

NOTE SUR 20

N° d'anonymat

**LICENCE PROFESSIONNELLE INDUSTRIES
CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES
Option APC**

Année universitaire 2013/2014

1^{ère} session

Epreuve de Spectrophotométrie IR
UE 8

Correcteur de l'épreuve : Lionel GODIN

Durée de l'épreuve : 1 h

Documents non autorisés, tablette comprise

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 10 feuilles numérotées de 1 à 10, celle-ci comprise.

1ère PARTIE : THÉORIE (7 points)

1ère question

(2 points)

Rappeler les valeurs limites (en nombre d'onde) du domaine du Moyen IR. Donner les valeurs correspondantes en longueur d'onde et en énergie. Vous préciserez clairement les unités employées.

$$\text{Données : } c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Réponse du candidat :

$$400 \text{ cm}^{-1} \leq \bar{\nu}_{\text{MIR}} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$$

Sachant que $\lambda_{\text{MIR}} = \frac{1}{\bar{\nu}_{\text{MIR}}}$ alors :

$$\frac{1}{400000} \leq \lambda_{\text{MIR}} \leq \frac{1}{40000}$$

$$2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \leq \lambda_{\text{MIR}} \leq 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

et $E = \frac{hc}{\lambda}$ donc : $7,96 \cdot 10^{-21} \text{ J} \leq E \leq 7,96 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

2ème question

(3,5 points)

Donner l'expression littérale du nombre d'onde de vibration $\bar{\nu}$ en fonction de k , c et μ . Calculer $\bar{\nu}$ dans le cas de la molécule de monoxyde d'azote.

Données : Masses molaires : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

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

Constante de force de la liaison NO : $k_{\text{NO}} = 1551 \text{ N.m}^{-1}$;

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

Réponse du candidat :

Ds le cadre du modèle classique, on mg. le nombre d'onde $\bar{\nu}$ a pour expression :

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

Réponse du candidat :

Calculons la masse réduite μ_{NO} :

$$\mu_{NO} = \frac{m_N \times m_O}{m_N + m_O} = \frac{M_N \times M_O}{N_A (M_N + M_O)}$$

A.N:

$$\mu_{NO} = \frac{14,0 \cdot 10^{-3} \times 16,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times 30,0 \cdot 10^{-3}} = 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg.}$$

ainsi :

$$\bar{\nu}_{NO} = \frac{1}{2\pi \times 3,00 \cdot 10^8} \sqrt{\frac{1551}{1,24 \cdot 10^{-26}}}$$
$$= 1876 \text{ cm}^{-1}$$

3^{ème} question

(1,5 points)

L'expression utilisée dans la question précédente a été obtenue grâce à l'utilisation d'un modèle de description simple de la liaison : le modèle de l'oscillateur harmonique.

Indiquer ce qu'apporte l'utilisation d'un modèle d'oscillateur anharmonique.

Réponse du candidat :

Ds le cas du modèle de l'oscillateur harmonique, on admet que les liaisons sont parfaitement élastiques. En fait, ces liaisons peuvent se briser lorsque l'amplitude de vibration devient trop importante. (la forme de la courbe E_p en fonction de l'élongation est donc plus compliquée qu'une simple parabole). Le modèle de l'oscillateur anharmonique permet de prendre en compte cet état de fait.

4^{ème} question**(2 points)**

Expliquer en quoi consiste les bandes fondamentales, harmoniques et de combinaison. Quel type de modélisation faut-il utiliser pour expliquer la présence de ces différentes bandes dans un spectre IR ?

Réponse du candidat :

Les bandes fondamentales sont les bandes caractéristiques de vibration d'élongation et de déformation de groupements chimiques. Les bandes harmoniques sont les bandes dont les fréquences sont, environ, de multiples entières de fréquences des bandes fondamentales. Pour expliquer la présence de ces bandes, il faut utiliser un modèle d'oscillateur anharmonique quantifié. Une autre conséquence de cette anharmonicité est le couplage de deux vibrations de fréquences ν_1 et ν_2 en une vibration de fréquence somme $\nu_1 + \nu_2$ ou différence $|\nu_1 - \nu_2|$. On parle alors de bande de combinaison.

2^{ème} PARTIE : INSTRUMENTATION (6 points)**5^{ème} question****(2 points)**

Quel type d'appareillage infrarouge, dans le moyen infrarouge, est le plus couramment utilisé et pourquoi.

