

### **1.1. Introduction**

La spectroscopie est une technique d'analyse qui utilise les propriétés d'absorption des substances inconnues, que ce soit sous formes liquide, solide ou gazeuse pour caractériser, quantifier ou identifier et connaître la composition chimique. Elle a des applications dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie. La spectroscopie est basée sur la décomposition de la lumière, permettant d'observer et de quantifier les longueurs d'onde (fréquences) qui la constituent. La lumière d'une source quelconque peut être décomposée par un spectromètre (ou spectroscopie) en une suite continue ou discontinue de radiations monochromatiques correspondant chacune à une vibration de fréquence  $\nu$  bien déterminée. Une telle vibration se propage dans le vide à la vitesse  $c$  qui est la même pour toutes les radiations. La longueur d'onde  $\lambda$  et la fréquence  $\nu$  d'une telle radiation monochromatique sont liées par la relation  $c = \nu \times \lambda$

$c$  : vitesse de la lumière = 2,998.10<sup>8</sup>m.s<sup>-1</sup>.

$\lambda$  est généralement exprimé en nm. (1 nm = 10<sup>-7</sup>cm)

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h \cdot \nu$$

$h$ : constante de Planck = 6,624.10<sup>-34</sup> j.s<sup>-1</sup>

### **1.2. Historique**

Des expériences optiques mené par Newton (1642-1727) en 1675 a permet de se rend compte que la lumière blanche, lorsqu'elle passe à travers un prisme, est décomposée en différentes couleurs. On appelle cette gamme des sept couleurs de l'arc en ciel un spectre électromagnétique. Huygens (1629-1695), puis Herschel (1738-1822) et enfin Young (1777-1829) découvrent un siècle après la nature ondulatoire de la lumière : la lumière est une onde qui se propage comme une vague à la surface de l'eau et la couleur de la lumière dépend de la taille des vagues. Nous pouvons noter que plus un rayonnement est énergétique, plus il a une petite longueur d'onde, et plus il est pénétrant. Ainsi la spectroscopie est définie comme étant l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

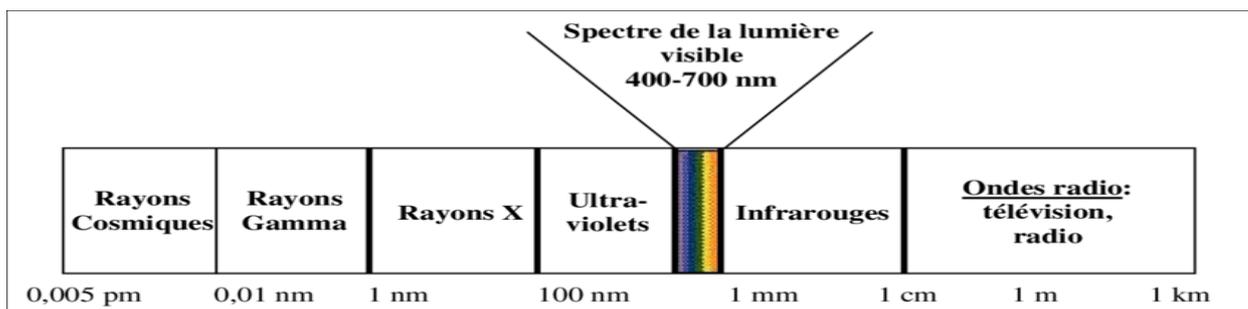
### **I.3. Définition**

La spectroscopie ou spectrométrie est l'étude expérimentale des spectres électromagnétiques par des procédés, d'observation et de mesure avec décomposition des radiations en ondes monochromatiques. La spectroscopie s'intéresse en général au spectre d'absorption ou au spectre d'émission d'un objet.

### **I.4. Le spectre électromagnétique**

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue. Pour des raisons tant historiques que physiques, on le divise en plusieurs grandes classes de rayonnement, qui s'étudient par des moyens particuliers à chacune d'entre elles.

