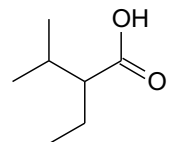
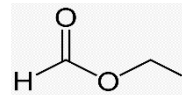


Chapitre 8

Analyses par spectroscopie - Exercices

EXERCICE 1 : VRAI OU FAUX ?

1. Une lumière est monochromatique si elle ne contient qu'une seule radiation de longueur d'onde λ donnée.
Vrai Faux
2. L'absorbance d'un échantillon, notée A, est une grandeur sans unité.
Vrai Faux
3. La couleur d'une solution est la couleur complémentaire de celles des radiations absorbées par la solution :
Vrai Faux
4. Dans un spectre IR, La bande d'absorption forte située entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} est due à la liaison C-O
Vrai Faux
5. La bande d'absorption, de nombre d'onde $\sigma = 1250\text{ cm}^{-1}$ correspond à une longueur d'onde appartenant au domaine des rayons X
Vrai Faux
6. La bande d'absorption, de nombre d'onde $\sigma = 1650\text{ cm}^{-1}$, correspond à la longueur d'onde $\lambda = 61\text{ }\mu\text{m}$.
Vrai Faux
7. La molécule de méthanoate d'éthyle possède 1 seul groupe de protons équivalents :
Vrai Faux
8. Dans un spectre RMN ^1H , La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.
Vrai Faux
9. Un groupe de protons équivalents ayant pour voisins n protons présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.
Vrai Faux
10. La molécule d'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque a pour représentation topologique :
Vrai Faux



EXERCICE 2 : QCM

Choisir la ou les bonne(s) réponse(s) dans chaque cas :

- Les limites de longueurs d'onde du visible sont :
 - 40-80 μm
 - 400-800 μm
 - 400-800 nm
- Les longueurs d'onde du domaine infrarouge sont :
 - Supérieures à celle du visible
 - Inférieures à celle du visible
- Une solution de couleur jaune :
 - Absorbe des radiations de couleur verte
 - Absorber des radiations de couleur rouge
 - Absorbe des radiations de couleur violette
- Un liquide incolore :
 - Absorbe toutes les radiations de la lumière blanche
 - N'absorbe pas dans le visible
 - N'absorbe aucune radiation
- La loi de Beer-Lambert stipule que l'absorbance A d'une solution de concentration molaire C est :
 - $A = k / C$
 - $A = k \times C$ ($k =$ constante de proportionnalité en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)
 - $A = C / k$
- Le nombre d'onde est :
 - L'opposé de la longueur d'onde
 - L'inverse de la longueur d'onde
 - Une grandeur exprimée en cm^{-1} .
- Une absorption forte entre 1650 et 1800 cm^{-1} permet d'identifier :
 - Une liaison O-H
 - Une liaison C=O
- Dans un spectre de RMN, l'axe des abscisses est :
 - Orienté de gauche à droite
 - Orienté de droite à gauche
- Dans un spectre de RMN, la grandeur portée en abscisse est :
 - La longueur d'onde
 - Le nombre d'onde
 - Le déplacement chimique
 - L'intensité du signal

10. Dans la molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, on trouve a priori :

- a. 1 groupe de protons équivalents
- b. 2 groupes de protons équivalents
- c. 3 groupes de protons équivalents

EXERCICE 3 : Contrôle de qualité

L'eau de Dakin est un antiseptique utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Elle a une couleur rose et une odeur chlorée.

L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume $V = 100 \text{ mL}$:

« solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif – permanganate de potassium 0,0010 g – dihydrogénophosphate de sodium dihydraté – eau purifiée ».

En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

(d'après sujet baccalauréat 2004)

Il vous est demandé de vérifier la teneur en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin. Pour ce faire, les résultats d'un dosage par spectrophotométrie vous sont communiqués ci-dessous. Vous analyserez les documents suivants et vous rédigerez un rapport qui proposera :

- Une explication concernant le choix de la longueur d'onde de travail
- La pertinence d'une méthode utilisant la spectrophotométrie pour ce contrôle qualité.
- Le tracé de la courbe $A=f(c)$ et la relation numérique entre A et c .
- La détermination de la concentration molaire c_{exp} en permanganate de potassium dans l'eau de Dakin.
- Une vérification du critère de satisfaction
- Une conclusion relative à la qualité de l'échantillon d'eau de Dakin testé

Données :

- Solution aqueuse de permanganate de potassium : $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$
- Masses molaires atomiques

