

NOTE SUR 20

N° d'anonymat

**LICENCE PROFESSIONNELLE INDUSTRIES
PHARMACEUTIQUES, COSMETOLOGIQUES ET DE
SANTÉ - Option DM**

Année universitaire 2015/2016

1^{ère} session

CORRIGÉ

**Epreuve de Spectrophotométrie IR
UE 15 & 16**

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 11 feuilles numérotées de 1 à 11, celle-ci comprise.

1ère PARTIE : THÉORIE (6,5 points)

1^{ère} question

(0,5 point)

Excepté à la température de zéro Kelvin, les atomes des molécules sont en perpétuel mouvement.

Chacun d'eux a trois degrés de liberté si l'on se réfère aux trois coordonnées cartésiennes classiques. Tous ces mouvements confèrent à chaque molécule isolée une énergie mécanique totale. La théorie pose comme postulat qu'elle résulte de la réunion de termes quantifiés indépendants nommés énergie de rotation E_{Rot} , énergie de vibration E_{Vib} et énergie électronique moléculaire E_{Elec} :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{Rot}} + E_{\text{Vib}} + E_{\text{Elec}}$$

Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles. Selon l'hypothèse de Born-Oppenheimer, elles peuvent varier indépendamment les unes des autres. Indiquer la différence d'énergie entre ces 3 énergies.

Réponse du candidat :

$$\Delta E_{\text{Rot}} \ll \Delta E_{\text{Vib}} \ll \Delta E_{\text{Elec}}$$

2^{ème} question

(2 points)

Dans le moyen infrarouge, une source émet une radiation IR de nombre d'onde $\sigma = 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Donner l'expression de l'énergie E correspondante et en faire le calcul en J puis en eV. Quelles sont les deux conditions essentielles pour que cette radiation puisse être absorbée par une molécule diatomique donnée ?

Données :

$$c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1} ; h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s} ; 1 \text{ eV} = 1,60.10^{-19} \text{ J.}$$

Réponse du candidat :

$$E = h.c.\sigma = 6,63.10^{-34} \times 3,00.10^8 \times 1.10^5 = 1,99.10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Soit en eV : } E = \frac{1,99.10^{-20}}{1,60.10^{-19}} = 0,124 \text{ eV.}$$

Cette radiation sera absorbée par la molécule si celle-ci possède un nombre d'onde propre σ_0 parfaitement égale à celui de la radiation : $\sigma = \sigma_0$.

D'autre part, cette molécule doit posséder un moment dipolaire non nul.

3^{ème} question**(2 points)**

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort.

Si on écarte les deux masses d'une valeur x par rapport à la distance d'équilibre, et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k et des masses en présence.

Donner l'expression de l'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple E_{vib} , en fonction de la constante de force k , et de l'allongement x .

En déduire la valeur de l'allongement x pour le groupement carbonyle $C=O$.

Données :

$$\sigma = 1700 \text{ cm}^{-1} ; c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1} ; h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s} ; k = 1196 \text{ N.m}^{-1}.$$

Réponse du candidat :

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}.k.x^2$$

Lorsqu'il y a absorption de la radiation IR : $E = E_{\text{vib}} \Rightarrow h.c.\sigma = \frac{1}{2}.k.x^2$

$$\text{Ainsi, } x = \sqrt{\frac{2.h.c.\sigma}{k}} = \sqrt{\frac{2 \times 6,63.10^{-34} \times 3,00.10^8 \times 1,7.10^5}{1196}} = 7,5.10^{-12} \text{ m}$$

4^{ème} question**(2 points)**

Le modèle précédent est applicable à la liaison chimique qui relie deux atomes, à condition de faire intervenir l'aspect quantique qui régit les espèces aux dimensions atomiques.

Rappeler l'expression de l'énergie E_{vib} , d'un point de vue quantique, en fonction de la constante de Planck h , de la fréquence ν et du nombre quantique de vibration v .

Calculer dans l'état fondamental, l'énergie de vibration du groupement $C=O$.

Quelles sont les seules transitions possibles dans le cadre du modèle quantique de l'oscillateur harmonique ?