Réponse du candidat :

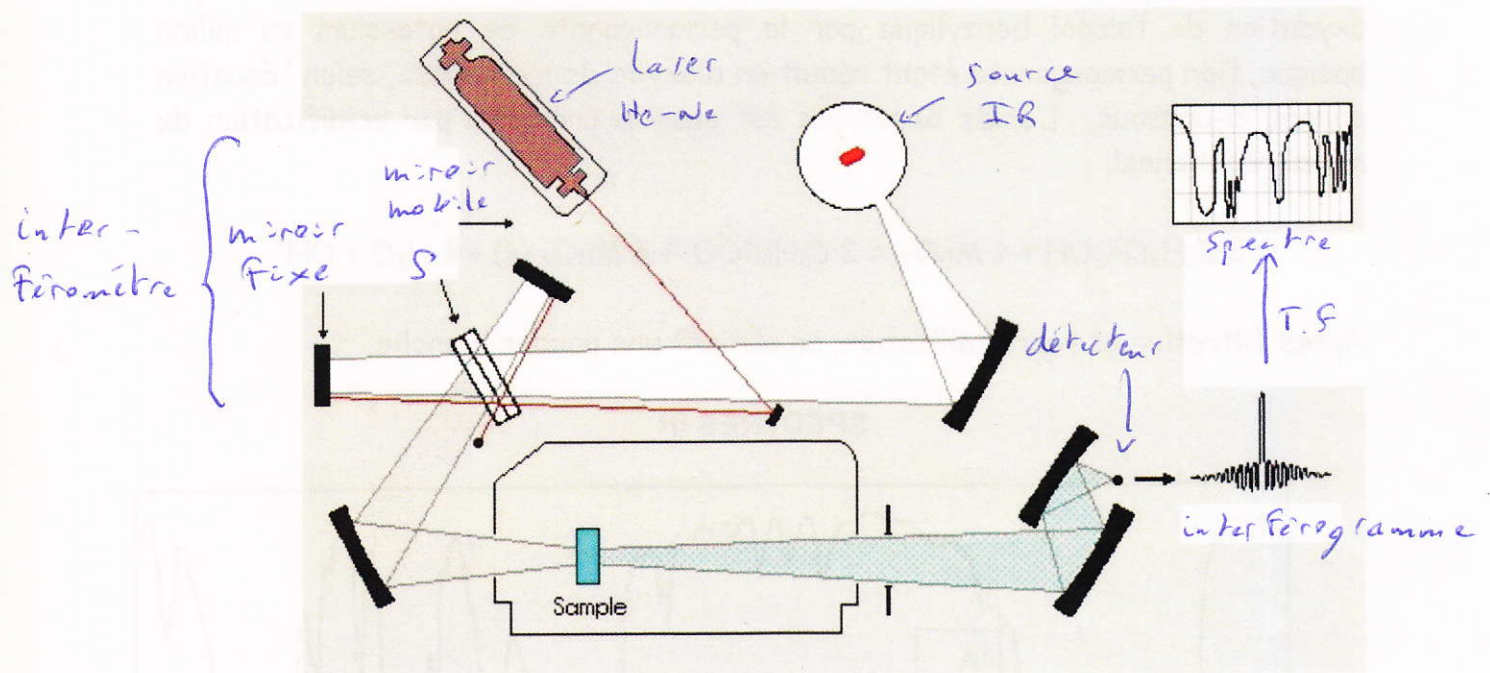
Ce sont les appareils IRTF car ils présentent un rapport S/N élevé, un pouvoir de résolution élevé et une excellente reproductibilité de l'o.

Ils sont rapides et présentent un taux de lumière parasite très faible.

6^{ème} question

(2 points)

Une représentation schématique d'un spectrophotomètre IRTF est donné ci-dessous :



Indiquer directement sur le schéma la source IR, l'interféromètre de Michelson (en précisant l'emplacement du miroir fixe, du miroir mobile, et de la séparatrice), le laser He-Ne, le détecteur, l'interférogramme et le spectre IR.

7^{ème} question

(2 point)

Indiquer les actions principales du laser He-Ne permettant de faire fonctionner correctement un tel spectrophotomètre. Indiquer l'intérêt de la TF (Transformée de Fourier).

Réponse du candidat :

Le laser permet de contrôler la vitesse etc, et la position du miroir mobile. D'autre part, celui-ci permet aussi d'échantillonner l'interférogramme à des intervalles de temps réguliers.

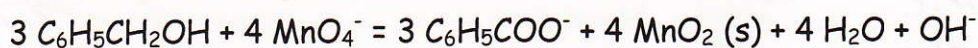
La TF permet de transformer l'interférogramme en spectre IR exploitable.

