

NOTE SUR 20

N° d'anonymat

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

Année universitaire 2013/2014

1<sup>ère</sup> session

Epreuve de Spectrophotométrie IR  
UE 17

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 9 feuilles numérotées de 1 à 9, celle-ci comprise.

## 1ère PARTIE : THÉORIE (6 points)

### 1ère question

(2 points)

Indiquer les domaines spectraux du proche infrarouge (PIR), du moyen infrarouge (MIR) et du lointain infrarouge (LIR) en nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ), et en longueur d'onde  $\lambda$  (exprimée en  $\mu\text{m}$ ).

Réponse du candidat :

$$10 \leq \bar{\nu}_{\text{LIR}} \leq 400 \text{ cm}^{-1}$$

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

$$4000 \leq \bar{\nu}_{\text{PIR}} \leq 13000 \text{ cm}^{-1}$$

or  $\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}}$  , on a donc :

$$1000 \leq \lambda_{\text{LIR}} \leq 25 \mu\text{m}$$

$$25 \leq \lambda_{\text{MIR}} \leq 2,5 \mu\text{m}$$

$$2,5 \leq \lambda_{\text{PIR}} \leq 0,75 \mu\text{m}$$

### 2ème question

(1,5 points)

Expliquer qualitativement en quoi consiste le modèle mécanique classique d'une vibration d'élongation dans une molécule diatomique.

Réponse du candidat :

Les propriétés d'une vibration d'élongation peuvent être décrites par un modèle mécanique constitué de deux masses reliées par un ressort. Une perturbation de l'une des deux masses le long de l'axe du ressort entraîne une vibration appelée mouvement harmonique simple.

### 3<sup>ème</sup> question

(2,5 points)

Dans le modèle classique de la vibration d'élongation d'une molécule diatomique, on utilise la force de rappel dans la seconde loi de Newton pour déterminer l'équation différentielle du mouvement vibrationnel.

Si on choisi comme axe de vibration, un axe des  $y$ , la projection de la force de rappel selon cet axe est donnée par  $F = -k.y$ .

Rappeler le nom de la constante  $k$  ainsi que sa propriété principale par rapport à la liaison considérée.

En appliquant la seconde loi de Newton à une molécule diatomique AB (A étant supposé fixe), déterminer l'équation différentielle du mouvement, en donner une solution.

En déduire l'expression de la fréquence de vibration  $\nu$  en fonction de  $k$  et de la masse  $m$  de l'atome B.

Réponse du candidat :

$k$  est la cte de force, caractéristique de la liaison; plus sa valeur est élevée et plus la liaison est difficile à faire vibrer !

D'après la 2<sup>ème</sup> loi de Newton :  $\vec{F} = m\vec{a}$

soit après projection :  $F = -ky = m \frac{d^2y}{dt^2}$

d'où l'éq. diff. :  $\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{k}{m}y = 0$

de solution :  $y(t) = A \cos(\omega t)$  avec  $\omega = 2\pi\nu$

en réinjectant cette solution dans l'éq. diff. on détermine  $\nu$  en fonction de  $k$  et  $m$  :

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{dt^2} &= -\omega^2 A \cos(\omega t) \text{ donc } \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{k}{m}y \\ &= -\omega^2 A \cos(\omega t) + \frac{k}{m} A \cos(\omega t) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

## 2ème PARTIE : INSTRUMENTATION ( 7 points)

### 4ème question

(1 point)

Comment appelle-t-on les appareils IR permettant d'enregistrer un spectre en irradiant l'échantillon de manière séquentielle ?

Même question dans le cas où la méthode utilisée est multiplex.

Réponse du candidat :

Dans le cas de la méthode séquentielle, les appareils sont des appareils dispersive.

Dans le cas de la méthode multiplex, ce sont des appareils IRTF.

### 5ème question

(1,5 points)

Quel est l'intérêt de l'interféromètre de Michelson dans un spectrophotomètre IRTF ?

Réponse du candidat :

L'interféromètre de Michelson permet de convertir le signal haute fréquence provenant de la source IR en un signal de fréquence beaucoup plus faible donc mesurable par le détecteur, sans en modifier le contenu.

### 6ème question

(1,5 points)

Les détecteurs MIR sont essentiellement caractérisés par leur sensibilité, leur domaine spectral et leur efficacité quantique.

Indiquer ce que représente chacune de ces caractéristiques.

Réponse du candidat :

\* La sensibilité représente le plus petit signal mesurable par le détecteur.

