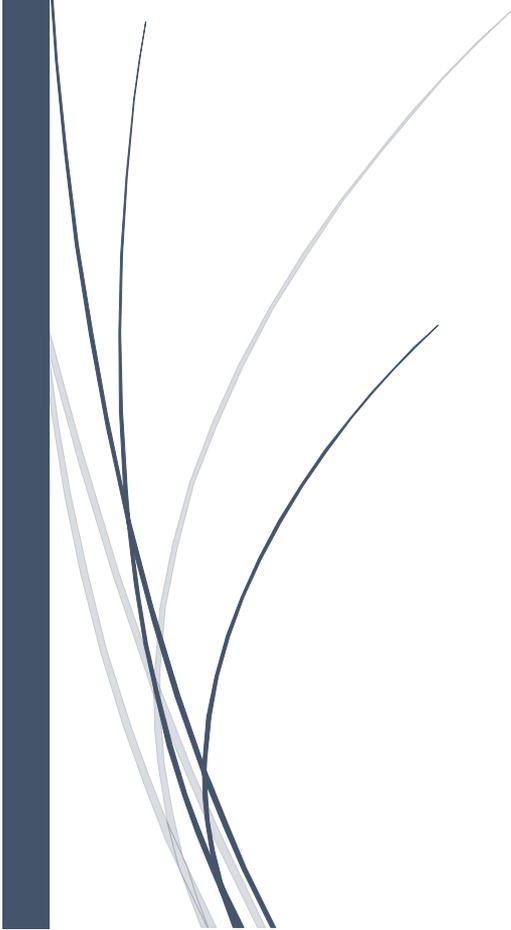


Février 2020

Polycopié de Cours Méthodes Spectroscopiques d'Analyse



Dr. Kheniche Abdelhakim
UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF- M'SIAL

PRÉAMBULE

Le présent polycopié est dédié aux étudiants de Licence en Chimie pharmaceutique, et à ceux de Master en Chimie organique. Il peut également l'être utilisé aux profits des étudiants de licence en chimie. Le contenu de ce cours regroupe les méthodes spectroscopiques d'analyse usuelles les plus utilisées pour identifier, caractériser et quantifier les produits de synthèse organiques ou les produits naturels.

Ce polycopié est le résultat des enseignements que j'ai effectué dans la matière Méthodes Spectroscopiques d'Analyse pour le niveau L3 Chimie pharmaceutique, ainsi que la matière de Méthodes instrumentales d'Analyse pour le niveau M1 Nutrition et Sciences des Aliments.

Les cours sont présentés de façon simplifiée, plusieurs exemples de spectres sont donnés pour faciliter la compréhension et pallier à l'absence de travaux pratiques dans ce module. Une série d'exercices d'application est donnée à la fin de chaque cours.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : Spectrométrie UV-Visible.

Chapitre II : Spectrométrie Infra rouge.

Chapitre III : Résonance magnétique nucléaire.

SOMMAIRE

Chapitre I : Spectrométrie UV-Visible

I.	Introduction	01
II.	Le spectre électromagnétique	01
III.	Spectrométrie UV-Visible	02
1)	Principe	02
2)	Transitions électroniques	02
3)	Groupements chromophores	04
4)	Facteurs influençant les transitions électroniques	04
5)	Application de la spectrométrie UV-Visible	06
6)	Additivité de l'absorbance	07
7)	Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage	07
VI.	Appareillage	08
	Série d'exercices N°1	10

Chapitre II : Spectrométrie Infra Rouge

I.	Introduction	14
II.	Types de vibration	15
III.	Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons	16
1)	Les alcanes	16
2)	Alcanes cycliques	17
3)	Les alcènes	17
4)	Les alcynes	18
5)	Les aromatiques	19
6)	Les alcools et phénols	20

7) Aldéhydes et cétones	21
8) Acides carboxyliques COOH	22
9) Amines	23
10) Les nitriles	24
IV) Appareillage	24
Série d'exercices N°02	26

Chapitre III : Résonance Magnétique Nucléaire

I. Spectrométrie RMN du proton ^1H	30
1) Introduction	30
2) Principe	30
3) Déplacement chimique	31
4) Blindage et déblindage	32
5) Facteurs influençant δ	32
6) Hydrogènes équivalents	33
7) Intégration	34
8) Couplage spin-spin	35
II. Spectrométrie RMN du carbone ^{13}C	37
1) Théorie	37
2) Interprétation d'un spectre ^{13}C simple	38
3) Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »	41
4) Choix du solvant	42
III. Appareillage	42
Série d'exercice N°03	44

