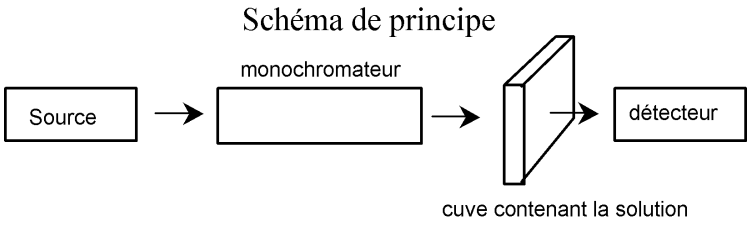
Concours Centrale - Supélec 2002

Épreuve : **PHYSIQUE-CHIMIE** **Filière** MP

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge a beaucoup d'applications en analyse chimique quantitative. Le calcul des concentrations des différentes espèces en solution, par application de la loi de Beer et Lambert, constitue la base de la colorimétrie.

Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Globalement, un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties cuve contenant la solution distinctes: la source lumineuse, le système dispersif (monochromateur) et le détecteur. Dans tout le problème, les parois de la cuve contenant la solution sont considérées comme infiniment fines, non absorbantes et non réfléchissantes.



Partie I - Spectrophotomètre à réseau

I.A - Loi de Beer et Lambert

I.A. 1) Une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ se propageant suivant la direction $\vec{e}_y$ arrive en incidence normale sur la face d'entrée d'une cuve contenant une solution de N types différents de substances absorbantes indexés par k. La puissance par unité de surface traversant la face d'entrée vaut $P_{(y=0)} = P_0$. Lors de la propagation de l'onde entre y et y + dy, la variation élémentaire de la puissance par unité de surface véhiculée par l'onde est, dans le cas des faibles concentrations :

$$dP(y) = -\sum_{k=1}^{N} \alpha_k(\lambda)\, C_k\, P(y)\, dy$$

(le milieu est absorbant).

α_k est un coefficient d'absorption linéique molaire de l'espèce chimique k et C_k la concentration de celle-ci.

Etablir l'expression de P(y).

I.A.2) Dans la partie visible du spectre, la source utilisée dans les spectrophotomètres est une lampe à incandescence avec filament de tungstène et enveloppe de verre de silice. Pour les radiations de longueur d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$, il en résulte au niveau de la face d'entrée de la cuve une puissance élémentaire par unité de surface dP_λ du type

$$\frac{dP_\lambda}{d\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{C_2}{\lambda}\right)} - 1}$$

Comment dénomme-t-on les sources présentant une telle distribution spectrale ?

I.A.3) Suite à un mauvais contrôle de la tension d'alimentation de l'ampoule, la température du filament passe de T_1 à $T_2 > T_1$. Énoncer les lois permettant de prévoir quantitativement l'évolution de la distribution spectrale lors du passage de T_1 à T_2 . Représenter qualitativement sur un même graphique

$$\left.\frac{dP_\lambda}{d\lambda}\right|_{T=T_1} \quad \text{et} \quad \left.\frac{dP_\lambda}{d\lambda}\right|_{T=T_2} \quad \text{en fonction de } \lambda .$$

I.A.4) La source éclaire une fente située dans le plan focal objet d'une lentille convergente derrière laquelle est placée la cuve. En exploitant le résultat établi en I.A.1, relier pour la cuve de longueur ℓ, les puissances surfaciques spectrales du rayonnement à l'entrée

$$\frac{dP_\lambda}{d\lambda}(y = 0) \quad \text{et à la sortie} \quad \frac{dP_\lambda}{d\lambda}(y = \ell)$$

I.A.5) Peut-on écrire dans le cas général, en notant P_{totale}, la puissance surfacique pour la totalité du spectre visible

$$P_{totale}(\ell) = P_{totale}(0)\, e^{-\beta \ell}$$

expression dans laquelle (3 est une constante ?

