

**Corrigé type de l'examen introduction à la spectroscopie**

1. On repère le maximum d'absorption sur le spectre de  $\text{Cu}^{2+}$  (courbe 1). L'abscisse de ce point est  $\lambda_m = 620$  nm. La couleur correspondant à cette longueur d'onde est le rouge orangé. **(0.5pt)**

2. Sur le spectre, on lit l'ordonnée du maximum d'absorption :  $A_{\max} = 0,43$ . **(0.5pt)**

D'après la loi de Beer-Lambert : **(0.5pt)**  $A_{\max} = \varepsilon_{\text{Cu}} l C_0$  d'ou  $\varepsilon_{\text{Cu}} = \frac{A_{\max}}{l C_0}$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \frac{A_{\max}}{l C_0} = \frac{0,43}{1 \times 0,05} = 8,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \textbf{(0.5pt)}$$

3. Sur le spectre de  $\text{CuY}^{2-}$ , on lit, pour la longueur d'onde  $\lambda_m = 620$  nm, une absorbance  $A_{620} = 0,13$ . **(0.5pt)**

4. En déduit comme précédemment **(0.5pt)** :  $\varepsilon_Y = \frac{A_{620}}{l C_0}$

$$\text{AN : } \varepsilon_Y = \frac{A_{620}}{l C_0} = \frac{0,13}{1 \times 0,05} = 2,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \textbf{(0.5pt)}$$

5. Lorsqu'on verse la solution de  $\text{Y}^{4-}$  dans la solution de  $\text{Cu}^{2+}$ , la réaction étudiée se produit. **Elle consomme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (réactif) dont la concentration  $C_{\text{Cu}}$  diminue**, et forme des ions  $\text{CuY}^{2-}$  (produit) dont **la concentration  $C_Y$  augmente**. **(0.5pt)**

6. Lorsqu'on a versé un volume  $V_0$  de solution de  $\text{Y}^{4-}$ , on a ajouté une quantité de matière  $n_Y = C_0 V_0$  d'ions  $\text{Y}^{4-}$  égale à la quantité de matière initiale d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  (même concentration, même volume). La réaction **consomme ces deux réactifs entièrement** et produit une quantité de matière d'ion  $\text{CuY}^{2-}$  égale à  $C_0 V_0$ . Le volume de la solution dans l'erlenmeyer est alors de  $2V_0$  et la concentration en ions  $\text{CuY}^{2-}$  est donc : **(1pt)**

$$C_Y = \frac{C_0 V_0}{2 V_0} = \frac{C_0}{2}$$

7. Tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été consommés par la réaction, donc  $C_{\text{Cu}} \approx 0$ . **(1pt)**

8. La solution contient deux espèces colorées. La loi de Beer-Lambert pour les mélanges s'écrit:  $A_{\lambda_m} = \varepsilon_{\text{Cu}} l C_{\text{Cu}} + \varepsilon_Y l C_Y$  **(1pt)**

Pour  $V = 0$ , il n'y a que des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution, à la concentration  $C_0$ . La relation précédente devient :  $A_{\lambda_m} = \varepsilon l C_0$  **(1pt)**

Pour  $V = V_0$ , d'après la question 7., il n'y a plus d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution et la concentration en ions  $\text{CuY}^{2-}$  est  $C_Y = C_0/2$  **(1pt)**

. L'absorbance s'écrit alors :  $A_{\lambda_m} = \varepsilon_Y l \frac{C_0}{2}$  **(0.5 pt)**

$$\text{AN : } \varepsilon_Y = 2,6 \times 1 \times \frac{0,05}{2} = 0,065 \quad \textbf{(0.5pt)}$$

(Examen Introduction à la spectroscopie)

Partie 2 : QCM (10 pts)

Parmi les propositions suivantes, quelles sont celles qui sont exactes ?

1- La loi de Beer-Lambert est vérifiée pour un acide faible en spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans l'UV si :

- a. Les solutions sont limpides (claire = la clarté de la solution)
- b. Le rayonnement incident est polychromatique
- c. L'acide absorbe la lumière à 450 nm
- d. Les cuves de mesure sont en quartz (dosage UV)
- e. La concentration est de l'ordre de la molarité

2. Quel appareil mesure l'absorbance d'une solution ?

- Un multimètre.
- Un spectrophotomètre.
- Un pH-mètre.
- Un conductimètre

3. Quel(s) dispositif(s) permet (tent) de séparer les différentes longueurs d'onde ?

- Le miroir semi-réfléchissant
- Le prisme
- Le photomultiplicateur
- Le réseau

4. Quelle(s) transition(s) électronique(s) est (sont) interdite(s)

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- $n \rightarrow \sigma^*$
- $\pi \rightarrow \pi^*$
- $n \rightarrow \pi^*$

5- En spectrophotométrie UV-visible, l'absorption :

- Dépend de la longueur d'onde
- Dépend de l'épaisseur de la cuve
- Dépend de la concentration de la solution
- Dépend du coefficient d'absorption molaire du composé dosé

6- Parmi les propositions suivantes concernant la spectrophotométrie UV-visible, quelle est celle qui est fautive ?

- En solution diluée la relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire
- Les cuves en verre permettent de travailler entre 200 et 800 nm
- Pour que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée le rayonnement doit être monochromatique
- Les absorbances de 2 composés présents en solution s'additionnent
- Lors d'un dosage, il faut toujours soustraire l'absorbance du blanc

7- La loi de Beer-Lambert est vérifiée en :

- Spectrophotométrie UV-Visible
- Spectrométrie d'émission atomique
- Spectrophotométrie infra-rouge
- Spectrométrie d'absorption atomique

8. Parmi les propositions suivantes concernant la spectrophotométrie UV-visible, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?

- Les carbures saturés n'absorbent pas dans l'ultra-violet proche
- Une substance incolore absorbe dans la zone de longueur d'onde comprise entre 400 à 700 nm
- La conjugaison des liaisons multiples déplace le maximum d'absorption de la molécule vers les grandes longueurs d'onde.
- Le solvant n'influence pas l'absorption des substances dissoutes
- Les groupements fonctionnels porteurs d'hétéroatomes sont auxochromes

s