

NOTE SUR 20

N° d'anonymat

LICENCE PROFESSIONNELLE INDUSTRIES CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Option APC

Année universitaire 2012/2013

1^{ère} session

Epreuve de Spectrophotométrie IR
UE 8

Correcteur de l'épreuve : Lionel GODIN

Durée de l'épreuve : 1 h
Documents non autorisés
Calculatrice autorisée

1 - Instructions générales

- Ne pas dégrafer le fascicule
- Ecrire lisiblement
- Ne rien inscrire dans les marges
- Respecter les modalités de réponses proposées
- Toute fraude ou tentative de fraude fera l'objet de poursuites disciplinaires (décret n° 92-657 du 13 juillet 1992)

2 - Instructions particulières à l'épreuve

- Vérifier que le cahier est complet : il comporte 11 feuilles numérotées de 1 à 11, celle-ci comprise.

1ère PARTIE : THÉORIE (7 points)

1ère question

(1 point)

Indiquer les deux conditions essentielles pour lesquelles une molécule diatomique puisse absorber un rayonnement infrarouge de fréquence ν_{IR} .

Réponse du candidat :

1^{ère} condition : il faut que la fréquence du rayonnement IR soit identique à la fréquence de vibration de la molécule diatomique. Cela provoque un phénomène de résonance.

2^{ème} condition : il faut que la molécule possède un moment dipolaire afin que l'absorption modifie son moment dipolaire.

2ème question

(2,5 points)

Rappeler l'expression littérale de la fréquence de vibration en fonction de k et μ . Calculer cette fréquence dans le cas de la molécule de monoxyde de carbone. En déduire la valeur du nombre d'onde correspondant.

Données : Masses molaires : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Célérité de l'onde IR dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

Constante de force de la liaison CO : $k = 1853 \text{ N.m}^{-1}$,

et le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Réponse du candidat :

Dans le cadre du modèle classique, on a la fréquence de vibration ν a pour expression :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Réponse du candidat :

Calculer la masse réduite μ_{CO} :

$$\mu_{CO} = \frac{m_C \times m_O}{m_C + m_O} = \frac{M_C \times M_O}{N_A (M_C + M_O)}$$

A.N:

$$\mu_{CO} = \frac{12,0 \cdot 10^{-3} \times 16,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 28,0 \cdot 10^{-3}} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Donc } \nu_{CO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1853}{1,14 \cdot 10^{-26}}} = 6,42 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\text{or } \lambda_{CO} = \frac{c}{\nu_{CO}} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{CO}} \Rightarrow \tilde{\nu}_{CO} = \frac{\nu_{CO}}{c} \stackrel{\text{A.N}}{=} \frac{6,42 \cdot 10^{13}}{3,00 \cdot 10^8} \\ = 2140 \text{ cm}^{-1}$$

3^{ème} question

(2 points)

Occasionnellement, on peut rencontrer dans les spectres, plus de bandes que prévu. indiquer les noms de ces bandes supplémentaires.

Quel type de modélisation permet d'expliquer l'apparition de ces bandes ? (Indiquer clairement comment est modifié le puit de potentiel Energie = f(distance internucléaire)).

Réponse du candidat :

On peut rencontrer la bande harmonique et la bande de combinaison.

C'est la modélisation de l'oscillateur anharmonique quantifié qui permet d'expliquer l'apparition de ces bandes. le potentiel le + couramment rencontré est celui de Morse pour lequel l'écartement entre niveaux d'énergie $\rightarrow$ lorsque l'énergie s'approche de l'énergie de dissociation.

4^{ème} question

(1,5 points)

L'énergie d'une vibration peut être influencée (donc couplée) par d'autres oscillateurs dans la molécule. Un certain nombre de facteurs influencent ce couplage.

