

-T.D - Série d'exercices N°1

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 $\epsilon_{\text{max}} = 15$ et $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 100$.
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 :
 $\text{CH}_3\text{-X}$, 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

- 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 $I_0 = 85,4$ et $I = 20,3$.

Exercice 05

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

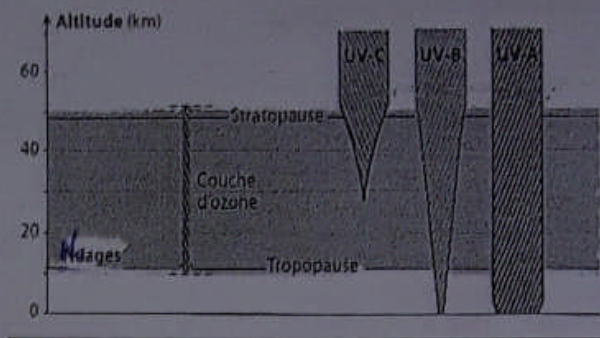
- 1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.
- 2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution.

Exercice 6: Filtre anti-UV et crème solaire

L'avobenzène est une molécule employée comme filtre anti-UV dans les crèmes solaires.

Document 1: Le rayonnement ultraviolet

L'ultraviolet (UV) couvre les rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 10 et 400 nm. Une partie des rayonnements émis par le Soleil sont des UV, qui sont potentiellement nocifs : ils sont classés en différentes plages de longueurs d'onde en fonction de leur pénétration dans les couches de la peau et de leur effet biologique. La couche d'ozone absorbe la totalité des rayonnements UV de longueur d'onde inférieure à 290 nm, les UV-C. Les UV-B et les UV-A, de plus grande longueur d'onde, atteignent la surface de la Terre.



Document 2: La molécule d'avobenzène

Formule topologique	
Formule brute	$C_{20}H_{22}O_3$
Masse molaire	$M = 310,39 \text{ g.mol}^{-1}$
Couleur des solutions	Très légèrement jaunâtre (solutions concentrées)

Document 3: Classification des rayonnements UV

UV	UV-C	UV-B	UV-A « courts »	UV-A « longs »
Filtrés par la couche d'ozone	totallement	partiellement	non	non
λ (nm)	< 290	290 - 320	320 - 340	340 - 400

Document 4: Absorbance d'une solution d'avobenzène.

Une solution est préparée par dissolution d'une masse $m = 1,00 \text{ mg}$ de cristaux d'avobenzène dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ de propan-2-ol. Son absorbance A dans l'UV est étudiée par spectrophotométrie, dans une cuve d'épaisseur $l = 1,0 \text{ cm}$.

Le « blanc » du spectrophotomètre a été effectué avec une cuve remplie de propan-2-ol.

ϵ : coefficient d'absorption molaire de l'avobenzène.

λ (nm)	A	ϵ en $L.cm^{-1}.mol^{-1}$
250	0,208	$6,46.10^3$
270	0,230	
290	0,228	$7,08.10^3$
300	0,210	$6,51.10^3$
310	0,209	$6,49.10^3$
330	0,667	$2,07.10^4$
350	1,086	$3,37.10^4$
370	0,857	$2,66.10^4$
380		$2,07.10^4$
390	0,133	$4,14.10^3$

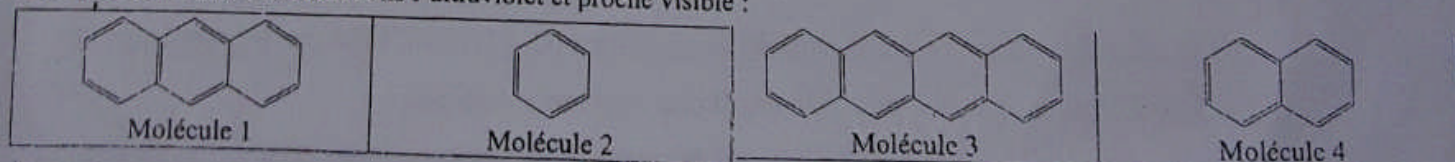
QUESTIONS :

Répondre à l'aide de ses connaissances et des documents.

- Montrer que la concentration molaire de la solution d'avobenzène (du doc 4) est égale à $c = 3,22.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Compléter le tableau du document 4.
 - Tracer le spectre de la molécule d'avobenzène : $\epsilon = f(\lambda)$.
- En 1^{ère} approche, on considère qu'une espèce est un "bon" filtre à une longueur d'onde donnée lorsque $\epsilon > 10^4 \text{ L.cm}^{-1}.mol^{-1}$. Quelle(s) catégorie(s) de rayonnements UV est(sont) filtrée(s) par l'avobenzène ?

