Corrigé et barème – Analyse physique : spectroscopies UV-visible et infrarouge

Spectre UV-visible et identification d'une espèce, loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \times \ell \times c$ pour déterminer une concentration ou une quantité de matière, domaine de validité et additivité des absorbances, spectre infrarouge des esters, amines et amides, identification d'une espèce et suivi d'une transformation.

Durée : 90 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Exercice 1 – Le colorant d'une boisson bleue ★★ *(4 pts)*

a) $\lambda_{max} \approx$ **630 nm** (0,5 pt) : la boisson absorbe dans l'orangé et paraît bleue, couleur complémentaire (0,5 pt). (1)

b) **Bleu brillant FCF (E133)**, à 630 nm : l'indigotine (20 nm d'écart), le bleu patenté V (8 nm) et la tartrazine sont au-delà des $\pm$ 2 nm (0,5 pt). **Non**, ce n'est que probable : un colorant absent de la liste pourrait avoir le même λ_{max} ; on la confirme en superposant le spectre entier à celui du bleu brillant FCF, ou par une chromatographie (0,5 pt). (1)

c) Le solvant peut déplacer λ_{max} (0,5 pt) : on ne compare que des spectres enregistrés dans le même solvant que l'échantillon (0,5 pt). (1)

d) Une espèce incolore n'absorbe pas dans le visible (0,5 pt) : s'il absorbe, c'est dans l'**ultraviolet** : on prolonge le spectre en dessous de 400 nm et on le compare à celui de l'édulcorant (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Prendre la couleur de la solution pour la couleur absorbée : une boisson bleue absorbe l'orangé.

Exercice 2 – Le colorant d'une grenadine ★★ *(4 pts)*

a) $c_d = \dfrac{A}{\varepsilon\,\ell} = \dfrac{0{,}260}{2{,}6 \times 10^{4} \times 1{,}00}$ (0,5 pt), soit $\mathbf{1{,}0 \times 10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

b) $c = 10 \times 1{,}0 \times 10^{-5} = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}}$ (0,5 pt) ; $c_m = c \times M = 1{,}0 \times 10^{-4} \times 604{,}5 \approx \mathbf{6{,}0 \times 10^{-2}\ g\cdot L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

c) $m = c_m \times V = 6{,}045 \times 10^{-2} \times 0{,}75$ (0,5 pt) $\approx \mathbf{4{,}5 \times 10^{-2}\ g}$, soit 45 mg (0,5 pt). (1)

d) ε dépend de la longueur d'onde (0,5 pt) : à 485 nm, hors du maximum, l'absorbance est plus faible, et la diviser par le ε de 505 nm donne une concentration **trop petite** (0,5 pt). (1)

Méthode — $c = A \div (\varepsilon \times \ell)$, avec le ε de la longueur d'onde de mesure, puis × facteur de dilution, puis × M.

Exercice 3 – Jusqu'où la loi est-elle valable ? ★★ *(4 pts)*

a) $A \div c = 2{,}1 \times 10^{4}$ L·mol^{-1} pour les quatre premiers étalons (0,5 pt) ; à 6,0 et 8,0 $\times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, le rapport baisse (1,98 et 1,84 $\times 10^{4}$) : $\mathbf{k = 2{,}1 \times 10^{4}\ L{\cdot}mol^{-1}}$ **jusqu'à** $\mathbf{4{,}0 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

b) $A = 1{,}35$ dépasse la plus grande absorbance du domaine (0,84) : A n'y est plus proportionnelle à c (0,5 pt). On dilue d'un facteur connu, par exemple 4, pour revenir dans le domaine (0,5 pt). (1)

c) $c_d = 0{,}378 \div (2{,}1 \times 10^{4}) = 1{,}8 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, donc $\mathbf{c = 7{,}2 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). Le calcul direct donnait $1{,}35 \div (2{,}1 \times 10^{4}) \approx 6{,}4 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, environ 11 % trop peu (0,5 pt). (1)

d) Les absorbances s'ajoutent : part de $Z = 0{,}378 - 0{,}021 = 0{,}357$, $c_d = 0{,}357 \div (2{,}1 \times 10^{4}) = 1{,}7 \times 10^{-5}$ mol·L^{-1}, donc $\mathbf{c = 6{,}8 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). Blanc : le solvant contenant le conservateur à la même concentration, sans colorant Z ; l'appareil retranche alors lui-même sa part (0,5 pt). (1)

Le point clé — Un étalonnage ne vaut que dans le domaine des étalons alignés : au-delà, on dilue réellement, on ne prolonge pas la droite.

Exercice 4 – Une amine à identifier ★★★ *(4 pts)*

a) Butan-1-amine (–NH_2) : **2** ; N-éthyléthanamine (–NH–) : **1** (0,5 pt) ; N,N-diméthyléthanamine, azote lié à trois carbones : **0** (0,5 pt). (1)

b) Une seule bande moyenne vers 3 320 cm^{-1}, en plus des C–H (0,5 pt) : **N-éthyléthanamine** (0,5 pt). (1)

c) $\lambda = 1 \div \sigma = 1 \div 3\,320$ cm $\approx 3{,}01 \times 10^{-4}$ cm (0,5 pt), soit **3,01 µm** (0,5 pt). (1)

d) Aucune bande forte entre 1 630 et 1 750 cm^{-1} : pas de C=O, donc pas d'amide (0,5 pt). La formule ne contient pas d'oxygène : pas de groupe O–H ; la bande vers 3 320 cm^{-1} est bien un N–H (0,5 pt). (1)

Méthode — Compter les bandes N–H : deux pour –NH_2, une pour –NH–, aucune si l'azote ne porte pas d'hydrogène.

Exercice 5 – Suivre l'hydrolyse d'un ester ★★★ *(4 pts)*

a) La bande C=O de l'ester, vers 1 740 cm^{-1} (0,5 pt), qui diminue à mesure que l'ester est consommé (0,5 pt). (1)

b) Une bande très large de 2 500 à 3 200 cm^{-1} et une bande C=O vers 1 700 cm^{-1} : **acide 2-méthylpropanoïque** (0,5 pt) ; une bande large vers 3 200 – 3 400 cm^{-1} : O–H lié du **méthanol**, qui se superpose à celle de l'eau, réactif déjà présent (0,5 pt). (1)

c) L'ester et l'acide ont tous deux une liaison C=O : la présence d'une bande C=O ne dit rien (0,5 pt). La transformation est finie quand la bande C=O d'ester, vers 1 740 cm^{-1}, a disparu et qu'il ne reste que celle de l'acide (0,5 pt). (1)

d) Les deux acides ont les mêmes bandes au-dessus de 1 500 cm^{-1} (0,5 pt) : on superpose son spectre entier, empreinte digitale comprise, au spectre de référence de l'acide 2-méthylpropanoïque (0,5 pt). (1)

Le point clé — Pour suivre une transformation, on choisit une bande propre au réactif, absente des produits : ici la C=O d'ester vers 1 740 cm^{-1}.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).