Préciser ces facteurs :

Réponse du candidat :

- ① Le couplage est important entre 2 vibrations d'élongation uniquement lorsqu'un at. participe aux 2 modes.
- ② L'interaction entre des vibrations de déformation nécessite une liaison commune entre les 2 at. oscillants.
- ③ Le couplage entre les vibrations d'élongation et de déformation ne peut se produire que si la liaison subissant l'élongation forme le côté d'un angle qui varie avec la vibration de déformation.
- ④ Il n'y a pas de couplage entre des groupes séparés par 2 liaisons ou +.
- ⑤ L'interaction est maximale qd les énergies individuelles des groupes couplés st à peu près égales.
- ⑥ Le couplage nécessite que les vibrations appartiennent au même type de symétrie.

2^{ème} PARTIE : INSTRUMENTATION (6 points)

5^{ème} question

(2 points)

Citer les trois types d'appareil infrarouge qui sont actuellement commercialisés. Préciser celui que l'on rencontre le plus fréquemment et pourquoi.

Réponse du candidat :

- ① Le spectrophotomètre dispersif à réseaux;
 - ② Le spectrophotomètre IRTF;
 - ③ Le photomètre à filtres.
- L'appareil le + fréquent est le spectrophotomètre IRTF car le + rapide, le + fiable et le + facile d'utilisation.

6^{ème} question

(3 points)

Le coeur du spectrophotomètre IRTF est composé d'un interféromètre de Michelson tel qu'il est représenté ci-dessous :

