

N° d'anonymat

Note Finale sur
20

Note sur X

Licence Professionnelle
Industries pharmaceutiques, cosmétiques et de santé

Option Contrôle et Développement Analytique

Année universitaire 2023/2024
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)

ÉTUDE DE DIFFÉRENTES LIAISONS PAR SPECTROMÉTRIE IRTF

1^{ère} question

(1 point)

Dans le modèle classique de l'oscillateur harmonique, rappeler l'expression littérale du nombre d'onde $\bar{\nu}$ en fonction de la célérité c de l'onde IR, de la constante de force k de la liaison considérée, ainsi que de la masse réduite μ du système diatomique.

Réponse du candidat :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

2^{ème} question

(2,5 points)

En admettant que dans une molécule des liaisons peuvent être considérées localisées et indépendantes, donc assimilables à un petit oscillateur, calculer la constante de force k d'une liaison O-H libre sachant que son nombre d'onde $\bar{\nu}(\text{OH}) = 3700 \text{ cm}^{-1}$.

Données utiles : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Célérité de l'onde IR dans le vide : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Réponse du candidat :

$$k_{\text{OH}} = \mu_{\text{OH}} \cdot 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \bar{\nu}^2$$

avec,

$$\mu_{\text{O-H}} = \frac{m_{\text{O}} \cdot m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}} = \frac{M(\text{O}) \cdot M(\text{H})}{N_A \cdot (M(\text{O}) + M(\text{H}))}$$

AN :

$$\mu_{\text{O-H}} = \frac{16,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot (16,0 \cdot 10^{-3} + 1,0 \cdot 10^{-3})} = 1,56 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k_{\text{OH}} = 1,56 \cdot 10^{-27} \times 4\pi^2 \times (3,00 \cdot 10^8)^2 \times (3,7 \cdot 10^5)^2$$

$$k_{\text{OH}} = 760 \text{ N.m}^{-1}$$

3^{ème} question**(2,5 points)**

Pour les liaisons C-H et C-D, la constante de force k est sensiblement égale.

Pour cette approximation, et en prenant pour nombre d'onde de la bande de vibration de valence de la liaison C-H : 3000 cm^{-1} , en déduire le nombre d'onde de la bande de vibration de valence de la liaison C-D.

Données utiles : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, et $M_D = 2 \text{ g.mol}^{-1}$.

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Réponse du candidat :

Le rapport des nombres d'onde donne :

$$\frac{\bar{\nu}_{CD}}{\bar{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}} \quad \text{puisque } k_{CH} = k_{CD}$$

Avec,

$$\mu_{C-H} = \frac{M(C) \cdot M(H)}{N_A \cdot (M(C) + M(H))} = 1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Et,

$$\mu_{D-H} = \frac{M(D) \cdot M(H)}{N_A \cdot (M(D) + M(H))} = 2,85 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Finalement,

$$\bar{\nu}_{CD} = \bar{\nu}_{CH} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$$

4^{ème} question**(2,5 points)**

Expliquer simplement, pourquoi on observe un déplacement vers les grands nombres d'ondes, pour une liaison $C = C$, par rapport à une liaison $C - C$.

Réponse du candidat :

Les masses réduites des liaisons sont identiques :

$$\mu_{C=C} = \mu_{C-C}$$

Donc d'après la réponse à la question 1, le nombre d'onde est directement proportionnel à la racine carrée de la constante de force :

$$\bar{\nu} \propto \sqrt{k}$$

Or la liaison double étant plus énergétique (plus forte) que la liaison simple, cela se traduit par le fait que :

$$k_{C=C} > k_{C-C}$$

Finalement,

$$\bar{\nu}_{C=C} > \bar{\nu}_{C-C}$$

5^{ème} question**(2 points)**

On désire analyser, par transmission, un échantillon par absorption infrarouge. Sachant que celui-ci est sous forme d'une poudre, quelles méthodes peut-on utiliser (décrire en quelques lignes ces méthodes) ?

Réponse du candidat :

1^{ère} méthode : Solvater la poudre à l'aide d'une huile visqueuse, telle que le nujol, bien homogénéiser, puis placer une ou deux gouttes du mélange entre deux fenêtres KBr que l'on place dans le spectrophotomètre IR.

2^{ème} méthode : Fabriquer une pastille, en ayant au préalable, mélanger l'échantillon dans un solvant solide tel que le KBr en poudre, puis placer cette dernière dans le spectrophotomètre IR.