Le spectre électromagnétique (figure1) représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie.



**Figure 1 :** Spectre électromagnétique.

### **I.5. Principe**

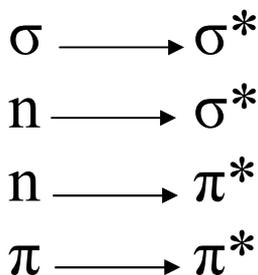
La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible dans le domaine 180-800 nm.

### **I.6. Types de transitions électroniques**

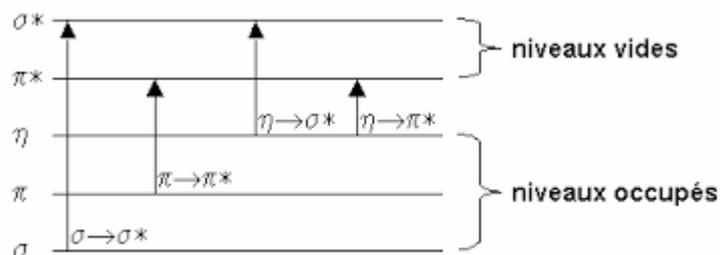
La transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

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

Les transitions permises (figure 2) sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons  $\sigma$  et  $\pi$ . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons  $n$ .



**Figure 2:** Transitions électroniques permises.

- **Transition  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$**

La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une orbitale moléculaire liante  $\sigma$  vers une orbitales moléculaire anti-liante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie et la bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'ultraviolet lointain.

**Exemple :** La molécule d'hexane  $C_6H_{14}$ ,  $\lambda_{max} = 135$  nm, transition de forte intensité.

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

Le cyclohexane et l'heptane sont utilisés comme solvants dans le proche UV. À 200 nm l'absorbance  $A$  d'une épaisseur de 1 cm d'heptane est égale à 1. Malheureusement, le pouvoir de solvataion de ces solvants est insuffisant pour dissoudre de nombreux composés Polaires. De même, la transparence de l'eau dans le proche UV ( $A = 0,01$  pour  $l = 1$  cm, à  $\lambda = 190$  nm) est due au fait qu'il ne peut y avoir que des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$ .

- **Transition  $n \longrightarrow \sigma^*$**

Le transfert d'un électron du doublet  $n$  d'un hétéroatome (O, N, S, Cl,.....) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi pour les dérivés halogènes. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche UV. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ .  
Exemple : éthylamine  $\lambda_{\max} = 210$  nm, éther  $\lambda_{\max} = 190$  nm, méthanol  $\lambda_{\max} = 183$  nm.

- **Transition  $n \longrightarrow \pi^*$**

Cette transition résulte d'un passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante  $n$  à une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur d'un doublet électronique libre appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible compris entre 10 et 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.  
Exemple : fonction carbonyle,  $\lambda$  se situe entre 270 et 295 nm.  
Ethanal  $\lambda_{\max} = 293$  nm.

- **Transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$**

Les transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée, conduit à une forte d'absorption de 165 à 200nm. Le coefficient d'absorption dans ce type de transition varie de 1000 jusqu' à 10000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.  
Exemple : éthylène  $\lambda_{\max} = 165$  nm.

Un composé transparent dans un domaine spectral, lorsqu'il est pris à l'état isolé, peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (qui devient un cation radicalaire) vers une orbitale vacante de l'accepteur (devenu un anion radicalaire) de niveau énergétique proche. La position de la bande d'absorption sur le spectre est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de  $\xi$  est en général très grande.

- **Transition  $d \longrightarrow d$**

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales  $d$ .

En général ces composés 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<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

### **I.7. Groupements chromophores**

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (tableau I) (cétones, alcènes, amines...etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible. Une espèce formée d'un squelette carboné transparent dans le proche UV et porteur d'un ou de plusieurs chromophores constitue un chromogène.