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

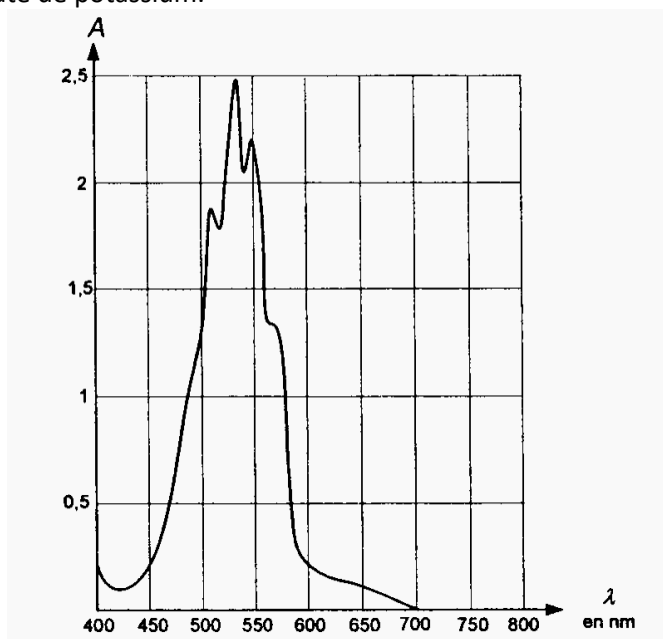
$$M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{K}) = 39,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Mn}) = 55,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Document 1 : Spectre d'absorption $A=f(\lambda)$ réalisé avec une solution de permanganate de potassium.



Document 2 : Dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium en solution.

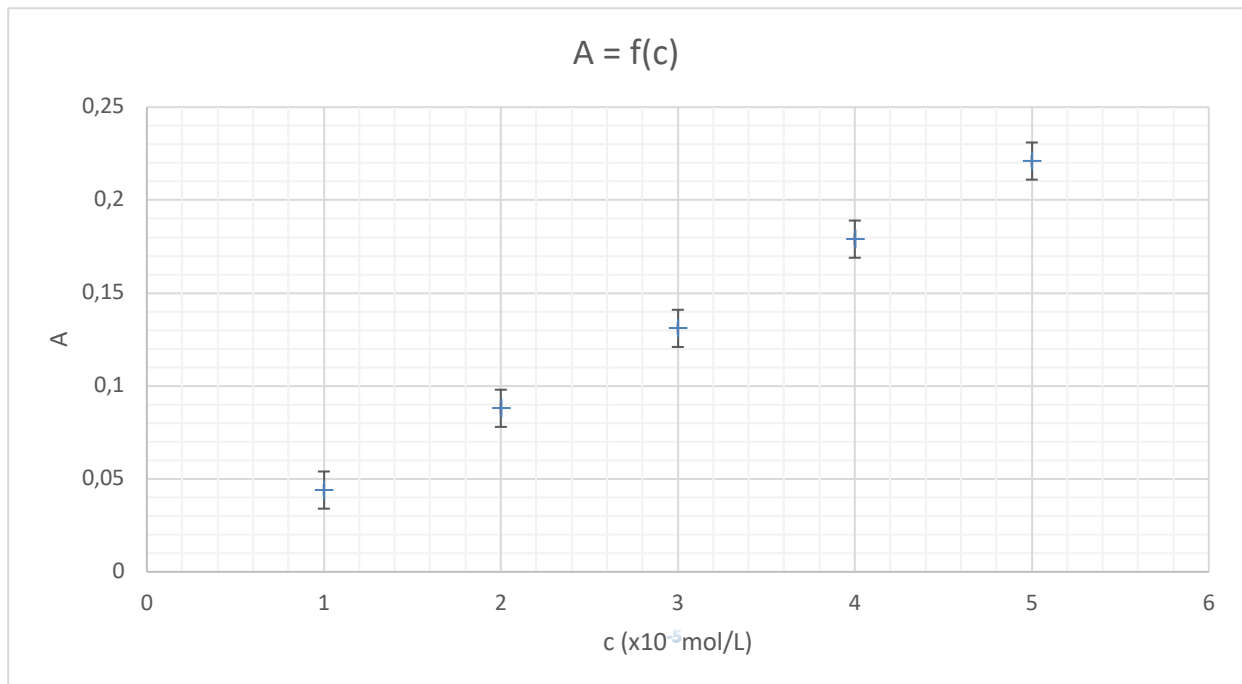
Afin de réaliser une échelle de teintes, on prépare un volume $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution mère S_0 de permanganate de potassium à la concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