6^{ème} question

(3,5 points)

Un composé A de formule $C_nH_{2n+1}O$ et de masse molaire $M_A = 102 \text{ g.mol}^{-1}$ est représenté par le spectre N° 1. Ce composé réagit avec de l'ammoniac pour donner de l'eau et un composé B de masse molaire $M_B = 101 \text{ g.mol}^{-1}$ représenté par le spectre N° 2.

Interpréter les bandes d'absorption de valence du spectre 1 :

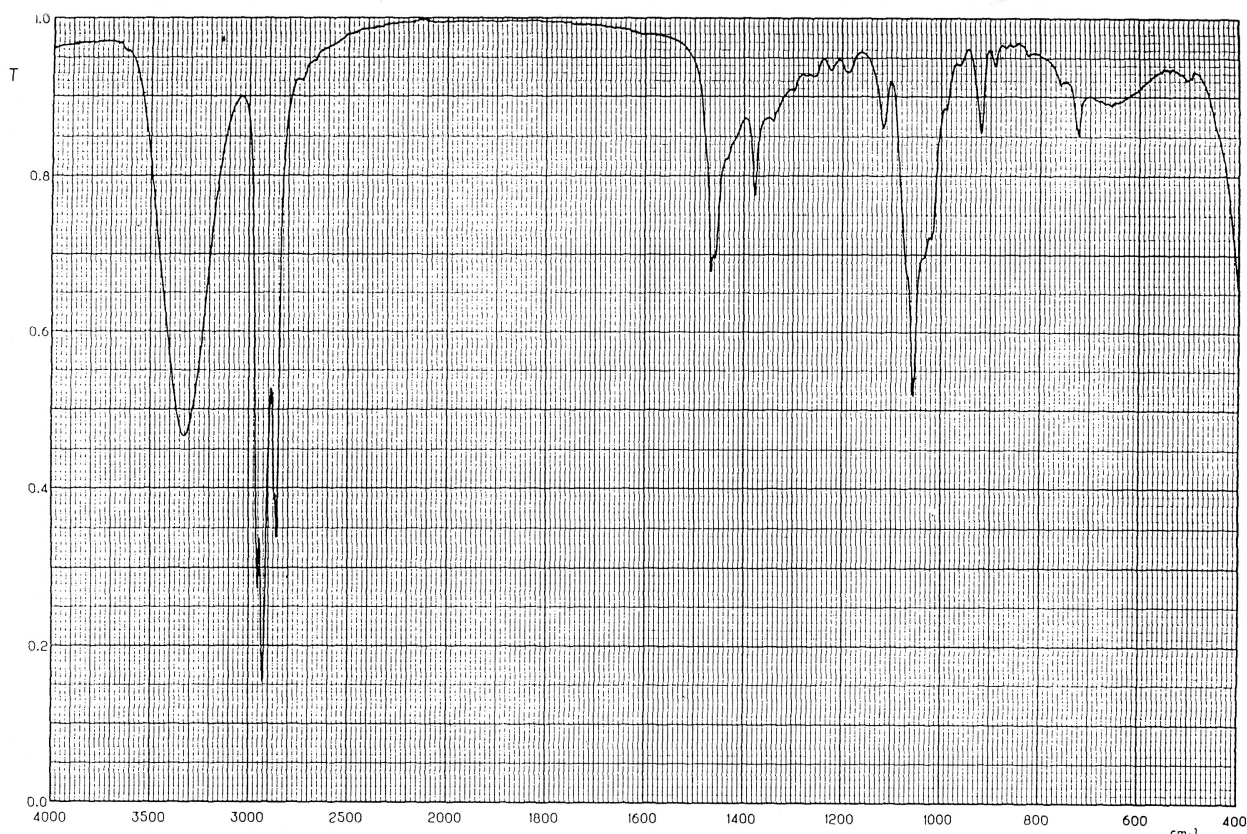
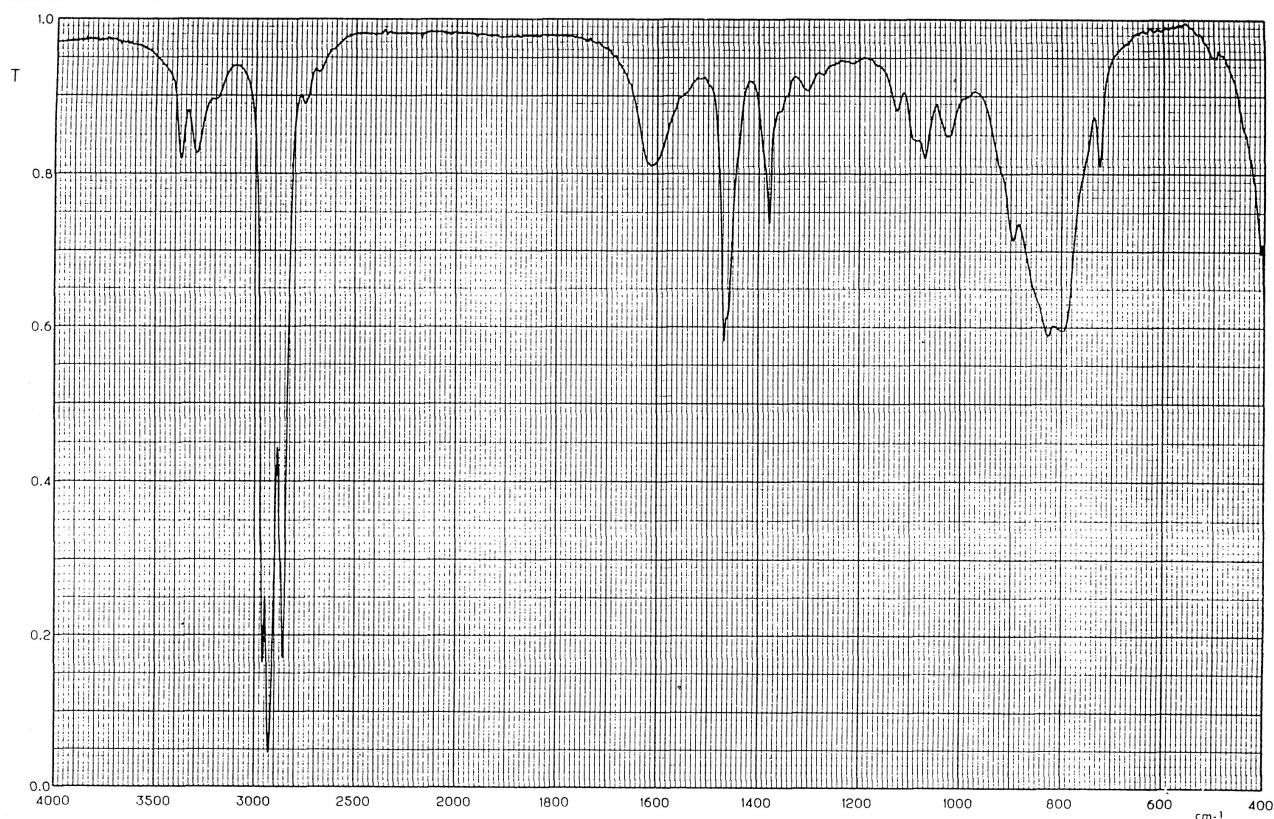