3^{ème} PARTIE : ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE SPECTRALE (7 points)

8^{ème} question

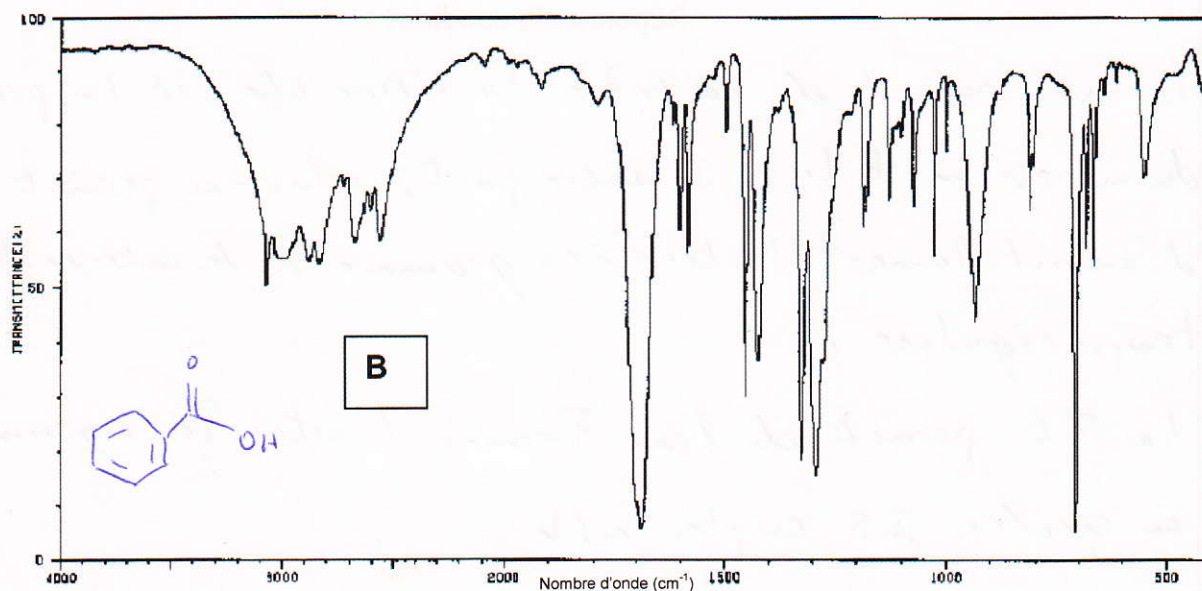
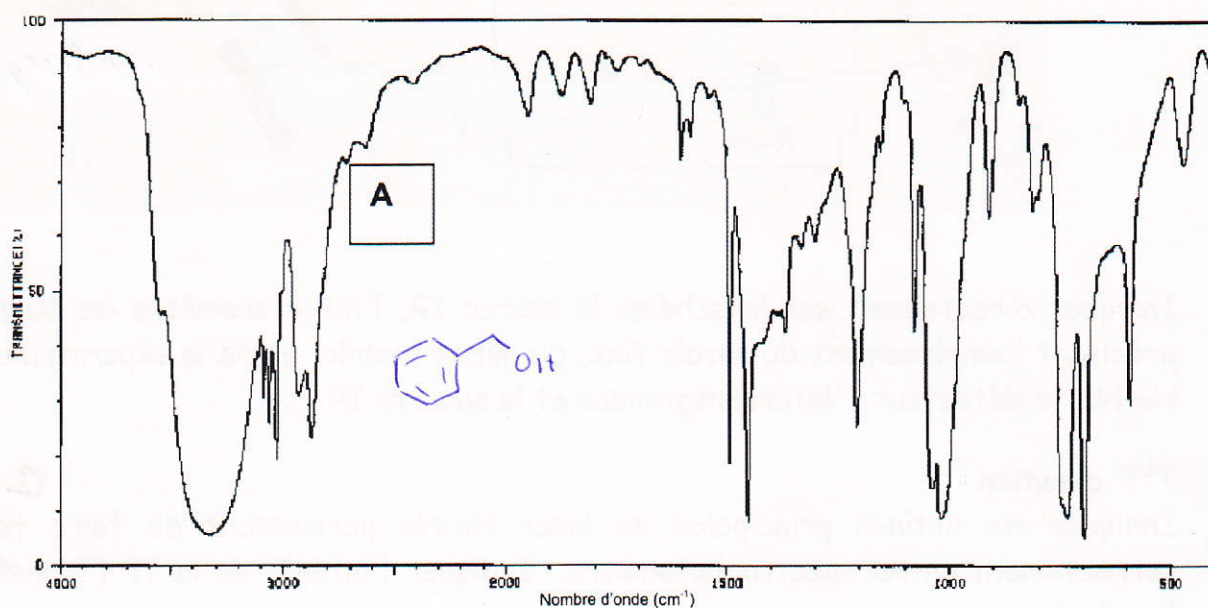
(3 points)

On cherche à préparer de l'acide benzoïque. Cette préparation est réalisée par oxydation de l'alcool benzylique par le permanganate de potassium en milieu basique, l'ion permanganate étant réduit en dioxyde de manganèse, selon l'équation donnée ci-dessous. L'acide benzoïque est ensuite précipité par acidification du milieu réactionnel.



