### DS Sciences Physiques MathSpé

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

### Sujet

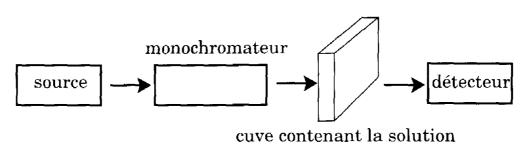
Sn	pectrophotomètre à réseau.	2
_	I.Loi de Beer et Lambert.	
	II. Diffraction par une, puis par deux fentes rectangulaires.	
	III.Quelques propriétés des réseaux et principe du monochromateur.	
	IV. Sélection de la longueur d'onde par positionnement précis d'un réseau par réflexion.	
	V. Estimation de la bande passante spectrale du spectrophotomètre.	
	VI. <u>Détermination par spectrophotométrie de la stoechiométrie d'un complexe</u>	
	V1. Determination par spectrophotometrie de la stoechionieure d'un complexe	<i>7</i>

### Spectrophotomètre à réseau

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.

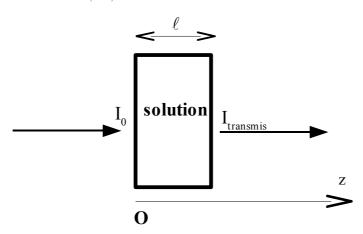
Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Globalement, un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes: la source lumineuse, le système dispersif (monochromateur) et le détecteur. Dans tout le problème, les parois de la cuve contenant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

### Schéma de principe



#### I. Loi de Beer et Lambert

Une onde plane monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  se propageant suivant la direction  $\vec{u}_z$  arrive en incidence normale sur la face d'entrée d'une cuve, d'épaisseur  $\ell$  selon z, contenant une solution d'une substance absorbante de concentration c. La puissance par unité de surface traversant la face d'entrée vaut  $I_{(z=0)}=I_0$ .



Lors de la propagation de l'onde entre z et z+dz, la puissance par unité de surface diminue et passe de I(z) à I(z+dz) avec dI=I(z+dz)-I(z).

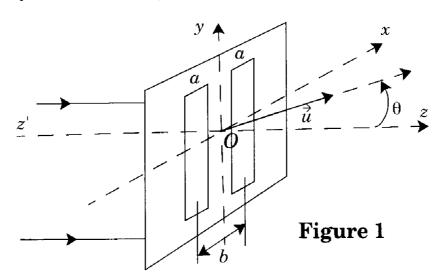
On admet que les molécules de la substance en solution absorbent la lumière indépendamment les unes des autres, ce qui revient à dire que la probabilité d'absorber un photon est toujours la même pour chaque molécule, dI est alors proportionnel au nombre de photons arrivant en z et au nombre de molécules présentes dans la lamelle de liquide de surface unité et d'épaisseur dz.

- 1. Donner l'expression du nombre de molécules absorbantes présentes dans la lamelle de liquide de surface unité et d'épaisseur dz (on note  $N_A$  le nombre d'Avogadro).
- 2. On écrit finalement  $dI = -\alpha(\lambda)c\,I(z)dz$ . On désigne par  $\alpha(\lambda)$  un coefficient d'absorption linéique molaire, caractéristique de l'espèce absorbante. Commenter cette appellation. Justifier l'expression de dI.
- 3. Établir l'expression de I(z) en fonction de  $\alpha(\lambda), c, I_0, z$  et en déduire l'intensité transmise notée  $I(\lambda) = I(z = \ell)$  pour la longueur d'onde  $\lambda$ .
- 4. Déterminer l'absorbance  $A(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{I(\lambda)}{I_0}\right)$ . La loi de Beer et Lambert relie absorbance et concentration de la substance absorbante sous la forme  $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \ell c$  avec  $\varepsilon(\lambda)$ : coefficient d'absorption molaire. Exprimer  $\varepsilon(\lambda)$ .

### II. Diffraction par une, puis par deux fentes rectangulaires

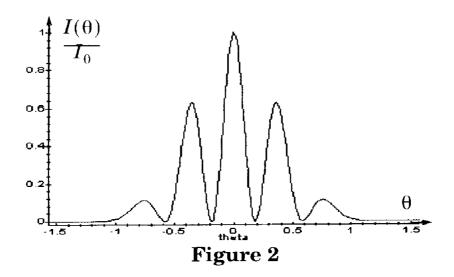
On considère une pupille diffractante, contenue dans le plan Oxy, constituée par l'association de deux fentes identiques de largeur a et distantes entre elles de b. Cette pupille est éclairée sous incidence normale par une onde plane monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . On se propose d'établir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

Valeurs numériques :  $a=0,600 \mu m$  ,  $b=1,600 \mu m$  et  $\lambda=589 nm$ 



On pose  $j^2 = -1$ . En ce qui concerne les notations complexes, on travaillera en  $\exp(+j\omega t)$ .

- 5. Énoncer le principe de Huygens-Fresnel permettant de calculer l'amplitude diffractée.
- 6. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de préciser la hauteur h des fentes selon Oy?
- 7. On ferme dans un premier temps la fente centrée en x=-b/2. Établir, en respectant la convention adoptée (on travaille en  $\exp(+j\omega t)$ ) et en exprimant les résultats en fonction des notations de l'énoncé, l'expression de  $\underline{s_1}(\theta)$ , amplitude complexe de la vibration lumineuse diffractée à l'infini dans la direction  $\theta$  ( $\theta \in [-\pi/2, +\pi/2]$ ) définie ci-dessus par la fente restée ouverte.
- 8. Montrer que  $\underline{s_1}(\theta)$  se met sous la forme  $\underline{s_1}(\theta) = \underline{s_F}(\theta) \exp(j\Phi/2)$  où  $\underline{s_F}(\theta)$  est l'amplitude complexe diffractée dans la direction  $\theta$  par une fente identique centrée en x=0 et  $\Phi$  est une fonction de  $\theta$  à expliciter. Préciser la signification physique de  $\Phi$ .
- 9. Pour quelles valeurs de  $\theta$  (en degrés et en radians)  $\underline{s_1}(\theta)$  est-il nul?
- 10. Donner l'expression  $\underline{s_2}(\theta)$  de l'amplitude diffractée par l'autre fente, si elle seule est ouverte.
- 11.En déduire l'expression de l'intensité lumineuse  $I(\theta)$ , diffractée à l'infini dans la direction  $\theta$  par les deux fentes, en notant  $I(\theta=0)=I_0$ .
- 12.La courbe (figure 2 ) représente le tracé de la fonction  $I(\theta)/I_0$  pour  $\theta$  variant de  $-\pi/2$  à  $\pi/2$ . Commenter ce tracé. En particulier, on justifiera le nombre de maxima observables. Préciser l'ordre d'interférence pour chacun de ces maxima.