La solution S_0 permet de préparer une échelle de teintes constituée par cinq solutions dont on mesure l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration c (mol.L^{-1})	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
A	0,221	0,179	0,131	0,088	0,044

Graphique obtenu à partir des mesures ci-dessus :

Les barres d'incertitudes qui apparaissent verticalement sur le graphe sont centrées sur les valeurs expérimentales. Leur longueur est liée à l'incertitude sur la mesure effectuée. L'ordonnée d'un point expérimental appartient à toute la longueur de la barre dont le centre correspond à la valeur lue.

**Document 3 : Absorbance de L'eau de Dakin**

L'absorbance de l'eau de Dakin à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$ est 0,14.

À cette longueur d'onde, et pour les concentrations des espèces chimiques de l'eau de Dakin, on admettra que seul le permanganate de potassium intervient dans la mesure de l'absorbance.

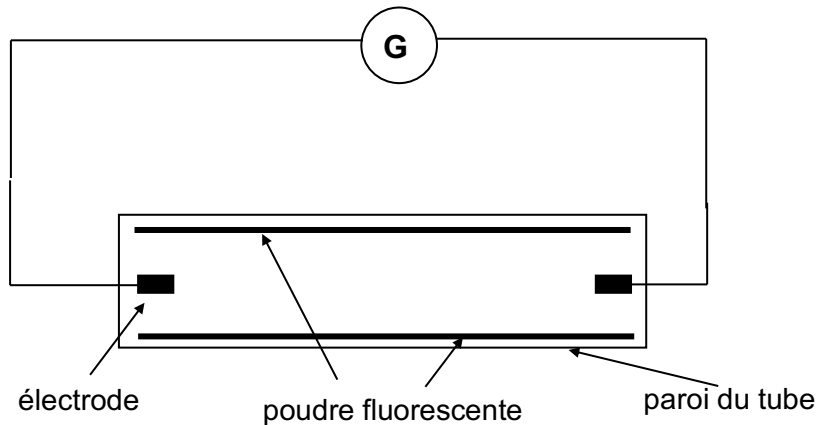
Document 4 : Critère de satisfaction

Pour un tel produit, on peut considérer que le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure effectuée et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %.

EXERCICE 4 : Visible ou pas ?

Le tube fluorescent étudié est constitué d'un cylindre de verre qui contient du mercure sous forme gazeuse à basse pression. La paroi intérieure du cylindre est recouverte d'une poudre fluorescente. Lorsque le tube est mis sous tension, une décharge électrique se produit : des électrons circulent dans le gaz entre les deux électrodes. Les électrons bombardent les atomes de mercure gazeux et leur cèdent de l'énergie.

Le schéma simplifié du circuit est donné ci-dessous :



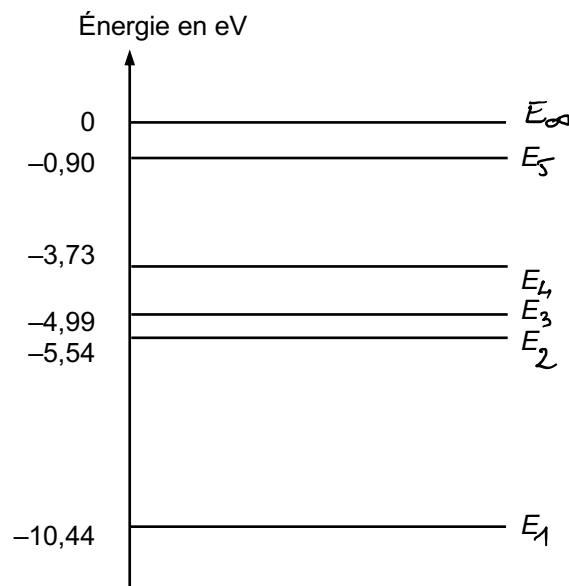
Pour que la poudre produise de la lumière visible, elle doit être soumise à un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 300 nm. Elle émet alors de la lumière dont le spectre est continu.

(d'après sujet baccalauréat 2004)

Données :

- quantum d'énergie transporté par un photon : $\Delta E = h.c/\lambda$ avec ΔE en Joule (J) et λ en mètre (m)
- la valeur de la constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34}$ S.I. ;
- la valeur de la célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹.
- on rappelle que : $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19}$ J.