**Tableau I :** Quelques exemples de groupements chromophores.

Chromophore	Exemple	$\lambda_{\max}$	$\xi$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
C=C	Ethylène	170	15000
C≡C	1-Hexyne	180	10000
C=O	Ethanal	293	1210000
N=O	nitroso	300	100
C-X	Bromure de méthyle	205	200

### **I.8. Facteurs influençant les transitions électroniques**

La transition électronique modifie la répartition de la charge dans le composé en solution, il est évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption vont varier quelque peu avec la nature du solvant employé. Les interactions solvant/soluté sont suffisamment nettes pour reconnaître à quel type de transition électronique on est en présence. Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome quand aux déplacements des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes est appelé effet hypsochrome. L'augmentation de l'intensité d'absorption est appelé effet hyperchrome et la diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

- **Effet bathochrome**

Les composés peu polaires l'effet de solvant est faible. Cependant si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. Un solvant polaire va ainsi stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire. C'est l'effet bathochrome. Il en est ainsi de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est peu polaire.

- **Effet hypsochrome**

Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera surtout la forme avant l'absorption du photon par solvation. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'effet hypsochrome.

- **Effet hyperchrome**

Concerne l'augmentation de l'intensité d'absorption.

- **Effet hypochrome**

Concerne la diminution de l'intensité d'absorption.

- **Effet du pH**

Parmi les composés qui manifestent cet effet de manière spectaculaire, on trouve les indicateurs colorés dont le changement de couleur est mis à profit au cours de dosages acidimétriques. C'est ainsi qu'on peut repérer les points d'équivalence.

- **Effet de la substitution**

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituant sur le groupement chromophore par exemple plus le groupement éthylénique est substitué plus la bande d'absorption due à la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  est déplacé vers le visible (Effet bathochrome). Les substituant à effet mésomère (hypsochrome) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électron non appariés peuvent participer à la résonance augmentant la conjugaison d'une molécule tel que OH ; NH<sub>2</sub>.....d'où l'effet bathochromes et hyperchrome.

- **Effet de la conjugaison**

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons  $\pi$  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.

- **Effet des solvants**

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent des solvants, ces changements traduisent les interactions physiques, entre soluté et solvant qui modifient la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

Exemple :

- ✓ Cas de la transition  $n \longrightarrow \pi$  tel que les groupements carbonyles des fonctions cétones. Avant l'absorption de la liaison C=O est stabilisé par un solvant polaire (eau, méthanol, ..... ) il faut plus d'énergie pour provoquer la transition donc la longueur d'onde  $\lambda$  diminue par augmentation du solvant (effet hypsochrome).
- ✓ Cas de la transition  $\pi \longrightarrow \pi^*$  si l'état excité est plus polaire que l'état fondamentale c'est la forme excité qui est stabilisé par un solvant polaire donc la différence d'énergie diminue et  $\lambda$  augmente par augmentation de la polarité du solvant.

## I.9. Application de la spectrométrie UV-Visible

### I.9.1. 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. Dans ce cas les spectres fournissent peu de renseignement sur la structure moléculaire des composés comparés au spectre infrarouge, néanmoins on l'utilise soit pour une confirmation, soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

### I.9.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par les spectromètres UV-Visible est très employée, grâce à l'application de la loi de **Beer Lambert** (dosage de fer dans l'eau ou dans un médicament, dosage des molécules actives dans des préparations pharmaceutiques et dosage du benzène dans le cyclohexane). D'autres applications sont connues pour le contrôle qualité ou le suivi

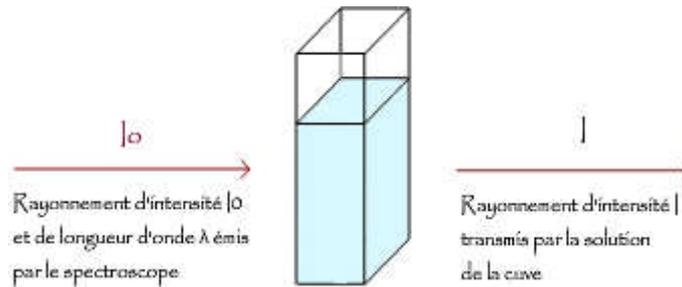
de la cinétique d'une réaction, la détermination de constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation et la détermination d'une masse molaire.