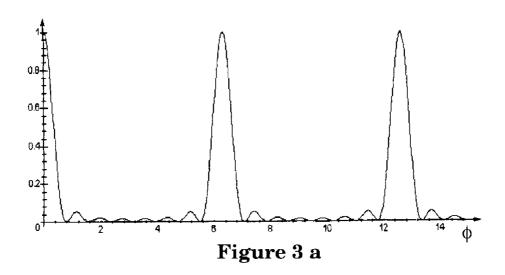
## III. Quelques propriétés des réseaux et principe du monochromateur

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  $\theta$  définie comme en II. On rappelle  $a=0,600\,\mu m$ ,  $b=1,600\,\mu m$ . Sauf mention contraire l'onde incidente est une onde plane monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ .

13.Montrer, avec précision, que l'amplitude complexe de la vibration lumineuse diffractée à l'infini par le réseau dans la direction  $\theta$  s'écrit sous la forme  $\underline{s_R}(\theta) = \underline{s_F}(\theta) \big[ 1 + \exp(j\Phi) + ... + \exp(j(N-1)\Phi) \big] \ \text{la fente } \textit{numéro} \ 1 \ \text{ étant centrée sur l'axe } Oy \ .$  Justifier le signe des exposants dans les exponentielles. Préciser l'expression de  $\Phi$  en fonction de b,  $\theta$  et  $\lambda$ . On pose  $\Phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$  et  $p = \frac{\delta}{\lambda}$ . Que représentent  $\delta$  et p?

L'intensité lumineuse diffractée à l'infini dans la direction  $\theta$  peut s'écrire sous la forme  $I_R(\theta) = N^2 I_F(\theta) f(N, \Phi)$  en notant  $I_F(\theta)$  l'intensité diffractée par une seule fente. La fonction  $f(N, \Phi)$  résulte du phénomène d'interférences multiples entre les rayons diffractés par les milieux des fentes dans la direction  $\theta$ .

A titre d'indication, la *figure* 3a donne les variations de la fonction  $f(N, \Phi)$  pour N=8 et  $\Phi \in [0,15]$ , mais les questions suivantes sont à traiter dans le cas général.



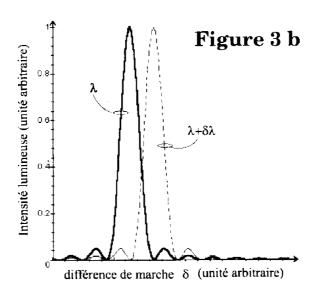
- 14.Par un raisonnement qualitatif sur le phénomène d'interférences (c'est-à-dire sans chercher à calculer  $f(N,\Phi)$ ), déterminer les valeurs de  $\delta$  et de p correspondant aux maxima principaux de la fonction  $f(N,\Phi)$ .
- 15.De même, déterminer les valeurs de  $\delta$  et de p qui correspondent aux deux premières annulations de  $f(N,\Phi)$  de part et d'autre du maximum principal d'ordre p=0. En déduire les valeurs de  $\delta$  et de p pour les deux premières annulations de  $f(N,\Phi)$  de part et d'autre du maximum principal d'ordre  $p=p_0$ .

16.On donne:  $f(N, \Phi) = \frac{1}{N^2} \frac{\sin^2\left(\frac{N\Phi}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)}$ . Retrouver par calcul les résultats des deux questions

précédentes.

17. Dans cette question, la source lumineuse comporte deux longueurs d'onde voisines  $\lambda$  et  $\lambda + \delta \lambda$  (avec  $\delta \lambda > 0$ ). 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  $\lambda + \delta \lambda$  coïncide avec la première annulation voisine du maximum principal d'ordre  $p_0$  pour  $\lambda$  ( *figure* 3b ). En déduire l'expression du pouvoir de résolution  $R = \lambda/\delta \lambda$  du réseau.



18.A 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.

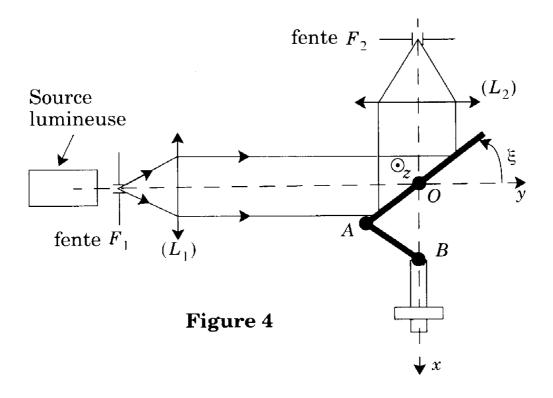
19.Le réseau est éclairé en incidence normale avec une source lumineuse de spectre continu comportant des radiations comprises dans l'intervalle  $[\lambda_1,\lambda_2]$  avec  $\lambda_1=400\,nm$  et  $\lambda_2=660\,nm$ . Déterminer les intervalles angulaires en degrés  $[\alpha_1,\beta_1]$  et  $[\alpha_2,\beta_2]$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

20.Calculer  $[\alpha_3]$ , direction du maximum principal d'ordre 3 pour la longueur d'onde  $\lambda_1$ . Conclure en ce qui concerne le chevauchement des spectres d'ordre 2 et 3.

# IV. Sélection de la longueur d'onde par positionnement précis d'un réseau par réflexion

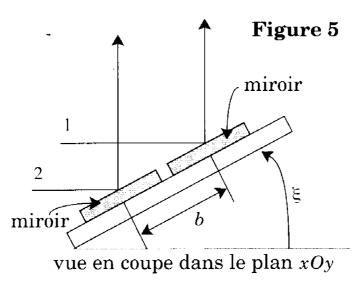
Un réseau par réflexion peut être décrit comme l'association de miroirs identiques de largeur a distants de b .Le schéma de principe d'un monochromateur à réseau par réflexion est indiqué cicontre.

Une source lumineuse polychromatique, comportant des radiations comprises dans l'intervalle  $[\lambda_1,\lambda_2]$  éclaire une fente source F parallèle à Oz placée au foyer objet d'une lentille convergente  $L_1$  de distance focale image f, 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,



Application numérique :  $a=0,600~\mu m$  ,  $b=1,600~\mu m$  , L=5,00~cm ,  $\lambda_1=400~nm$  et  $\lambda_2=660~nm$  .