Figure 1 : spectre 1

Réponse du candidat :

Le spectre IR met en évidence :

nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	mode de vibration	groupement chimique
3320	valence (v)	O-H
2840-2960	valence (v)	$C_{\text{tet}}-H$
1460	déformation	$C_{\text{tet}}-H$
1430	déformation	O-H
1380	déformation	CH_3 (Umbrella)
1060	valence (v)	C-O
660	déformation	O-H

7^{ème} question**(3 points)****Interpréter les bandes d'absorption de valence du spectre 2 :***Figure 2 : spectre 2***Réponse du candidat :****Le spectre IR met en évidence :**

nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	mode de vibration	groupement chimique
3300 et 3400	valence (v)	N-H
2840-2960	valence (v)	C _{tet} -H
1610	déformation	N-H
1460	déformation	C _{tet} -H
1380	déformation	CH ₃ (Umbrella)
800	déformation	N-H

8^{ème} question

(3 points)

Écrire la réaction du composé A avec l'ammoniac. Identifier les composés A et B, à l'aide de l'analyse des spectres et des masses molaires.

Réponse du candidat :

A est un alcool et B une amine primaire.



$$M_A = 12 \times (n + 1) + 2n + 4 + 16 = 102 \Rightarrow n = 5$$

A est donc l'hexanol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ et B l'hexylamine $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$

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	F ; 2 bandes
		690 – 770	
C _{tri} -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 _{tri} -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_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).

C-N

valence

1250-1360

variables ; 3 ou 4 bandes