I.A.6) On se place dans le cas d'une seule substance absorbante ($\alpha_k = \alpha \neq 0$ pour k = 1 , et $\alpha_k = 0$ sinon) pour laquelle la fonction $\alpha(\lambda)$ est supposée présenter un maximum pour $\lambda = \lambda_0$. Un dispositif monochromateur, qui sélectionne une bande spectrale de largeur $\Delta\lambda$ très étroite par rapport au domaine visible et centrée sur une longueur d'onde λ_m, est placé entre la source et la cuve. La puissance totale incidente devient donc

$$\int_{\lambda_m-\frac{\Delta\lambda}{2}}^{\lambda_m+\frac{\Delta\lambda}{2}} \left[\frac{dP_\lambda}{d\lambda}(y=0)\right] d\lambda$$

Montrer que, avec une bonne approximation, la puissance détectée à la sortie de la cuve décroît exponentiellement avec la concentration C de la substance absorbante, à condition de choisir judicieusement la valeur de λ_m.

IA.7) Le protocole expérimental requiert un étalonnage de l'appareil en mesurant au préalable, pour chaque longueur d'onde, la puissance de référence $P_{ref}(\lambda)$ transmise par le dispositif (cuve + solvant) en l'absence de la substance absorbante étudiée. Après avoir mesuré la puissance transmise $P(\lambda)$ en présence de la substance absorbante, l'appareil affiche l'absorbance $A(\lambda)$ définie par

$$A(\lambda) = \log_{10}\left(\frac{P_{ref}(\lambda)}{P(\lambda)}\right)$$

La répartition spectrale de la source a-t-elle une incidence sur l'absorbance ? Les variations de la sensibilité du détecteur avec la longueur d'onde influencentelles l'absorbance ?

Dans le cas des faibles concentrations en substances absorbantes, la loi de Beer et Lambert relie l'absorbance $A(\lambda)$ aux concentrations des substances absorbantes:

$$A(\lambda) = \left[\sum_k \varepsilon_k(\lambda) C_k\right]$$

avec $\varepsilon_k(\lambda) = \log_{10}(e)\, \alpha_k(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce k.

I.B - Diffraction par une, puis par deux fentes rectangulaires

On considère une pupille diffractante, contenue dans le plan Oxy, constituée par l'association de deux fentes identiques de largeur α et distantes entre elles de b. Cette pupille est éclairée sous incidence normale par une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ. On se propose d'établir l'expression de l'intensité lumineuse diffractée à l'infini dans la direction θ repérée par le vecteur unitaire $\vec{u}$ de composantes $(\sin\theta, 0, \cos\theta)$ (figure 1).

Valeurs numériques: a = 0,6 µm, b = 1,6 µm et λ = 589 nm.

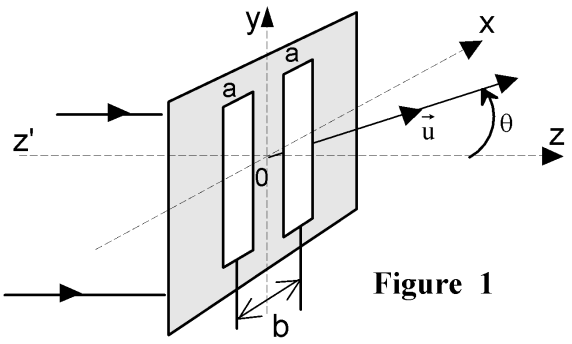


Figure 1

I.B.1) Pourquoi n'est-il pas nécessaire de préciser la hauteur h des fentes selon Oy ?

I.B.2) On ferme dans un premier temps la fente centrée en x = −b/2., On pose $j^2 = -1$. Établir l'expression de $s_1(\theta)$, amplitude complexe de la vibration lumineuse diffractée à l'infini dans la direction

$\theta \in [-\pi/2\ ;\ \pi/2]$ définie ci-dessus par la fente restée ouverte.

I.B.3) Montrer que $s_1(\theta)$ se met sous la forme $s_1(\theta) = s_F(\theta)\, e^{j\varphi/2}$ où $s_F(\theta)$ est l'amplitude complexe diffractée dans la direction θ par une fente identique centrée en x = 0 et φ est une fonction de θ à expliciter.

I.B.4) Donner l'expression $s_2(\theta)$ de l'amplitude diffractée par l'autre fente, si elle seule est ouverte.