Réponse du candidat :

$$E_{\text{vib}} = h.\nu.(v + \frac{1}{2})$$

Dans l'état fondamental,

$$E_{\text{vib}} = h.\nu.(0 + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}.h.\sigma.c = \frac{1}{2} \times 6,63.10^{-34} \times 1,7.10^5 \times 3,00.10^8 = 1,69.10^{-20} \text{ J}$$

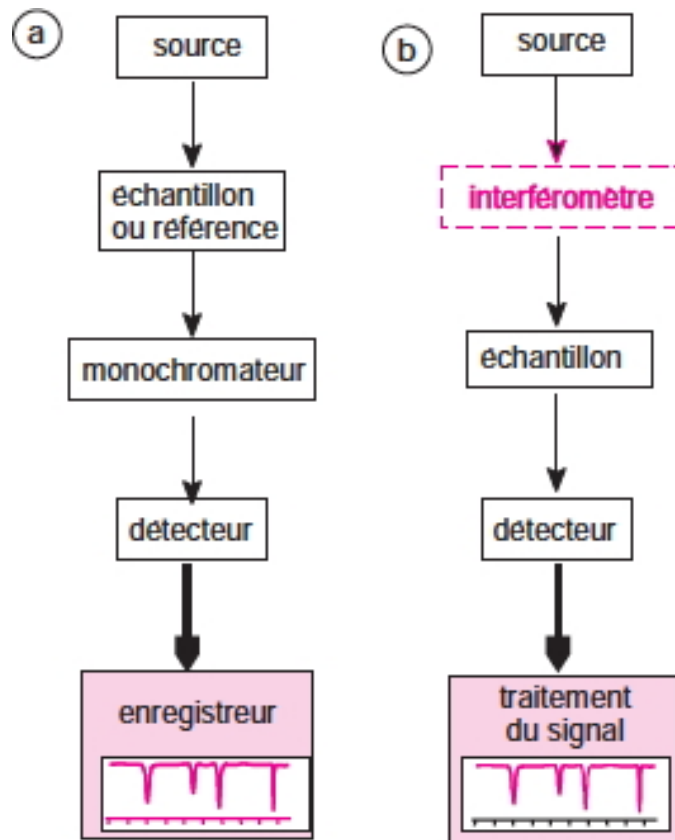
Seule la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ est permise !

2ème PARTIE : INSTRUMENTATION (6 points)

5^{ème} question

(1 point)

Il existe essentiellement deux manières d'acquérir un spectre IR, soit en utilisant une méthode séquentielle, soit en utilisant une méthode multiplex.



Préciser le synoptique (a ou b) qui utilise une méthode séquentielle, et celui qui utilise une méthode multiplex

Réponse du candidat :

La méthode séquentielle correspond au synoptique (a), tandis que la méthode multiplex correspond au synoptique (b).

6^{ème} question

(2 points)

Dans le cas du synoptique (a), on constate que le compartiment échantillon se trouve tout de suite après la source IR, contrairement aux spectrophotomètres UV-Visible, expliquer pourquoi cela n'est-ce pas préjudiciable pour l'échantillon.

Réponse du candidat :

L'énergie des photons dans le domaine IR est insuffisante pour briser les liaisons et donc dégrader l'échantillon.

Indiquer le principe de fonctionnement d'un monochromateur.

Réponse du candidat :

Un monochromateur est constitué essentiellement d'une fente d'entrée, d'un réseau, et d'une fente de sortie.

Un rayonnement polychromatique incident passe par la fente d'entrée et frappe le réseau. Celui-ci sera diffracté dans plusieurs directions selon les valeurs des longueurs d'onde formant le rayonnement incident.

L'exploration du spectre du rayonnement polychromatique s'effectue par rotation du réseau de sorte que compte tenu de la condition de diffraction, la longueur d'onde du rayon sortant par F_5 dépend de l'angle de rotation du réseau.

7^{ème} question

(3 points)

Dans le cas du synoptique (b), on constate qu'il n'y a plus de monochromateur, comment s'effectue alors la sélection en longueurs d'onde ?