1. Le diagramme ci-dessous représente quelques niveaux d'énergie de l'atome de mercure.



a. Comment désigne-t-on le niveau le plus bas E_1 sur le diagramme énergétique ?

b. Un électron cède une partie de son énergie à un atome de mercure. L'énergie de celui-ci passe du niveau E_1 au niveau E_2

Comment qualifie-t-on l'état dans lequel se trouve alors l'atome de mercure ?

2. Retour vers E_1 : lors de la transition du niveau E_2 vers le niveau E_1 l'atome de mercure perd un quantum d'énergie.

a. Comment se manifeste cette perte d'énergie ?

b. Calculer la longueur d'onde $\lambda_{2 \rightarrow 1}$ correspondante dans le vide.

c. Après avoir rappelé les limites des longueurs d'onde dans le vide du spectre visible, indiquer dans quel domaine, ultra-violet (U.V.), visible ou infra-rouge (I.R.), se situe la radiation de longueur d'onde $\lambda_{2 \rightarrow 1}$

d. La vapeur de mercure contenue dans le tube permet-elle à la poudre déposée sur les parois du tube d'émettre de la lumière visible ? la réponse sera argumentée.



Exercice 5 : What happened with the labels ?

A student has mixed up the labels of three vials A, B and C. He has an infrared spectrum of each product and wants to put the labels back on.

The labels are :

