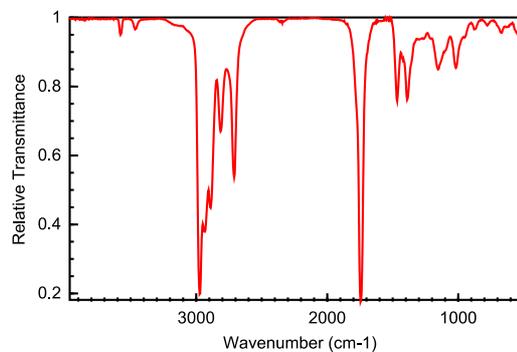
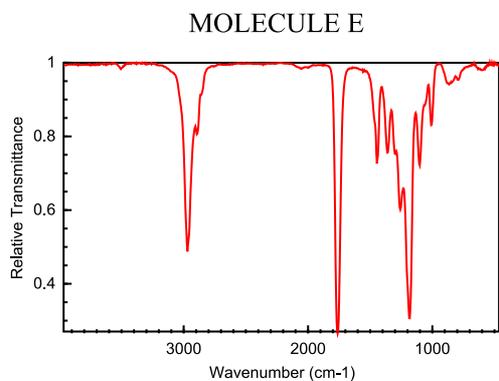
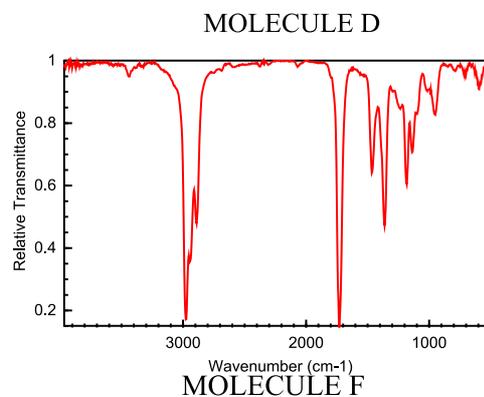
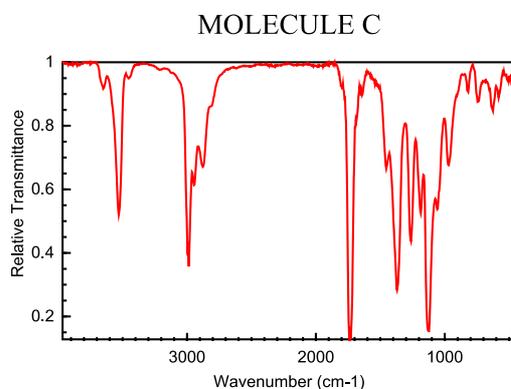
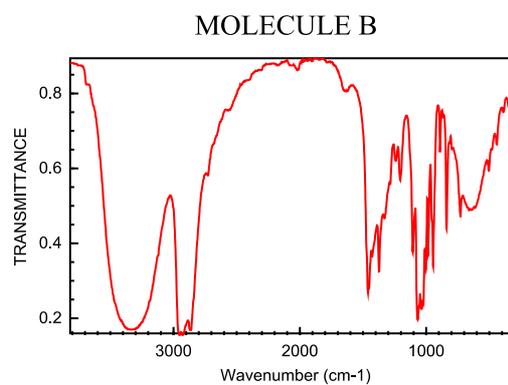
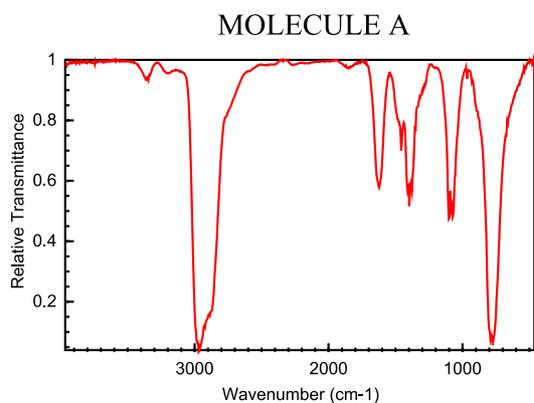


## Correction du DST 2 - Analyse (sur 18 points) (1h00)

*Documents non autorisés - Calculatrice autorisée  
Justifier les calculs  
Séparer calcul littéral et numérique*

