

Série d'exercices N°1**Exercice 01**

Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les molécules suivantes :

CH_4 , CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Exercice 02

Le spectre UV de l'acétone présente deux bandes d'absorption à :

$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 15$ et $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 100$.

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

Exercice 03

1) A partir des valeurs de λ_{max} (en nm) de ces molécules, quelles sont les conclusions que l'on peut tirer concernant la relation entre λ_{max} et la structure de la molécule qui absorbe ?

Éthylène (170) ; Buta-1,3-diène (217) ; 2,3-Diméthylbuta-1,3-diène (226) ;

Cyclohexa-1,3-diène (256) et Hexa-1,3,5-triène (274).

2) Expliquez les variations suivantes dans le λ_{max} (en nm) des composés suivants :

$\text{CH}_3\text{-X}$, quand $\text{X}=\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{max}} = 173$), $\text{X}=\text{Br}$ ($\lambda_{\text{max}} = 204$) et $\text{X}=\text{I}$ ($\lambda_{\text{max}} = 258$).

Exercice 04

1) Calculez le ϵ_{max} d'un composé dont l'absorption maximale (A) est de 1,2. La longueur de la cellule l est 1 cm, la concentration est 1,9 mg par 25 ml de solution et la masse molaire du composé est de 100 g/mol.

2) Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration 10^{-4} M , placée dans une cuve de 2 cm, avec $I_0 = 85,4$ et $I = 20,3$.

Exercice 05

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.

2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution.

Exercice 06

On veut déterminer la concentration de deux sels A et B dans un échantillon inconnu en solution aqueuse.

On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris séparément en solution aqueuse, ainsi que la solution échantillon à analyser.

Le trajet optique des cuves utilisées est de 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

	510 nm	575 nm
Composé A (C = 0,15M)	A = 0,714	A = 0,0097
Composé B (C = 0,06M)	A = 0,298	A = 0,757
Solution échantillon	A = 0,4	A = 0,577

- 1) Calculer les 4 coefficients d'absorption molaires $\epsilon_{A(510)}$, $\epsilon_{A(575)}$, $\epsilon_{B(510)}$, $\epsilon_{B(575)}$.
- 2) Calculer les concentrations molaires de A et de B dans la solution échantillon.

Exercice 07

On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 mol.L⁻¹. On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(\lambda)$ pour une solution de sulfate de cuivre.

La largeur de la cuve est de 1cm.

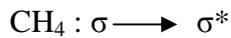
On obtient le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010	0,0050
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

- 1) Faire un schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
- 2) Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde ?
- 3) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- 4) Déterminer le coefficient d'absorbance molaire dans ces conditions.
- 5) Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance est A = 0,200.

Corrigé des exercices**Exercice 01 :**

Les transitions sont :

**Exercice 02 :**

1) $\lambda = 280 \text{ nm} : n \longrightarrow \pi^*$

$\lambda = 190 \text{ nm} : \pi \longrightarrow \pi^*$

2) La transition la plus intense est $\pi \longrightarrow \pi^*$

Exercice 03 :

1) On peut conclure que λ augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée et avec l'augmentation de la conjugaison.

Un composé cyclique absorbe à λ supérieur à celui de son homologue aliphatique.

2) Il s'agit de la transition $n \longrightarrow \pi^*$. Plus l'électronégativité diminue, plus la transition est facile et λ augmente.

Exercice 04 :

1) On applique la loi de Beer Lambert, $\varepsilon = 1578,94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) $\varepsilon = 3119,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Exercice 05 :

1) $\varepsilon = 2351,7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) $A = 0,601$ et $T = 0,25$.

Exercice 06 :

1) On applique la loi de Beer Lambert :

Sel A	510 nm	575 nm
$\varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1})$	4,76	0,064

Sel B	510 nm	575 nm
ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	4,96	12,61

2) On appliqué la d'additivité des absorbances :

$$C_A = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{M.}$$

$$C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{M.}$$

Exercice 07 :

- 1) Voir cours.
- 2) On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.
- 3) On trace la courbe $A = f(C)$, on obtient une droite qui passe par l'origine, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.
- 3) A partir de la courbe, on trouve $\epsilon = 3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 4) A partir de la courbe, on trouve pour $A = 0,2$, $C = 0,067 \text{ M}$.

Référence : Polycopie de cours : *Méthodes spectroscopiques d'analyse physico-chimique*, BELAID Sabrina.