I.B.5) En déduire l'expression de l'intensité lumineuse $I(\theta)$, diffractée à l'infini dans la direction θ par les deux fentes, en notant $I(\theta=0) = I_0$.

La courbe ci-contre représente le tracé de la fonction $I(\theta)/I_0$, pour θ variant de $-\pi/2$ à $\pi/2$. Commenter ce tracé. En particulier, on justifiera rapidement le nombre de maxima observables. Préciser l'ordre d'interférence pour chacun de ces maxima.

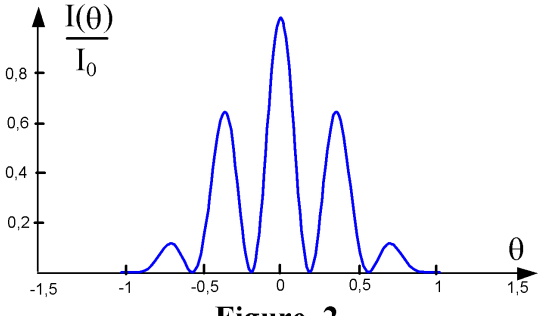


Figure 2

I.C - Quelques propriétés des réseaux et principe du monochromateur

On se propose d'étudier la diffraction par un réseau constitué de N fentes identiques, de largeur a et distantes entre elles de b. Les deux fentes de la figure 1 sont remplacées maintenant par le réseau éclairé en incidence normale, et on

cherche à calculer l'intensité lumineuse diffractée à l'infini dans la direction θ définie comme au I.B.
On rappelle a = 0,6 µm, b = 1, 6 µm. Sauf mention contraire l'onde incidente est une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ.

I.C.1) Mettre l'amplitude complexe de la vibration lumineuse diffractée à l'infini par le réseau dans la direction θ sous la forme : $s_R(\theta) = s_F(\theta)\left[1 + e^{j\phi} + \ldots + e^{j(N-1)\phi}\right]$

avec la notation de la question I.B.3, la fente numéro 1 étant centrée sur l'axe Oy.

Préciser l'expression de φ en fonction de b, θ et λ . On pose $\varphi = 2\pi\delta/\lambda$ et $p = \delta/\lambda$. Que représentent δ et p ?

I.C.2) Montrer que l'intensité lumineuse diffractée à l'infini dans la direction θ est alors:

$$I_R(\theta) = I_F(\theta)\frac{\sin^2\left(\frac{N\phi}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

Que représente $I_F(\theta)$?

A titre d'indication, la figure 3a donne les variations de la fonction :

$$f(N,\phi) = \frac{1}{N^2}\frac{\sin^2\left(\frac{N\phi}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

pour N = 8 et $\varphi \in [0 ; 15]$, mais les questions suivantes sont à traiter dans le cas général.

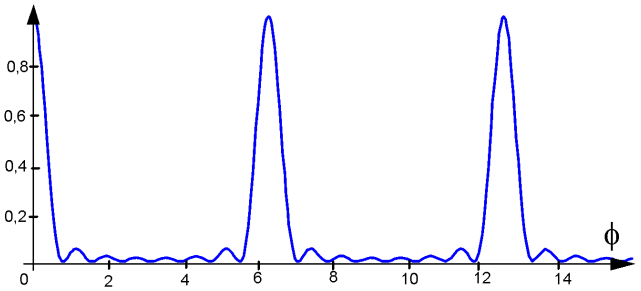


Figure 3 a

I.C.3) Quelles sont les valeurs de δ et de p correspondant aux maxima principaux de la fonction f(N,φ) ?

I.C.4) Quelles sont les valeurs de p qui correspondent aux deux premières annulations de cette fonction de part et d'autre du maximum principal d'ordre p_0?

I.C.5) Dans cette question, la source lumineuse comporte deux longueurs d'onde voisines λ et λ + δλ (avec δλ positif). On dit que le réseau sépare (de façon limite) ces deux longueurs d'onde si le maximum principal d'ordre p_0 pour la longueur d'onde λ + δλ coïncide avec la première annulation voisine du maximum principal d'ordre p_0 pour λ (figure 3 b). En déduire l'expression du pouvoir de résolution R = λ/δλ du réseau.

