

EXERCICE – 1

Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les composés suivants:

- a- CH₄, b- CH₃Cl, c- H₂C=O

EXERCICE – 2

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 :

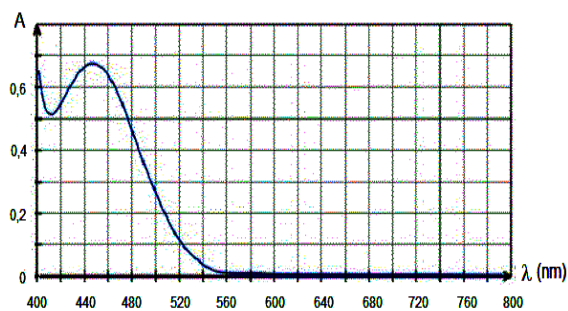
CH₃-X, quand X=Cl ($\lambda_{\max} = 173$), X=Br ($\lambda_{\max} = 204$) et X=I ($\lambda_{\max} = 258$).

EXERCICE – 3

Calculer la Concentration massique C_m d'une solution de Riboflavine (Vitamine B2) dont l'Absorbance (A) mesurée à $\lambda = 450 \text{ nm}$ est $A_{450} = 0,68$. On donne : largeur de la cuve : $d = 1 \text{ cm}$, Coefficient d'absorption molaire de la Riboflavine est $\epsilon_{450} = 8,8.10^3 \text{ l/mol.cm}$ et $M = 376 \text{ g/mol}$.

EXERCICE – 4

Un spectrophotomètre a permis de tracer le spectre d'absorption d'une solution orangée de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 6.10^{-4} \text{ mol / l}$.



On réalise ensuite un tableau d'étalonnage en mesurant l'absorbance A pour différentes concentrations en ions dichromates $Cr_2O_7^{2-}$. On utilise avec le spectrophotomètre la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$.

1°) Pourquoi on utilise la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$

2°) Tracer la courbe $A = f (C)$.

3°) La loi de Beer – Lambert est-elle vérifiée ?

4°) On possède une solution de dichromate de potassium orangée de concentration C_1 inconnue.

On la dilue **10 fois**. On mesure l'absorbance de la solution diluée. On trouve $A_2 = 1,60$.

Calculer la concentration C_2 de la solution diluée puis la concentration C_1 de la solution initiale.

| | | | | | |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| C (mol / l) | $2 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-3}$ |
| A | 0,22 | 0,46 | 0,89 | 1,33 | 1,82 |

EXERCICE – 5

A l'aide d'un Spectrophotomètre, on réalise une série de mesures de A de solutions de Violet cristallisé, à la longueur d'onde $\lambda = 580 \text{ nm}$. $l = 1 \text{ cm}$. On obtient les résultats suivants :

Violet cristallisé $C_{25}H_{30}N_3$: $M = 408,19 \text{ g/mol}$

1°) Définir la Transmittance (T) et l'absorbance (A) d'une solution.

| | | | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| C_m en g/l | $0,6 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| A en uA | 0,075 | 0,25 | 0,42 | 0,515 | 0,775 | 1,04 |

2°) Enoncer la loi de Beer – Lambert ; expliciter tous ces termes et donner leurs unités.

3°) Quel est le critère de choix de la longueur d'onde à laquelle s'effectue les mesures ? Pourquoi ?

4°) Montrer que la loi de Beer est vérifiée pour cette série de solutions.

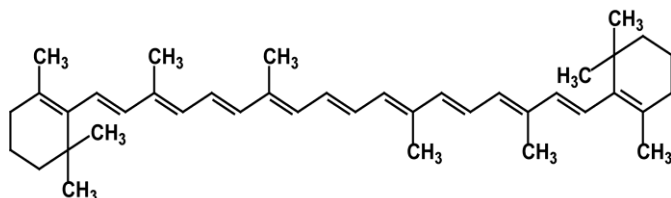
5°) Déterminer la valeur du Coefficient d'absorption molaire (ϵ) du violet cristallisé.

6°) La mesure de l'absorbance d'une solution de violet cristallisé de concentration inconnue, réalisée dans ces conditions, donne $A = 0,531$. Déterminer la concentration molaire C et la concentration massique C_m de cette solution.

EXERCICE – 6 (λ_{\max} : Règle de Fieser – Kuhn)

Montrer en appliquant la règle de Fieser – Kuhn qui permet de déterminer à peu de chose près la longueur d'onde (λ_{\max}) : $\lambda_{\max} = 114 + 5 M + n (48 - 1,7 n) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{exo}} \quad \text{---} \quad \epsilon_{\max} = (1,74 \cdot 10^4) n$.

où **n** est le nombre de doubles liaisons conjuguées, **M** est le nombre de substituant alkyles du système conjugué, **R_{endo}** est le nombre de doubles liaisons Endocycliques faisant partie du système conjugué, **R_{exo}** est le nombre de doubles liaisons Exocycliques faisant partie du système conjugué que pour la molécule suivante (β – Carotène, contenant 11 liaisons C = C conjuguées, a son maximum d'absorption vers **450 nm**. Calculer la valeur de ϵ_{\max} .



EXERCICE – 7

(λ_{\max} : Règles de Woodward – Fieser et Scott)

Classer les différentes molécules en fonction de leurs chromophores puis calculer en appliquant les règles de **W – F & Scott**, les valeurs de λ_{\max} pour chacun d'entre eux.

| | | | |
|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 |

EXERCICE – 8

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 $A = 0,200$.