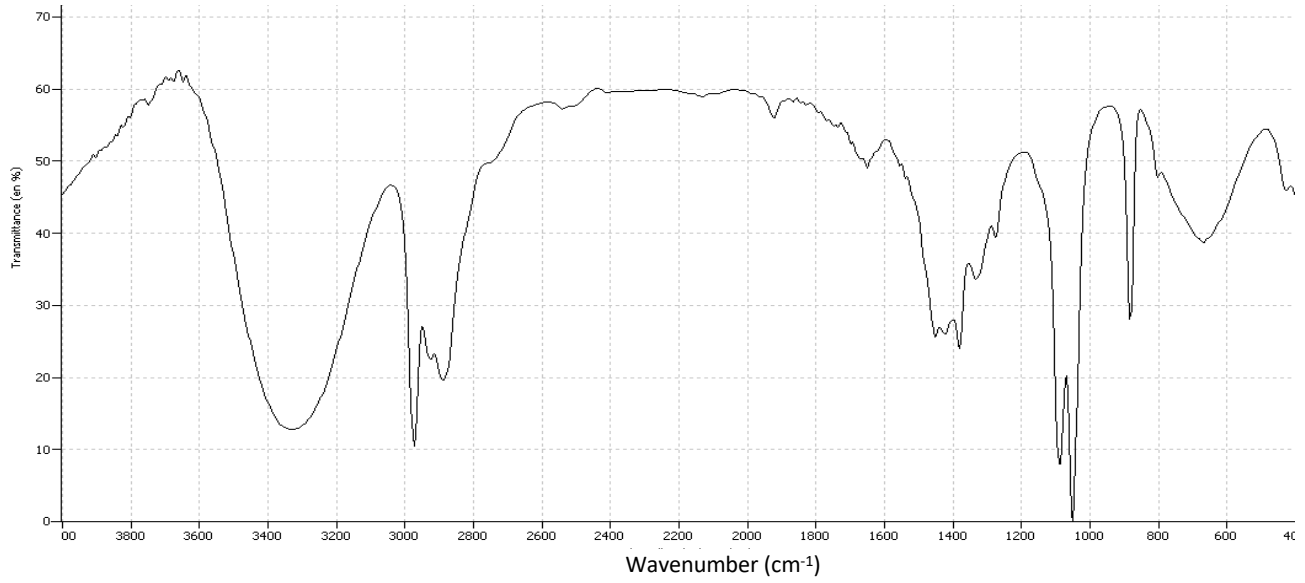
Label 1: ethanal

Label 2: ethanol

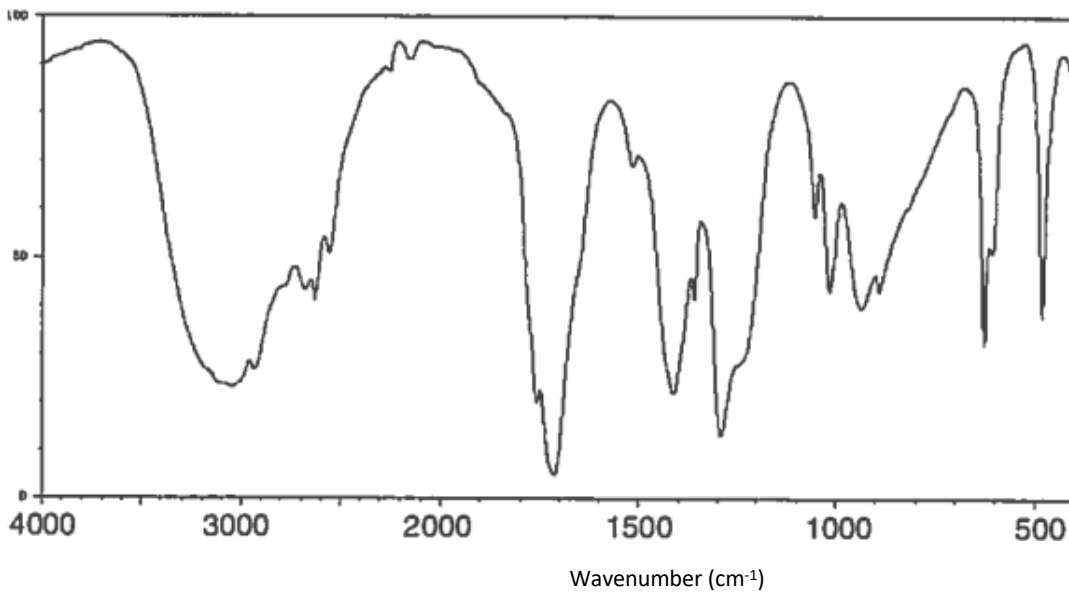
Label 3: ethanoic acid

Your mission is to help the student to attach the right label to the corresponding vial. You must justify your answer.

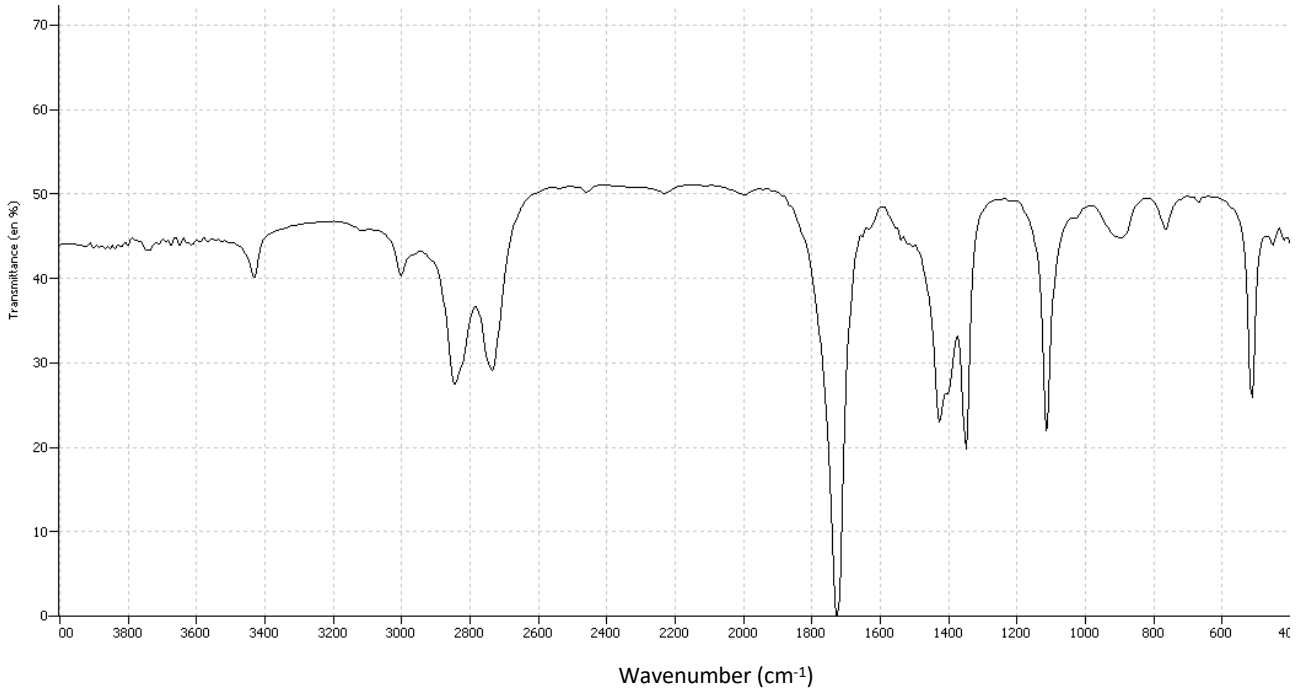
Vial A :