I.C.6) À l'aide du réseau décrit précédemment, on souhaite séparer dans l'ordre 1, le doublet du sodium (589 et 589,6 nm). Déterminer N, nombre de fentes nécessaires pour séparer le doublet.

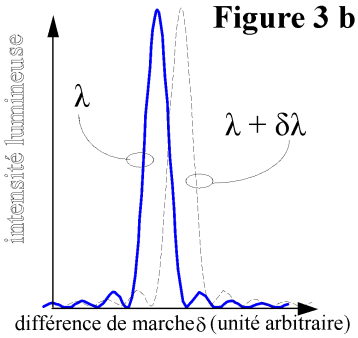


Figure 3 b

1.C.7) Le réseau est éclairé en incidence normale avec une source lumineuse de spectre continu comportant des radiations comprises dans l'intervalle $[\lambda_1,\lambda_2]$, avec λ_1 = 400 nm et λ_2 = 660 nm. Déterminer les intervalles angulaires $[\alpha_1, \beta_1]$ et $[\alpha_2, \beta_2]$ dans lesquels on observe respectivement les spectres d'ordre un et deux. Y-a-t-il chevauchement des spectres d'ordre 1 et 2 ?

I.C.8) Calculer $[\alpha_3]$, direction du maximum principal d'ordre 3 pour la longueur d'onde λ_1. Conclure en ce qui concerne le chevauchement des spectres d'ordre 2 et 3.

I.D - Sélection de la longueur d'onde par positionnement précis d'un réseau par réflexion

Un réseau par réflexion peut être décrit comme l'association de miroirs identiques de largeur a distants de b.

Le schéma de principe d'un monochromateur à réseau par réflexion est indiqué ci-contre. Une source lumineuse polychromatique, comportant des radiations comprises dans l'intervalle $[\lambda_1,\lambda_2]$ éclaire une fente source F_1, parallèle à Oz placée au foyer objet d'une lentille convergente L_1 de distance focale image f'_1 . Le réseau par réflexion est fixé sur une monture mobile en rotation autour de l'axe Oz parallèle aux traits du réseau et peut donc pivoter autour de l'axe Oz. Cette monture est mise en mouvement par un bras de levier articulé à un bras de même longueur, solidaire d'un écrou mobile le long d'une vis sans fin de grande qualité. On note OA = AB = L. Une fente F_2, parallèle à Oz, est placée au niveau du foyer image d'une lentille L_2 de distance focale image f'_2.

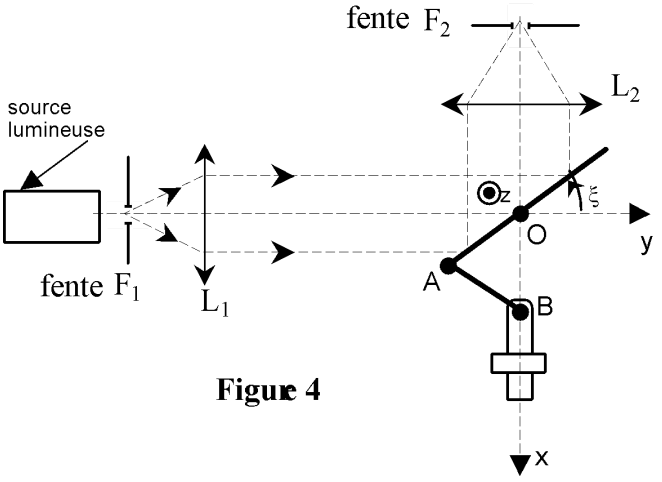


Figure 4

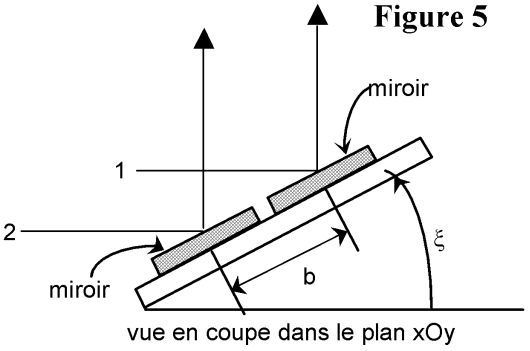
Application numérique : a = 0,6 µm, b = 1,6 µm, L = 5 cm, λ_1 = 400 nm et λ_2 = 660 nm.