Exercice 7

Les molécules suivantes absorbent dans l'ultraviolet et proche visible :



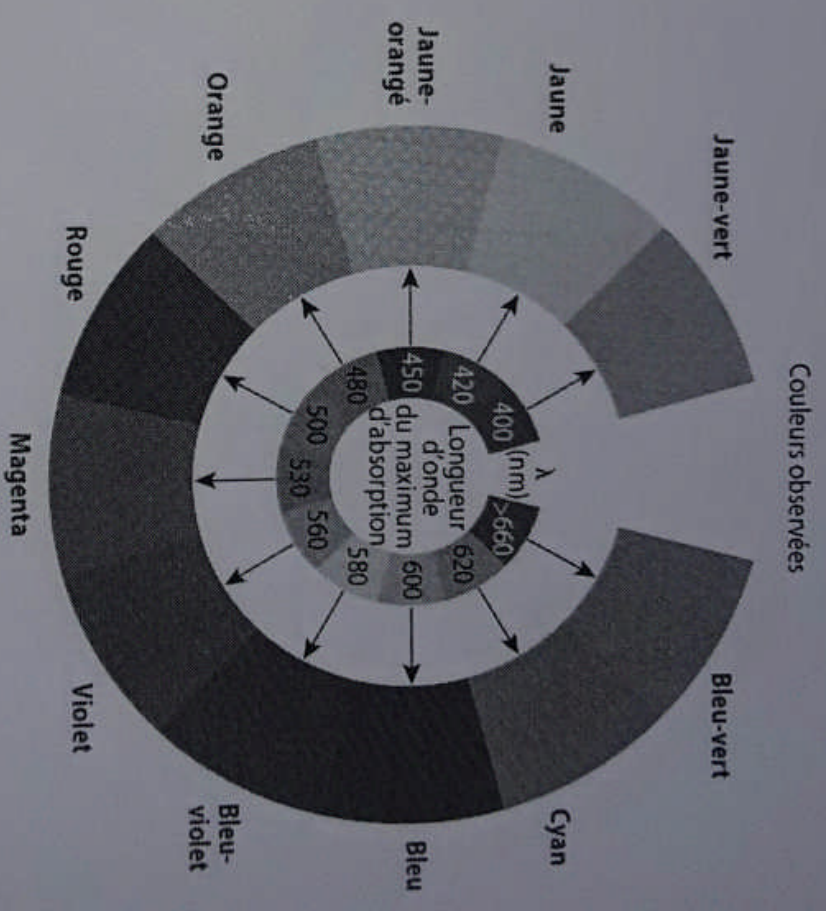
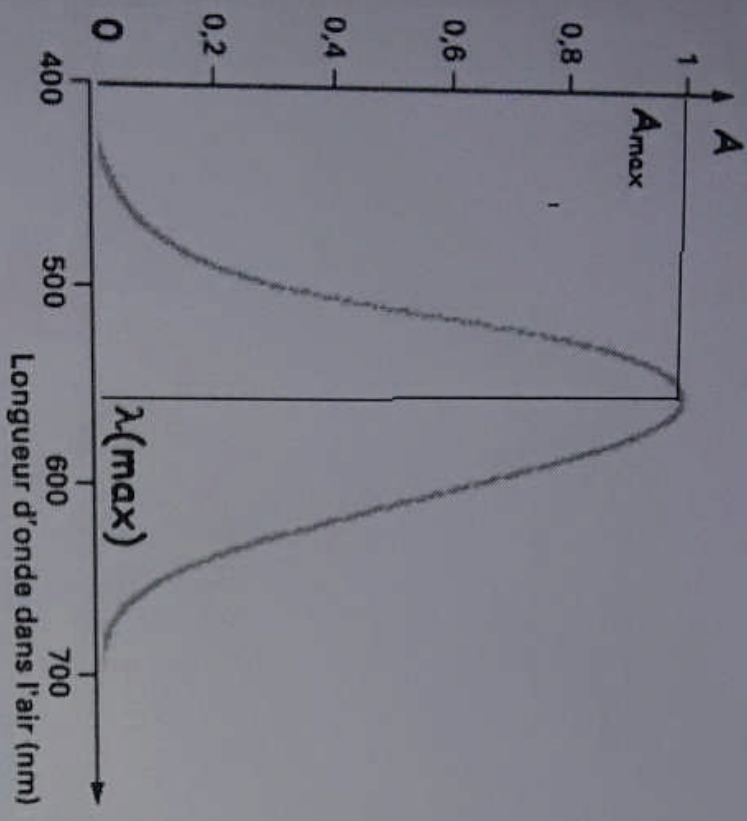
Leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ont pour valeur classées dans l'ordre croissant :

λ_{max} (nm)	215	314	380	480
-----------------------------	-----	-----	-----	-----

- Redonner à chaque molécule sa valeur de longueur d'onde au maximum d'absorption.
- Une de ces molécules absorbe dans le domaine visible.
 - Quelle est cette molécule ?
 - Dans quelle zone de couleur absorbe-t-elle ?
 - Quelle est sa couleur ?