Réponse du candidat :

Il n'y a plus de sélection de longueurs d'onde, c'est un système multiplex, donc toutes les longueurs d'onde sont transmises simultanément au détecteur via l'échantillon.

Préciser le rôle de l'interféromètre, sans détailler son principe de fonctionnement.

Réponse du candidat :

Les signaux du domaine temporel, provenant d'une source IR, ne peuvent être obtenus expérimentalement dans le domaine des fréquences associées à la spectroscopie optique (10^{12} à 10^{15} Hz) car aucun détecteur n'est capable de suivre les variations du champ à ces fréquences très élevées.

L'obtention de signaux dans le domaine temporel impose donc de disposer d'une méthode permettant de convertir (ou de moduler) le signal à haute fréquence en un signal de fréquence mesurable, sans en modifier le contenu en information. En d'autres termes, les fréquences du signal modulé doivent être directement proportionnelles à celles du signal de départ.

Les fréquences d'un rayonnement MIR sont facilement modulées dans la gamme des basses fréquences par un interféromètre de Michelson.

3ème PARTIE : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE SPECTRALE (7,5 points)

8^{ème} question

(2 points)

On désire effectuer le dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux par spectrophotométrie IR

Le principe est le suivant : extraction des composés hydrocarbonés par le tétrachlorure de carbone en milieu acide ; séparation des hydrocarbures des autres matières organiques par chromatographie ;

Détermination spectrophotométrique de la somme des absorbances aux quatre longueurs d'onde dans l'IR :

$\lambda_1 = 3\,290\text{ nm}$, $\lambda_2 = 3\,380\text{ nm}$, $\lambda_3 = 3\,420\text{ nm}$ et $\lambda_4 = 3\,510\text{ nm}$.

Calculer, en cm^{-1} , les nombres d'onde correspondant à ces longueurs d'onde.

Réponse du candidat :

Par définition, $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

Donc,

$$\sigma_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{3290 \cdot 10^{-7}} = 3040\text{ cm}^{-1};$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{3380 \cdot 10^{-7}} = 2960\text{ cm}^{-1};$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{3420 \cdot 10^{-7}} = 2924\text{ cm}^{-1};$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{\lambda_4} = \frac{1}{3510 \cdot 10^{-7}} = 2849\text{ cm}^{-1};$$

9^{ème} question

(1 point)

À quelles vibrations correspondent ces nombres d'onde ?

Réponse du candidat :

Il s'agit de vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ aromatiques pour la première, et des vibrations $\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$ pour les trois autres.

10^{ème} question

(0,5 point)

Pourquoi utilise-t-on le tétrachlorure de carbone comme solvant ?