Les miroirs étant de grande dimension perpendiculairement au plan de la figure, on se contente d'étudier le phénomène de diffraction dans ce plan.

I.D.1) Exprimer en fonction de l'angle ξ (voir figures 4 et 5) la différence de marche δ en F_2 entre le rayon 1 et le rayon 2 après diffraction par deux miroirs consécutifs. On suppose dans un premier temps que les largeurs des fentes F_1 et F_2 sont négligeables.

I.D.2) Pour quelle valeur ξ_0 de ξ cette différence de marche est-elle nulle ? À λ donné, comparer les positions du réseau pour lesquelles les ordres p = + 1 puis p = −1 sont observés en F_2. Dans la suite, on impose $0 < \xi < \xi_0$ (on prendra alors p > 0).

Figure 5



I.D.3) On souhaite utiliser le spectre d'ordre +1 donné par ce réseau. On note ξ_1 (respectivement ξ_2) la valeur de l'angle ξ pour laquelle on récupère une radiation de longueur d'onde λ_1 (respectivement λ_2) au niveau de la fente F_2. Déterminer les valeurs numériques de ξ_1 et de ξ_2 .

I.D.4) Établir, pour le spectre d'ordre +1, la relation entre la position x du point B, extrémité de l'écrou mobile, et la longueur d'onde λ. Mettre cette relation sous la forme x = g(λ, b, L).

I.D.5) Déterminer l'expression littérale de x_1 et x_2 correspondant à λ_1 et λ_2 , ainsi que la valeur numérique de la course $\Delta = x_2 - x_1$ de l'écrou permettant de balayer le spectre d'ordre 1 de λ_1 à λ_2.

I.D.6) Donner l'expression de la fonction $\partial x/\partial\lambda$, ainsi que sa valeur numérique minimale puis maximale sur l'intervalle $[\lambda_1, \lambda_2]$.

Avec quelle précision δx faut-il contrôler la position de l'écrou mobile pour que la longueur d'onde au niveau de la fente F_2 soit déterminée à 2 nm près. Comparer la valeur obtenue pour δx à la précision du positionnement du miroir mobile d'un interféromètre de Michelson.

I.E - Estimation de la bande passante spectrale du spectrophotomètre

Le réseau, éclairé comme au I.D, est utilisé dans l'ordre 1. Les fentes F_1 et F_2 sont centrées respectivement sur les axes optiques de L_1 et de L_2 mais on tient compte maintenant de la largeur η des fentes F_1 et F_2 en supposant a priori que $\eta << f'_2 = f'_1$.

I.E.1) Donner la valeur maximale i_{max} puis minimale i_{min}, de l'angle d'incidence i sur le réseau à ξ fixé. En déduire l'«erreur» δi sur i définie par $\delta i = \frac{1}{2}(i_{max} - i_{min})$.

Donner de même l'« erreur » sur l'angle d'émergence.

I.E.2) En déduire la largeur Δλ du domaine de longueur d'onde des radiations pénétrant dans la fente F_2 après passage par F_1 et réflexion sur le réseau, utilisé dans l'ordre 1, en fonction de ξ , b, η et $f'_2 = f'_1 = f'$.

I.E.3) Donner la valeur maximale de Δλ dans le domaine accessible à ξ .

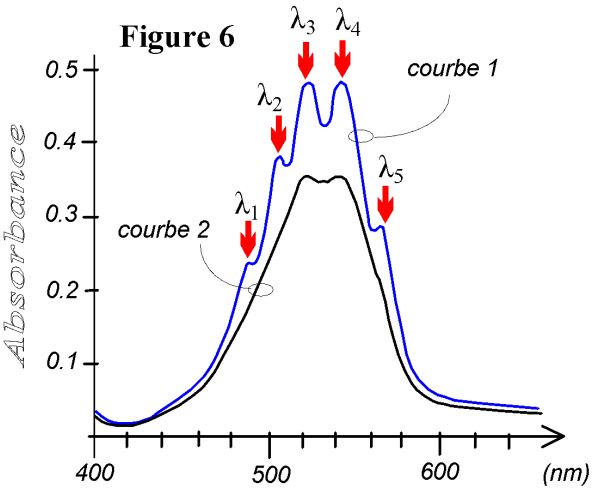
Application numérique: f' = 50 mm, η = 0,5 mm .