La loi de **Beer Lambert** est :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

On considère une cuve de longueur  $l$ , traversée par un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  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  $C$  :

$\epsilon$  : 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 (d.o)

$$A = \log I_0 / I = \log 1 / T$$

$T$  : transmittance,  $T = I / I_0$

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

- **Additivité de l'absorbance**

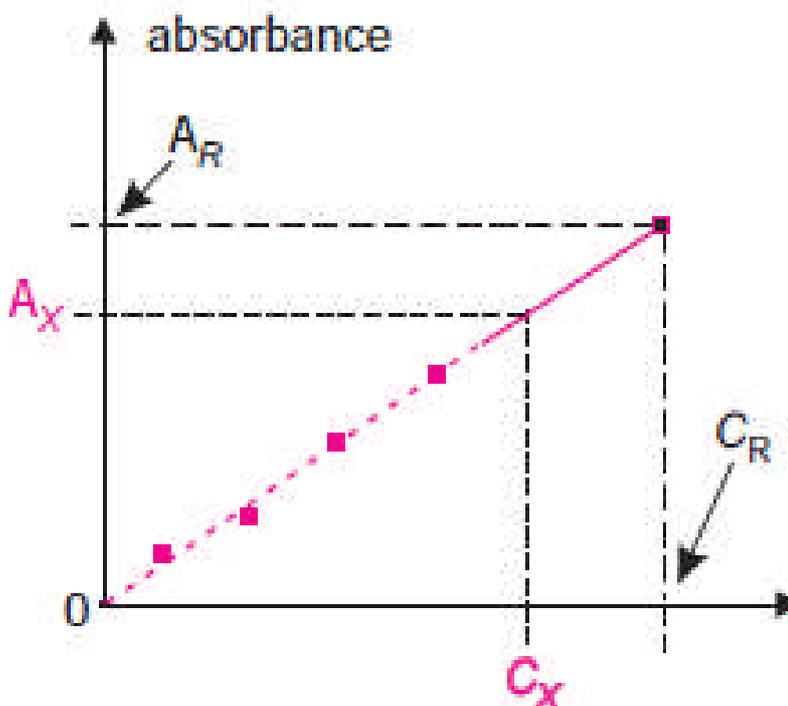
L'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes à une longueur d'onde  $\lambda$  est la somme des absorbances des espèces.

$$A = \sum A_i (\xi_i \times l \times C_i)$$

- **Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage**

Il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance à partir de la loi de Beer Lambert suivant le protocole expérimental ci-dessous :

1. On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$ .
2. On prépare une série de solution à différentes concentrations  $C_i$ , et on mesure l'absorbance  $A_i$  de chacune de ces solutions à  $\lambda_{\max}$  (figure 3).
3. On trace la courbe d'étalonnage  $A_i=f(C_i)$ .
4. On mesure l'absorbance  $A$  de notre solution de concentration inconnue à  $\lambda_{\max}$ .
5. A partir de la courbe on peut lire la concentration  $C$  de notre solution d'absorbance  $A$ .