\* le domaine spectral est le domaine de mesure du détecteur  
ici  $400 \leq \bar{\nu}_{MIR} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

\* l'efficacité quantique est le rapport du courant (charges élec. collectées) sur le Flux incident (photons incidents)

7<sup>ème</sup> question

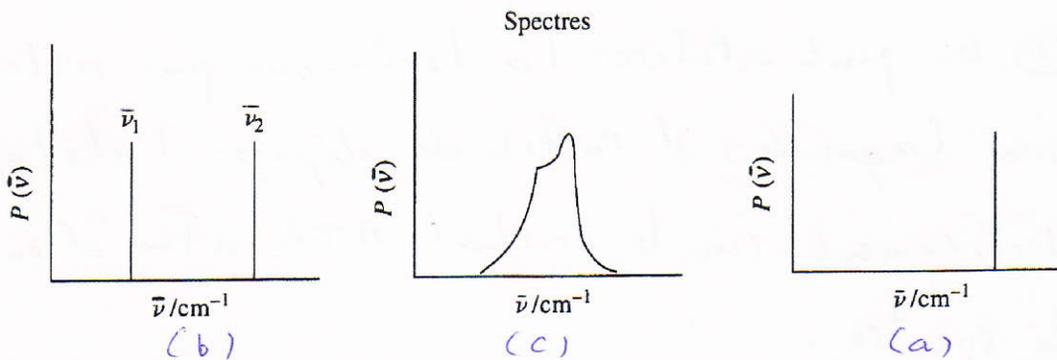
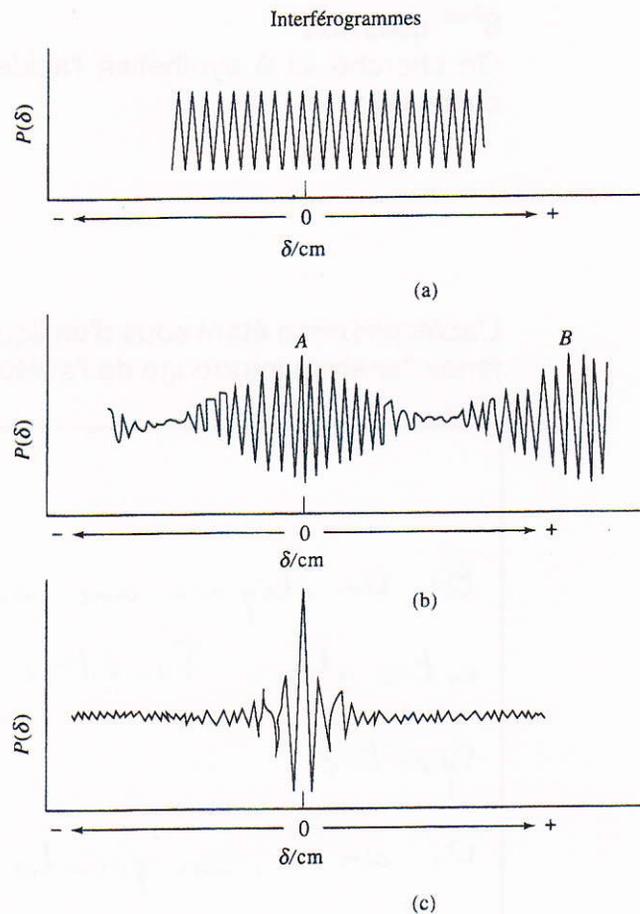
( 3 points)

On propose ci-contre différents interférogrammes :

Indiquer à partir de quel type de source IR, ils peuvent être obtenus.

Faire correspondre à chaque interférogramme le spectre correspondant.

Indiquer par quelle opération mathématique, l'interférogramme est transformé en spectre



Réponse du candidat :

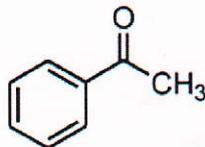
l'interférogramme (a) est obtenu à partir d'une source monochromatique, (b) à partir d'une source bichromatique, et (c) à partir d'une source polychromatique.  
 l'interférogramme est transformé en spectre à l'aide d'une TF.

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

#### 8ème question

(3 points)

On cherche ici à synthétiser l'acide benzoïque à partir d'acétophénone de formule chimique :



L'acétophénone étant sous d'un liquide transparent, indiquer en pratique comment vous feriez l'analyse infrarouge de l'acétophénone.

Réponse du candidat :

① On dépose une ou deux gouttes d'acétophénone 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'acétophénone 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.

La synthèse s'effectue en plusieurs étapes :

1. Oxydation de l'acétophénone par le dichlore en milieu basique.
2. Isolement du produit brut à l'aide d'une extraction liquide-liquide : la phase aqueuse est récupérée puis acidifiée, la filtration sur Büchner permet d'obtenir un solide présentant des impuretés
3. Purification du solide par recristallisation et analyse infrarouge.