I.E.4) Un bon test permettant de juger de la qualité d'un spectrophotomètre de Travaux Pratiques consiste à comparer le spectre expérimental d'absorption (courbe 2 figure 6) de l'ion MnO_4^- obtenu avec cet appareil et le spectre de référence disponible dans la littérature scientifique (courbe 1). Ce dernier présente cinq pics d'absorption en : $\lambda_1 = 490$ nm ; $\lambda_2 = 506$ mn ; $\lambda_3 = 526$ nm ; $\lambda_4 = 546$ nm ; $\lambda_5 = 564$ nm.

a) En exploitant la courbe 1, estimer la largeur de la bande passante en longueur d'onde $\Delta\lambda_{ref}$ de l'appareil utilisé pour établir le spectre de référence.

b) Expliquer le désaccord entre les deux courbes. Estimer la bande spectrale $\Delta\lambda$ de l'appareil testé en Travaux Pratiques à partir de ces données expérimentales. Comparer au résultat déduit de la largeur des fentes.

Figure 6



Partie II - Étude de quelques complexes du cuivre (II)

II.A - Configurations électroniques

ILA.1) Énoncer la règle de Klechkowski. Donner la configuration électronique qui en découle dans le cas du cuivre (Z = 29).

ILA.2) En fait le cuivre a une configuration électronique différente. Proposer une explication.

II.A.3) Donner les configurations électroniques de ses principaux ions et justifier l'existence du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

II.B -Détermination de la stoechiométrie du complexe cuivre (II)-EDTA par spectrophotométrie: méthode de Job

L'acide éthylénediaminetétraacétique (EDTA) est un tétra-acide organique que l'on note H_4Y. L'ion éthylènediaminetétraacétate est donc représenté par Y^{4-}. Cet ion est un ligand organique qui, en solution aqueuse, forme des complexes avec de nombreux ions métalliques. On se propose de présenter la méthode de Job, qui permet de déterminer le nombre de ligands au sein d'un complexe.

On étudie le cas de la formation du complexe cuivre (II)- EDTA : $Cu^{2+} + nY^{4-} \rightleftarrows CuY_n^{2-4n}$ (1)

On note β, la constante d'équilibre de cet équilibre de complexation. Une solution de sulfate de cuivre (II) est une solution bleue pâle dont la couleur devient beaucoup plus intense lorsqu'on ajoute une solution de sel disodique de 1'EDTA (Na_2H_2Y), car il se forme le complexe CuY_n^{2-4n}.

Protocole expérimental

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre (II) et d'une solution de sel disodique de 1'EDTA de concentrations identiques c = 0,02 mol.L^{-1}. Dans différents béchers, on réalise les mélanges indiqués ci-dessous et on mesure 1'absorbance A de la solution à $\lambda = 747$ nm.

Tableau 1

Volume x de H_2Y^{2-} en cm^3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume (10−x) de Cu^{2+} en cm^3	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Absor-bance **A** du mélange	0, 130	0,285	0,419	0,588	0,690	0,884	0,696	0,508	0,346	0,102	0

On fait l'hypothèse que I'EDTA introduit se retrouve entièrement sous forme d'ions Y^{4-} et de complexe CuY_n^{2-4n}. On note $\varepsilon_1$et ε_2 les coefficients d'absorption molaires des ions Cu^{2+} et CuY_n^{2-4n}, x le volume en cm^3 de solution de Na_2H_2Y introduit dans le mélange, c_1, et c_2 les concentrations respectives des ions Cu^{2+} et CuY_n^{2-4n}, c_Y la concentration des ions Y^{4-} non complexés dans le mélange et enfin ℓ la longueur de la cuve.

