

Spectroscopie

UV-visible

exercice N°1. Déterminer les longueurs d'onde des bandes correspondant aux transitions suivantes :

composé	état	transition	énergie (kJ/mol)
éthane	gaz	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	886
méthanol	liquide pur	$n \rightarrow \sigma^*$	654
éthylène	en solution dans l'heptane	$\pi \rightarrow \pi^*$	691
acétone	en solution dans l'hexane	$n \rightarrow \pi^*$	429

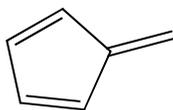
Expliquer ces transitions à l'aide des diagrammes d'orbitales moléculaires simplifiés et montrer que pour chacun des composés étudiés, il s'agit de la transition HO \rightarrow BV.

exercice N°2.

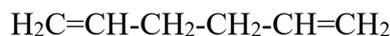
Parmi ces composés, lesquels n'ont pas de maximum d'absorption entre 200 et 400 nm ? Justifier et préciser la nature de la transition HO \rightarrow BV.



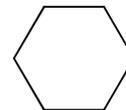
1



2

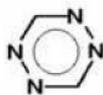


3

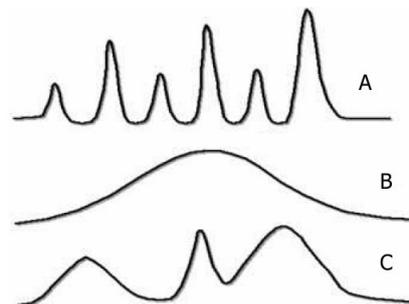


4

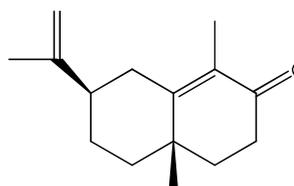
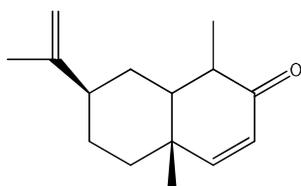
exercice N°3. Voici trois spectres (A, B et C) d'absorption UV-visible de la 1,2,4,5-tétrazine



dans trois différents milieux (dans l'eau, dans l'hexane, à l'état vapeur). Identifier quel spectre est associé à quel milieu et expliquer pourquoi.

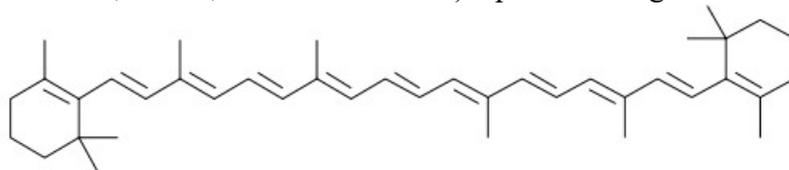


exercice N°4. Le spectre UV de l' α -cypéronne, une cétone d'origine naturelle, montre un maximum à 252 nm ($\epsilon = 19000$ L/Mole/cm). Deux formules ont été proposées :