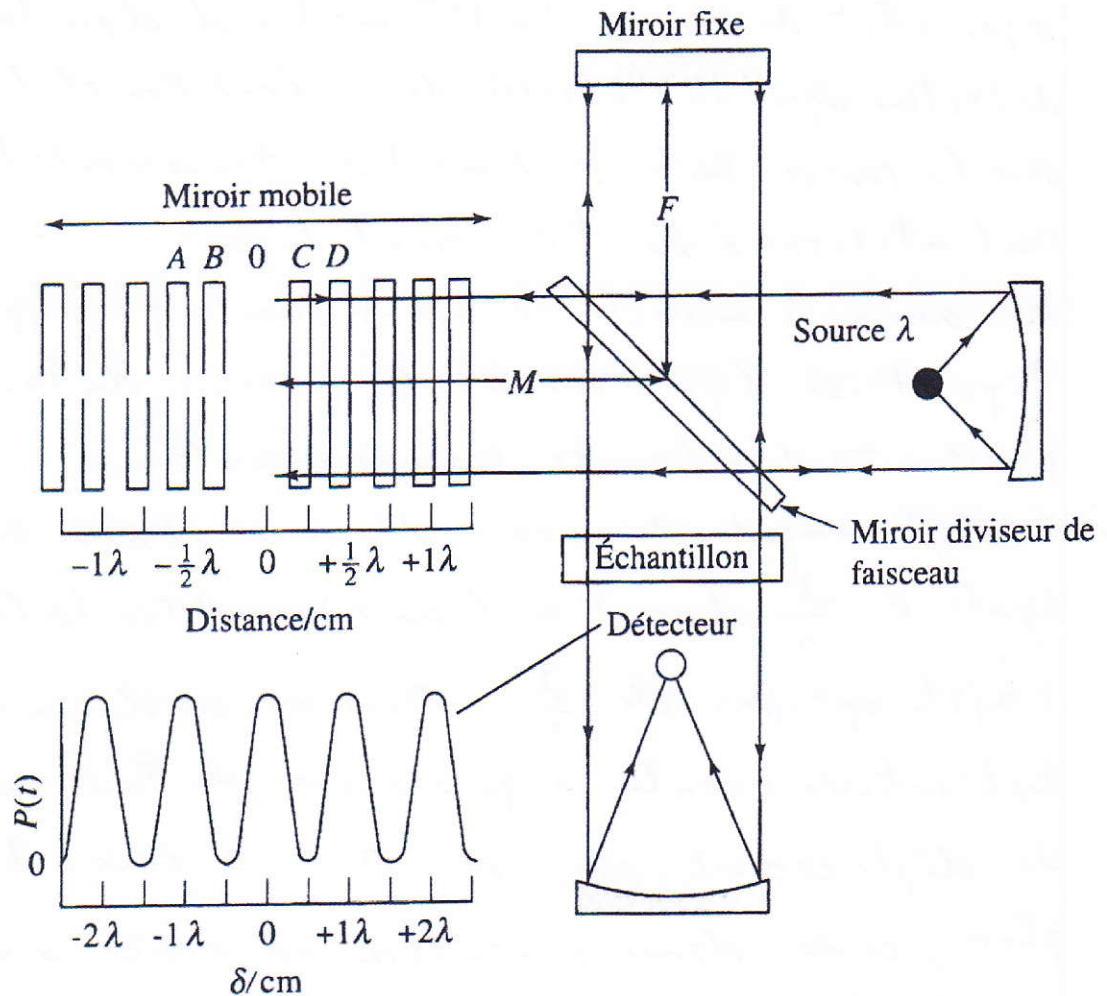


Schéma d'un interféromètre de Michelson éclairé par une source monochromatique.

Expliquer le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson (vous préciserez notamment la valeur de l'intensité infrarouge lorsque le miroir mobile se trouve en position O, B ou C, puis A ou D).

Réponse du candidat :

Le faisceau de lumière émis par la source traverse un collimateur pour atteindre la séparatrice, qui le sépare en deux parties d'intensité égale. Les faisceaux ainsi formés sont réfléchis par 2 miroirs, l'un fixe, l'autre mobile.

Réponse du candidat :

Les 2 faisceaux sont alors renvoyés sur la séparatrice, ce qui a pour effet de diriger la 1^{ère} moitié de chaque faisceau vers le détecteur après sa traversée de l'échantillon et l'autre moitié vers la source. Seules les 2 moitiés traversant l'échantillon sont utilisables à des fins analytiques.

Lorsque les 2 miroirs sont équidistants par rapport à la séparatrice (position 0), les 2 parties du faisceau sont en phase $\Rightarrow$ l'intensité est maximale.

Le déplacement du miroir d'une distance exactement égale à $\frac{\lambda}{4}$ (position B ou C) modifie la longueur du trajet optique de $\frac{\lambda}{2}$. Dans ces conditions, l'interférence destructive annule la puissance du faisceau recombiné. Un déplacement sup. vers A et D ramène les 2 ondes en phase, ce qui donne à nouveau naissance à une interférence constructive.

7^{ème} question

(1 point)

Rappeler la définition de la résolution $\Delta\bar{\nu}$. Donner la relation entre la résolution et la différence de marche optique δ ou distance parcourue par le miroir mobile.

Dans le MIR, donner la valeur classiquement utilisée de la résolution, et en déduire le déplacement du miroir mobile.

Réponse du candidat :

La résolution d'un appareil IRTE peut s'exprimer en terme de différence minimale du n^{bre} d'onde de 2 raies que l'appareil est capable de séparer :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{\delta}$$

Dans le MIR : $\Delta\bar{\nu} = 4 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \delta = 0,25 \text{ cm}$

$\Rightarrow$ la distance parcourue par le miroir est égale à $\frac{\delta}{2} = 0,125 \text{ cm}$.

3ème PARTIE : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE SPECTRALE (7 points)