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



On suppose dans un premier temps que les largeurs des fentes  $F_1$  et  $F_2$  sont négligeables. Le rayon diffracté considéré est donc ici perpendiculaire au rayon incident correspondant.

- 21. Exprimer en fonction de l'angle  $\xi$  (voir *figure* 4 et *figure* 5 ) la différence de marche  $\delta = \delta_{1/2}$  en  $F_2$ , du rayon 1 par rapport au rayon 2 après diffraction (les deux miroirs sont consécutifs).
- 22. Pour quelle valeur  $\xi_0$  de  $\xi$  cette différence de marche est-elle nulle ?
- 23.À  $\lambda$  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. Justifier ce résultat.
- 24.On souhaite utiliser le spectre d'ordre +1 donné par ce réseau. On note  $\xi_1$  (respectivement  $\xi_2$ ) la valeur de l'angle  $\xi$  pour laquelle on récupère une radiation de longueur d'onde  $\lambda_1$  (respectivement  $\lambda_2$ ) au niveau de la fente  $F_2$ . Déterminer les valeurs numériques de  $\xi_1$  et de  $\xi_2$  en degrés.
- 25.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  $\lambda$ . Mettre cette relation sous la forme  $x = g(\lambda, b, L)$ .
- 26. Calculer les valeurs numériques de  $x_1$  et  $x_2$  correspondant à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  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  $\lambda_1$  à  $\lambda_2$ .
- 27.Donner l'expression de la fonction  $\frac{\partial x}{\partial \lambda}$  ainsi que sa valeur numérique minimale puis maximale sur l'intervalle  $[\lambda_1, \lambda_2]$ . Avec quelle précision  $\delta x$  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.

### V. Estimation de la bande passante spectrale du spectrophotomètre

Le réseau, éclairé comme au IV, 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  $\eta$  des fentes  $F_1$  et  $F_2$  en supposant a priori que  $\eta \ll f'_2 = f'_1$ .

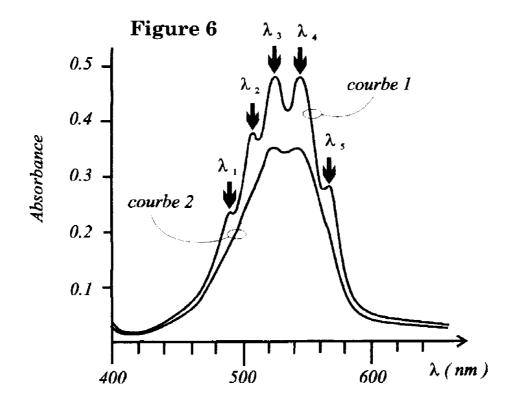
- 28. Donner la valeur maximale  $i_{max}$  puis minimale  $i_{min}$  de l'angle d'incidence i sur le réseau à  $\xi$  fixé en fonction de  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $f'_1$ . En déduire l'« erreur »  $\delta i$  sur i définie par  $\delta i = (i_{max} i_{min})/2$ . Donner de même l'« erreur » sur l'angle d'émergence.
- 29. Donner l'expression générale pour  $\delta_{1/2}$  en faisant intervenir l'angle d'incidence i et un angle i' (à définir avec soin) pour la direction considérée après diffraction. En déduire la relation entre i, i' et  $\lambda$  à l'ordre 1.
- 30.En déduire « l'erreur »  $\delta\lambda$  (en lien avec la largeur des fentes) puis la largeur  $\Delta\lambda$  du domaine de longueur d'onde des radiations pénétrant dans la fente  $F_2$  après passage par  $F_1$  et réflexion sur le réseau pour un réseau utilisé dans l'ordre 1, en fonction des données  $\xi$ , b,  $\eta$ , f '= f'<sub>1</sub>= f'<sub>2</sub>.

- 31. Donner la valeur maximale de  $\Delta \lambda$  dans le domaine accessible à  $\xi$ . Application numérique:  $f'=50,0\,mm$ ,  $\eta=0,500\,mm$ .
- 32.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 :

$$\lambda_1 = 490 \, nm$$
;  $\lambda_2 = 506 \, nm$ ;  $\lambda_3 = 526 \, nm$ ;  $\lambda_4 = 546 \, nm$ ;  $\lambda_5 = 564 \, nm$ 

- 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.
- 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 précédent déduit de la largeur des fentes.



# VI. Détermination par spectrophotométrie de la stoechiométrie d'un complexe

Le cuivre (II) forme avec l'ammoniac des complexes plus stables qu'avec l'eau. Il y a formation de complexes successifs. On se propose de présenter la méthode des variations continues ou méthode

de Job qui permet de déterminer le nombre de ligands au sein d'un complexe.

On étudie la formation du complexe cuivre (II)-ammoniac, dont on note la constante d'équilibre  $\beta_n$ :

$$[Cu(H_2O)_4]_{(aq)}^{2+} + n NH_{3(aq)} = [Cu(H_2O)_{4-n}(NH_3)_n]_{(aq)}^{2+}$$

Une solution de sulfate de cuivre (II) est une solution bleue pâle dont la couleur devient beaucoup plus intense lorsqu'on ajoute une solution d'ammoniaque car il se forme le complexe aminé.

#### Protocole expérimental:

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre (II) et d'une solution d'ammoniac de concentrations identiques  $c_0 = 0,044 \, mol.L^{-1}$ . Dans différents béchers, on réalise les mélanges indiqués cidessous (volume total de chaque mélange:  $V_T = 20 \, mL$ ) et on mesure l'absorbance A de chaque mélange à  $\lambda = 620 \, nm$ , longueur d'onde où l'absorption est maximale, (voir tableau). On a ajouté  $2 \, g$  de nitrate d'ammonium dans chaque bécher afin d'empêcher la précipitation de l'hydroxyde de cuivre(II).

Lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorbance A s'exprime de façon additive en fonction les coefficients d'absorption molaires  $\varepsilon_i$  et des concentrations  $c_i$  des espèces absorbantes:  $A(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \ell c_i$ . On note  $\varepsilon_{Cu}$  et  $\varepsilon_{cpx}$  les coefficients d'absorption molaires des ions  $[Cu(H_2O)_4]_{(aq)}^{2+}$  (noté  $Cu^{2+}$ ) et  $[Cu(H_2O)_{4-n}(NH_3)_n]_{(aq)}^{2+}$  (noté  $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ ),  $c_{Cu}$  et  $c_{cpx}$  les concentrations des ions  $Cu^{2+}$  et  $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$  dans un mélange étudié,  $\ell$  ( $\ell=1$  cm) la longueur de la cuve du spectrophotomètre. On a  $\varepsilon_{cpx} > \varepsilon_{Cu}$ .