Chapitre I

Spectrométrie UV-Visible

I.1. Introduction :

La spectroscopie est un terme qui décrit l'interaction de la matière avec le rayonnement électromagnétique. Il existe donc plusieurs formes d'interaction : absorption, émission, diffraction, impédance, résonance et diffusion inélastique du rayonnement. Par conséquent, et en tant que grande science, la spectroscopie est utilisée pour caractériser / détecter la matière (atomes, molécules et noyaux) sur la base des spectres produits et suite à leur interaction avec le rayonnement. Le spectre électromagnétique, et comme le mot spectre l'implique, est une plage de fréquences du rayonnement électromagnétique et des longueurs d'onde et énergies de photons correspondantes [1,2].

[1] **Hollas JM. Modern Spectroscopy. 4th ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.; 2004**

[2] **Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. New York, NY: W.H. Freeman and Co; 2007**

La spectroscopie d'absorption repose sur l'absorption de la lumière par des molécules à une fréquence ou longueur d'onde particulière. Dans ce processus, l'énergie d'un photon est absorbée par les électrons ou les atomes dans la matière. Des techniques optiques sont utilisées pour analyser la lumière atténuée, qui traverse l'échantillon. Selon l'énergie des photons absorbés, des méthodes de spectroscopie d'absorption ultraviolette, visible ou infrarouge sont utilisées (spectre électromagnétique). Un appareil appelé *spectrophotomètre* mesure quantitativement l'absorbance d'un échantillon. La caractérisation du spectre transmis permet de déterminer la concentration d'une substance, les mesures cinétiques de certaines réactions biochimiques et l'identification de certaines espèces biologiques. La spectroscopie d'absorption est utilisée comme outil de chimie analytique pour déterminer la présence d'une substance particulière dans un échantillon et, dans de nombreux cas, pour quantifier la quantité de substance présente. La spectrophotométrie est un outil important qui est couramment utilisé dans les expériences biologiques pour la détection des acides nucléiques [1,2] et la quantification des protéines [3].

I.2. Le spectre électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par la longueur d'onde λ , ou la fréquence ν .

$$\nu = c / \lambda$$

c : vitesse de la lumière = $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

λ est généralement exprimé en nm. (1 nm = 10^{-9} m)

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h \cdot \nu$$

h : constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}^{-1}$

I.2.1. Domaine spectral et énergies associées

Certaines ondes appelées ondes électromagnétiques créent à leur passage une **perturbation locale** des champs électrique et magnétique. Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie.

La **figure 1** montre une représentation schématique du spectre électromagnétique, ainsi que les processus moléculaires qui peuvent se produire dans chaque région, par exemple, rotation (micro-ondes), vibration (infrarouge), excitation électronique (ultraviolet-visible), rupture de liaison et ionisation (X -des rayons).

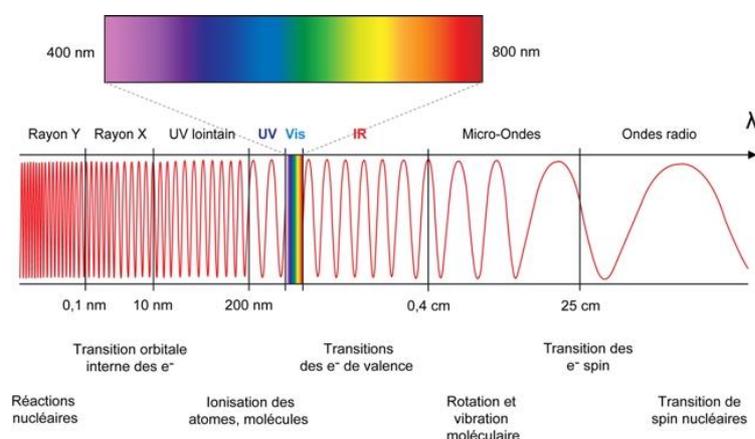


Figure I.1

Spectre

électromagnétique.

I.2.1.1. Énergie associé

L'énergie d'une molécule s'écrit comme :

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibratoire}} + E_{\text{rotationnelle}} \quad (\text{eq1})$$

- **E_{électronique}** : **énergies des électrons** de la molécule ; elles sont **quantifiées**. Par des transitions quantiques émission/absorption, des énergies de **1,5 eV et 12 eV** sont mises en jeu : **domaine spectral UV-visible**.