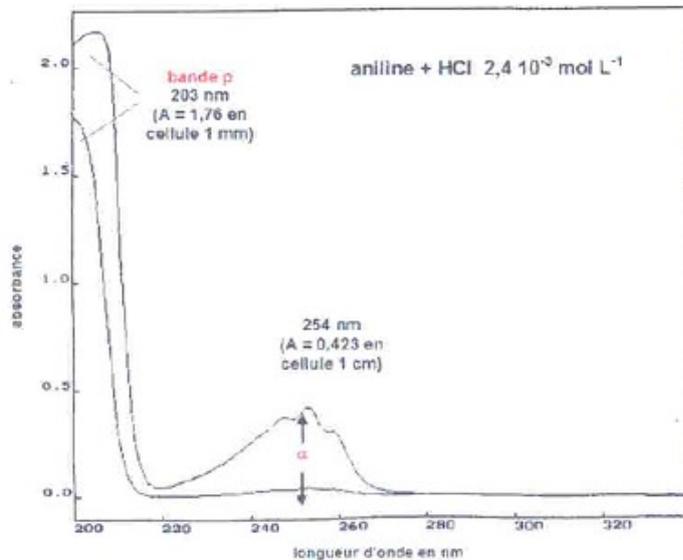
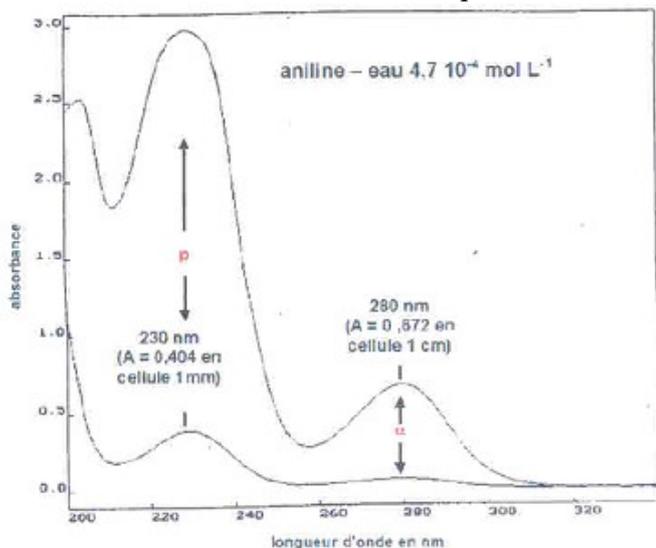
Quelle structure est en accord avec le spectre UV ?

exercice N°5. Déterminer la longueur d'onde et l'absorptivité molaire du maximum d'absorption du β -carotène (exp. $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$, $\epsilon = 15,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à partir des règles de Fiesr-Kuhn.

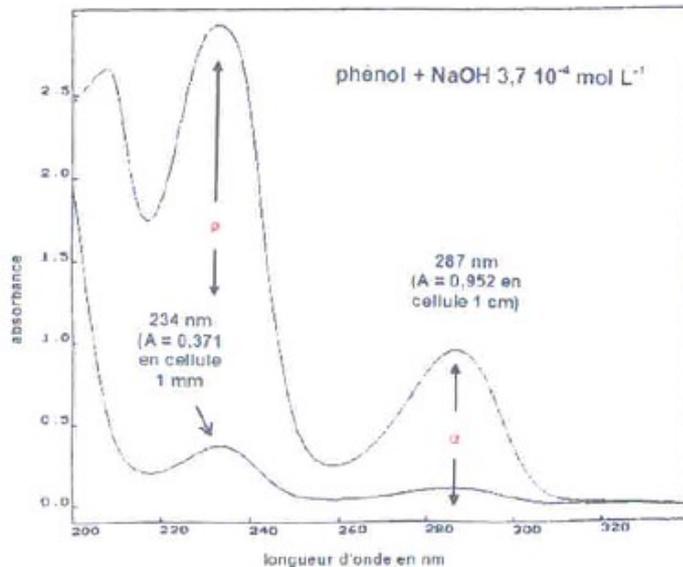
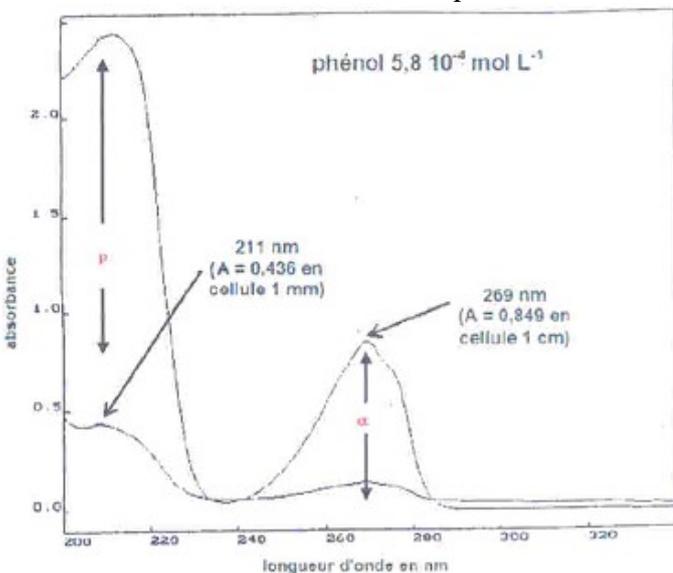


exercice N°6. Les quatre spectres ci-dessous ont été enregistrés en cellules de 1 cm et 0,1 cm d'épaisseur, par rapport à l'eau en référence, entre 200 et 300 nm. La position (λ_{\max}) et l'intensité (A_{\max}) des bandes p et α du chromophore benzénique ont été relevées sur chaque spectre.

