# Spectrophotométrie

Bac S 2012 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **5,5 points** **Durée conseillée 1 h 05**

**1.1** Donner les longueurs d'onde limites du spectre visible dans le vide et les couleurs correspondantes.

Dans le vide, le spectre visible s'étend environ de 400 nm à 800 nm.

$\lambda = 400$ nm : violet ; $\lambda = 800$ nm : rouge.

**COMPRENDRE**
On trouve aussi 380 nm et 780 nm : les deux bornes sont acceptées.

**1.2** Situer les rayonnements ultraviolets et infrarouges par rapport au spectre visible, du point de vue de leur longueur d'onde.

Ultraviolets : $\lambda < 400$ nm ; infrarouges : $\lambda > 800$ nm.

**MÉTHODE**
« Ultra » et « infra » se lisent en fréquence.

**1.3** Donner la définition d'une lumière monochromatique.

Une lumière monochromatique est constituée d'une seule radiation, de longueur d'onde (ou de fréquence) unique.

**PIÈGE**
« Une seule couleur » ne suffit pas : une couleur peut venir d'un mélange.

**1.4.1** Qu'appelle-t-on indice de réfraction $n$ d'un milieu transparent ?

$n = \dfrac{c}{v}$, avec $c$ la vitesse de propagation de la lumière dans le vide et $v$ sa vitesse dans le milieu ; $n$ est sans unité et $n \geq 1$.

**1.4.2** De quel paramètre d'une radiation lumineuse dépend l'indice $n$ d'un milieu transparent donné ?

Dans le verre, la célérité $v$ dépend de la radiation : le milieu est dispersif.

L'indice $n$ dépend de la fréquence $\nu$ de la radiation, donc de sa longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = \dfrac{c}{\nu}$.

**COMPRENDRE**
La fréquence est le paramètre intrinsèque : elle ne change pas d'un milieu à l'autre, alors que la longueur d'onde change. D'où la précision « longueur d'onde dans le vide ».

**1.4.3** Nommer et décrire brièvement le phénomène qui permet au prisme de décomposer la lumière blanche.

La lumière blanche contient toutes les radiations visibles. À l'entrée du prisme, la loi de Snell-Descartes s'écrit $\sin i = n(\lambda_0)\ \sin r$ avec $n_{\text{air}} = 1{,}00$.

L'angle d'incidence $i$ est le même pour toutes les radiations, mais l'indice $n$ dépend de $\lambda_0$ : chaque radiation est réfractée avec un angle $r$ différent. Les radiations se séparent, et la séparation augmente à la sortie du prisme.

Le phénomène est la **dispersion** de la lumière par le verre.

**PIÈGE**
Répondre « réfraction » seul : la réfraction dévie la lumière, c'est la dépendance de $n$ envers $\lambda_0$ qui la décompose.

**1.4.4** Compléter la figure de l'annexe avec le trajet d'un rayon bleu et d'un rayon rouge dans le prisme et après sa sortie.

À chaque face, le rayon est dévié vers la base du prisme. Comme $\lambda_{\text{bleu}} < \lambda_{\text{rouge}}$, le bleu est plus dévié que le rouge, à l'entrée comme à la sortie.

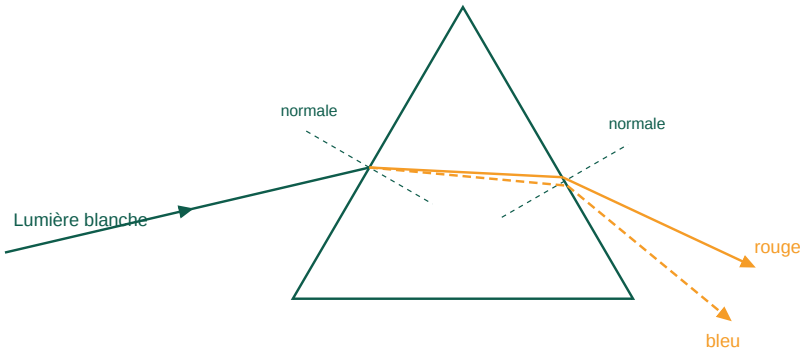
Entrée (air → verre) : chaque rayon se rapproche de la normale, le bleu davantage.