### Exercice 1 : Exploitation de spectres IR (9 points)



Pour chaque spectre de molécules A, B, C, D, E, et F, on propose 3 possibilités qui sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Molécule inconnue	Molécules proposées correspondantes à celle inconnue (toutes en phase gazeuse sauf mention contraire)
A	2-methylpropan-2-ol Butan-2-one Ethanamine
B	Pentan-2-ol en phase condensée Acide propanoïque en phase condensée Butan-2-ol
C	3-hydroxybutanone (butan-2-one avec OH sur 3 <sup>ème</sup> C) Pentan-2-ol Pentan-3-one
D	3-hydroxypentan-2-one (pentan-2-one avec OH sur 3 <sup>ème</sup> C) 3-méthylpentan-2-one 2-méthylpentan-2-ol
E	Acide Butanoïque Butan-2-one Butanoate d'éthyle
F	3-méthylpentanal Acide 2-méthylpropanoïque Ethanoate de méthyle

- Choisir la molécule correspondant à chaque spectre.
- Pour chaque molécule, en vous aidant de la table IR en annexe, identifier l'absence ou la présence de la ou des bandes qui permettent de justifier votre choix.

### CORRIGÉ CI-DESSOUS :

Molécule inconnue	Molécules proposées correspondantes à celle inconnue (toutes en phase gazeuse sauf mention contraire)
A	2-methylpropan-2-ol : NON, pas de bande OH à 3700 cm <sup>-1</sup> Butan-2-one : NON : pas de bande C=O à 1800 cm <sup>-1</sup> Ethanamine : OUI, bande peu intense et fine vers 3300 cm <sup>-1</sup> due à NH
B	Pentan-2-ol en phase condensée : OUI : bande large du OH vers 3300 cm <sup>-1</sup> Acide propanoïque en phase condensée : NON, pas de bande C=O à 1800 cm <sup>-1</sup> malgré la bande large OH Butan-2-ol : en phase gazeuse : NON car bande large OH
C	3-hydroxybutanone (butan-2-one avec OH sur 3 <sup>ème</sup> C) : OUI, bande OH à 3700 cm <sup>-1</sup> et bande C=O à 1800 cm <sup>-1</sup> Pentan-2-ol : NON, il y a une bande à 1800 cm <sup>-1</sup> Pentan-3-one : NON, il y a une bande à 3700 cm <sup>-1</sup>
D	3-hydroxypentan-2-one (pentan-2-one avec OH sur 3 <sup>ème</sup> C) : NON bande CO à 1800 cm <sup>-1</sup> mais pas de bande OH à 3700 cm <sup>-1</sup> 3-méthylpentan-2-one : OUI : bande C=O à 1800 cm <sup>-1</sup> et bande C-H à 3000 cm <sup>-1</sup> 2-méthylpentan-2-ol : pas de bande OH à 3700 cm <sup>-1</sup>

E	<p>Acide Butanoïque : NON : il y a bien une bande CO à <math>1800\text{ cm}^{-1}</math> mais pas de bande OH à <math>3700\text{ cm}^{-1}</math></p> <p>Butan-2-one : ça pourrait mais la bande des esters est à <math>1200\text{ cm}^{-1}</math> ! donc NON</p> <p>Butanoate d'éthyle : OUI : il y a la bande CO et en plus la bande à <math>1200\text{ cm}^{-1}</math> des esters</p>
F	<p>3-méthylpentanal : OUI : bande C=O à <math>1800\text{ cm}^{-1}</math> + bande CH à <math>3000\text{ cm}^{-1}</math></p> <p>Acide 2-méthylpropanoïque : NON, pas de bande OH à <math>3700\text{ cm}^{-1}</math></p> <p>Ethanoate de méthyle : NON pas de bande CO des esters à <math>1200\text{ cm}^{-1}</math></p>

### Exercice 2 : Séparation d'acide gras par HPLC (9 points)

La séparation d'acides gras est effectuée en mode isocratique sur une colonne de longueur  $L = 15\text{ cm}$  et de diamètre interne  $d = 4,6\text{ cm}$  dont la phase stationnaire est constituée de particules sphériques d'octyl-silice (C8) de  $4\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre. La phase mobile a la composition suivante :