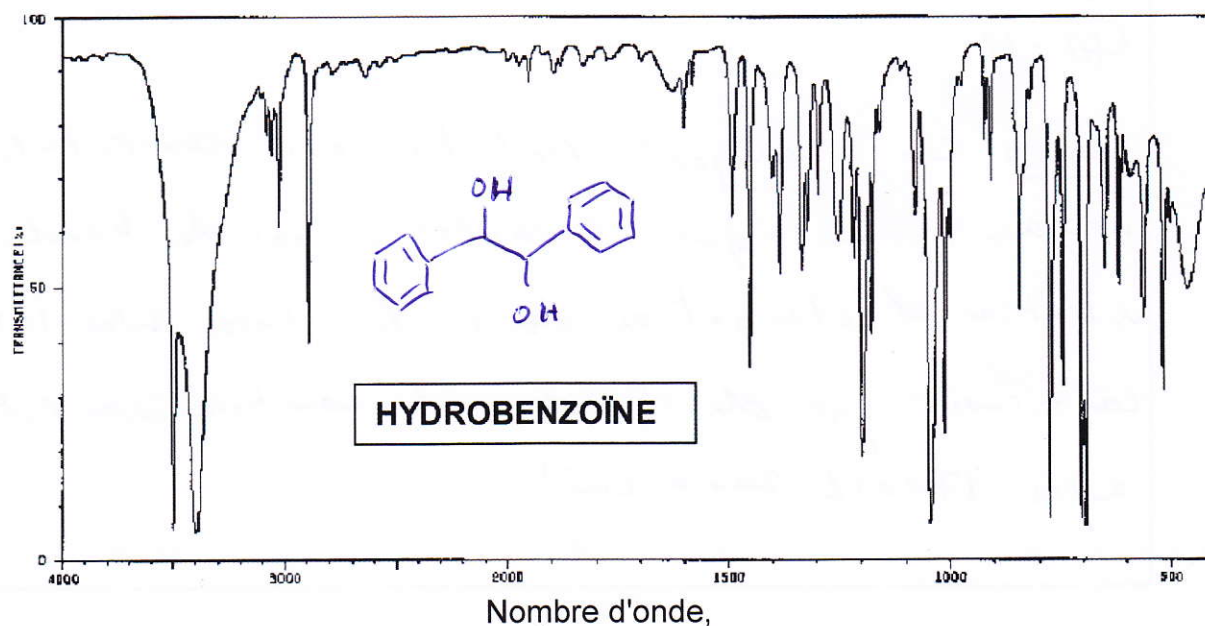
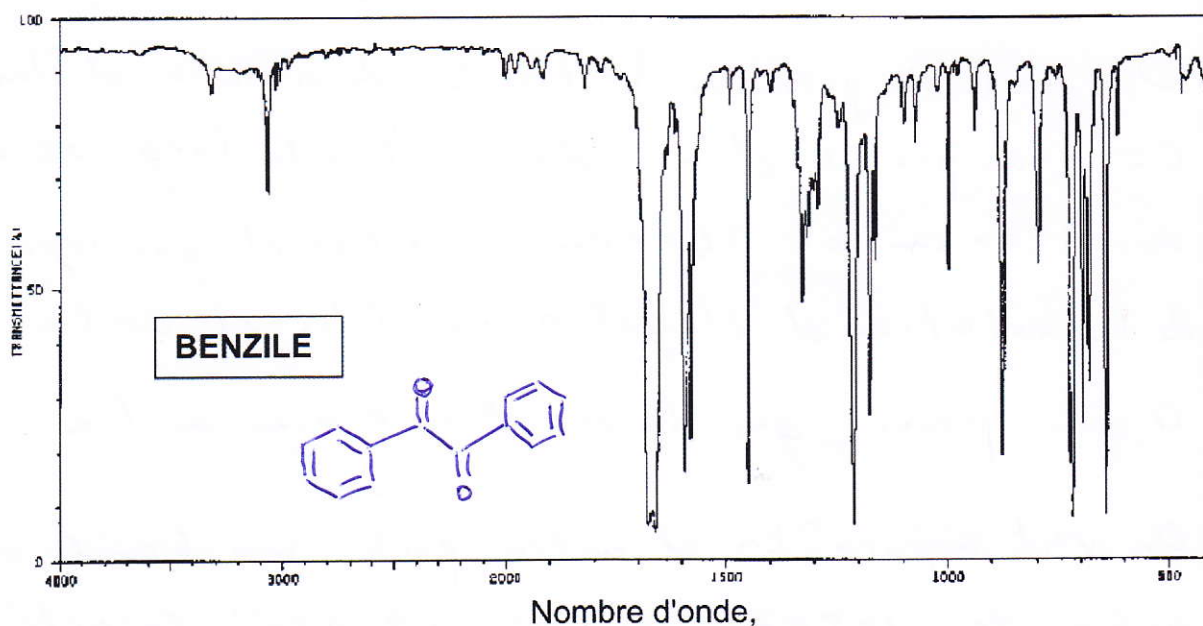
8ème question