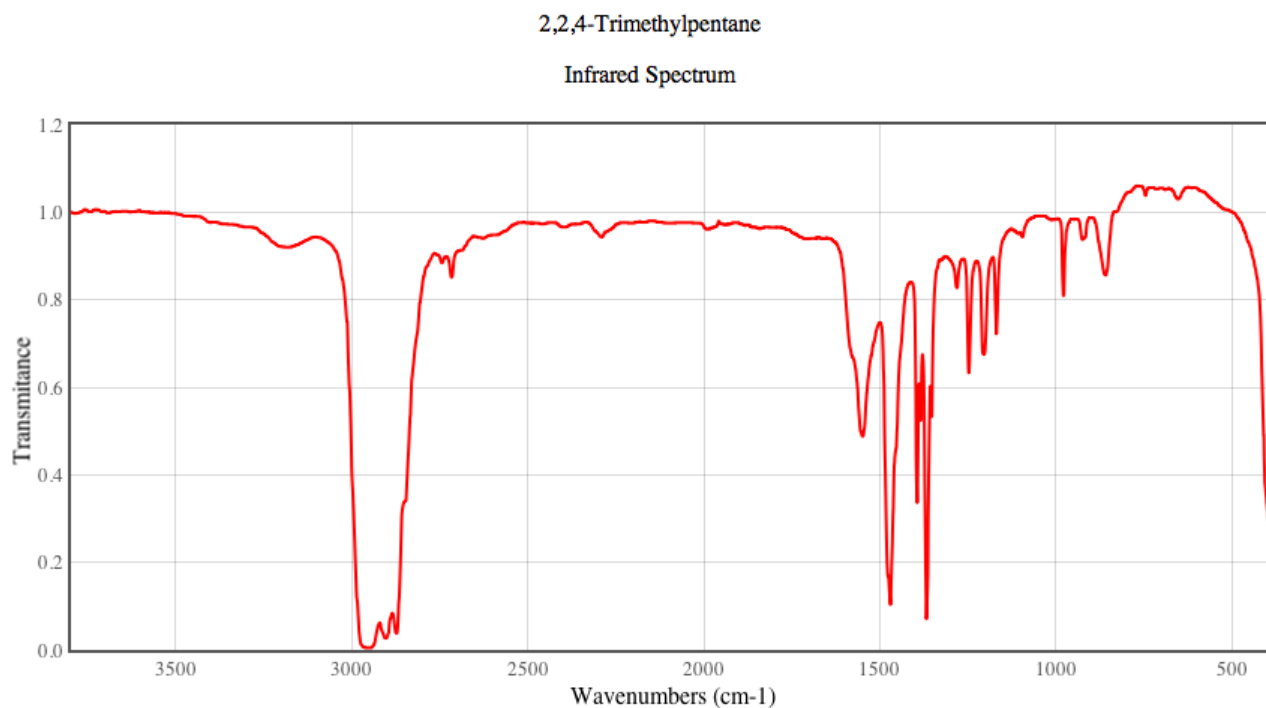
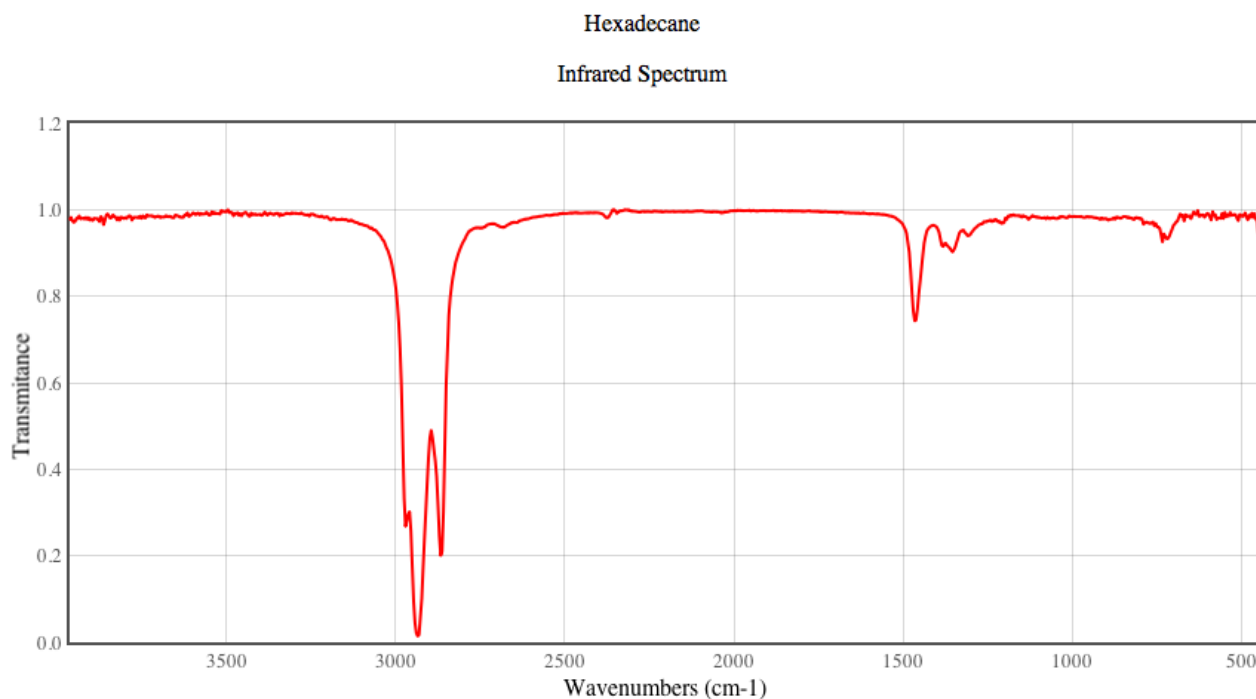
Réponse du candidat :

CCl_4 n'apporte pas de liaisons C-H.