- **E_{vibratoire}** : Énergie de la molécule de part les **vibrations** au niveau des liaisons atomiques. Les énergies vibratoires sont aussi **quantifiées**. Elles donnent lieu à des **sous-niveaux vibratoires** au sein du diagramme énergétique de la molécule. Les énergies mises en jeu vont de **1,55 eV à 1,24 meV** environ (domaine de l'**infrarouge**).

Les **transitions vibratoires** sont exploitées en **spectroscopie IR**.

- **E_{vibratoire}** (non exigible) : énergie **rotationnelle** de la molécule. Ces énergies sont également quantifiées et sont plus faibles que les énergies vibratoires (**micro-ondes**).

Le visible se situe à des longueurs d'onde comprises en 400 et 800 nm, ce qui correspond à des énergies de 1,55 eV à 3,11 eV. De même, l'**UV** exploité est entre 100 nm et 400 nm, soit des énergies allant de 3,11 eV à 12,4 eV. En conséquence, les **transitions électroniques** étudiées concernent des **énergies comprises entre 1,5 eV et 12 eV environ**. Il existe des transitions électroniques très énergétiques (effet photoélectrique, fluorescence, ...), avec des UV plus durs (entre 10 nm et 100 nm) et des rayons X, mais nous n'en parlerons pas.

L'**infrarouge** va de 800 nm à 1 mm, donc concerne des énergies de **1,24 meV à 1,55 eV**. Toutefois, dans la pratique, la **spectroscopie IR** concerne des longueurs d'onde entre 2.5 μm et 25 μm , soit des énergies environ entre **0,05 et 0,5 eV**.

Des spectres **purement rotationnels** peuvent être obtenus dans le domaine des **micro-ondes**, de 1 mm à 30 cm, soit des énergies de $4,14 \mu\text{eV}$ à 1,24 meV.

I.3. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

I.3.1. Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

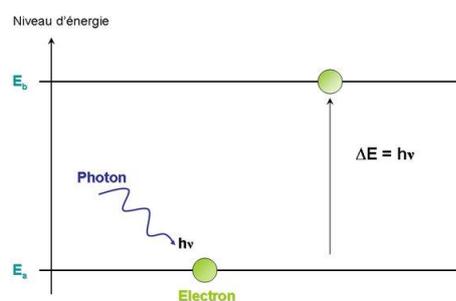


Figure I.2 Transition électronique.

I.3.2. Transitions électroniques :

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe de l'énergie, les électrons passent de leur état fondamental à un état excité. Dans une molécule, les atomes peuvent tourner et vibrer les uns par rapport aux autres. Ces vibrations et rotations ont également des niveaux d'énergie discrets, qui peuvent être considérés comme étant placés au-dessus de chaque niveau électronique.

L'absorption du rayonnement UV ou visible correspond à l'excitation des électrons externes. Il existe trois types de transition électronique qui peuvent être envisagés ;

- Transitions impliquant les électrons π , n et σ
- Transitions impliquant transfert de la charge d'électrons
- Transitions impliquant les électrons des orbitales d et f

I.3.2.1. Règles de sélection

Les transitions dans toutes les autres formes de spectroscopie (UV-Vis, IR et RMN) sont régies par des **règles de sélection** qui indiquent quelles transitions sont « **Permisses** » et « **interdites** » (bien que ces dernières transitions peut encore avoir lieu).

Les transitions électroniques peuvent être permises ou interdites, comme en témoigne l'apparition d'une bande faible selon l'amplitude de ϵ_{\max} , est contrôlée par les règles de sélection suivantes :

I.3.2.1.1. Règle de sélection du spin ($\Delta S = 0$ pour que la transition soit autorisée) :

Il ne devrait pas y avoir de changement dans l'orientation du spin i. e aucune inversion de spin n'a lieu pendant ces transitions. Ainsi, $S \rightarrow S$, $T \rightarrow T$ sont autorisés, mais $S \rightarrow T$, $T \rightarrow S$ sont des transitions interdites.