Bécher N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$V_{Cu^{2+}}/mL$	2,5	3,0	3,5	3,75	4,0	4,25	4,5	5,0	5,5	6,0	12	20
$V_{NH_3}/mL$	17,5	17	16,5	16,25	16	15,75	15,5	15,0	14,5	14,0	8,0	0
A	0,224	0,262	0,305	0,327	0,329	0,326	0,319	0,309	0,295	0,275	0,134	0,080

- 33.A quelle partie du spectre visible correspond la longueur d'onde  $\lambda = 620 \, nm$ . Commenter la valeur numérique expérimentale de  $\lambda$  correspondant à l'absorption maximale.
- 34.On pose  $A_0 = \varepsilon_{Cu} c_0 \ell$ . Préciser la nature d'une solution dont l'absorbance est  $A_0$  et trouver dans le tableau la valeur numérique de  $A_0$ .
- 35. Quelle est la condition, vérifiée ici, pour que 1'absorbance d'un mélange étudié, dans un bécher quelconque, soit égale à  $A = (\varepsilon_{Cu} c_{Cu} + \varepsilon_{cpx} c_{cpx}) \ell$ ?
- 36. Quelle est la valeur de  $x = \frac{V_{NH_3}}{V_T}$  notée  $x_S$  en fonction de n pour laquelle le mélange est stoechiométrique.
- 37.Écrire le tableau d'avancement (nombre de moles à l'équilibre) dans le cas d'un bécher

- quelconque en fonction de  $V_{NH_3}$ ,  $V_T$ ,  $c_0$  et de l'avancement à l'équilibre  $\xi$  puis en fonction de  $V_{NH_3}$ ,  $V_T$ ,  $c_0$ ,  $c_{cpx}$  ( $c_{cpx}$  désigne la concentration du complexe à l'équilibre dans le bécher étudié).
- 38.En déduire l'expression de l'absorbance A, pour le bécher étudié, en fonction de  $V_{NH_3}$ ,  $V_T$ ,  $c_0$ ,  $c_{cpx}$ ,  $\varepsilon_{Cu}$ ,  $\varepsilon_{cpx}$  et  $\ell$ . Exprimer l'absorbance, relative au même bécher, notée A', s'il n'y avait pas eu de réaction, en fonction de  $A_0$  et x.
- 39.On définit l'absorbance corrigée  $A_{cor}$  par  $A_{cor} = A A'$ . Montrer que  $A_{cor} = K c_{cpx}$  et donner l'expression de la constante K.
- 40. Compléter le tableau de données par les deux lignes: x et  $A_{cor}$ .
- 41.La réaction est supposée quantitative (« totale »),
  - Quel est le réactif limitant si  $x < x_S$  . Exprimer dans ce cas  $c_{cpx}$  en fonction de  $c_0$  , x et n .
  - Quel est le réactif limitant si  $x > x_S$ . Exprimer  $c_{cpx}$ .
  - Exprimer  $c_{cpx}$  si  $x = x_S$ .
- 42. Prévoir l'allure du graphe de  $A_{cor}$  en fonction de x lorsque la réaction est totale. Comment peut-on déduire simplement du maximum la valeur de n.
- 43. En supposant ce dernier résultat utilisable ici, déterminer la formule du complexe étudié.
- 44.Il faut tenir compte de  $\beta_n$ . La réaction n'est plus considérée comme « totale ». Donner la relation entre  $c_{cpx}$  et  $c_0$ , x, n,  $\beta_n$ . Pour quelle valeur de x, la concentration en complexe est-elle maximale? Conclure sur le bien fondé de la méthode de détermination de n.
- 45. Pour la réaction, on a  $\log(\beta_n) = 12.6$  . Calculer les concentrations à l'équilibre en  $x = x_S$  . La réaction était-elle « totale »?

#### Réponses

Spectrophotomètre à réseau

1) Dans un volume 5 dez le nombre de moles vout

dn = Sdz c

soit en molecules, NA désignant le nombre d'Avogadro dN = NA Sdrz c

et par unité de ourface

dN = NA dz C

2) dI est négatif (les photons sont absorbés entre z et z+dz) est proportionnel au nombre de photons enz donc proportionnel à I(z)

est proportionnel au nombre de molécules dans la trande de soit NA de C

D'où

dI = - I(z) dz c x(x)

Coefficient de

→ unité de «

unité de 
$$\alpha$$

$$[\alpha] = [c]^{-1} [dz]^{-1}$$

$$\alpha \text{ en } (mol/L)^{-1} (m)^{-1}$$
d'où les qualificatifs:

3)

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha c I dy$$

$$\int \frac{dI}{I} = -\alpha c \int dy$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\alpha c \mathcal{F}$$

$$I = I_o \exp\left(-\alpha c \mathcal{F}\right)$$

L'interrité transmise ( aux d'épaisseur l) est:

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\alpha c \ell)$$

L'absorbance A est donnée par 40

$$A(\lambda) = -\log \frac{I}{I_0}$$

$$= \frac{-\ln \frac{\Xi}{\Xi_o}}{\ln 10}$$

$$A(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{\ln (10)} \ell \subset \frac{\varepsilon(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)}$$

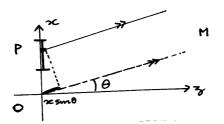
$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{\ln (10)} = \frac{\alpha(\lambda)}{2,3}$$

#### Enroncé du principe de Huyghens-France! 5)

Tout point P d'une surface atteinte par la lumière some d'une source pontuelle devient source secondaire d'ondelettes spériques coherentes. Ces ondelettes cont d'amplitude proportionnelle à celle de l'onde incidente et à la surface de en P et de jubation et de jhase identiques à celles de l'onde incidente.

on étudie ici la diffraction selon x (cf u'= un 0 usi + co 0 usi). La coordonnée y n'interverent po 6) dans les calculs, il est inutile de préciser la hauteur des fontes.

土



On travalle en exp f(wt-4) avec jour référence le rayon avrivé en M et passé par O.