11^{ème} question

(3 points)

On donne, dans l'ordre, les spectres des composés hydrocarbonés n-hexadécane, iso-octane et toluène ci-dessous :





Faire une analyse spectrale de ces trois spectres.

Réponse du candidat :

Spectre du n-hexadécane :

On observe principalement 4 bandes de valence $C_{\text{tét}}-H$ situées entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$;
Des bandes de déformation $C_{\text{tét}}-H$ situées entre $1365 - 1470 \text{ cm}^{-1}$;

Spectre de l'iso-octane :

On observe principalement 4 bandes de valence $C_{\text{tét}}-H$ situées entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$;
Des bandes de déformation $C_{\text{tét}}-H$ situées entre $1365 - 1470 \text{ cm}^{-1}$;

Spectre du toluène :

On observe une bande de valence $C_{\text{tri}}-H$ aromatique située à 3050 cm^{-1} ;
On observe 2 bandes de valence CH_3 situées entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$;
On observe des bandes de combinaisons, caractéristiques de la présence d'un groupement aromatique, situées entre $1700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$;
On observe 3 bandes de valence $C=C$ aromatiques situées entre $1450 - 1600 \text{ cm}^{-1}$;
Deux bandes de déformation CH_3 situées à 1380 et 1455 cm^{-1} ;
On observe 2 bandes de déformation $C_{\text{tri}}-H$ aromatique monosubstitué à 690 et 730 cm^{-1}

12^{ème} question

(1 point)

Préparation de la gamme étalon :

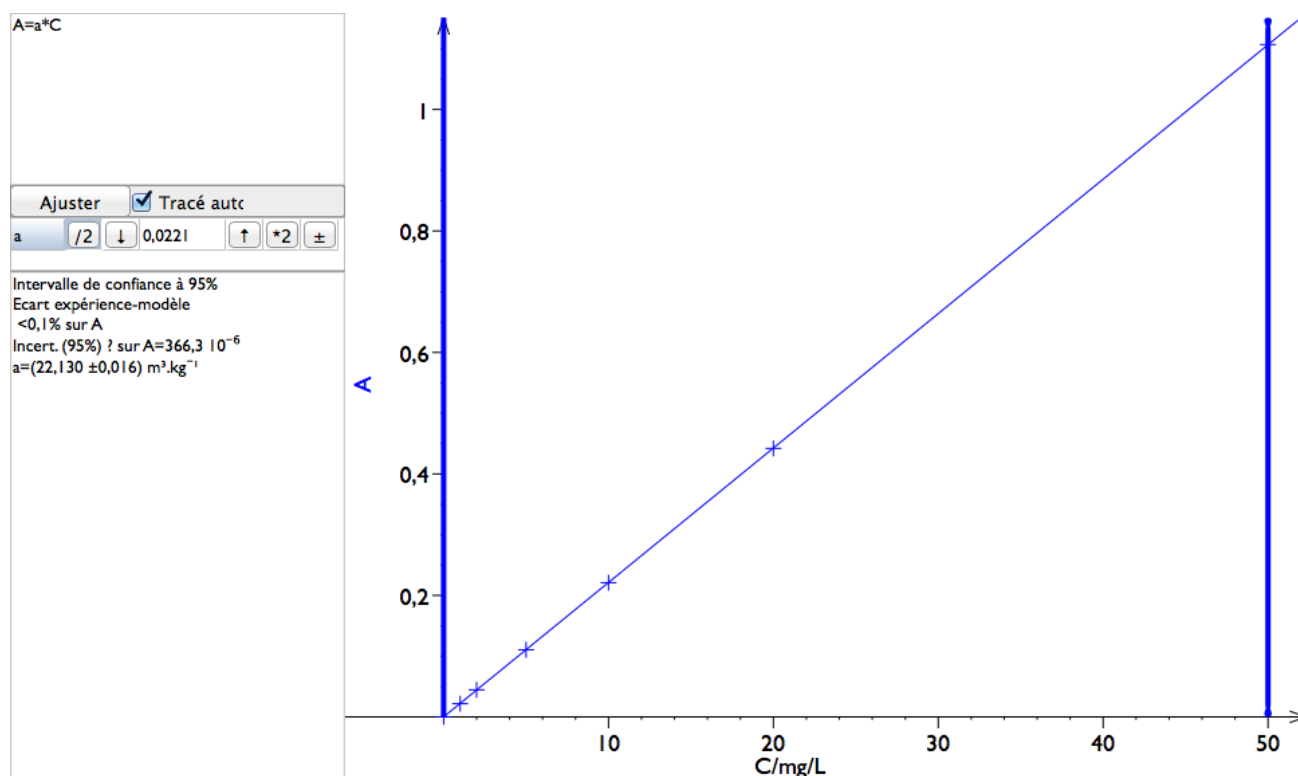
Préparation de la solution mère : n-hexadécane ($m = 0,375$ g), iso-octane ($m = 0,375$ g), toluène ($m = 0,250$ g) dans une fiole d'un litre avec CCl_4 comme solvant.