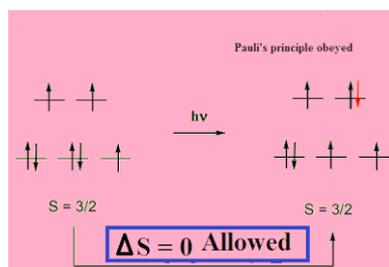


Figure 1.3.a

- Si $\Delta S \neq 0$ (changement de multiplicité de spin après transition), alors il est interdit (transition non autorisée)

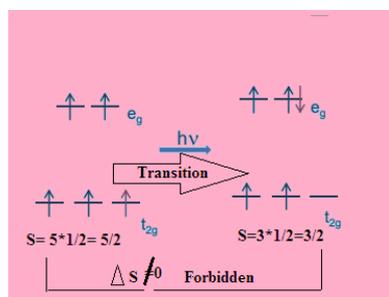


Figure 1.3.a

I.3.2.1.2. Règle de sélection Laporte (orbitale) ($\Delta l = \pm 1$) :

• Si la molécule a un centre de symétrie, les transitions dans un ensemble donné d'orbitales p ou d (c'est-à-dire celles qui ne impliquent une redistribution des électrons dans une sous-couche donnée) sont interdits.

Dans le cas de la spectroscopie UV-visible, Les transitions électroniques sont permises si $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$, c'est-à-dire qu'il y a transition entre les orbitales de même spin et de symétrie différente. Les transitions permises sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons σ et π .
Et les électrons des doublets non liants sont les électrons n .

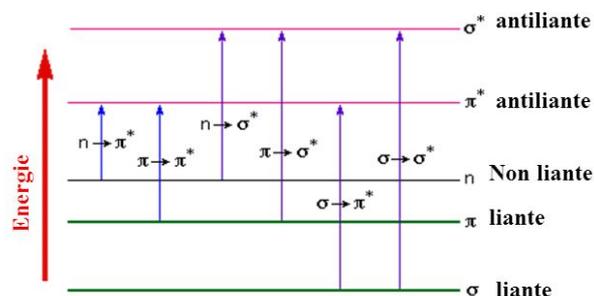


Figure I.3 Transitions électroniques permises

Transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans l'UV lointain, car le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire σ vers une orbitale moléculaire σ^* nécessite beaucoup d'énergie. Exemple : l'hexane C_6H_{14} , $\lambda_{\max} = 135$ nm, transition de forte intensité.

Les hydrocarbures saturés ne présentent que des liaisons de ce type, ils sont transparents dans le proche UV.

Transition $n \longrightarrow \sigma^*$:

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes porteurs de doublets libres (O, N, S) présentent ce type de transitions. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions $\sigma \longrightarrow \sigma^*$.

Elles correspondent à des longueurs d'onde entre 150 et 250 nm. Le coefficient d'absorption varie de 100 à 5000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Cette transition se situe vers 180 nm pour les alcools, 190 nm pour les éthers et 220 nm pour les amines.

Exemple : éthylamine $\lambda_{\max} = 210$ nm, éther $\lambda_{\max} = 190$ nm.

Transition $n \longrightarrow \pi^*$:

Ce sont des transitions peu intenses, rencontrées dans le cas de molécules comportant un atome avec un doublet non liant appartenant à un système insaturé.

Le coefficient d'absorption est compris entre 10 et 100 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Exemple : fonction carbonyle, λ se situe entre 270 et 295 nm.

Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$:

On la rencontre pour les composés qui possèdent des doubles liaisons. Il y a passage d'un électron d'une OM π vers une OM π^* , ces transitions sont fortes avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à 10000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Exemple : éthylène $\lambda_{\max} = 165$ nm.

Transition $d \longrightarrow d$:

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales d sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes sont colorés et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition d-d où on a passage d'un électron d'une orbitale d occupée vers une orbitale d vacante de plus haute énergie.

Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

I.3.2.2. Groupements chromophores

En appelons un **chromophore** toute partie isolée d'une molécule contenant de liaison covalente qui montre une absorption caractéristique dans l'ultraviolet ou la région visible, impliqués dans la transition électronique qui donne lieu à une absorption. La longueur d'onde qui correspond au maximum large absorption est étiquetée par λ_{\max} . D'une manière générale, Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (cétones, alcènes, amines....etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible (tableau I.1).