Aniline dans l'eau et en solution aqueuse de HCl



Phénol dans l'eau et en solution aqueuse de NaOH

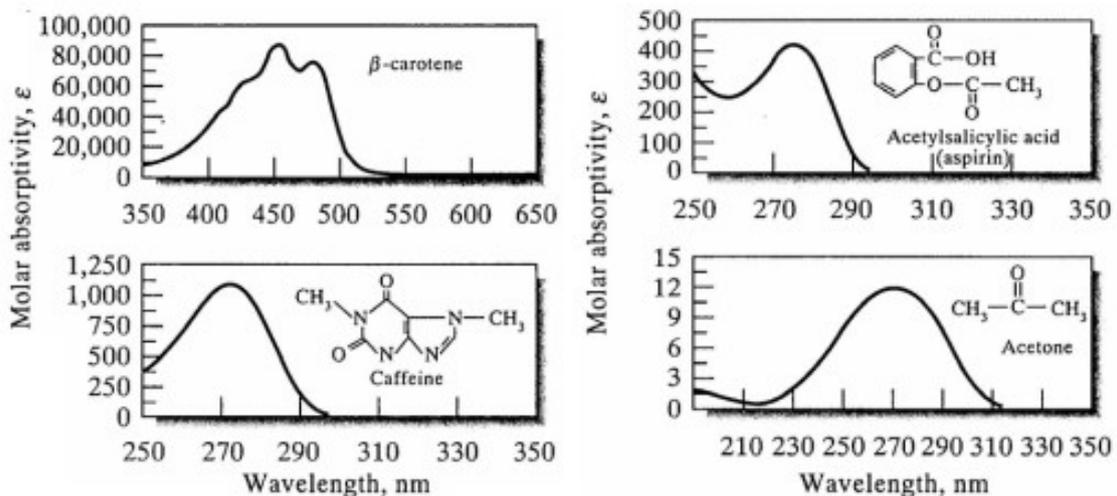


1- Compléter le tableau ci-dessous puis calculer les valeurs $\Delta\lambda$ pour chaque bande à partir des valeurs du benzène soit 204 nm pour la bande p et 254 nm pour la bande α .

composé	solvant	transitions				effet hypso / bathochrome		nature de l'auxochrome	effets électroniques de l'auxochrome
		bande p		bande α		bande p	bande α		
		λ	ϵ	λ	ϵ	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda$		
aniline	H ₂ O								
aniline	H ₂ O + HCl								
phénol	H ₂ O								
phénol	H ₂ O + NaOH								

- 2- Ranger les auxochromes dans l'ordre des déplacements bathochromes croissants
- 3- Ranger les auxochromes dans l'ordre des effets inductifs croissants
- 4- Ranger les auxochromes dans l'ordre des effets mésomères croissants
- 5- Conclusion ?

exercice N°7.



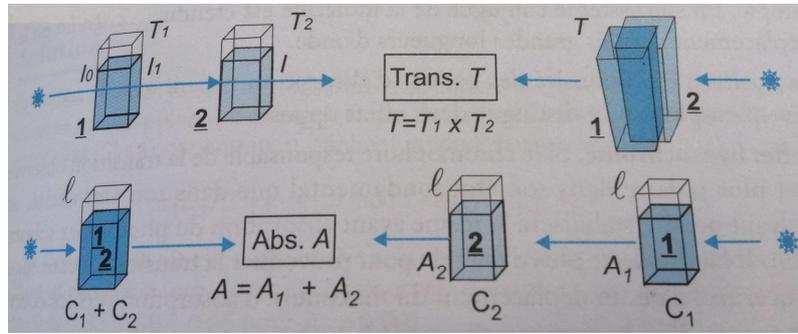
- 1- Parmi les trois premiers produits, lequel (lesquels) peuvent être analysés dans l'acétone.
- 2- Pour quelle raison ce solvant est si limitant. Donnez deux solvants qui ne le seraient pas pour effectuer une analyse quantitative.
- 3- Quelle concentration de chacun de ces produits donnerait une absorbance maximale de 0,5 (pour $l = 1$ cm)?
- 4- Lesquels de ces produits doivent être analysés dans un tampon et pourquoi ?