Vial B :



Vial C :

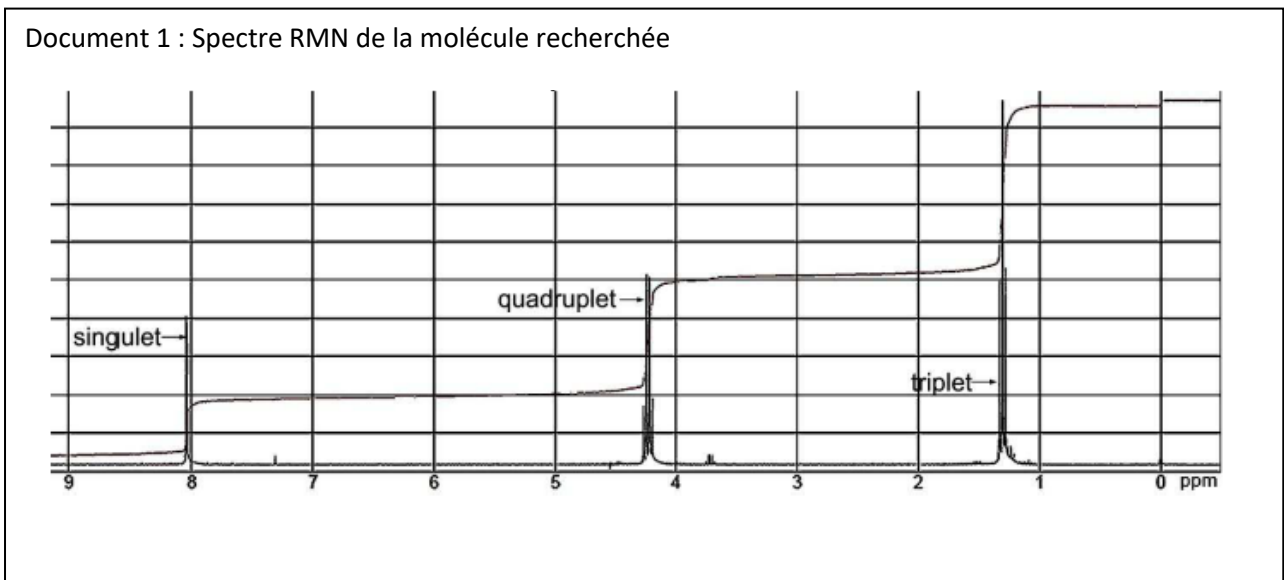


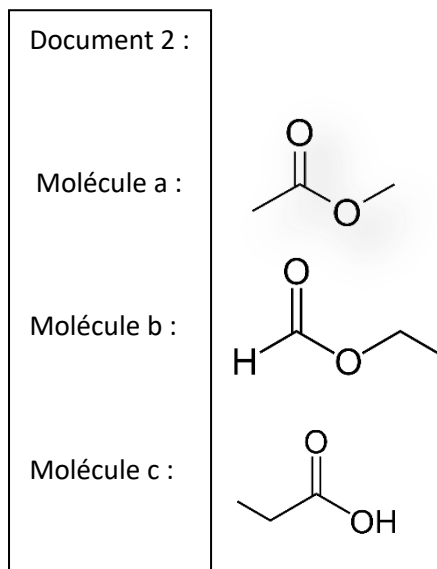
Data :

chemical bond	C - C	C - O	C = O (carbonyle)	C - H	O - H
Wave number (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

EXERCICE 6 : De quelle molécule s'agit-il ?

Dans le cadre de son projet, Julie dispose d'un spectre RMN (document 1) correspondant à une molécule de formule brute C₃H₆O₂. Elle souhaite savoir à laquelle des 3 molécules a, b ou c (document 2) correspond ce spectre.





1. Combien de groupes de protons équivalents propose le spectre du document 1 ?
2. Combien de groupes de protons équivalents observe-t-on dans chacune des molécules a,b et c du document 2 ?
3. Sachant que la molécule recherchée n'est pas un acide carboxylique, proposer à Julie la formule développée et le nom de la molécule correspondant au spectre du document n°1. Votre réponse sera argumentée.
4. Attribuer chaque signal du spectre au groupe de protons équivalents en analysant le spectre (multiplicité, courbe intégration ...)