Tableau1 : Groupement chromophores de quelques fonctions chimique

Chromophore	Exemple	transition	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Solvant
C=C	éthylène	$\pi \longrightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-hexyne	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	ethanal	$n \longrightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	
N=O	nitrométhane	$n \longrightarrow \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	200	5000	
C-X	Bromure de méthyle	$n \longrightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

I.3.2.3. Changements d'absorption et d'intensité

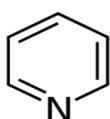
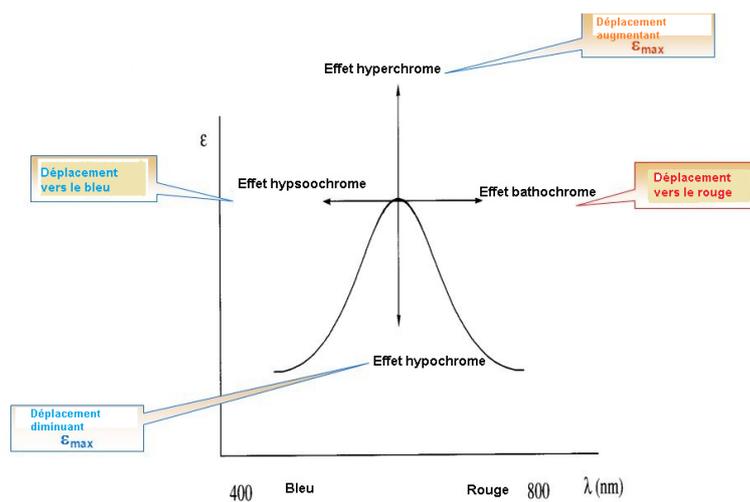
Les changements dans la structure chimique ou l'environnement entraînent des changements dans le spectre d'absorption des molécules et des matériaux. Il existe plusieurs termes couramment utilisés pour décrire ces changements.

Effet bathochrome : Déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes

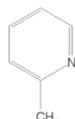
Effet hypsochrome : Déplacement des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes

Effet hyperchrome : C'est un effet qui augmente l'intensité de l'absorption maximale (ϵ_{\max}).

Par exemple, la bande B pour la pyridine à 257 nm ϵ_{\max} 2750 est déplacée à 262 nm ϵ_{\max} 3560 pour 2-méthyl pyridine. L'introduction d'un auxochrome augmente généralement intensité d'absorption.



Pyridine



2-méthyl pyridine

Figure I.4 Variations de l'absorbance.

Effet hypochrome : Effet qui diminue l'intensité maximale d'absorption, c'est-à-dire le coefficient d'extinction, ϵ_{\max} .

Par exemple, le biphényle absorbe à 250 nm ϵ_{\max} 19000 alors que le 2-méthyl biphényle absorbe à 237 nm, ϵ_{\max} 10250 (ϵ_{\max} diminue). L'introduction du groupe méthyle déforme la géométrie des molécules provoque ainsi un effet hypochromique.

I.3.2.3. Facteurs influençant les transitions électroniques :

I.3.2.3.1. Effet de la substitution

L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas de la présence des groupements alkyles sur les doubles liaisons.

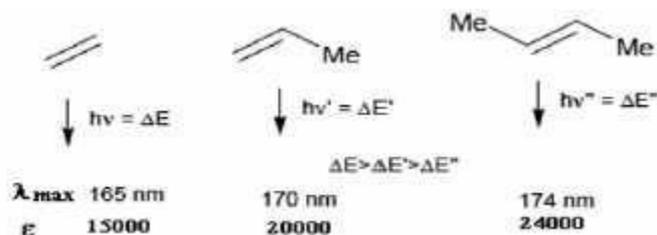


Figure I.5 Effet de la substitution sur l'absorbance.

I.3.2.3.2. Effet de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons traduit la facilité de ces électrons à se déplacer le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie.