Par dilution de la solution mère, on prépare une gamme de solutions étalons de concentrations en hydrocarbures totaux égales à 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour chaque solution, on mesure les absorbances aux quatre longueurs d'onde d'étude et on en fait la somme. On obtient les résultats suivants :

C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	1	2	5	10	20	50
A	0	0,0217	0,0445	0,1105	0,2210	0,4420	1,1068

Et on obtient la droite de régression linéaire $A = f(C)$, à l'aide du tableur grapheur Regressi :



La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier.

Réponse du candidat :

La loi de Beer-Lambert est vérifiée puisque l'on obtient une droite de régression linéaire passant par 0, avec un écart expérience-modèle $< 0,1 \%$ sur A.

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon est prélevé dans un flacon en verre, acidifié à un pH voisin de 2 puis conservé à 4°C environ jusqu'à analyse. Dans une ampoule à décanter, on verse 250 mL de l'échantillon auxquels on ajoute 25 mL de CCl_4 . On agite 15 min puis on laisse décanter. On filtre la phase organique sur sulfate de sodium anhydre puis on la passe sur une colonne de purification en silicate de magnésium. On récupère le filtrat et on ajuste à 25 mL avec le solvant.

On enregistre le spectre IR entre 3200 et 2600 cm^{-1} et on fait la somme des absorbances aux quatre nombres d'onde d'étude. On trouve $A = 0,0047$ pour une eau de rivière.

Calculer la concentration massique en hydrocarbures totaux de l'échantillon étudié. Vous donnerez le résultat en mg.L^{-1} .

Réponse du candidat :

$$A = a.C \Rightarrow C = \frac{A}{a} = \frac{0,0047}{22,13} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ g.dm}^{-3}$$

$$\text{Ainsi, } C = 0,212 \text{ mg.L}^{-1}$$

TABLE IR

liaison	nature	nombre d'onde (cm ⁻¹)	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 _{di} -H	valence	3 300 – 3 310	m ou f
C _{tri} -H	valence	3 000 – 3 100	m
C _{tri} -H aromatique	valence	3 030 – 3 080	m
C _{tét} -H	valence	2 800 – 3 000	F
C _{tri} -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 ⁻¹ 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 _{tét} -H	déformation	1 415 – 1 470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	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 _{tri} -H aromatique monosubstitué	déformation	730 – 770 690 – 770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	déformation	735 – 770	F
m-disubstitué	déformation	750 – 810 680 – 725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	déformation	800 – 860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué	déformation	770 – 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 – 720	
1,2,4	déformation	860 – 900 800 – 860	F et m ; 2 bandes
1,3,5	déformation	810 – 865 675 – 730	F ; 2 bandes
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_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).