(3 points)

En synthèse organique, l'hydrobenzoïne (1,2-diphényléthane-1,2-diol) est obtenue par réduction du benzile (1,2-diphényléthanedione) par le tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4).

Repérer sur les deux spectres IR fournis ci-dessous, les bandes de vibration d'élongation et de déformation, dont la disparition ou l'apparition permettent de montrer que la réaction a eu lieu.

SPECTRES IR



Réponse du candidat :

Ds le cas du spectre du benzile, on constate une bande intense vers 1670 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\text{C}=\text{O}$.

Une bande fine et peu intense vers 3000 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$.

On voit disparaître la bande de vibration d'élongation $\text{C}=\text{O}$ au profit d'une double bande large et intense vers 3500 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} caractéristique respectivement de la vibration d'élongation OH libre et OH lié.

Ce qui prouve que la réaction a bien eu lieu.

On voit apparaître d'autre part, une bande d'élongation vers 1050 cm^{-1} et vers 2900 cm^{-1} caractéristiques respectivement de la vibration d'élongation $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$.

Rem : Ces 2 composés sont toujours constitués de noyaux aromatiques, caractérisés par des bandes de vibration d'élongation du cycle situées entre 1450 et 1600 cm^{-1} , confirmées par des bandes de combinaison situées entre 1700 et 2000 cm^{-1} .

9^{ème} question

(2 points)

L'hydrobenzoïne est obtenu après séchage en étuve, elle se présente sous forme de poudre blanche. Indiquer les techniques possibles (en précisant le mode opératoire pour chacune d'elles) permettant de réaliser le spectre de ce composé en spectrophotométrie infrarouge.

Réponse du candidat :

① la technique du partillage qui consiste à mélanger l'hydrobenzoïne avec un solvant solide transparent aux IR comme le KBr par ex. On réalise une pastille sous presse de ce mélange.

Pour obtenir le spectre, il faut au préalable réaliser un spectre réf. d'une pastille réf. (KBr seul) puis effectuer le spectre de l'échantillon afin d'obtenir finalement le spectre définitif.

② On mélange la poudre avec un diluant liquide vierge tel que le nujol (huile minérale). On place l'ensemble entre 2 fenêtres KBr par exemple afin d'obtenir le spectre de l'échantillon. On aura au préalable réalisé un spectre réf. sur la fenêtre KBr à vide.

③ On peut utiliser la technique de l'ATR (mesure en réflexion) qui consiste à faire le spectre de l'échantillon en ayant placé le produit directement sur un cristal ATR. On aura au préalable réalisé un spectre réf. sur le cristal à vide.

10^{ème} question

(2 points)

Le benzile est sous forme d'un liquide transparent. Indiquer les techniques possibles (en précisant le mode opératoire pour chacune d'elles) permettant de réaliser le spectre de ce composé en spectrophotométrie infrarouge.

Réponse du candidat :

① On dépose une ou deux gouttes de benzile entre deux fenêtres, KBr par exemple afin d'en faire le spectre. On aura au préalable effectué un spectre réf. sur la fenêtre à vide.

② On peut utiliser la technique par réflexion ATR pour laquelle il suffit de déposer le benzile directement sur le cristal ATR afin d'en réaliser le spectre.

On aura au préalable réalisé un spectre réf. directement sur le cristal à vide.