



N° d'anonymat

Note sur X

Note Finale sur 20

**Licence Professionnelle  
Industries pharmaceutiques, cosmétiques et de santé**

Option Contrôle et Développement Analytique

Année universitaire 2021/2022  
Première session

**UE N° 7**

Matière : **Spectrophotométrie IR**  
Durée de l'épreuve : 1 heure

Documents autorisés : non  
Calculatrice autorisée : oui  
Ordinateur ou tablette autorisés : non

**Epreuve corrigée notée sur 20 points**  
Correcteur : L. GODIN

Ce cahier comporte 8 pages celle-ci comprise

**Instructions générales**

- Ne pas dégrafer ou déchirer ce fascicule
- Soyez très clair si vous faites un renvoi pour terminer une question.
- 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)

## 1<sup>ère</sup> PARTIE : THÉORIE : (8,5 points)

### 1<sup>ère</sup> question

(2 points)

Quelles sont les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un produit puisse être analysé par spectrophotométrie infrarouge ?

Réponse du candidat :

1<sup>ère</sup> condition : l'absorption IR ne peut avoir lieu qu'à la condition que la fréquence du rayonnement infrarouge soit parfaitement égale à une fréquence d'absorption propre de la molécule considérée.

2<sup>ème</sup> condition : l'absorption IR par une molécule requiert que ses mouvements de vibration et de rotation modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif du rayonnement IR peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

### 2<sup>ème</sup> question

(1 point)

Quels types de bandes retrouve-t-on dans un spectre proche infrarouge ?

Réponse du candidat :

On retrouve surtout des bandes harmoniques et des bandes de combinaisons.

### 3<sup>ème</sup> question

(3 points)

En considérant qu'une liaison chimique entre deux atomes puisse être assimilée à un oscillateur harmonique, calculer la valeur du nombre d'ondes  $\bar{\nu}_{C-N}$  correspondant à la bande de vibration d'élongation caractéristique des amines. Vous rappellerez les expressions littérales du nombre d'onde en fonction des caractéristiques de l'oscillateur harmonique représentant la liaison C-N, et de la masse réduite  $\mu_{C-N}$  correspondante.

Données :

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

Constante de force de liaison :  $k_{C-N} = 480 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  ;

Masses molaires :  $M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(N) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

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

Réponse du candidat :

Dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique, on montre que le nombre d'onde de vibration est :

$$\bar{\nu}_{C-N} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k_{C-N}}{\mu_{C-N}}}$$

où  $\mu_{C-N}$  représente la masse réduite du système.

$$\mu_{C-N} = \frac{m_C \cdot m_N}{m_C + m_N} = \frac{M(C) \cdot M(N)}{N_A \cdot (M(C) + M(N))}$$

AN :

$$\mu_{C-N} = \frac{12,0 \cdot 10^{-3} \times 14,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (12,0 \cdot 10^{-3} + 14,0 \cdot 10^{-3})} = 1,07 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

d'où la valeur du nombre d'onde correspondant :

A.N :

$$\bar{\nu}_{C-N} = \frac{1}{2\pi \times 3 \cdot 10^8} \cdot \sqrt{\frac{480}{1,07 \cdot 10^{-26}}} = 1120 \text{ cm}^{-1}$$

**4<sup>ème</sup> question**

**(1 point)**

Sans calculs, pouvez-vous prédire la position des bandes C=N et C≡N à partir de la position de la bande C-N déterminée dans la question précédente. Expliquer.

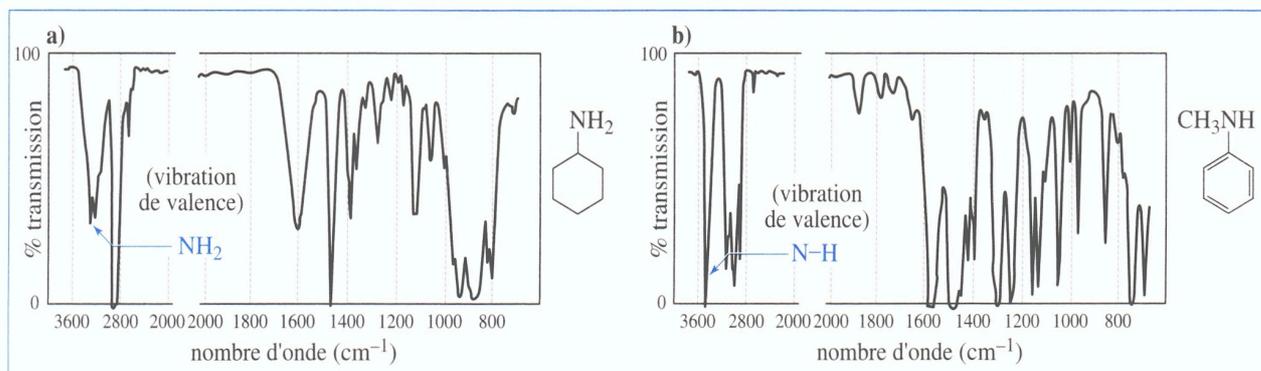
Réponse du candidat :

Si on se réfère à l'extrait de tables IR fourni dans le sujet, la bande C=N se trouve entre 1600 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  et la bande C≡N se trouve entre 2120 et 2160  $\text{cm}^{-1}$ , soit environ 500  $\text{cm}^{-1}$  de plus à chaque fois qu'une liaison covalente est « rajoutée » entre les atomes de C et de N.