exercice N°8. On prépare une solution de 154 mg de nitrobenzène dans 500 mL. L'absorbance de cette solution à 220 nm est de 0,21 dans une cuve de 1 cm. En déduire :

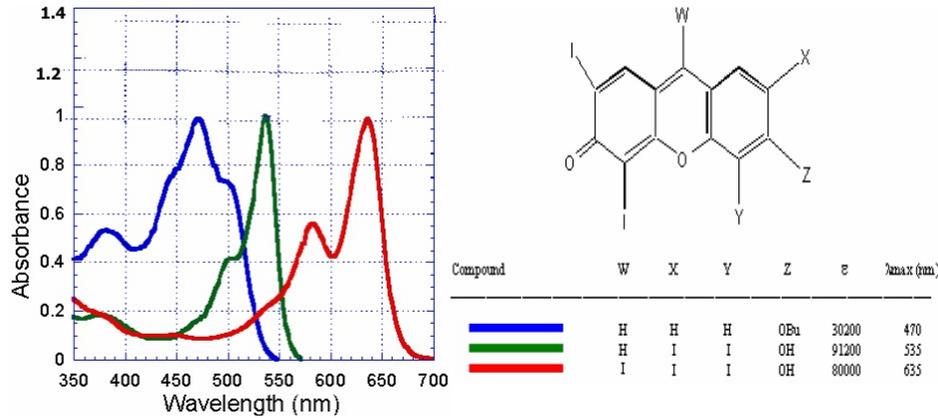
- 1- le coefficient d'extinction molaire du nitrobenzène à cette longueur d'onde,
- 2- la diminution de puissance subie par le faisceau incident monochromatique.

exercice N°9.

- 1- Expliquer pourquoi sur un spectre en transmittance, les bandes d'absorption sont orientées vers le bas, et vers le haut sur un spectre en absorbance.
- 2- A partir du schéma ci-dessous, montrer que les transmittances ne sont pas additives contrairement aux absorbances.

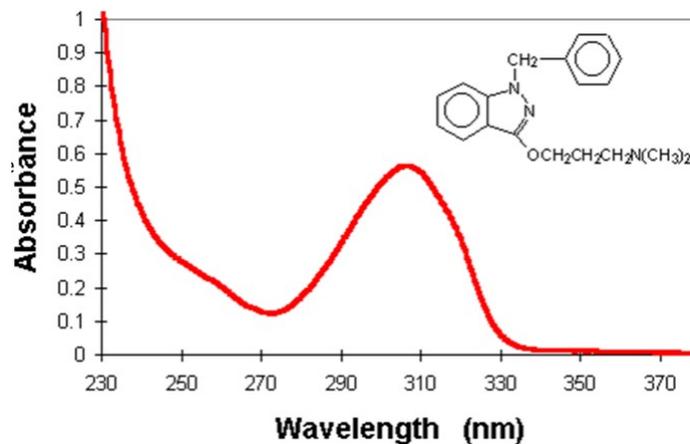


3- Vous voulez faire une analyse multicomposants des trois produits suivants.



- Sur le graphique ci-dessus, tracez de manière qualitative le spectre d'un mélange des trois produits
- Lesquels de ces trois produits auront la plus grande et la plus petite incertitude lors de la quantification multicomposants et pourquoi ?
- Quel effet a la substitution des hydrogènes par des iodés sur le spectre UV-Vis de cette structure?
- Déterminez les concentrations utilisées pour effectuer le spectre de chacun des trois produits ($l = 9$ mm).

