émission : l'atome perd de l'énergie, la flèche descend.

Transition du niveau E_3 vers le niveau E_0 (flèche vers le bas).

PIÈGE
Flèche dans le mauvais sens : une émission va d'un niveau haut vers un niveau bas.



2.6.3 · Annexe 1 complétée : transition de la raie α

2.7.1 Cette radiation peut-elle interagir avec l'atome de césium dans l'état E_0 ? Justifier.

Données utiles quantum $\Delta E' = 2{,}39$ eV ; $E_0 = -5{,}00$ eV ; $E_2 = -2{,}61$ eV

L'atome ne peut absorber un photon que si son énergie correspond exactement à l'écart entre E_0 et un niveau supérieur.

$E_0 + \Delta E' = -5{,}00 + 2{,}39 = -2{,}61$ eV $= E_2$ (autrement dit $E_2 - E_0 = -2{,}61 - (-5{,}00) = 2{,}39$ eV).

Oui : l'atome absorbe le photon et passe de l'état E_0 à l'état E_2.

COMPRENDRE
L'énergie est quantifiée : un photon de 2,40 eV ou de 2,38 eV traverserait la vapeur de césium sans être absorbé.

2.7.2 La raie associée à cette transition est-elle une raie d'absorption ou une raie d'émission ? Justifier.

L'atome reçoit de l'énergie et passe d'un niveau inférieur (E_0) à un niveau supérieur (E_2) : le photon disparaît du faisceau.

C'est une raie d'absorption (raie noire sur le fond coloré du spectre).

COMPRENDRE
Sa longueur d'onde vaut $\lambda = \dfrac{hc}{\Delta E'} \approx 519$ nm (vert). Si l'atome se désexcite ensuite de E_2 à E_0, il émet une raie à la même longueur d'onde.

3.1 Par quel facteur a-t-on dilué la vanilline présente dans l'échantillon commercial ?

Données utiles $V = 1$ mL de vanille liquide ; fiole jaugée $V_1 = 250$ mL

La quantité de vanilline se conserve lors de la dilution : le facteur de dilution est le rapport des volumes.

$$F = \frac{V_1}{V} = \frac{250}{1} = 250$$

La vanilline a été diluée 250 fois : $F = 250$.

MÉTHODE
$F = \dfrac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = \dfrac{c_{\text{mère}}}{c_{\text{fille}}}$: on s'en servira en Q3.9 pour remonter à l'échantillon commercial.

3.2 Écrire l'équation de la réaction entre la vanilline et les ions hydroxyde.

Données utiles couples $\mathrm{HVan/Van^-}$ et $\mathrm{H_2O/HO^-}$

La vanilline (acide du couple $\mathrm{HVan/Van^-}$) cède un proton à l'ion hydroxyde (base du couple $\mathrm{H_2O/HO^-}$) :

$$\mathrm{HVan + HO^- \longrightarrow Van^- + H_2O}$$

PIÈGE
Vérifier la conservation des éléments et des charges : une charge négative de chaque côté.

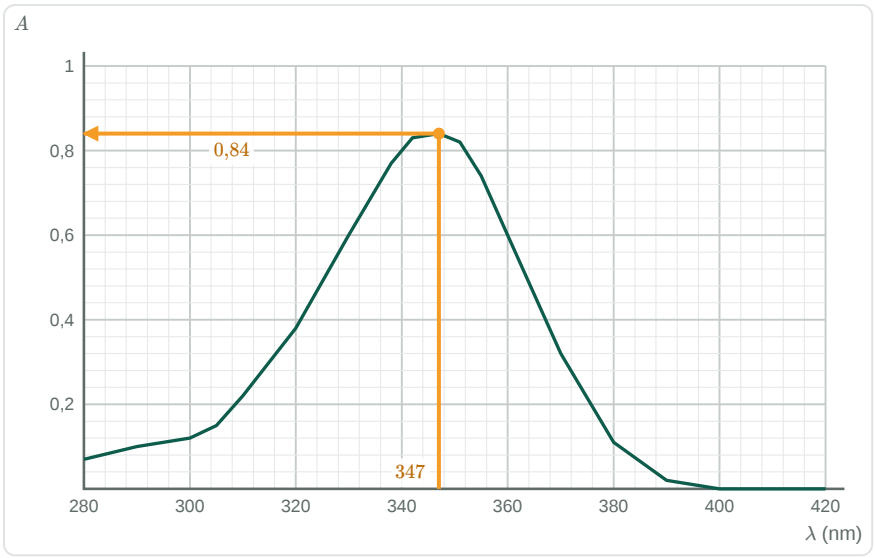
3.3 D'après la figure 3, estimer la longueur d'onde à laquelle il est judicieux de se placer pour la courbe d'étalonnage (à ± 5 nm). Justifier.

