

**SERIE DE TD N°01**  
**Spectroscopie UV-Visible**

**Exercice 01:**

① Une eau polluée contient du chrome ( $M = 52 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à la concentration massique d'environ 0,1 ppm. On choisit, pour son dosage, le complexe Cr<sup>VI</sup> avec le diphenylcarbazide ( $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max} = 41\,700 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Proposer une valeur du trajet optique de la cuve pour que l'absorbance soit de l'ordre de 0,40.

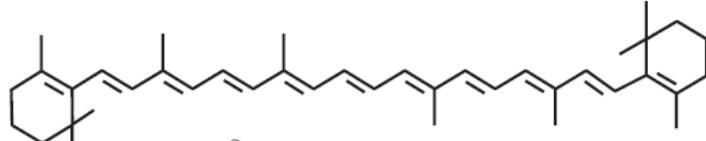
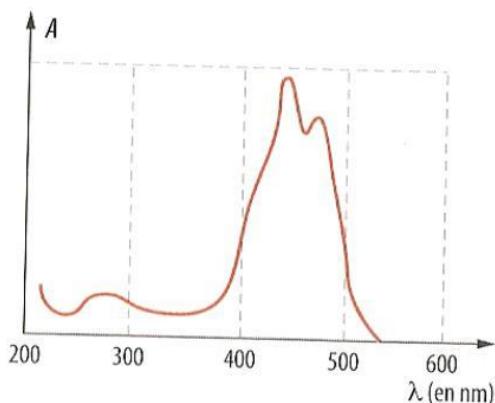
② Une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $c = 1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

a) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde ?

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

**Exercice 02 :**

Le β-carotène est une espèce chimique présente dans certains fruits ou végétaux.



La formule topologique du  $\beta$ -carotène

① A partir du spectre UV-visible du  $\beta$ -carotène, et de l'étoile des couleurs complémentaires (cours), indiquer quelle est la couleur de ce colorant.

② Les peintures et vernis extérieurs doivent être protégés de l'effet des radiations solaires pour ralentir leur dégradation (photolyse et réactions photochimiques).

Quelle doit être la concentration, en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'un additif UV ( $M$ ) pour que 90 % du rayonnement soit absorbé sur une épaisseur de 0,3 mm?

Données :  $M = 500 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $\epsilon_{\max} = 15\,000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour  $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ .

### **Exercice 0 3 :**

On veut déterminer la concentration (mol/L) de deux sels A ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) et B ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) dans un échantillon inconnu en solution aqueuse. On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris isolément en solution aqueuse ainsi que de la solution échantillon à analyser. Le trajet optique des cuves utilisées est 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes : le composé A ( $1.5 \times 10^{-1}$  mol·L $^{-1}$ ) présente une absorbance de 0,714 à 510 nm et de 0,0097 à 575 nm. Le composé B ( $6 \times 10^{-2}$  mol·L $^{-1}$ ) présente une absorbance de 0,298 à 510 nm et de 0,757 à 575 nm. La solution à doser présente une absorbance de 0,40 à 510 nm et de 0,577 à 575 nm.

- ① Calculer les 4 coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_A(510)$ ,  $\epsilon_B(510)$ ,  $\epsilon_A(575)$  et  $\epsilon_B(575)$ .
- ② Calculer les concentrations molaires (mol·L $^{-1}$ ) des deux sels A et B dans la solution d'échantillon.

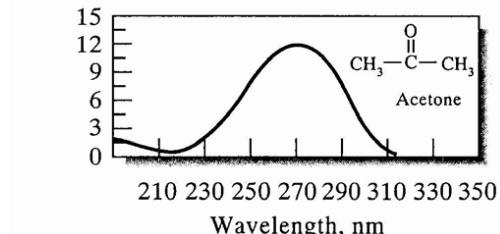
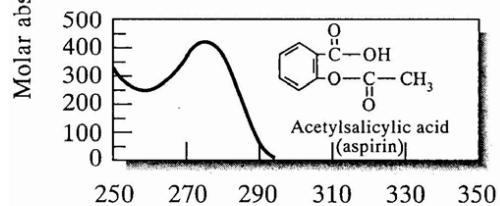
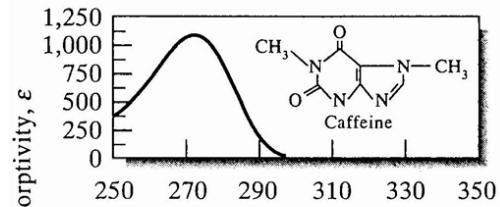
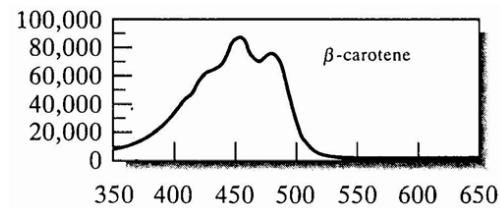
### **Exercice 0 4 :**

- ① Parmi les trois premiers produits, lequel (lesquels) peuvent être analysés dans l'acétone.