Solvant d'élution	Acétonitrile	THF	$\text{H}_3\text{PO}_4$ à 1%
% V/V	50	22	28

La colonne est réglée à  $35^\circ\text{C}$  et le débit est de  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Le schéma d'un chromatogramme étalon est donné sur la figure ci-dessous :

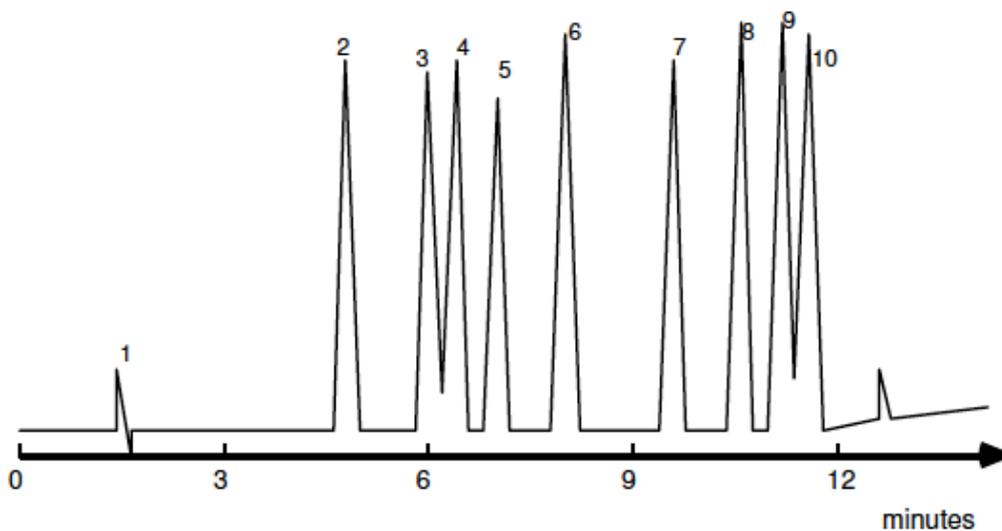


figure 1 . Schéma du chromatogramme étalon obtenu par injection de  $10\text{ }\mu\text{l}$  d'une solution  $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acides gras dans la phase mobile

acides gras	$t_R$ (min)	w (min)
2 : acide linoléique (C18:3,cis)	4,82	0,39
3 : acide palmitoléique (C16:1,cis)	6	0,40
4 : acide trans-héxadécénoïque	6,35	0,40

(C16:1,trans)		
5 : acide linoléique (C18:2,cis)	6,94	0,41
6 : acide trans-linoléique (C18:2,trans)	8	0,41
7 : acide palmitique (C16:0)	9,53	0,41
8 : acide oléique (C18:1,cis)	10,47	0,42
9 : acide élaïdique (C18:1,trans)	11,18	0,42
10 : acide stéarique (C18:0)	11,53	0,42

1) Aux vues des informations données dans l'énoncé, indiquer si cette chromatographie est une chromatographie de partage ou d'adsorption ? Dans quel mode (classique ou inverse) ? Justifier votre réponse. **(1 point)**

C'est une chromatographie de partage en mode inverse car la phase stationnaire utilisée est une phase greffée C8 apolaire et la phase mobile est un mélange de solvants polaires.

2) Que veut dire mode isocratique ? **(0,5 point)**

La composition de la phase mobile ne change pas au cours de la séparation chromatographique.

3) Le pic n° 1 permet d'estimer la valeur du temps mort.

- a - Définir le temps mort  $t_m$ . **(0,5 point)**

C'est la durée qu'il faut à une espèce non retenue le long de la colonne pour parcourir une longueur L de la colonne.

- b - Démontrer que le volume total de la colonne  $V_t = 2,49$  mL. **(0,5 point)**

$$V_t = L \cdot \pi r^2 = L \cdot \pi d^2 / 4 = 15 \times \pi \times 0,46^2 / 4 = 2,49 \text{ cm}^3.$$

- c - En déduire le volume occupé par la phase mobile  $V_m$  sachant que celui-ci représente la moitié du volume total de la colonne. **(0,25 point)**

$$V_m = V_t / 2 = 1,25 \text{ mL}.$$

- d - En déduire la valeur du temps mort  $t_m$ . **(0,5 point)**

$$t_m = \frac{V_m}{D} = \frac{1,25 \text{ mL}}{1 \text{ mL/min}} = 1,25 \text{ min}$$

4) On s'intéresse dans cette question au facteur de rétention  $k'$ .