Ceci est tout à fait cohérent avec le fait que plus une liaison est multiple, entre deux atomes donnés, et plus il faudra d'énergie pour la faire vibrer, ce que l'on constate bien dans le cadre de liaison CN.

**5<sup>ème</sup> question****(1,5 points)**

Peut-on discriminer dans le domaine du moyen infrarouge, le spectre d'une amine primaire de celui d'une amine secondaire ? Si oui par quelle(s) information(s) ? Pour illustrer votre propos, vous trouverez ci-dessous deux exemples d'amines primaire et secondaire :



Doc. a) Spectre I.R. de la cyclohexylamine.

b) Spectre I.R. de la N-méthylaniline.

Réponse du candidat :

La liaison N-H est caractérisée par la présence d'une bande large entre 3250 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Sa forme permet de distinguer les amines primaires et secondaires.

En effet, pour les premières, le groupe  $\text{NH}_2$  est responsable de l'apparition de 2 bandes que pour les amines secondaires, le groupe NH apparaît sous d'une seule bande.

**2<sup>ème</sup> PARTIE : ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE SPECTRALE (11,5 points)****6<sup>ème</sup> question****(1 point)**

Quel est l'intérêt de la transformée de Fourier ?

Réponse du candidat :

La Transformée de Fourier permet de transformer l'interférogramme en spectre exploitable.

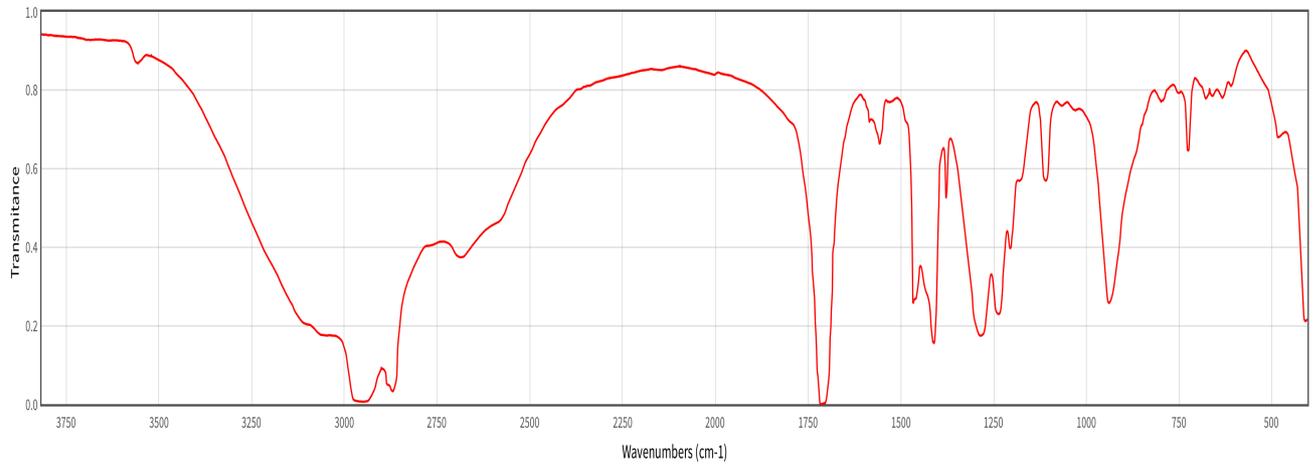
7<sup>ème</sup> question

(9 points)

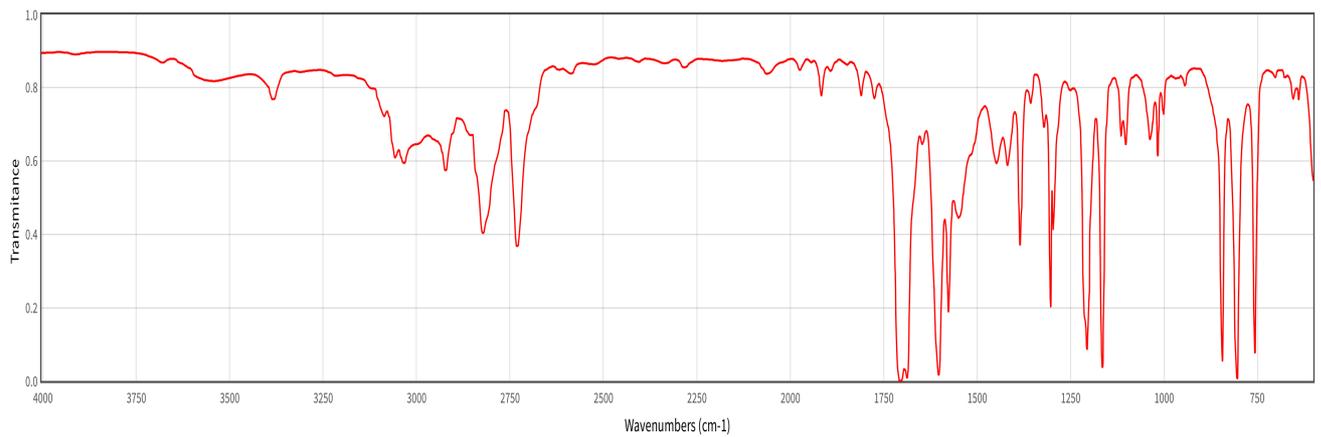
Vous trouverez ci-dessous, les spectres de trois molécules :