- ② Pour quelle raison ce solvant est si limitant. Donnez deux solvants qui ne le seraient pas pour effectuer une analyse quantitative.

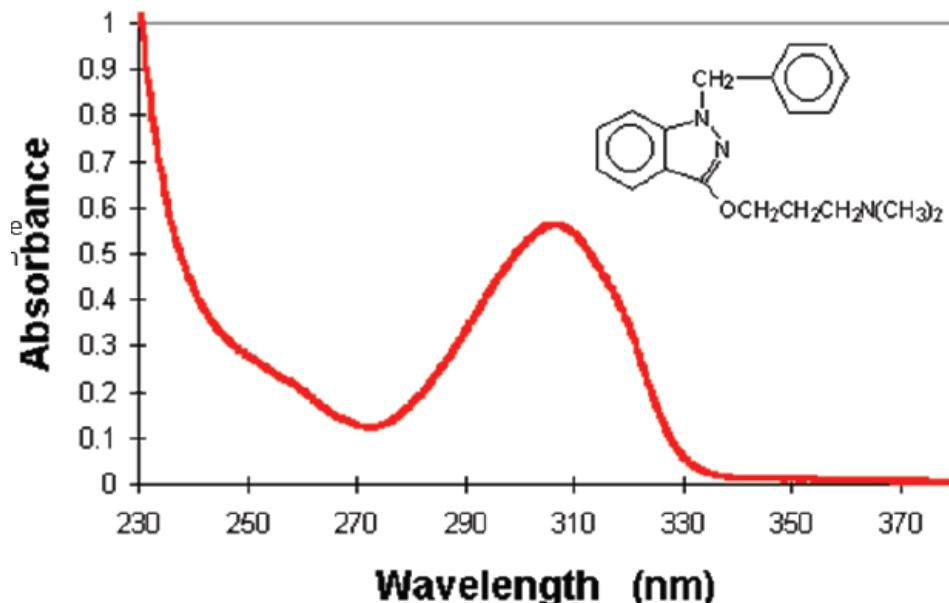
- ③ Quelle concentration de chacun de ces produits donnerait une absorbance maximale de 0,5 (assumer  $l=1$  cm)?

- ④ Lesquels de ces produits doivent être analysés dans un tampon et pourquoi?



**Exercice 0 5 :**

Le benzydamine est un médicament anti-inflammatoire. leur spectre UV-Vis dans un tampon phosphate pH = 7,5 ; [Bz] =  $1 \times 10^{-4}$  M ;  $l= 11$  mm .



- ① Pourquoi l'analyse de la benzidamine doit-elle s'effectuer dans un tampon basique?
- ② Quelle est la longueur d'onde optimale ( $\lambda_{MAX}$ ) pour une analyse quantitative?
- ③ Calculez le coefficient d'absorptivité molaire de cette drogue à  $\lambda_{MAX}$ .
- ④ Sachant que l'erreur sur la transmittance est minimale entre 20% et 70%, calculez les concentrations limites utiles pour une analyse quantitative à  $\lambda_{MAX}$ .
- ⑤ Tracez de manière qualitative sur un même graphique les courbes d'étalonnage d'une analyse à  $\lambda_{MAX}$ , à  $\lambda = 235$  nm, à  $\lambda = 295$  nm, à  $\lambda = 275$  nm et à  $\lambda = 190$  nm.

## **SOLUTION DE TD 1**

### **EXO1 :**

**1 .**

La concentration d'une solution à 0,1 ppm est de  $0,1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $1,92 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

À partir de  $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$ , on trouve  $\ell = 4,98 \text{ cm}$ . Une cuve de 5 cm d'épaisseur est donc bien adaptée.

**2.**

**a)** Si  $T = 0,5$ ,  $A = \log 1/0,5 = 0,3$ ;  $\epsilon = 2344 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**b)** Si on double la concentration,  $A = 0,6$ . Donc  $\log 1/T = 0,6$  soit  $T = 0,25$ .

### **EXO2 :**

- 1) On trouve sur le spectre  $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$  et un second maximum à 470 nm. Cela correspond à une radiation colorée bleue qui est absorbée. Cela veut dire que le  $\beta$ -carotène a une couleur orange. On le trouve par exemple dans la carotte.