Sortie (verre → air) : chaque rayon s'écarte de la normale ; le faisceau s'ouvre, bleu vers la base, rouge vers le sommet.

Rayon bleu plus dévié que le rayon rouge : à la sortie, le bleu est le plus proche de la base.

**PIÈGE**
Faire sortir les rayons sans les dévier à la deuxième face, ou les rabattre vers le sommet : à la sortie, ils s'écartent de la normale, toujours du côté de la base.

**COMPRENDRE**
Sur le schéma, l'écart entre les deux couleurs est exagéré pour être visible ; dans un vrai prisme il est de l'ordre du degré.




**1.4.4** · Annexe 1.4.4 complétée (écart entre les couleurs exagéré)

**2.1.1** Expliquer brièvement comment encadrer la concentration en diiode de la solution S sans spectrophotomètre.

On réalise une **échelle de teintes** : les solutions $D_i$, de concentrations connues, sont versées dans des tubes à essais identiques, sous la même hauteur, et rangées par concentration croissante.

On verse la solution S dans un tube identique, sous la même hauteur, et on compare sa teinte à celles de l'échelle.

Si la teinte de S est comprise entre celles de $D_i$ et $D_{i+1}$, alors $C_i < C_S < C_{i+1}$.

**MÉTHODE**
Observer les tubes par le dessus, sur un fond blanc : on compare ainsi la même épaisseur de solution, sous le même éclairage.

**2.1.2** Pourquoi les récipients utilisés doivent-ils être tous identiques ?

La teinte perçue dépend non seulement de la concentration mais aussi de l'épaisseur de solution traversée par la lumière : des récipients identiques imposent la même épaisseur, la teinte ne dépend alors que de la concentration.

**2.2.1** Donner une longueur d'onde appropriée pour les mesures d'absorbance et justifier.

**Données utiles** spectre d'absorption du diiode

On choisit la longueur d'onde du maximum d'absorption, lue sur le spectre :

$\lambda_{\max} \approx 470$ nm

**COMPRENDRE**
Au maximum, la mesure est la plus sensible, et un léger déréglage de $\lambda$ change peu $A$.

**2.2.2** La courbe d'étalonnage est-elle en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$ ? Justifier.

Les points expérimentaux sont proches d'une droite qui passe par l'origine : $A$ est proportionnelle à $C$.

La courbe d'étalonnage est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$.

**PIÈGE**
Une droite ne suffit pas : il faut préciser qu'elle passe par l'origine, sinon $A$ serait une fonction affine et non linéaire de $C$.

**2.2.3** Déterminer graphiquement $C_{S,\text{exp}}$ puis en déduire la concentration molaire $C_{\text{exp}}$ de la teinture d'iode.

**Données utiles** $A_S = 0{,}78$ ; facteur de dilution 200

Sur la courbe d'étalonnage, l'abscisse du point d'ordonnée $A_S = 0{,}78$ est :

$C_{S,\text{exp}} = 870\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

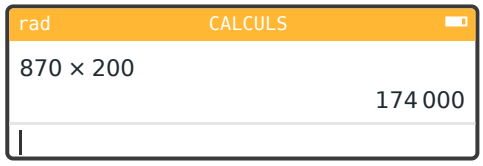
La teinture a été diluée 200 fois : $C_{\text{exp}} = 200 \times C_{S,\text{exp}} = 200 \times 870 = 1{,}74 \times 10^5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