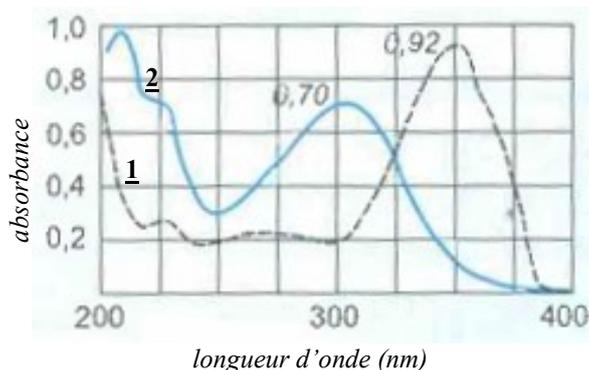
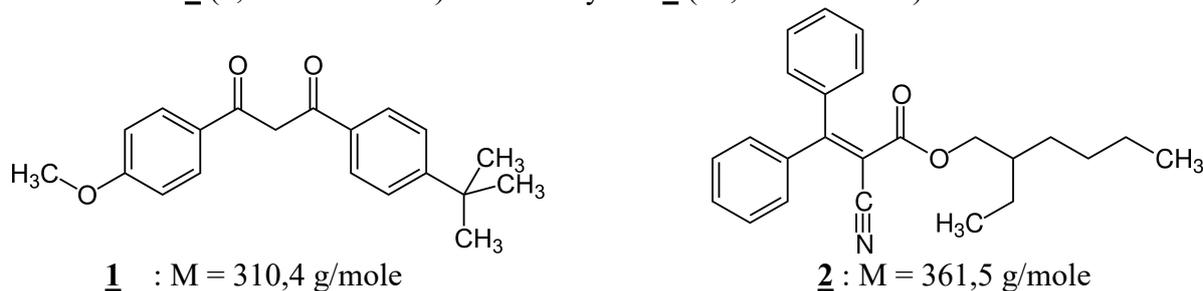
exercice N°10. Structure du médicament anti-inflammatoire benzydamine et spectre UV-visible dans un tampon phosphate pH = 7,5 ; $[Bz] = 1.10^{-4} M$; $l = 11$ mm



- Pourquoi l'analyse de la benzydamine doit-elle s'effectuer dans un tampon basique ?
- Quelle est la longueur d'onde optimale (λ_{max}) pour une analyse quantitative ?
- Calculez le coefficient d'absorptivité molaire de cette drogue à λ_{max} .
- Sachant que l'erreur sur la transmittance est minimale entre 20% et 70%, calculez les concentrations limites utiles pour une analyse quantitative à λ_{max} .
- Tracez de manière qualitative sur un même graphique les courbes d'étalonnage d'une analyse à λ_{max} , $\lambda = 275$ nm et 315 nm.

exercice N°11. Les crèmes solaires comportent, entre autres, des composés organiques aux coefficients d'absorption élevés pour assurer une protection contre les UV-A (400-320 nm, responsables des coups de soleil) et UV-B (320-280 nm, responsables du vieillissement de la peau).

Sur la figure ci-dessous sont superposés les enregistrements de deux de ces composés, dans des cuves de 1 cm : l'avobenzone **1** ($2,40 \cdot 10^{-3}$ mole/L) et l'octocrylène **2** ($59,3 \cdot 10^{-6}$ mole/L).



1- Lequel de ces composés est mieux adapté pour une protection contre les UV-B ?

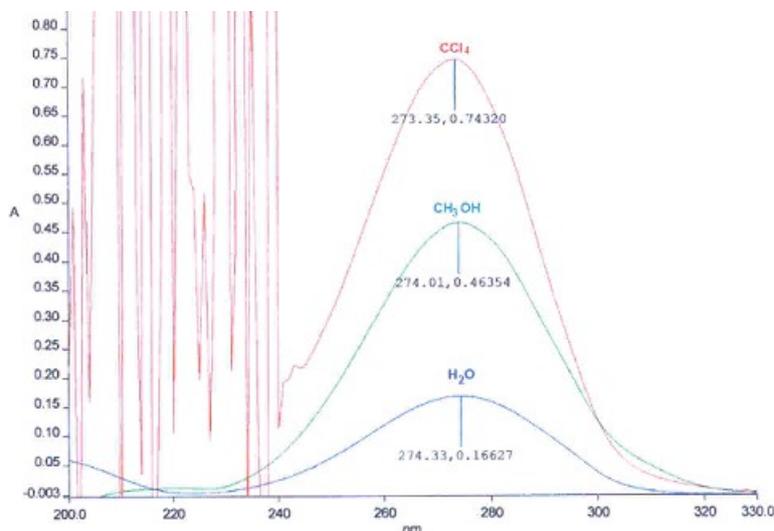
2- Si ce composé était le seul absorbeur UV dans la crème solaire, calculer quelle devrait être sa concentration en g/L pour obtenir un indice de protection (IP) de 20 par application d'un film de cette crème à raison de 2 mg/cm² de peau (estimé équivalent à 2 μL de crème / cm² de peau).