**Figure 3 :** Courbe d'étalonnage.

### I.10. Appareillage

Il existe trois types d'appareils :

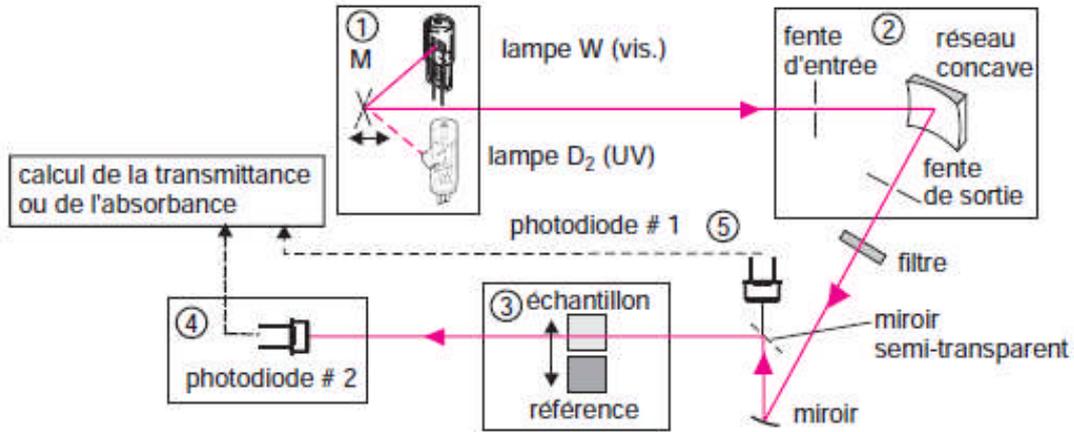
✓ **Les spectromètres à monofaisceau :** Dans ce type de spectromètre (figure 4)

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

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

- L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

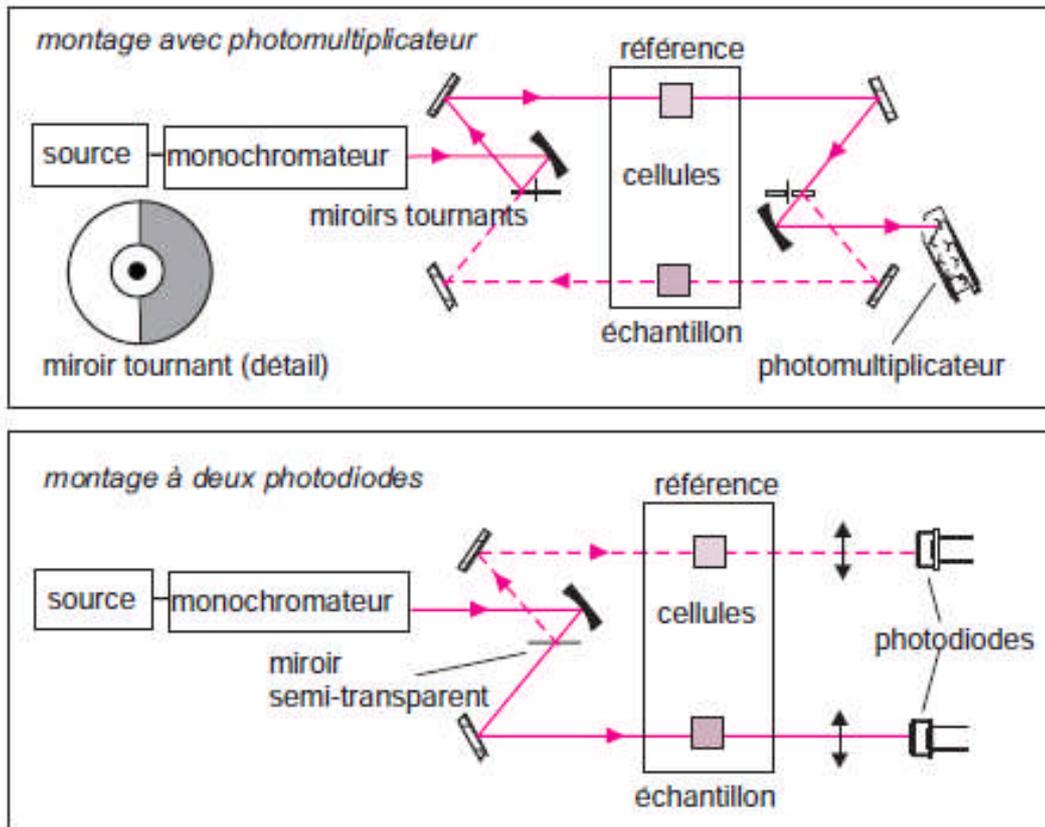
Il est important dans ce cas de faire un blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.