**2.**

Si 90 % du rayonnement est absorbé,  $T = 0,1$ . Donc  $A = 1$  et  $c = 2,22 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour  $M = 500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , on trouve  $c = 1,11 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### **EXO3 :**

**a)** Si  $T = 0,5$ ,  $A = \log 1/0,5 = 0,3$ ;  $\epsilon = 2344 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**b)** Si on double la concentration,  $A = 0,6$ . Donc  $\log 1/T = 0,6$  soit  $T = 0,25$ .

### **EXO4:**

1- Le seuil de coupure de l'acétone est très haut, soit près de 350 nm. Donc, il serait seulement possible d'analyser la  $\beta$ -carotène qui possède un  $I_{\max}$  vers 450 nm .

2- Les solvants étant des molécules organiques, ils possèdent un spectre d'absorption qui leur est propre. Ce spectre peut interférer avec celui de l'analyte d'intérêt en solution. Il faut choisir le solvant d'analyse en conséquence des produits analysés. Le seuil de coupure est une propriété qui aide à faire ce choix. ( $T > 90\%$ )

Comme les maximums d'absorption de l'aspirine et de la caféine se situent vers 270 nm, les solvants adéquats pour l'analyse seraient : l'eau, l'acetonitrile, l'hexane, le méthanol, l'éthanol

3- Assumer  $l = 1\text{cm}$

$$A = 0,5$$

$$[x] = \frac{A}{l\varepsilon}$$

Produit:

b-carotène

caféine

aspirine

acétone

$\varepsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$

89 000

1120

425

12

$[x] (\text{M})$

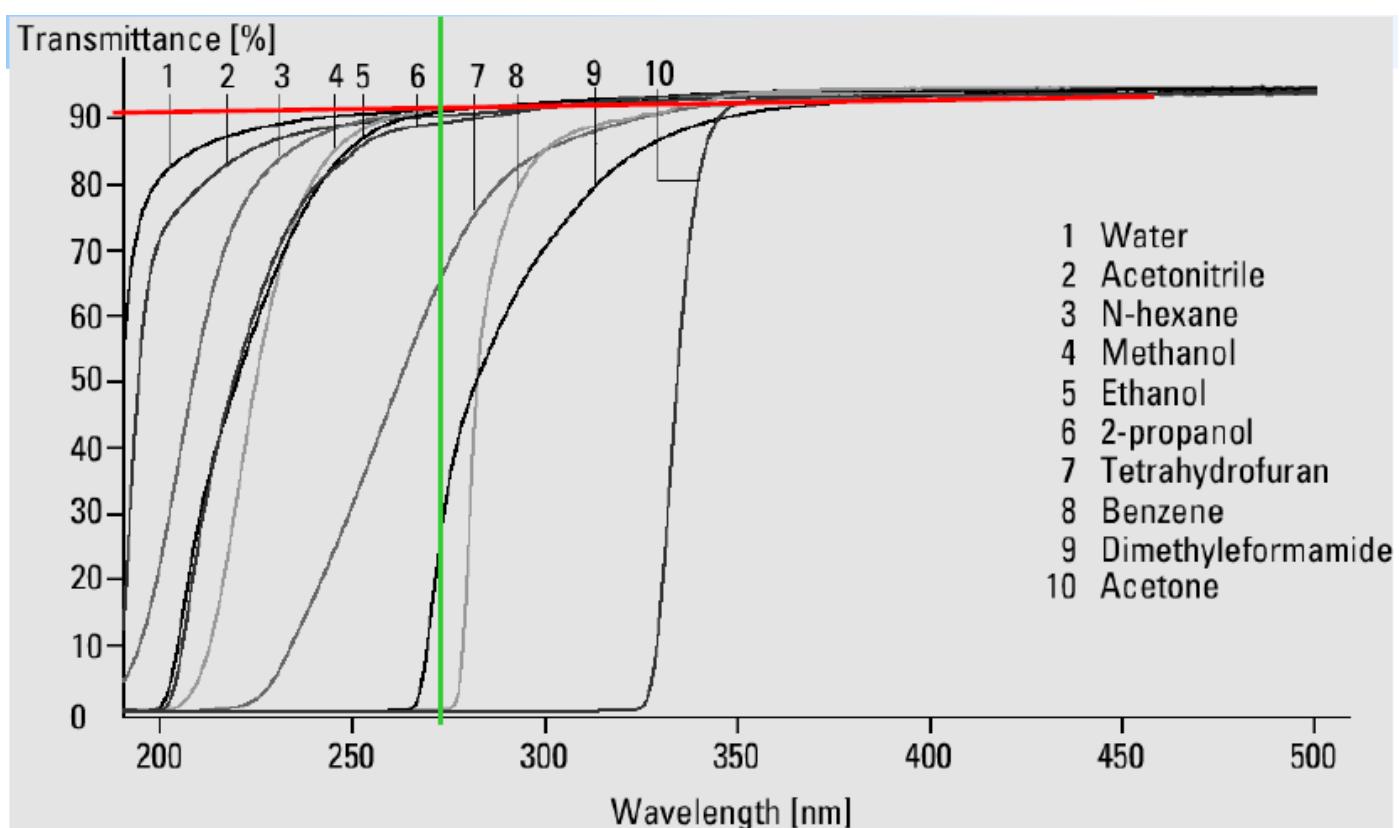
$5,62 \times 10^{-6}$

$4,46 \times 10^{-4}$

$1,18 \times 10^{-3}$

$4,16 \times 10^{-2}$

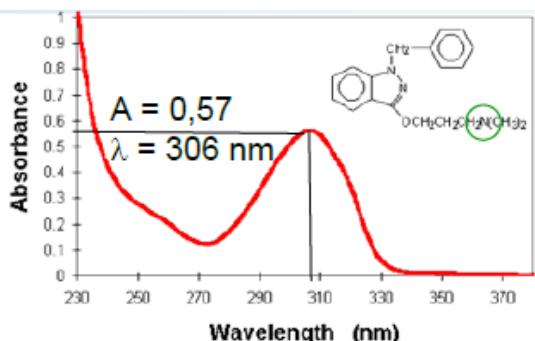
4- Les produits contenant une fonction acide ou basique: caféine et aspirine



### EXO5 :

1- Il faut travailler dans un milieu basique pour éviter la protonation de l'amine tertiaire. De plus, en tamponnant la solution, on s'assure d'enregistrer le spectre UV-Vis d'une seule forme de la drogue.

2-  $\lambda_{\text{MAX}} = 306 \text{ nm}$



$$3- A_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} l[x] \Rightarrow \varepsilon = \frac{A}{l[x]}$$

$$\varepsilon = \frac{0,57}{1,1cm * 1 \times 10^{-4} M} = 5182 M^{-1} cm^{-1}$$

$$4- A = -\log(T) \quad T = 0,2 \rightarrow A = 0,70 \\ \rightarrow [x] = 1,23 \times 10^{-4} M$$

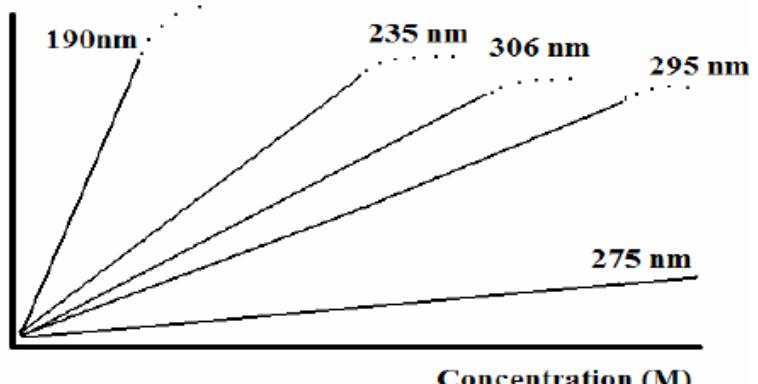
$$[x] = \frac{A}{l\varepsilon} \quad T = 0,7 \rightarrow A = 0,15 \\ \rightarrow [x] = 2,63 \times 10^{-5} M$$

CHM 2971 H2006

5- Il existe plusieurs facteurs pouvant affecter la linéarité de la relation B-L :

- a) Les déviations dans les coefficients d'absorptivité molaire aux hautes concentrations ( $>0.01M$ )
  - en raison des interactions électrostatiques entre les molécules
  - changement de l'indice de réfraction
- b) Dispersion lumineuse par des particules
- c) Fluorescence / phosphorescence de l'échantillon
- d) Participation à des équilibres chimiques qui sont fonction de la concentration
- e) Rayonnement polychromatique; les déviations peuvent être minimisées en utilisant une partie relativement plate de la gamme d'absorption telle que le maximum de la bande d'absorption.

Les facteurs qui jouent ici sont (a) et (e). Plus l'absorbance est grande, plus la sensibilité de l'étalonnage est grande (grande pente). Cependant, si  $\lambda$  n'est pas un maximum ou un minimum, la gamme linéaire est réduite dû surtout à (e) et les limitations instrumentales.



CHM 2971 H2006