On utilisera la relation suivante entre l'absorbance et l'indice de protection : $A = \log(\text{IP})$

3- Pourquoi est-il judicieux d'utiliser les deux composés **1** et **2** simultanément dans la crème solaire ? Calculer la concentration en g/L de chaque composé pour retrouver les conditions précédentes.

NB. On commencera par calculer les coefficients d'extinction molaire de chaque composé, puis utiliser les absorbances du mélange, aux deux maxima d'absorption.

exercice N°12. Les spectres (voir ci-dessous) de l'acétylacétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ ont été enregistrés en cellule de 1 mm dans trois solvants : CCl_4 , CH_3OH et H_2O à la concentration de $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L.



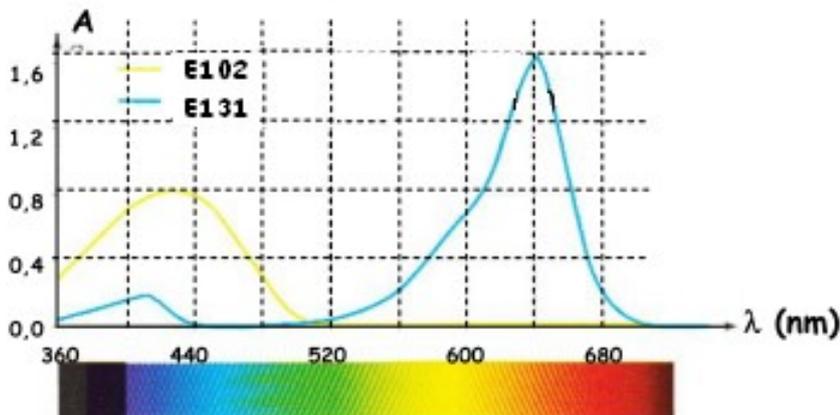
1- Ecrire l'équilibre d'énolisation de l'acétylacétone.

2- Sachant que l'absorptivité molaire (supposée indépendante du solvant) de la forme énolique vaut $11320 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Identifier la nature de la transition observée.

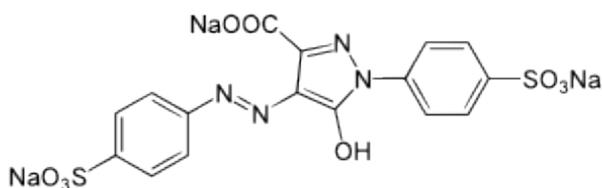
- 3- Prévoir avec les règles de Woodward-Fieser, la position de cette transition. Observation / conclusion.
 4- Calculer le pourcentage d'énol et la constante d'équilibre d'énolisation dans les trois solvants. Interpréter les résultats obtenus.

exercice N°13. Dosage de colorants dans un sirop alimentaire

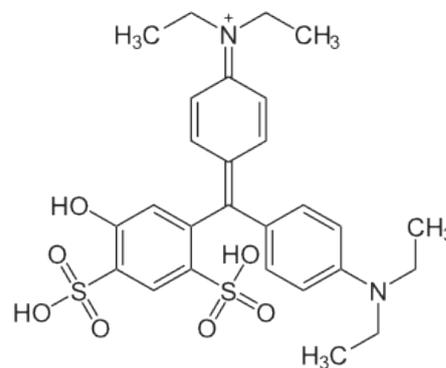
1- Un sirop alimentaire pour enfants contient les colorants E102 et E131 dont les spectres d'absorption visible sont donnés ci-dessous (dans 1 cuve de 1,0 cm). Donner en le justifiant la couleur de chacun de ces colorants et celle du sirop qui les contient.