**Figure 4 :** Schéma optique simplifié d'un spectrophotomètre simple faisceau de mode séquentiel.

1 : Deux sources coexistent mais une seule est choisie en fonction de la mesure. 2 : le monochromateur sélectionne la longueur d'onde de mesure. 3 : compartiment de mesure où une cellule contenant soit l'échantillon soit un blanc est placée sur le trajet optique. 4-5 : diode détectrice et diode de contrôle.

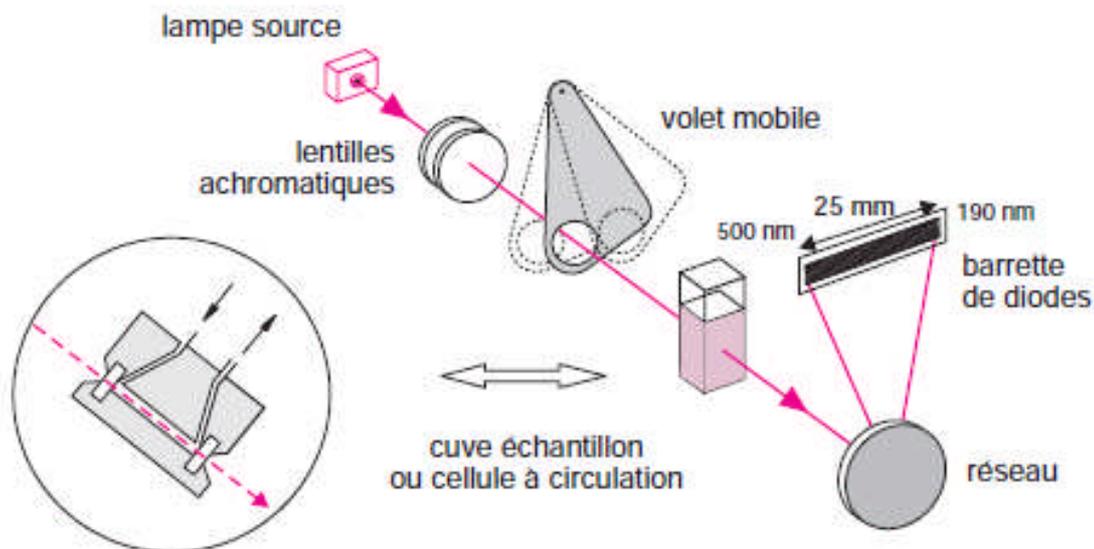
✓ **Les spectrophotomètres à double faisceau :** ce type de spectrophotomètre (figure 5) est caractérisé par un faisceau qui traverse le compartiment échantillon et un autre le compartiment référence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire le blanc car la soustraction est faite automatiquement par le logiciel de calcul.



**Figure 5 :** Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau.

✓ **Spectrophotomètre de type multicanaux (à barrette de diode)**

Ce type d'appareil est apparenté aux spectrographes dans la mesure où il permet l'observation instantanée de toute l'étendue du spectre par emploi d'un détecteur composé d'un alignement de photodiodes miniaturisées, dont le nombre peut atteindre 2 000 (figure 6). Un tel détecteur réalise une exploration séquentielle très rapide, considérée comme quasi simultanée, de toute une gamme spectrale en  $1/10^e$  de seconde, en consultant les signaux envoyés par les diodes dont chacune est dévolue à un petit intervalle de longueur d'onde. Le pouvoir de résolution de ces appareils sans monochromateur (donc plus lumineux) est limité par la taille des diodes.