9<sup>ème</sup> question

(4 points)

Repérer sur les deux spectres IR fournis en page 8 sur 8, les bandes dont la disparition ou l'apparition permettent de montrer que la réaction a eu lieu.  
Une table IR en page 9 sur 9 étant à votre disposition.

Réponse du candidat :

Sur le spectre de l'acétophénone, on observe la bande caractéristique de C=O :

• vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$  une bande d'élongation. (on voit même, la 1<sup>ère</sup> harmonique vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$ )

et les bandes caractéristique de  $\text{CH}_3$  :

vers  $2960$  et  $2860 \text{ cm}^{-1}$  : deux bandes d'élongation  
à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  une bande de déformation antisymétrique  
à  $1380 \text{ cm}^{-1}$  une bande "umbrella".

Sur le spectre de l'acide benzoïque, les bandes  $\text{CH}_3$  disparaissent au profit de la bande OH :

• une bande de vibration OH du groupe  $\text{COOH}$  située dans la gamme  $3000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$

Une "région harmonique" caractéristique de  $\text{COOH}$  située dans la gamme  $2500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$

à  $1725 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  : une bande d'élongation/déformation  $\text{COOH}$

à  $1250 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  : " " " "

à  $940 \text{ cm}^{-1}$  une bande de déformation OH hors du plan.

## SPECTRES IR

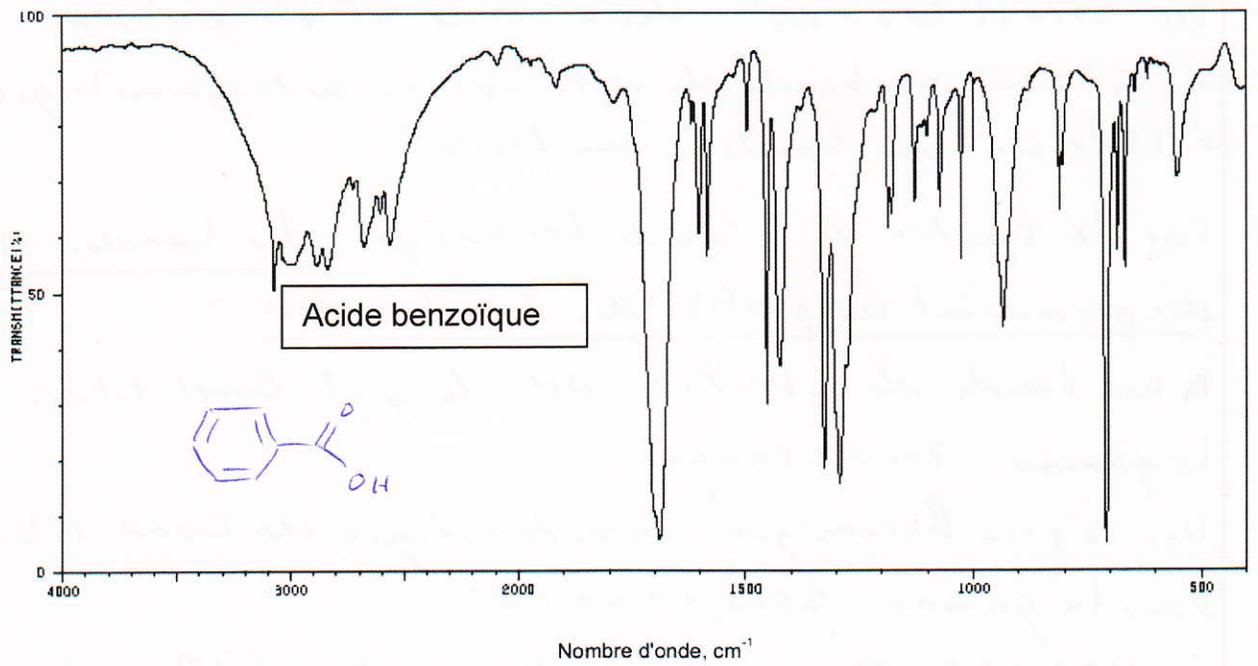
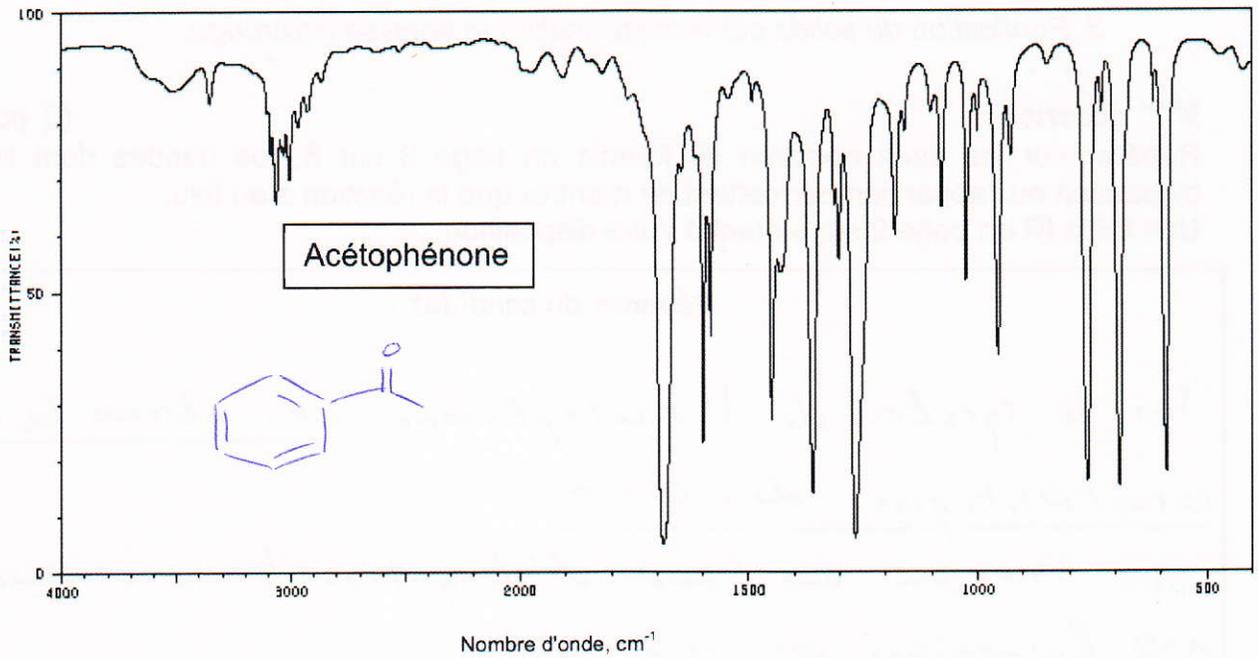