Pour le rayon diffracté en P  $\varphi = 2\pi \delta$ 

avec 8 difference de marche de PM / OM.
$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \left( -x \operatorname{sm} \theta \right) \frac{b_1 a_2}{2}$$
et 
$$\underline{\Delta_1(\theta, t)} = A_0 \exp_3(\omega t - \frac{2\pi o M}{\lambda}) \int_0^{\infty} \exp_{-\frac{1}{2}\theta} dx$$

$$x = \frac{b}{2} - \frac{a}{2}$$

done, à une constante multiplicative 
$$C$$
 près :
$$\frac{\Delta_1(\theta)}{\frac{b}{2} - \frac{a}{2}} \exp\left(\frac{2\pi \times \sin \theta}{\lambda}\right) dx$$

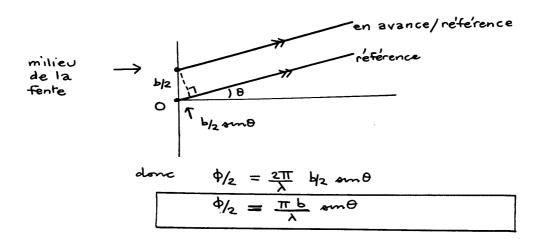
remarque:

on powait faire aussi:  $\Delta_1(\theta,t) = A_0 \quad \left( \exp \beta (\omega t - R^2) \exp \beta R^2 \right) dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp \beta (\omega t - R^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \beta R^2 dnc$   $= A_0 \exp$ 

le calcul:  $\frac{\triangle 1(\theta)}{\triangle 1} = C \frac{\exp\left(3\frac{2\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{b+2}{2}\right) - \exp\left(3\frac{2\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{b-2}{2}\right)}{4\frac{2\pi \sin\theta}{\lambda}}$   $= C \exp\left(3\frac{2\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{b}{2}\right) \frac{23 \sin\left(\frac{2\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{a}{2}\right)}{3\frac{2\pi \sin\theta}{\lambda}}$   $\frac{\triangle 1(\theta)}{\triangle 1} = C = a \sin\left(\frac{\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{a}{2}\right) \exp\left(3\frac{\pi \cos\theta}{\lambda} \frac{b}{\lambda}\right)$ 

8)  $\rightarrow$  Si on considere une fente contret (b=0) alors  $\frac{\Delta F(\theta)}{\Delta t} = C \quad a \quad \text{one} \left(\frac{\pi \sin \theta}{\Delta t} a\right)$ 

si on désigne per \$\foralle{1} la place retard du rayon passant par le centre de la fente considérée dans la direction 0



et finalement, on a bien:

$$\Delta_{\Lambda}(\theta) = \Delta_{F}(\theta) \exp 3(\Phi/2)$$

g) L'amplitude diffractéé  $\triangle F(\theta)$  (ou  $\triangle 1(\theta)$ ) est nulle pour sinc  $(\frac{\pi \circ m\theta}{2}) = 0$ 

$$\frac{\pi \sin \theta}{\lambda} = m\pi \qquad m \in \mathbb{Z}^*$$

$$\sin \theta = m\frac{\lambda}{a}$$

avec la condition

$$-1 \leqslant Am\theta \leqslant +1$$

$$-\frac{2}{\lambda} \leqslant m \leqslant \frac{2}{\lambda}$$

A.N.

donc deux valeurs m=+1 et m=-1

m	Orad	Odegré		
+1	1,379	79		
-1	-1,379	-79		

10) Pour trouver Az , il sulfit de faire b -> -b dans &

$$\Delta_{2|9}) = \Delta_{F(9)} = \Delta_{P} - \lambda^{4/2}$$

M) On cherche d'abord l'amplitude totale:
$$\Delta(\theta) = \Delta_{1}(\theta) + \Delta_{2}(\theta)$$

$$= \Delta_{F}(\theta) \left( \exp(2 \phi/2) + \exp(-2 \phi/2) \right)$$

$$= 2 \Delta_{F}(\theta) \quad \exp(2 \phi/2)$$

$$\Delta(\theta) = 2 \quad C_{2} \quad \operatorname{sinc}\left(\frac{\pi \operatorname{sin}\theta}{\lambda} \frac{2}{\lambda}\right) \quad \cos \phi/2$$

$$I(\theta) = \Delta(\theta) \quad \Delta^{*}(\theta)$$

$$= 4 \quad C_{2}^{2} \quad \operatorname{sinc}^{2}\left(\frac{\pi \operatorname{sin}\theta}{\lambda} \frac{2}{\lambda}\right) \quad \cos^{2}\phi/2$$

$$En poant \quad I(\theta=0) = I_{0}$$

$$I(\theta) = I_{0} \quad \operatorname{sinc}^{2}\left(\frac{\pi \operatorname{sin}\theta}{\lambda} \frac{2}{\lambda}\right) \quad \cos^{2}\phi/2$$

remarque

En passant à l'angle double  $\phi$  pour retrouver la forme traditionnelle de la fonction interférence  $I(\theta) = I_0 \quad \text{sinc}^2\left(\frac{\pi \sin\theta}{\lambda} \frac{a}{\lambda}\right) \quad \frac{1+\cos\phi}{2}$ 

avec \$ = 2 Tb sm 0

12) On s'interesse aux maximums de la fontion interference  $\cos \frac{\phi}{2} = \pm 1$   $\frac{\phi}{2} = p\pi \qquad \text{avec } p \in \mathbb{Z}$   $sm\theta = p\frac{\Delta}{b}$ 

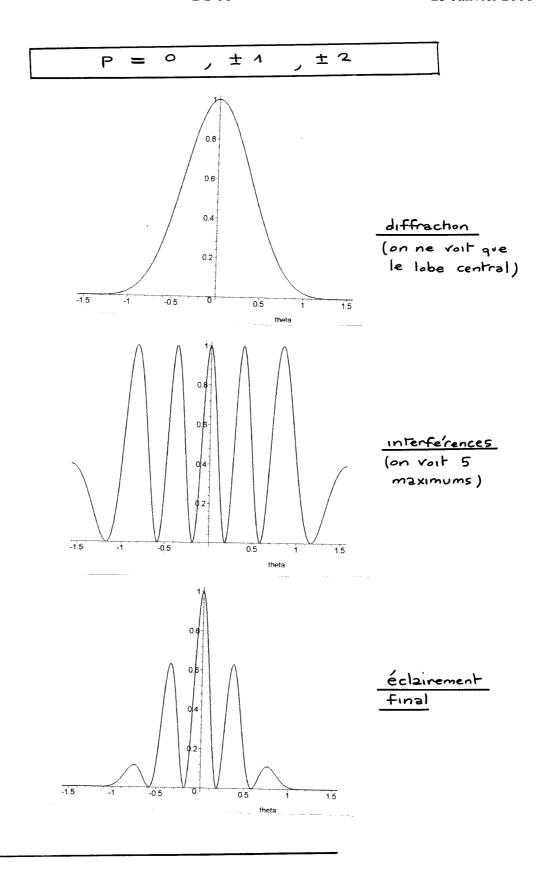
avec la condition

$$-1 \leqslant \delta m \theta \leqslant +1$$

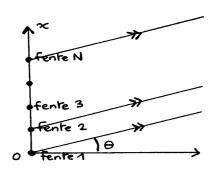
$$-\frac{b}{\lambda} \leqslant P \leqslant \frac{b}{\lambda}$$