**Figure 6 :** Schéma optique d'un spectrophotomètre simple faisceau illustrant le mode simultané (spectromètre à barrette de diodes).

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique.

Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage. Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour lesquelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines. Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations.

- **Sources lumineuses**

On ne connaît pas de source lumineuse continue pouvant couvrir efficacement la totalité de la gamme spectrale concernée. C'est la raison pour laquelle beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources, l'une pour la partie du proche UV et l'autre pour la partie s'étendant vers le visible. On trouve généralement réunies :

- Une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (< 350 nm).
- Une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre et au-delà (à partir de 350 nm).

Elle contient une petite quantité d'iode, pour augmenter sa durée (lampe QTH). Cette source est maintenant souvent remplacée par une lampe à arc xénon, plus énergétique et qui de ce fait est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1 100 nm.

La source à deutérium comporte deux électrodes qui baignent dans une atmosphère de ce gaz ( $D_2$  est préféré au dihydrogène  $H_2$ , pour des raisons techniques) entre lesquelles est placé un écran métallique percé d'un trou circulaire d'environ 1 mm. La circulation des électrons vers l'anode crée un courant de décharge qui provoque un arc intense au niveau de l'orifice situé près de l'anode. Soumises à ce bombardement d'électrons, les molécules de di-deutérium  $D_2$  se dissocient avec émission de photons qui forment un continuum d'émission dont les longueurs d'onde s'étendent de 160 à 500 nm.

- **Systèmes dispersifs**

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dispositif permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission.

La longueur d'onde, ou plus exactement la largeur de la bande spectrale qui est fonction de la largeur de fente, varie graduellement au cours du temps par pivotement du réseau. Les meilleures résolutions sont obtenues avec des montages comportant des monochromateurs de grandes distances focales (0,2 à 0,5 m).

- **Détecteurs**

Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium). Pour les appareils dits « simultanés » qui ne possèdent pas de monochromateur mais un système dispersif, on mesure les intensités lumineuses à toutes les longueurs d'onde pratiquement au même instant en alignant un grand nombre de détecteurs quasi ponctuels pour former une barrette de diodes. Le seuil photoélectrique, de l'ordre de 1 eV, permet de prolonger la plage de détection jusqu'à 1,1  $\mu$ m. L'efficacité d'un tube photomultiplicateur-dispositif très sensible dont la linéarité de la réponse s'étend sur 7 décades, dépend du rendement de la photocathode, qui varie avec la longueur d'onde (par ex. 0,1 e<sup>-</sup>/photon à 750 nm), et de l'amplification du signal procuré par la cascade de dynodes (par exemple gain de  $6 \times 10^5$ ).

Avec ces valeurs, l'impact de 10 000 photons/s produit un courant de 0,1 nA. Il est difficile pour un photomultiplicateur comme cela le serait pour l'oeil, de comparer avec précision deux intensités lumineuses, en provenance pour l'une, du faisceau de référence et pour l'autre, du faisceau échantillon, lorsqu'elles sont très différentes. C'est pourquoi il est préférable que l'absorbance des solutions ne dépasse pas 1. Avec un instrument dont la lumière parasite est de 0,01 % (mesurée en % de transmittance), l'augmentation de la concentration de la solution ne produira plus de variations significatives du signal au delà de 4 unités d'absorbance.

### **I.11. Série d'exercices N°1**

#### **Exercice 01**

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

$\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$  avec  $\epsilon_{\max} = 15$  et  $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$  avec  $\epsilon_{\max} = 100$ .

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

#### **Exercice 02**

1)- Calculez le  $\epsilon_{\max}$  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 moléculaire du composé est de 100 g/mol.

2)- Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration  $10^{-4} \text{ M}$ , placée dans une cuve de 2 cm, avec  $I_0 = 85,4$  et  $I = 20,3$ .