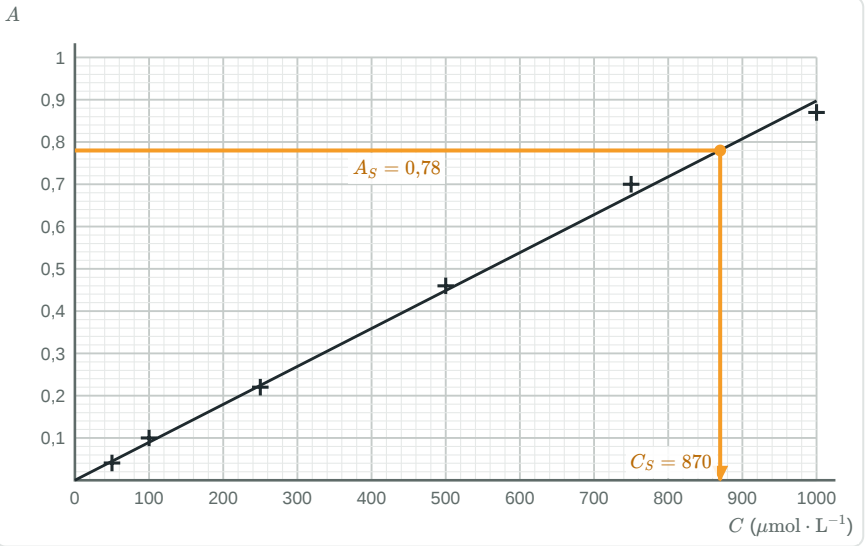
$C_{\text{exp}} = 0{,}174\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**PIÈGE**
Oublier de multiplier par le facteur de dilution : 870 $\mu$mol/L est la concentration de S, pas celle de la teinture.

**COMPRENDRE**
Une lecture entre 860 et 880 $\mu$mol/L est acceptée. On garde trois chiffres significatifs, précision de la lecture sur ce papier millimétré.

**À LA CALCULATRICE**




**2.2.3** · Courbe d'étalonnage de l'annexe, avec la lecture pour la solution S

**2.3.1** Vérifier que la concentration massique attendue en diiode dans la teinture est $C_m = 45\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

**Données utiles** 5,0 % en masse de diiode ; $\rho = 9{,}0 \times 10^2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Un litre de teinture a une masse $m = \rho \times V = 9{,}0 \times 10^2$ g, dont 5,0 % de diiode :

$$C_m = \frac{5{,}0}{100} \times \rho = 0{,}050 \times 9{,}0 \times 10^2 = 45\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 45\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur attendue retrouvée.

**PIÈGE**
Confondre masse volumique de la teinture et concentration massique du diiode : $\rho$ concerne toute la solution, $C_m$ seulement le diiode.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{5.0}{100} \times 9.0 \times 10^2 \approx 45$$

**2.3.2** En déduire la concentration molaire attendue $C_a$ en diiode dans la teinture.

**Données utiles** $M(\mathrm{I}) = 127\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ ; $C_m = 45\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (2.3.1)

$$M(\mathrm{I_2}) = 2 \times 127 = 254\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

$$C_a = \frac{C_m}{M(\mathrm{I_2})} = \frac{45}{254} = 0{,}177\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$C_a = 0{,}18\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (deux chiffres significatifs, comme $C_m$), soit $0{,}177$ en valeur intermédiaire.

**PIÈGE**
Diviser par 127 : le diiode est la molécule $\mathrm{I_2}$, sa masse molaire vaut deux fois celle de l'atome.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{45}{2 \times 127} \approx 0.1771654$$

**2.3.3** Calculer l'écart relatif entre $C_{\text{exp}}$ et $C_a$. Conclure.

**Données utiles** $C_{\text{exp}} = 0{,}174\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.2.3) ; $C_a = 0{,}177\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (2.3.2)

$$\left|\frac{C_{\text{exp}} - C_a}{C_a}\right| = \left|\frac{0{,}174 - 0{,}177}{0{,}177}\right| = 0{,}018$$

L'écart relatif vaut environ 2 %, ce qui est faible : il s'explique par la précision de la lecture graphique et de la dilution.

Écart relatif $\approx 1{,}8\ \%$ : le dosage confirme l'indication de l'étiquette.

**COMPRENDRE**
Avec $C_a$ arrondi à 0,177, on obtient 1,7 % ; avec la valeur non arrondie, 1,8 %. Les deux sont acceptés : un écart de quelques pour cent valide le résultat.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{\frac{45}{254} - 0.174}{\frac{45}{254}} \approx 0.01786667$$