A.N. -2,72 & P & 2,72

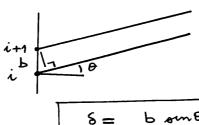
donc 5 maximums d'interprences



13)



on désigne par 8 la différence de marche du rayon passant par le centre de la fente i / nayon passant par le centre de la fente i+1



S= bomb

le dephasage retard du rayon i / rayon i+1 est:

$$\phi = \frac{2\pi b \sin \theta}{\lambda}$$

$$\phi = \frac{2\pi b \sin \theta}{\lambda}$$

on aura alors :

$$\Delta_2(\theta) = \Delta_F(\theta)$$
 exp  $\phi$ 

(en avance de p parragnort à sylo)

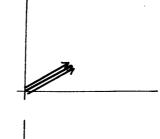
$$\Delta i(\theta) = \Delta F(\theta)$$
 exp  $f(i-1)$   $\phi$ 

finalement:

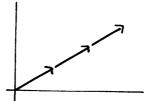
$$\Delta_{R}(\theta) = \Delta_{F}(\theta) \left(1 + \exp_{\phi} + \cdots + \exp_{\phi}(N-1)\phi\right)$$

14) On s'intéresse au plénomène d'interférence entre les N rayons issus des centres des fentes L'interférence est constructive si les N rayons sont en

spase entre eux.



construction de Fresnel (Nrayons en phase)



donc amplitude N fois plus grande

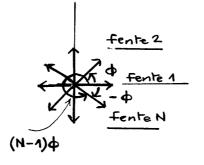
done

$$\phi = P_0 2\pi$$

$$P = P_o$$

$$\delta = P_0 \lambda$$

15) Le premier minimum au voisinage de P=0 correspond à  $\Phi = \frac{2TT}{N}$  soit  $P=\frac{1}{N}$ 



construction de Fresnel (N rayons déphasés de <u>2TT</u>)

la somme est nulle

Idem dans l'autre sens.

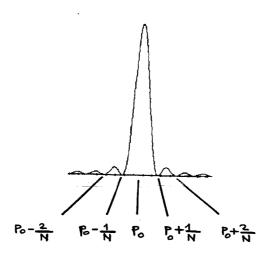
1ers minimum au Voisinage de p=0

$$P = \pm \frac{1}{N}$$

$$\delta = \pm \frac{\lambda}{N}$$

De même, en voisinage Po

1ers minimum au voisinage de Po  $P = P_0 \pm \frac{1}{N}$  $S = P_0 \lambda \pm \frac{\lambda}{N}$ 



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

 $\rightarrow$  si  $\sin(\frac{N\Phi}{2})$  et  $sin(\frac{\Phi}{2})$  s'annulent  $f(N, \varphi) = \frac{1}{N^2} N^2 = 1$ 

done 
$$\frac{maximum}{\phi = P_0 2\pi} P_0 \in \mathbb{Z}$$

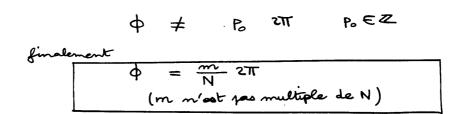
 $\rightarrow$  si sm $\left(\frac{N\phi}{2}\right)$  s'annule mais po sm $\frac{\phi}{2}$   $f(N,\phi)=0$ 

$$\frac{N \phi}{2} = m \pi$$

$$\phi = \frac{m}{N} 2\pi \quad m \in \mathbb{Z}$$

$$\frac{e + \phi}{2} \neq P_0 \pi$$

$$20/31$$



Intensité lumineuse (unité arbitraire)

Pour cette différence de marche  $\delta$ - l'ordre est  $P_0$  pour  $\lambda + \delta \lambda$ - l'ordre est  $(P_0 + \frac{1}{N})$  pour  $\lambda$ 

$$\delta = P_o \left( \lambda + \delta \lambda \right) = \left( P_o + \frac{\Lambda}{N} \right) \lambda$$
$$P_o \lambda + P_o \delta \lambda = P_o \lambda + \frac{\Lambda}{N}$$

différence de marche  $\delta$  (unité arbitraire)

$$R = \frac{\lambda}{\delta \lambda} = P_0 N$$

18) A.N. doublet du sodium

$$N = \frac{1}{P_0} \frac{\lambda}{8\lambda}$$

$$= \frac{1}{1} \frac{589}{9,6}$$

$$N = 982$$

spectre ordre 1

spectre ordre 2

$$\lambda_{n}=4\cos nm$$

$$\lambda_{1}=66\cos nm$$

$$\lambda_{2}=66\cos nm$$

$$\lambda_{2}=66\cos nm$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{1}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{1}}$$

$$\lambda_{5}=66\cos nm$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{1}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{1}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{1}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{6}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{7}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{6}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{7}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{6}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{7}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{7}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{7}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{3}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{6}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{3}}$$

$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{6}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{1}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{2}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{3}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

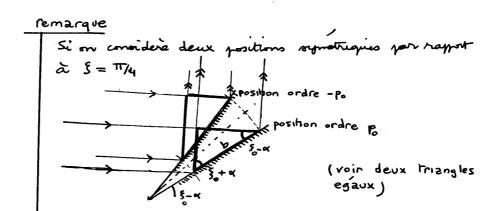
$$\lambda_{4}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda_{5}=\frac{\lambda_{1}}{\beta_{2}}$$

$$\lambda$$

$$S_o = \frac{\pi}{4}$$

23)



on trouve la même différence de marche mais de signe contraire. Les ordres  $P_0$  et  $-P_0$  correspondent à des positions symétriques pour rapport à  $\Sigma = \Pi/4$ .