Le 4-methylbenzaldéhyde, l'acide octanoïque et le 2-hydroxybenzaldehyde :

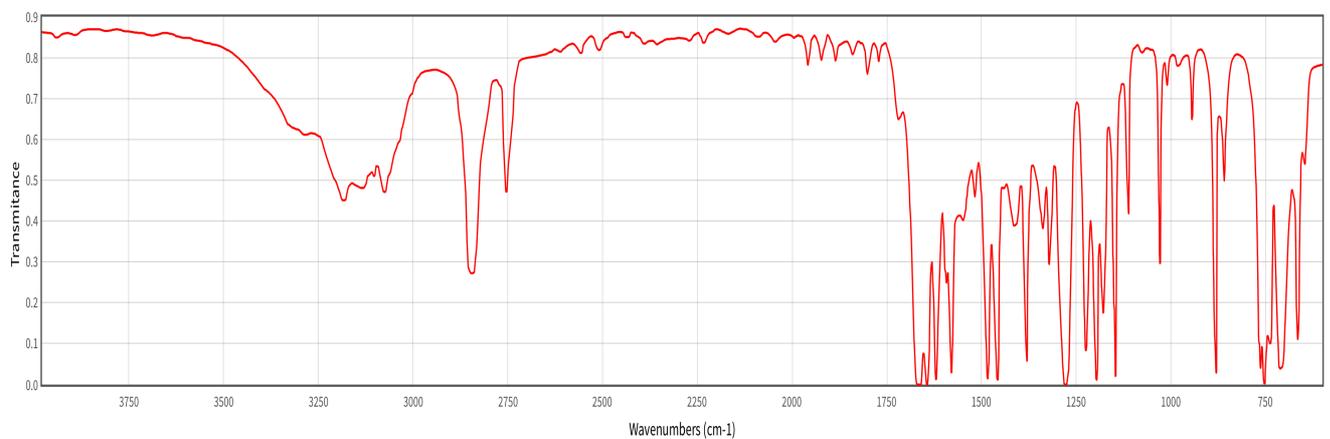
Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3



Analyser les spectres 1, 2 et 3.

Pour cela remplir les tableaux fournis ci-après :

Réponse du candidat :

Spectre 1 : acide octanoïque

nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	mode de vibration	groupement chimique
3100	valence (v)	O-H
2960	valence (v)	C <sub>tet</sub> -H
2870	valence (v)	C <sub>tet</sub> -H
1720	valence (v)	C=O acide
1415	déformation	C <sub>tet</sub> -H
1380	déformation	CH <sub>3</sub>
1290	déformation	HO-C-C
950	déformation	OH

Spectre 2 : 4-methylbenzaldehyde

nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	mode de vibration	groupement chimique
3080	valence (v)	C <sub>tet</sub> -H
2760	valence (v)	C <sub>tri</sub> -H
1735	valence (v)	C=O aldéhyde
1615-1450	valence (v)	C=C
1415	déformation	C <sub>tet</sub> -H
1380	déformation	CH <sub>3</sub>
820	déformation	C <sub>tri</sub> -H
785	déformation	C <sub>tri</sub> -H

Spectre 3 : 2-hydroxybenzaldehyde

nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	mode de vibration	groupement chimique
3250	valence (v)	O-H
3120	valence (v)	C <sub>tet</sub> -H
2820	valence (v)	C <sub>tri</sub> -H
1690	valence (v)	C=O aldéhyde
1600-1500	valence (v)	C=C
1200	valence (v)	C-O
780	déformation	C <sub>tri</sub> -H
720	déformation	C <sub>tri</sub> -H

**8<sup>ème</sup> question**

**(1,5 points)**

Attribuer à chaque spectre, le nom qui lui revient.

Réponse du candidat :

Le spectre 1 correspond à l'acide octanoïque, le spectre 2, au 4-methylbenzaldehyde et le spectre 3 au 2-hydroxybenzaldehyde.

## 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>di</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>).

C-N valence 1250-1360 variables ; 3 ou 4 bandes