#### **Exercice 03**

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 04**

On veut déterminer la concentration 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 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 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des deux sels A et de B dans la solution échantillon.

### Exercice 05

Pour doser l'élément fer contenu dans solution X, on transforme tous les ions fer en ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces ions sont ensuite complexés par de l'orthophénantroline et on obtient ainsi une solution colorée en rouge.

Au préalable, on prépare des solutions de concentrations connues en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , notées C, que l'on traite, toujours de la même façon par de l'orthophénantroline. On mesure l'absorbance des solutions ainsi obtenues :

C en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6
Absorbance A	0	0,35	0,72	1,1	1,46	1,82	2,188	2,554	2,92

- 1- Justifier le choix d'utilisation d'une longueur d'onde de travail de 510 nm (vert-bleu).
- 2- La loi de Beer-Lambert est elle vérifiée ? Justifier en précisant la méthode utilisée.

### Exercice 06

Le chrome ( $M = 52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à la concentration massique d'environ 0,1 ppm se trouve dans une eau polluée. On choisit, pour le dosage du chrome, le complexe CrVI avec le diphenylcarbazide ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ ,  $\xi_{\text{max}} = 41\,700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

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

## I.12. Corrigé de la série d'exercices N°1

### Exercice 01

1)-  $\lambda = 280 \text{ nm} : n \rightarrow \pi^*$

$\lambda = 190 \text{ nm} : \pi \rightarrow \pi^*$

2)- La transition la plus intense est  $\pi \rightarrow \pi^*$

### Exercice 02

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 03

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

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

### Exercice 04

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 :

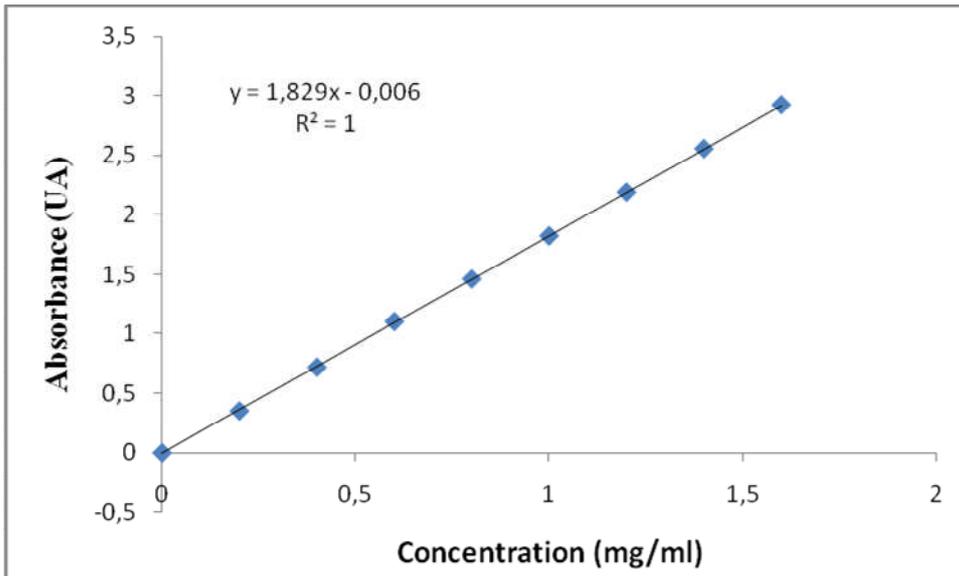
$CA = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .

$CB = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

### Exercice 05

1)- Les solutions sont colorées en rouge ; elles absorbent donc la couleur complémentaire du rouge, le cyan (couleur primaire verte + couleur primaire bleue). On choisit une longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale.

2)- La courbe d'équation  $A=f(C)$  est une droite : la loi de Beer Lambert est vérifiée



### Exercice 06

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