On se place au maximum d'absorption de l'ion vanillinate : c'est là que l'absorbance est la plus grande, donc la mesure la plus sensible et la plus précise ; au voisinage du maximum, une petite erreur sur λ modifie peu A.

Sur la figure 3, le maximum ($A \approx 0{,}84$) est atteint pour :

$\lambda_{\max} \approx 347$ nm (à ± 5 nm près)

COMPRENDRE
Cette longueur d'onde appartient à l'ultraviolet : la solution de vanillinate est presque incolore, mais elle absorbe fortement dans l'UV. Le spectrophotomètre doit donc fonctionner dans l'UV.



3.3 · Figure 3 du sujet, avec la lecture du maximum d'absorption

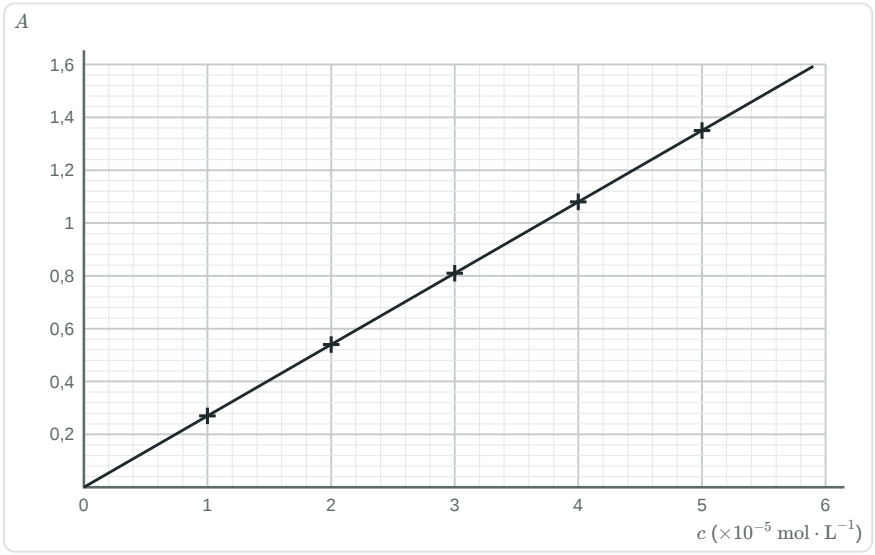
3.4 Tracer la courbe donnant A en fonction de c sur l'annexe 2.

Données utiles c ($\times 10^{-5}$ mol · L^{-1}) : 5,0 ; 4,0 ; 3,0 ; 2,0 ; 1,0 ; A : 1,35 ; 1,08 ; 0,81 ; 0,54 ; 0,27

Choix des échelles : en abscisse, $1\ \text{cm} \leftrightarrow 0{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; en ordonnée, $1\ \text{cm} \leftrightarrow 0{,}1$. On place les cinq points, puis on trace la droite moyenne, qui passe par l'origine.

Courbe d'étalonnage tracée (figure ci-dessous) : les points sont alignés sur une droite passant par l'origine.

PIÈGE
Axes non légendés ou sans unité, échelle irrégulière, ou courbe tracée point à point au lieu d'une droite moyenne : chacun coûte des points.



3.4 · Annexe 2 complétée : courbe d'étalonnage $A = f(c)$

3.5 Montrer que la représentation graphique est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k\,c$.

Les points expérimentaux sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : A est proportionnelle à c.

$A = k\,c$: la courbe d'étalonnage est conforme à la loi de Beer-Lambert.

PIÈGE
« Une droite » ne suffit pas : il faut préciser qu'elle passe par l'origine, sinon A serait une fonction affine de c.

3.6 Déterminer la valeur de k en $\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$.

Données utiles point de la droite : $c = 5{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, $A = 1{,}35$

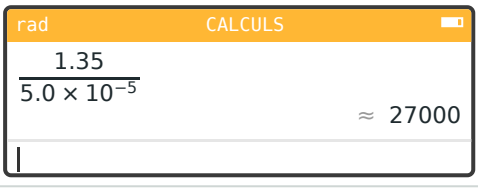
k est le coefficient directeur de la droite. Avec le point $(5{,}0 \times 10^{-5}\ ;\ 1{,}35)$, qui est sur la droite :

$$k = \frac{A}{c} = \frac{1{,}35}{5{,}0 \times 10^{-5}} = 2{,}7 \times 10^{4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$$

$$\boxed{k = 2{,}7 \times 10^{4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}}$$

MÉTHODE
Calculer le coefficient directeur avec des points de la droite tracée, éloignés l'un de l'autre. Ici, chaque point du tableau donne $\frac{A}{c} = 2{,}7 \times 10^{4}$: l'alignement est parfait.