Couleur perçue et longueur d'onde maximale

Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie UV-visible par **la longueur d'onde $\lambda(\text{max})$ du maximum d'absorption** et par la valeur du coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\lambda_{\text{max}})$ correspondante

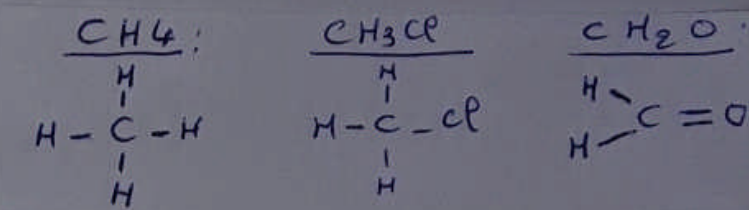
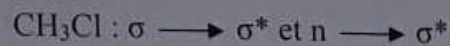
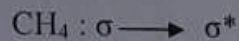


La longueur d'onde du maximum d'absorbance donne une idée de la couleur à l'aide du cercle chromatique et des couleurs complémentaires.

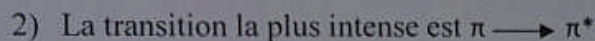
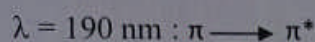
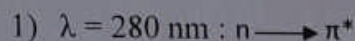
Corrigé des exercices - TD 1 -

Exercice 01 :

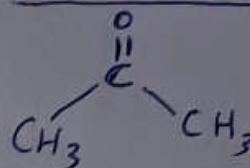
Les transitions sont :



Exercice 02 :



Acétone :



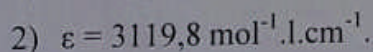
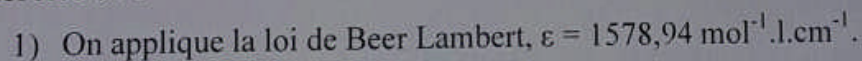
Exercice 03 :

- 1) On peut conclure que λ augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée et avec l'augmentation de la conjugaison.

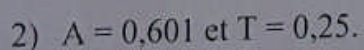
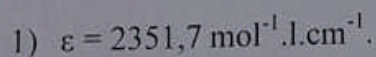
Un composé cyclique absorbe à λ supérieur à celui de son homologue aliphatique.

- 2) Il s'agit de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Plus l'électronégativité diminue, plus la transition est facile et λ augmente.

Exercice 04 :



Exercice 05 :



EXERCICE 5

1. En posant n la quantité d'avobenzène contenu dans le volume V de la solution, on a :

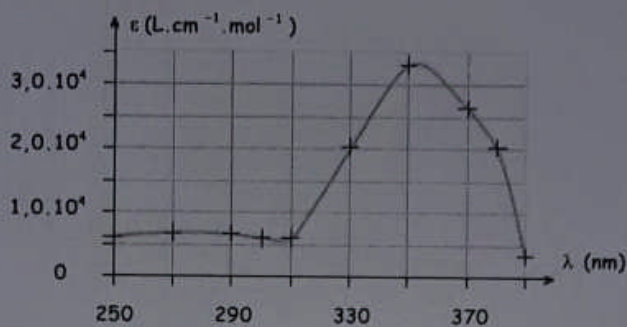
$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{310,39 \times 00,10^{-1}} = 3,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.1. D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$

$$\lambda = 270 \text{ nm} : \epsilon_{270} = \frac{A_{270}}{l \cdot c} = \frac{0,230}{1,0 \times 3,22 \cdot 10^{-5}} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda = 380 \text{ nm} : A_{380} = \epsilon_{380} \cdot l \cdot c = 2,07 \cdot 10^4 \times 1,0 \times 3,22 \cdot 10^{-5} = 0,67$$

2.2.



3. D'après le spectre ci-dessus, l'avobenzène comporte des coefficients d'absorption molaire supérieurs à $10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ lorsque la longueur d'onde est comprise entre 320 et 385 nm environ. Cette plage de longueurs d'onde correspond aux UV-A « longs » d'après le doc 3.

EXERCICE 7

Molécule	2	4	1	3
Structure	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C3C=CC=CC=C3</chem>	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C3C=CC=CC=C4C=CC=CC=C4</chem>
λ_{max}	215 nm	314 nm	380 nm	480 nm

Plus le nb de conjugaison augmente (double liaisons C=C et cycle C1=CC=CC=C1) plus λ_{max} augmente : effet bathochrome

20 - Une molécule absorbe dans le visible [400 - 800 nm]

(a) - c'est la molécule 3

(b) - $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$: absorbe dans l'orange

(c) - La couleur réelle de cette molécule (3) c'est la couleur complémentaire de l'orange (voir cercle chromatique) c'est la couleur : bleue (cyan)