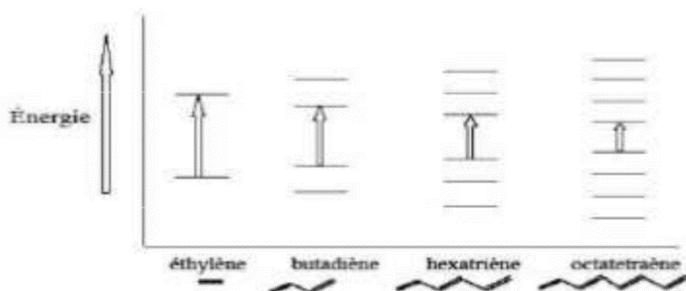


Figure I.6 Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

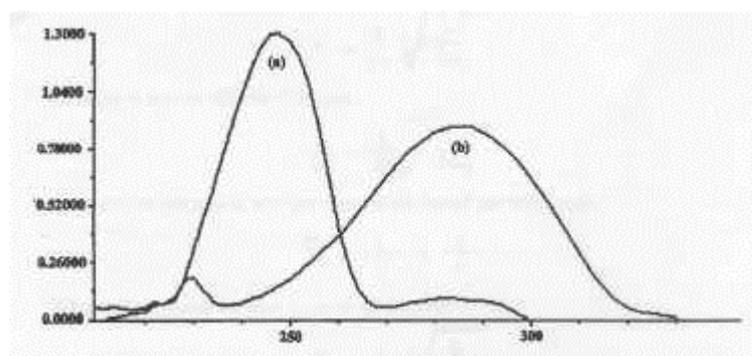


Figure I.7 spectres UV: a) phCHO. B) ph-CH=CH-CHO.

I.4. Application de la spectrométrie UV-Visible :

I.4.1. Analyse qualitative

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements

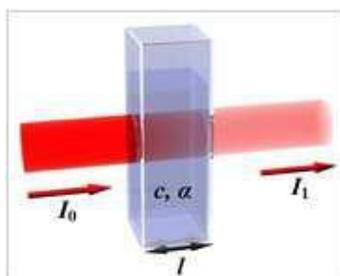
chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement.

I.4.2. Analyse quantitative

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative.

On applique la loi de **Beer Lambert** : $A = \epsilon \cdot L \cdot C$

On considère une cuve de longueur l , traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration C . S'il y a absorption, le rayon sortira avec une intensité I ($I < I_0$).



La loi de Beer Lambert établit un lien de proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration C :

ϵ : coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

L'absorbance A est aussi appelée densité optique (DO)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

T : transmittance, $T = I/I_0$

I.4.1.1 Additivité de l'absorbance :

A une longueur d'onde λ , l'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes est la somme des absorbances des espèces.

$$A = \sum_{k=0}^n A_i(\epsilon_i l c_i)$$

I.4.1.2. Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage :

A partir de la loi de Beer Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance. Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_{\max} .
- On prépare une série de solution à différentes concentrations C_i , et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λ_{\max} .
- On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(C_i)$.
- On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{\max} .

A partir de la courbe on peut lire la concentration C de notre solution d'absorbance A .

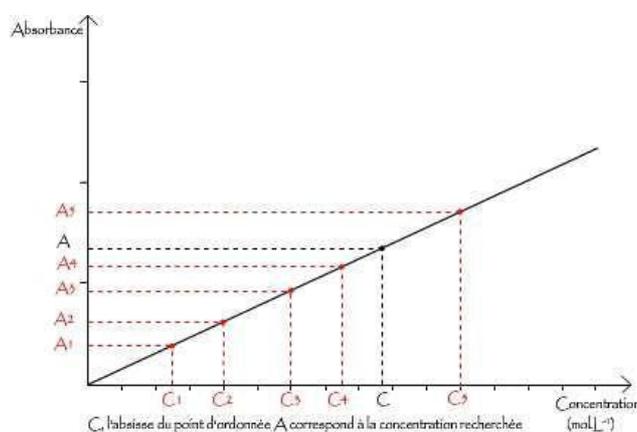


Figure I.8 Courbe d'étalonnage.

I.5. Appareillage

Il existe deux types d'appareils :

Les spectromètres à monofaisceau dont le schéma représentatif est donné dans la figure I.9.

L'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances :

L'absorbance de la cellule qui peut être en quartz, en verre ou en polymère. L'absorbance du solvant.

L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

Dans ce cas il est important de faire le blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.

