



Série TD N°1

Techniques d'Analyse Physico-Chimique II 2^{ème} Année Chimie

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

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 :

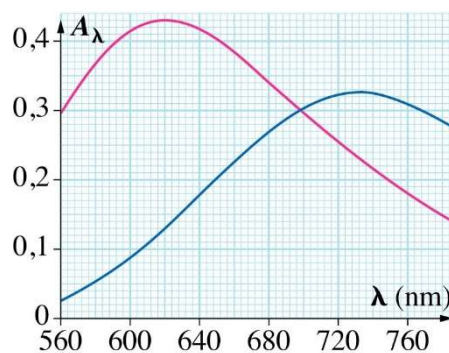
CH_3-X , quand $\text{X}=\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{max}} = 173$), $\text{X}=\text{Br}$ ($\lambda_{\text{max}} = 204$) et $\text{X}=\text{I}$ ($\lambda_{\text{max}} = 258$).

Exercice 04.

On s'intéresse à la réaction des ions cuivrique Cu^{2+} en solution aqueuse basique (de pH contrôlé) avec une espèce anionique appelée EDTA et symbolisée par la formule Y^{4-} .

L'équation de la réaction est la suivante : $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CuY}^{2-}$.

On a représenté ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) (courbe rose) et d'une solution ($\text{CuY}^{2-}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) (courbe bleue).



© Corédoc, Nathan 2011

Les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, placées dans des cuves de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$. Seules les espèces Cu^{2+} et CuY^{2-} sont colorées.

1. Déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_{max} . Quelle est la couleur correspondante ?

2. De quelle couleur apparaît la solution ?

3. Déterminer la valeur de l'absorbance maximale A_{max} . En déduire le coefficient

d'absorption molaire de Cu^{2+} , noté ϵ_{Cu} , à la longueur d'onde λ_{max} .

4. Quelle est la valeur de l'absorbance de la solution de CuY^{2-} à la longueur d'onde λ_{max} déterminée précédemment ?

5. En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire de CuY^{2-} , noté ϵ_Y , à la longueur d'onde λ_{max} .

Exercice 05.

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 1 cm.

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 $A = 0,200$.

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 $\epsilon_{\text{A}(510)}$, $\epsilon_{\text{A}(575)}$, $\epsilon_{\text{B}(510)}$, $\epsilon_{\text{B}(575)}$.
- 2) Calculer les concentrations molaires de A et de B dans la solution échantillon.