À LA CALCULATRICE



3.7 La solution S_1 a une absorbance $A = 0{,}88$. Calculer sa concentration molaire c_1.

Données utiles $A_1 = 0{,}88$; $k = 2{,}7 \times 10^{4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$ (Q3.6)

D'après la loi de Beer-Lambert : $c_1 = \frac{A_1}{k}$

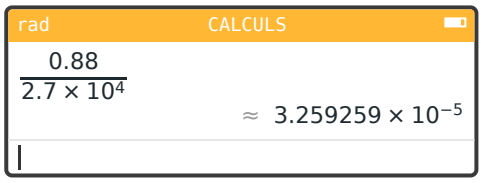
$$c_1 = \frac{0{,}88}{2{,}7 \times 10^{4}} = 3{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

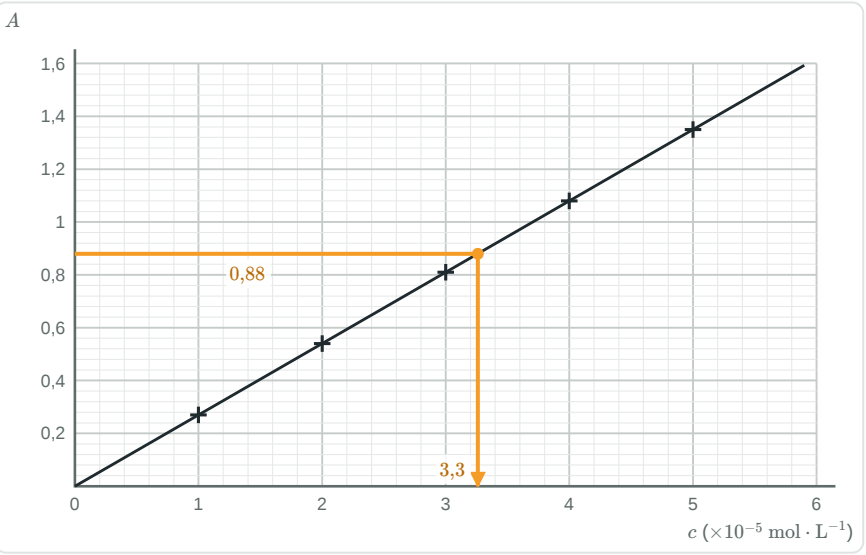
La réaction de Q3.2 étant totale, cette concentration en ions $\mathrm{Van^-}$ est celle de la vanilline introduite.

$$\boxed{c_1 = 3{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$$

MÉTHODE
Vérification graphique : sur la droite d'étalonnage, $A = 0{,}88$ donne $c \approx 3{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. La valeur est bien dans la gamme étalonnée.

À LA CALCULATRICE





3.7 · Lecture graphique de c_1 sur la courbe d'étalonnage

3.8 En déduire la concentration massique c_{m1} de la solution S_1.

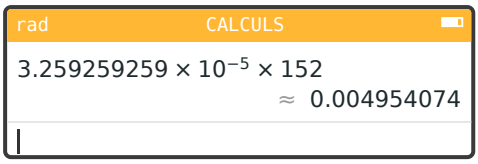
Données utiles $c_1 = 3{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q3.7) ; $M_{\text{vanilline}} = 152\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$$c_{m1} = c_1 \times M = 3{,}26 \times 10^{-5} \times 152 = 4{,}95 \times 10^{-3}\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$$

$$\boxed{c_{m1} = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}}$$

PIÈGE
Calculer avec c_1 non arrondie ; arrondir à la fin à deux chiffres significatifs, comme $A = 0{,}88$.

À LA CALCULATRICE



3.9 Quelle est finalement la concentration massique c_m de l'échantillon commercial ?

Données utiles $c_{m1} = 4{,}95 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3.8) ; $F = 250$ (Q3.1)

L'échantillon commercial est 250 fois plus concentré que S_1 :

$$c_m = F \times c_{m1} = 250 \times 4{,}95 \times 10^{-3} = 1{,}24\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\boxed{c_m = 1{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

PIÈGE

Diviser par 250 au lieu de multiplier : la solution commerciale est plus concentrée que la solution diluée.

À LA CALCULATRICE