Pour l'ordre 1 :  $S = \lambda$ 

$$\delta = \lambda$$

$$\cos^2 - \sin^2 = \frac{\lambda}{b}$$

Pour l'ordre -1

$$S' = -\lambda$$

$$sng' - sng' = -\frac{\lambda}{b}$$

$$sng' - cog' = \frac{\lambda}{b}$$

il suffit de faure

soit 
$$5' = \frac{\pi}{2} - \frac{9}{3}$$

les deux positions sont bien symétriques par rapport à % = <del>"</del> .

$$\cos \frac{9}{4} - \sin \frac{9}{4} = \frac{\lambda_1}{b}$$

Le solveur de la machine à calculor donne

A.N. 
$$\cos 32 - \sin 32 = \frac{\lambda_2}{6}$$
  
A.N.  $\cos 32 - \sin 32 = \frac{660}{1600}$ 

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\cos^2 y - \frac{\sqrt{2}}{2}am^2 y = \frac{\lambda}{6\sqrt{2}}$$

$$cos(3+3) = \frac{\lambda}{6\sqrt{2}}$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\cos^{2} - \frac{\sqrt{2}}{2}\sin^{2} = \frac{\lambda}{b\sqrt{2}}$$

$$\cos(^{2} + ^{2} \circ) = \frac{\lambda}{b\sqrt{2}}$$

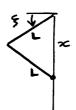
$$\tan(^{2} + ^{2} \circ) = \frac{\lambda}{b\sqrt{2}}$$

$$\sum_{x \in X} x = \frac{\lambda}{x}$$

$$1 = 10 18$$
  $(3_1 = 45 - 10,18 = 34,82$ 

$$\kappa_2 = 16,96^{\circ}$$

25)



Pour exprimer sing on jeut rejection de

$$\cos^2 - \sin^2 = \frac{\lambda}{b}$$

$$\begin{array}{rcl}
\cos^2 3 & - \sin^2 3 & = \frac{\lambda}{b} \\
\sqrt{1-\sin^2 3} & = \frac{\lambda}{b} + \sin^4 3
\end{array}$$

$$sm^{2}\xi + \frac{\lambda}{b}sm^{2}\xi - \frac{4}{2}(1 - \frac{\lambda^{2}}{b^{2}}) = 0$$

$$sm^{2}\xi = -\frac{\lambda}{2b} + \frac{4}{2}\sqrt{2 - \frac{\lambda^{2}}{b^{2}}}$$

$$\approx -L\left(\sqrt{2 - \frac{\lambda^{2}}{b^{2}}} - \frac{\lambda}{b}\right)$$

26) A.N.

$$\Delta x = x_2 - x_1 = -1, 01 \text{ cm}.$$

23

$$\frac{\partial x}{\partial \lambda} = -\frac{L}{b} \left( \lambda + \frac{\lambda/b}{\sqrt{2-\left(\frac{\lambda}{b}\right)^2}} \right)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \lambda}$$

$$\lambda_1 = 0.4 \mu m \quad \lambda_2 = 0.66 \mu m$$

$$\lambda_3 = 0.4 \mu m \quad \lambda_3 = 0.66 \mu m$$

$$\lambda_4 = 0.4 \mu m \quad \lambda_4 = 0.66 \mu m$$

Dans le cas le plus défaitrable, (en valeur absolus)

$$Snc = 37 10^{4} 5\lambda$$

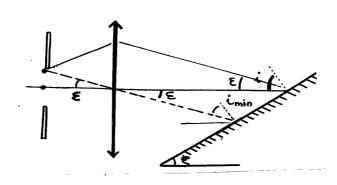
$$= 37 10^{4} 2 10^{9}$$

$$Snc = 74 \text{ m}$$

Il faut positioner l'écrou à 74 pm près.

28)

on représente le fairceau vou du point haut de la fente source. Ce favorsau aot incliné de E evec  $E \simeq \frac{D/2}{f_1'}$  et l'angle d'incidence our le moroir est  $i_{min} = i - E$ 



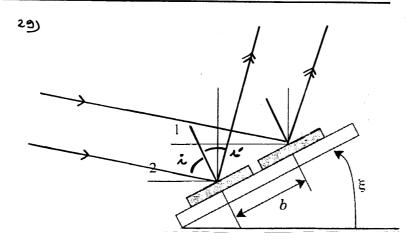
$$\lambda_{min} = \left(\frac{\pi}{2} - \xi\right) - \frac{9}{2f_1'}$$

Le faisceau issu du point bas de la fonte source est moliné de E vers le haut

$$i_{\text{max}} = \left(\frac{\pi}{2} - \xi\right) + \frac{\eta}{2F_1}$$

De même pour l'angle d'émergence  $\delta i' = \frac{D}{2F_2'}$ 

$$\delta i = \frac{5}{2F_2'}$$



i et i' sont des grandeurs supposées positives ici. alors dans le cas général

$$\delta_{1/2} = b \cos(\frac{\pi}{2} - i) - b \cos(\frac{\pi}{2} - i')$$

$$\delta_{1/2} = b \left( \sin i - \sin i' \right)$$

(en 21) on avait 
$$i = \frac{\pi}{2} - \xi$$
  
 $i' = \xi$   
et done  $\delta = b (\cos \beta - \sin \xi)$ 

A l'ordre 1 , on aura 
$$b (om i - om i') = \lambda$$

30) Calcul mathematique: on differencie à

Pour trouver le 82 (" jetit") ce calcul différentiel est utile. Mais your & max: il faut prendre i max et i min De même pour hour; il faut presdre i min et i max d'où le "changement" de signe

$$\delta\lambda = b$$
 (cos i  $\delta i + \cos i' \delta i'$ )

avec imayen

 $= \frac{\pi}{2} - i \delta = \frac{\pi}{2}$ 

$$\delta\lambda = b \left(\cos^2\frac{\eta}{2f_1'} + \cos^2\frac{\eta}{2f_2'}\right)$$

$$\delta \lambda = b \left( \delta m + cos \right) \frac{\gamma}{2f'}$$

Le problème pose donc

$$\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}} = 2 \xi \lambda$$

$$\nabla y = p \left( \omega u + \omega \beta \right) \frac{t_1}{J}$$

Au voisinage de N= 400 nm (avec 5= 34,82°)  $\Delta\lambda = 22,2 \text{ nm}$   $(\lambda_1)$ Au voisnage de  $\lambda_2 = 66 \text{ enm}$  (avec S = 28,040) Δλ(λ2) = 21,6 nm

- 32)
- . L'appareil de référence separe bien les pies Δλ ref «16 nm.
- · l'appareil testé separe mal. On devine les pics  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$
- Sa qualité médiocre est jeut-être en lien avec la largeur stop grande des fentes (cf A.N. du 31))
- 33)  $\lambda = 620 \, \text{nm}$  correspond à orange-rouge

(cf la solution est bleve per transparence perce qu'elle aborbe la couleur complementaire du bleu c'est à dire l'orange)

34) L'absorbance Ao est celle d'une solution de Cu²+ de concentration Co (pas d'ayout de NH3). On la trouve donc au niveau du baider nº 12