II.B.1) À quelle condition peut-on écrire que 1'absorbance de la solution mesurée à λ = 747 nm est $A = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)\ell$?

ILB.2) On pose $A' = \varepsilon_1 c \ell$. Préciser la nature d'une solution dont 1'absorbance est A'. A l'aide du tableau 1, déterminer la valeur numérique de A'.

II.B.3) On pose $\Omega = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)c_2\ell$. Montrer que l'on peut mettre Ω sous la forme $\Omega = A - A'\frac{10-x}{10}$.

ILBA) Compléter le tableau 1 en indiquant sur la copie la valeur de Ω pour chacune des dix valeurs de x . Représenter directement sur la copie le graphe des variations de Ω en fonction de x (axe horizontal: 1 cm pour 1 cm^3 et axe vertical: 10 cm pour une unité de Ω).

II.B.5) Compte tenu de la définition de Ω, la condition $\frac{d\Omega}{dx} = 0$ est équivalente à $\frac{dc_2}{dx} = 0$.

A partir de l'écriture de la constante d'équilibre de l'équilibre (1) et à l'aide des grandeurs n, x, c et c_2 montrer que, en notant x_0 la valeur de x pour laquelle $\frac{dc_2}{dx} = 0$, il existe une relation simple entre n et x_0.

Utiliser cette relation et le graphe tracé à la question précédente pour déterminer la valeur de n intervenant dans l'équilibre de complexation.

II.C - Comportement du cuivre en milieu ammoniacal

Données: F = 96500 C, R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, RTLn(10) = 0,059 V à 25° C et c^0 = 1 $mol.L^{-1}$.

Potentiels standard et leurs variations avec la température	E^0 en Volts	$\frac{dE^0}{dt}$ en $V.K^{-1}$
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu_s$	+0,345	
$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu_s$		$+2{,}0.10^{-3}$
$Cu(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftarrows Cu_s + 2NH_3$		$+3{,}0.10^{-3}$

Lorsqu'on agite une solution renfermant des ions Cu^{2+} et Cu^+ avec du cuivre métallique en poudre, il s'établit un équilibre et on constate que $\frac{\sqrt{c^0[Cu^{2+}]}}{[Cu^+]} = 1{,}09.10^3$ à 25°C, les concentrations étant exprimées en $mol.L^{-1}$.

En présence d'ammoniac, les ions Cu^{2+} et Cu^+ peuvent se complexer pour engendrer principalement les deux ammino-complexes indiqués ci-dessous

$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^+$ avec une constante de formation $\beta_1 = 10^{10,9}$

$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{2+}$ avec une constante de formation $\beta_2 = 10^{12,7}$.

Dans toute cette partie la température est maintenue à 25° C.

II.C.1) On agite une solution renfermant initialement 0,100 $mol.L^{-1}$ d'ions Cu^{2+} avec de la poudre de cuivre,

a) Calculer les valeurs des concentrations en Cu^+ et Cu^{2+} à léquilibre.

b) Calculer les valeurs des potentiels standard $E^0_{Cu+/Cu}$ et $E^0_{Cu2+/Cu+}$.

c) Écrire la réaction de dismutation des ions Cu^+ et calculer la constante d'équilibre associée. Comparer cette dismutation à celle de l'espèce intermédiaire Fe^{2+} dans le cas du fer.

II.C.2) On considère maintenant les équilibres de Cu^+ et Cu^{z+} en milieu ammoniacal.

a) Calculer les valeurs des potentiels standard relatifs aux couples

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$$

$$Cu(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftarrows Cu_s + 2NH_3$$

b) Que peut-on déduire en ce qui concerne la stabilité du cuivre monovalent en milieu ammoniacal ?

c) Calculer les grandeurs $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, et $\Delta_r S^0$ relatives à l'équilibre $Cu^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^+$

d) Déterminer la pente de la droite séparant les domaines de prédominance de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et de $Cu(NH_3)_2^+$ dans un diagramme potentiel-pNH_3, avec $pNH_3 = -\log\left([NH_3]/c^0\right)$;
expression dans laquelle « log » désigne le logarithme décimal.

*****FIN*****