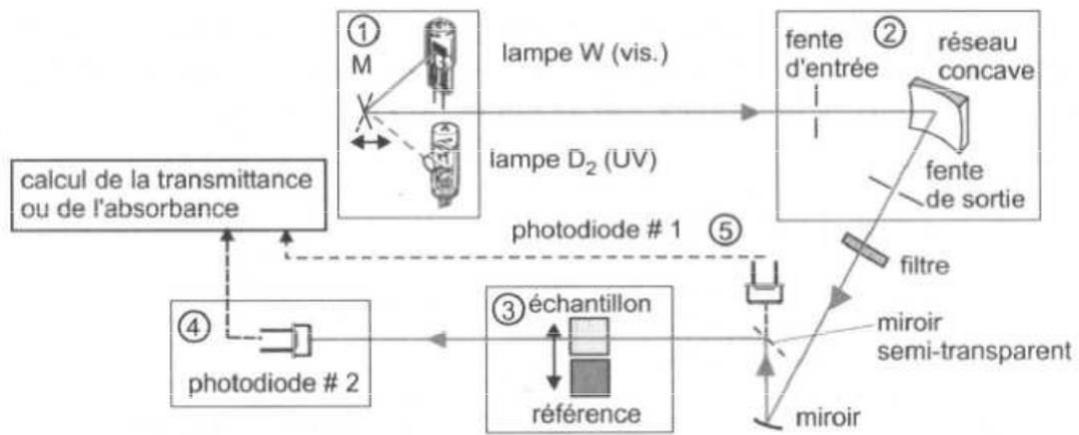


Figure I.9 Schéma d'un spectrophotomètre monofaisceau à monochromateur

Les spectrophotomètres à double faisceau dont lesquels un faisceau traverse le compartiment échantillon et un autre le compartiment référence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire le blanc car la soustraction est faite automatiquement par le logiciel de calcul.

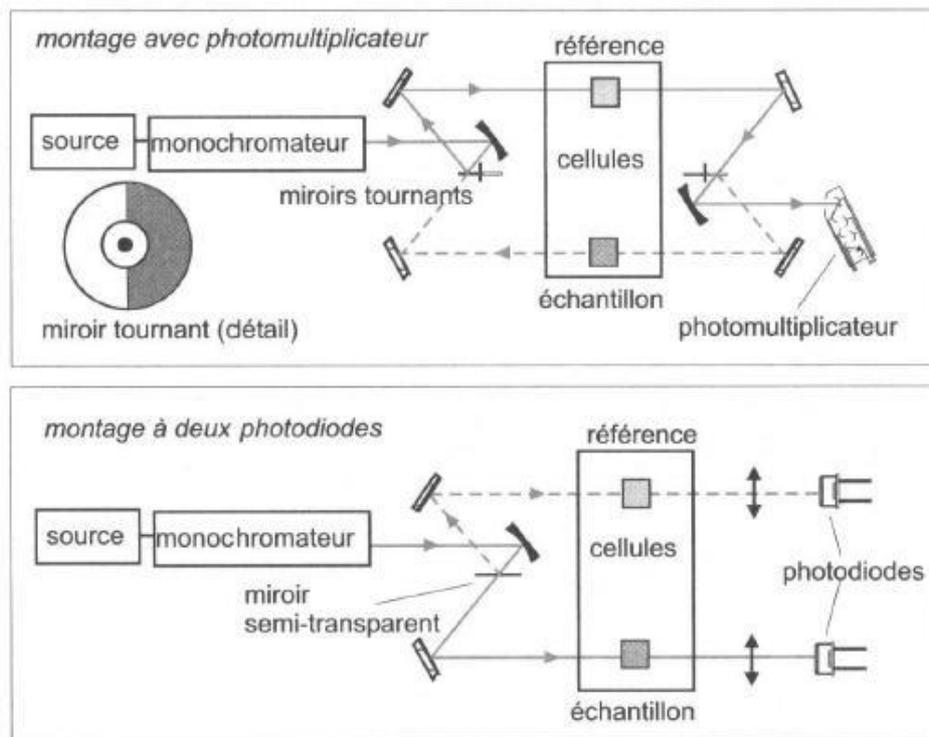


Figure I.10 schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Série d'exercices N°1**Exercice 01**

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

CH₄, CH₃Cl, H₂C=O

Exercice 02

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

$\lambda_{\max} = 280$ nm avec $\varepsilon_{\max} = 15$ et $\lambda_{\max} = 190$ nm avec $\varepsilon_{\max} =$

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

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 $I = 85,4$ et $I = 20,3$.

Exercice 05

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1,28 \cdot 10^{-4}$ 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.

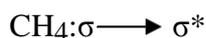
On obtient le tableau suivant :

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, $\epsilon = 1578,94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

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

Exercice 05 :

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

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

Exercice 06 :

- 1) On applique la loi de Beer Lambert :

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

Sel B	510 nm	575 nm
$\epsilon \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1})$	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 $\varepsilon = 3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 4) A partir de la courbe, on trouve pour $A = 0,2$, $C = 0,067 \text{ M}$.