- 35) on a  $A = (E_{CU} C_{CU} + E_{CPX} C_{PX}) l$  si les autres expres présentes  $(H_{20}, NH_{3}, NO_{3}^{-}, NH_{4}^{+}, SO_{4}^{2-})$  n'absorbent pas  $= \lambda = 620 \text{ nm}$ .
- 36) le mélange est stechismetrique en  $\frac{n_{NH3}}{n_{L}} = \frac{n_{Cu}^{2+}}{1}$   $\frac{C_0 V_{NH3}}{n} = C_0 V_{Gu}^{2+}$   $\frac{V_{NH3}}{V_{Gu}^{2+}} = n$

soit:

$$\approx = \frac{V_{\text{NH3}}}{V_{\text{NH3}}}$$

**DS 06** 

$$x_5 = \frac{m}{m+1}$$

37 Tableau d'avancement:

 $Cu^{2+}$  +  $n NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_n]^{2+}$ 

moles equilibre

ov:

Co(Y-VNH3)-5	CoVNH3-ng	eq eq
Co(YT-NH3)-CPXT	CoVNH3-NCpx VT	C <sub>cpx</sub> V <sub>T</sub>

38) 
$$A = \left( \varepsilon_{\text{cu}} \ \varepsilon_{\text{cu}} + \varepsilon_{\text{cpx}} \ \varepsilon_{\text{cpx}} \right) \ell$$

$$= \left( \varepsilon_{\text{cu}} \left[ \frac{C_{\text{o}}(V_{\text{T}} - V_{\text{NH}_3}) - C_{\text{cpx}} V_{\text{T}}}{V_{\text{T}}} \right] + \varepsilon_{\text{cpx}} \ C_{\text{cpx}} \right) \ell$$

$$A = \left( \varepsilon_{\text{cpx}} - \varepsilon_{\text{cu}} \right) C_{\text{cpx}} \ell + \varepsilon_{\text{cu}} C_{\text{o}} \left( 1 - \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{T}}} \right) \ell$$

$$A' = \left( \varepsilon_{\text{cpx}} - \varepsilon_{\text{cu}} \right) C_{\text{cpx}} \ell + \varepsilon_{\text{cu}} C_{\text{o}} \left( 1 - \frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{T}}} \right) \ell$$

site

$$A' = A_o (1 - x)$$

39) 
$$A_{cor} = A - A'$$

$$A_{cor} = \left( \epsilon_{cpx} - \epsilon_{cu} \right) \ell c_{cpx}$$

$$K$$

49)

Bécher N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$V_{Cu^{2+}}/mL$	2,5	3,0	3,5	3,75	4,0	4,25	4,5	5,0	5,5	6,0	12	20
$V_{NH_3}/mL$	17,5	17	16,5	16,25	16	15,75	15,5	15,0	14,5	14,0	8,0	0
A	0,224	0,262	0,305	0,327	0,329	0,326	0,319	0,309	0,295	0,275	0,134	0,080
x	0,875	0,850	0,825	0,813	0,800	0,788	0,775	0,750	0,725	0,700	0,400	0
A'	0,010	0,012	0,014	0,015	0,016	0,017	0,018	0,020	0,022	0,024	0,048	0,080
$A_{cor}$	0,214	0,250	0,291	0,312	0,313	0,309	0,301	0,289	0,273	0,251	0,086	0

41) or 
$$x < xc_5$$

NH3 est le reacht limitant

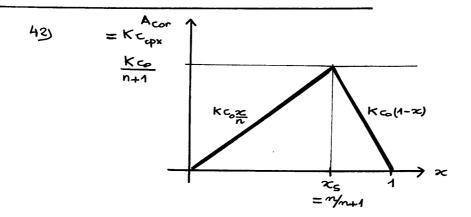
donc  $f = \frac{c_6 V_{NH3}}{n} = c_{cpx} V_T$ 

soit  $c_{cpx} = \frac{c_0 x_c}{n}$ 

si 
$$x > x_5$$
  $\frac{Cu^2 + \text{ est le réactif limitant}}{\text{donc Seq} = G(V_T - V_{NHz}) = C_{Cpx}V_T}$   $\frac{C_{Cpx} = G(1 - x_0)}{C_{Cpx} = G(1 - x_0)}$ 

$$\alpha = \alpha_{5}$$

$$\frac{\epsilon_{px} = \frac{\epsilon_0}{n+1}}$$



L'abscisse du maximum est se\_ m d'où n.

43) Ici Acor est maximum pour le becher 5 donc 25 = 0,8

La formule du complexe est: [Cu(NHs)4]2+

44) 
$$Cu^{2+} + n NH_3 = \left[Cu(NH_3)_n\right]^{2+}$$

$$avec \quad \beta_n = \frac{\left[complexe\right]}{\left[cu^{2+}\right] \left[NH_3\right]^n}$$

avec 
$$[Cu^{2+}] = Co(1-x) - Ccpx$$

$$[NH3] = C_0x - mC_{cpx}$$

$$\beta_n = \frac{C_{cpx}}{(cd(1-x) - C_{cpx})(C_0x - mC_{cpx})^n}$$

Pour charcher l'extremum, on fait une différentielle logarithique

$$ln\beta_{n} = ln c_{cpx} - ln (co(1-xc)-ccpx) - n ln (cox-nccpx)$$

$$0 = \frac{dc_{cpx}}{c_{cpx}} - \frac{-c_{o} dx - dc_{cpx}}{co(1-xc) - c_{cpx}} - n \frac{c_{o} dx - n dc_{cpx}}{cox - n c_{cpx}}$$

à l'extremum dape est rul.

on fait dcox = 0 on obtient alors:

$$0 = \left(\frac{c_o}{c_{(1-xc)} - c_{cpx}} - n \frac{c_o}{c_o x - n c_{cpx}}\right) dx$$

$$x = n(1-x)$$

$$x = n (1-x)$$
soft: 
$$x_5 = \frac{n}{1+n}$$

Le resultat obtenu en supposant la réaction totale reste donc valable dans le cas d'une réaction équilibrée

45) Tableau d'avancement pour le becher n°5

$$Cu^{2+} + 4 NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$$

concentrations 
$$\frac{1}{2}$$
 l'équilibre  $\frac{0,2C_{0}-C_{px}}{4(0,2C_{0}-C_{px})}$   $\frac{0,8C_{0}-4C_{px}}{4(0,2C_{0}-C_{px})}$   $\frac{C_{px}}{4(0,2C_{0}-C_{px})}$   $\frac{C_{px}}{4(0,2C_{0}-C_{px})}$ 

on trouve (en restant critique devant la calculatrice)

La réaction n'est pes trainent "quantitative"