TABLE IR

liaison	nature	nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	intensité
O-H alcool libre	valence	3 580 - 3 670	F ; fine
O-H alcool lié	valence	3 200 - 3 400	F ; large
N-H amine	valence	3 100 - 3 500	m
imine			
N-H amide	valence	3 100 - 3 500	F
C <sub>dt</sub> -H	valence	3 300 - 3 310	m ou f
C <sub>tri</sub> -H	valence	3 000 - 3 100	m
C <sub>tri</sub> -H aromatique	valence	3 030 - 3 080	m
C <sub>tét</sub> -H	valence	2 800 - 3 000	F
C <sub>tri</sub> -H aldéhyde	valence	2 750 - 2 900	m
O-H acide carboxylique	valence	2 500 - 3 200	F à m ; large
C≡C	valence	2 100 - 2 250	f
C≡N	valence	2 120 - 2 260	F ou m
C=O anhydride	valence	1 700 - 1 840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1 770 - 1 820	F
C=O ester	valence	1 700 - 1 740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1 650 - 1 730	F
		abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup>	
		si conjugaison	
C=O acide	valence	1 680 - 1 710	F
C=C	valence	1 625 - 1 685	m
C=C aromatique	valence	1 450 - 1 600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1 510 - 1 580	F ; 2 bandes
		1 325 - 1 365	
C=N	valence	1 600 - 1 680	F
N-H amine ou amide	déformation	1 560 - 1 640	F ou m
C <sub>tét</sub> -H	déformation	1 415 - 1 470	F
C <sub>tét</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	déformation	1 365 - 1 385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1 050 - 1 450	F
C-C	valence	1 000 - 1 250	F
C-F	valence	1 000 - 1 040	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	déformation	730 - 770	F ; 2 bandes
		690 - 770	
C <sub>tri</sub> -H aromatique o-disubstitué	déformation	735 - 770	F
m-disubstitué	déformation	750 - 810	F et m ; 2 bandes
		680 - 725	
p-disubstitué	déformation	800 - 860	F
C <sub>tri</sub> -H aromatique trisubstitué	déformation	770 - 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 - 720	
1,2,4	déformation	860 - 900	F et m ; 2 bandes
		800 - 860	
1,3,5	déformation	810 - 865	F ; 2 bandes
		675 - 730	
C-Cl	valence	700 - 800	F
C-Br	valence	600 - 750	F
C-I	valence	500 - 600	F
			F : fort ; m : moyen ; f : faible

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels.  
 Distingue les atomes de carbone tétraonaux (notés C<sub>tét</sub>), trigonaux (notés C<sub>tri</sub>) et digonaux (notés C<sub>di</sub>).