Après filtration et recristallisation, on obtient une poudre blanche.

SPECTRES IR



Identifier le spectre IR de l'acide benzoïque et celui de l'alcool benzylique en repérant les bandes caractéristiques des vibrations de valence des principaux groupements fonctionnels :

Réponse du candidat :

A correspond à l'alcool benzylique car on observe :

- Une bande de valence OH vers 3350 cm^{-1} .
- Une bande de valence $\text{C}_\text{H}-\text{H}$ vers 3050 cm^{-1}
- Deux bandes de valence C_H_2 vers 2930 et 2860 cm^{-1}
- Une bande de déformation OH située à $(1400 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$
- Une bande de valence $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ vers 1050 cm^{-1}
- Des bandes de combinaison situées entre 1700 et 2000 cm^{-1} caractéristique de la présence d'un gr^f aromatique
- 3 bandes de valence caractéristique du gr^f aromatique situées entre 1450 et 1600 cm^{-1}

B correspond à l'acide benzoïque car on observe :

- Une bande de valence OH du gr^f COOH située à $(3000 \pm 500) \text{ cm}^{-1}$
- Une bande de valence $\text{C}=\text{O}$ vers 1700 cm^{-1} caractéristique de l'acide que l'on ne retrouve pas dans l'alcool.
- Une bande d'élongation/déformation COOH située à $(1425 \pm 25) \text{ cm}^{-1}$
- " " " " " $(1250 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$
- Une bande de déformation hors du plan OH située à $(935 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$
- + les mêmes bandes caractéristiques du gr^f aromatique que pour l'alcool.

9^{ème} question

(2 points)

L'acide benzoïque 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'acide benzoïque 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 visqueux 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 réaliser un spectre réf. sur les fenêtres 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 ce dernier directement sur un cristal ATR. On aura, au préalable, réaliser un spectre réf. sur le cristal à vide.

10^{ème} question

(2 points)

L'alcool benzylique 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 d'alcool benzylique entre deux fenêtres KBr par ex. afin d'en faire le spectre.

On aura, au préalable, effectué un spectre réf. sur les fenêtres à vide.

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

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

Corrélations vibrations-fréquences de groupe en infrarouge

Famille chimique	Domaine d'absorption (cm ⁻¹)															
	4 000	3 000	2 000	1 900	1 800	1 700	1 600	1 500	1 400	1 300	1 200	1 100	1 000	900	800	700
Alcanes	ν -C-H							δ CH ₂	δ CH ₃ δ (CH ₃) ₂ C		δ (CH ₃) ₂ C				γ (CH ₂) _{n>4}	
Éthyléniques	ν =C-H					ν C=C								1' 2' 3' 4' 5'		
Acétyléniques	ν ≡C-H	ν -C≡C-														γ =C-H
Aromatiques	ν =C-H					ν C=C									a b c d e	
Alcools	ν -OH	1 2 3							ν -C-O-	t s p						
Phénols									ν -C-O-							
Éthers									ν -C-O-	aryl		alkyl				
Amines	ν -N-H	p s				δ N-H		ν -C-N	p s t							
Cétones				ν C=O		st ist										
Aldéhydes	ν C=O			ν C=O												
Esters				ν C=O					ν -C-O-							
Lactones				ν C=O												
Acides	ν -O-H ⁺	libre lié		ν C=O		st ist	δ -OH		ν -C-O-				γ -OH			
Anhydrides				ν C=O		doublé			ν -C-O-	cycle chaîne						
Sulfonates									ν S=O							
ν vibration de valence (dans l'axe de la liaison) δ vibration de déformation (dans le plan des atomes) γ vibration de déformation (hors du plan des atomes) 1 libre 2 dimère 3 polymère p primaire s secondaire t tertiaire 1' R-CH=CH₂ 2' R-CH=CH-R' trans 3' RR'-C=CH₂ 4' RR'-C=CH-R'' 5' R-CH=CH-R' cis a 1 H isolé sur le cycle b 2 H adjacents c 3 H adjacents d 4 H adjacents d + e 5 H adjacents st saturé ist insaturé conjugué																