- a - Rappeler l'expression littérale du facteur de rétention  $k'$  en fonction du temps de rétention  $t_R$  d'un composé et du temps mort  $t_m$ . **(0,5 point)**

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

- b - Calculer les facteurs  $k'$  des différents acides (**annexe 1 à rendre avec la copie**). **(2,25 points)**

acides gras	$k'$
acide linoléique (C18:3,cis)	$\frac{4,82 - 1,25}{1,25} = 2,86$
acide palmitoléique (C16:1,cis)	$\frac{6 - 1,25}{1,25} = 3,8$
acide trans-héxadécénoïque (C16:1,trans)	$\frac{6,35 - 1,25}{1,25} = 4,08$
acide linoléique (C18:2,cis)	$\frac{6,94 - 1,25}{1,25} = 4,55$
acide trans-linoléique (C18:2,trans)	$\frac{8 - 1,25}{1,25} = 5,4$
acide palmitique (C16:O)	$\frac{9,53 - 1,25}{1,25} = 6,62$
acide oléique (C18:1,cis)	$\frac{10,47 - 1,25}{1,25} = 7,38$
acide élaïdique (C18:1,trans)	$\frac{11,18 - 1,25}{1,25} = 7,94$
acide stéarique (C18:O)	$\frac{11,53 - 1,25}{1,25} = 8,22$

- c - Les valeurs des facteurs  $k'$  obtenues sont-elles optimales ? Proposer des solutions et conclure. **(1 point)**

Les valeurs de  $k'$  pour les 4 premiers acides sont optimales car comprises entre 1 et 5. Par contre les valeurs pour les 5 derniers acides sont trop élevées. On pourrait améliorer les valeurs de  $k'$  en diminuant la durée d'analyse, soit en augmentant les proportions d'acétonitrile et surtout de THF dans la phase mobile au risque de diminuer la résolution.

On pourrait aussi augmenter le débit.

- 5) On s'intéresse dans cette question à la résolution  $R_s$ .

- a - Rappeler l'expression littérale de la résolution  $R_s$  en fonction des temps de rétention  $t_R(A)$  et  $t_R(B)$ , ainsi que des largeurs à la base des pics correspondants  $w_A$  et  $w_B$ . **(0,5 point)**

$$R_s = \frac{2(t_R(B) - t_R(A))}{w_A + w_B}$$

- b - Calculer les résolution  $R_s$  (**annexe 2 à rendre avec la copie**). **(1 point)**

acides gras	$R_s$
$R_s(\text{acide palmitoléique, acide trans-héxadécénoïque}) = R_s(3,4)$	$\frac{2(6,35 - 6)}{0,8} = 0,88$

$R_s(\text{acide élaïdique, acide stéarique}) = \frac{R_s(9,10)}{R_s(9,10)}$	$\frac{2(11,53 - 11,18)}{0,84} = 0,83$
--	--

- c - Les valeurs des résolutions obtenues sont-elles optimales ? Conclure. **(0,5 point)**

Les valeurs de  $R_s$  sont toutes les deux inférieures à 1,5 donc absolument pas optimales. Ces valeurs indiquent que les acides palmitoléique et trans-héxadécénoïque sont mal séparés ainsi que les acides élaïdique et acide stéarique.

FIN DE L'ÉPREUVE

### Annexe 1 : tableau des $k'$ à remplir pour chaque acide

acides gras	$k'$
acide linoléique (C18:3,cis)	
acide palmitoléique (C16:1,cis)	
acide trans-héxadécénoïque (C16:1,trans)	
acide linoléique (C18:2,cis)	
acide trans-linoléique (C18:2,trans)	
acide palmitique (C16:0)	
acide oléique (C18:1,cis)	
acide élaïdique (C18:1,trans)	
acide stéarique (C18:0)	

### Annexe 2 : tableau des $R_s$ à remplir deux couples d'acide

acides gras	$R_s$
$R_s$ (acide palmitoléique, acide trans-héxadécénoïque) = $R_s(3,4)$	
$R_s$ (acide élaïdique, acide stéarique) = $R_s(9,10)$	