Spectre visible des colorants alimentaires E102 et E131



Colorant E102 : Tartrazine, 534,4 g/mole



Colorant E131 : Bleu patenté V, 560,7 g/mole

2- Pour leur dosage, les étalonnages sont réalisés à 450 nm pour le colorant E102 et à 640 nm pour le colorant E131 à partir de gammes étalons. Justifier le choix des longueurs d'onde de travail retenues pour le dosage spectrophotométrique des colorants contenus dans le sirop.

3- a- Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

E 131	c (mg/L)	1	2	4	10		
	A	0,195	0,341	0,727	1,598		
E 102	c (mg/L)	2	5	8	10	20	25
	A	0,073	0,171	0,305	0,354	0,707	0,902

L'analyse statistique des données du colorant E 131 conduit aux résultats suivants :

$$N = 4$$

$$A = 0,1633(47) c$$

$$r = 0,999(28)$$

$$s_{lié} = 0,05126214$$

absence de point aberrant

$$LD = 0,74 \text{ mg/L}$$

$$LQ = 2,47 \text{ mg/L}$$

et celle du colorant E 102 aux résultats :

$$N = 6$$

$$A = 0,03585(30) c$$

$$r = 0,9998(84)$$

$$s_{lié} = 0,01055288$$

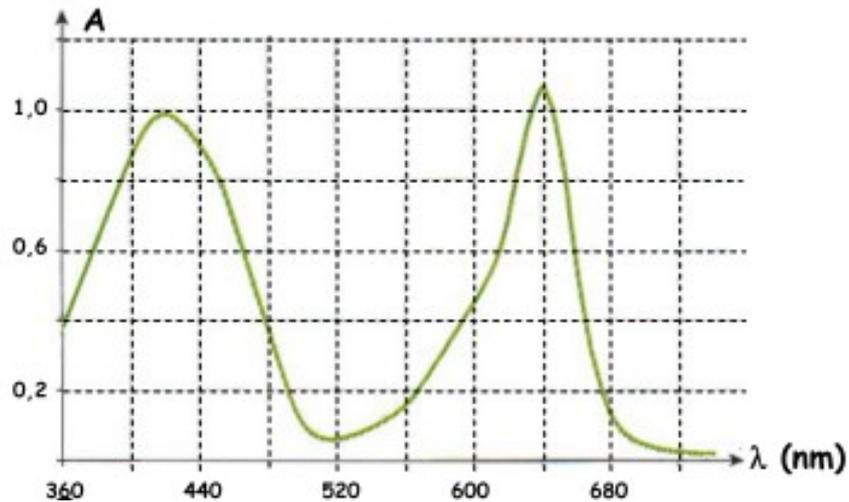
absence de point aberrant

$$LD = 0,63 \text{ mg/L}$$

$$LQ = 2,09 \text{ mg/L}$$

Vous pouvez tenter de les retrouver pour vous entraîner en chimométrie.

b- Le spectre du sirop en question, dilué dix fois, est donné ci-après. Déterminer les concentrations massiques des colorants E102 et E131 dans le sirop dilué puis commercialisé. Laquelle de ces concentrations a la plus grande précision ? Justifier.



4- Quel est le coefficient d'extinction molaire des deux colorants aux longueurs d'onde de travail ?

exercice N°14. Un agent azurant est une molécule qui absorbe les rayonnements électromagnétiques ultraviolets entre 300 et 400 nm de longueur d'onde et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible entre 400 et 500 nm.

1- Le premier agent azurant à être utilisé industriellement a été le méthylumbelliféron.

Lorsque l'on éclaire le méthylumbelliféron avec une radiation ultraviolette à $\lambda_{inc} = 340$ nm, la molécule garde une énergie de 0,764 eV puis réémet une radiation de longueur d'onde λ_{em} .

Déterminer λ_{em} . A quel type de rayonnement correspond cette longueur d'onde ?

2- Certaines fibres naturelles telles que la cellulose ont tendance à absorber dans le bleu et ont par conséquent un aspect jaunâtre. Pourquoi l'utilisation d'un agent azurant comme le méthylumbelliféron dans une lessive permet-elle de donner au linge un « éclat de blancheur ».