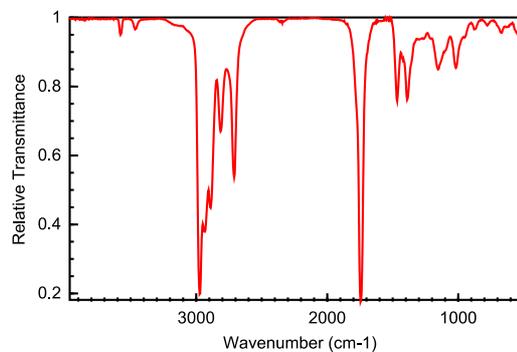
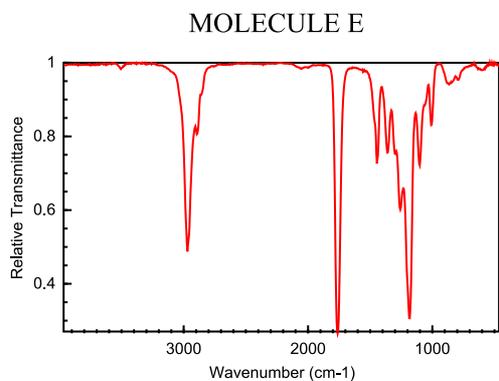
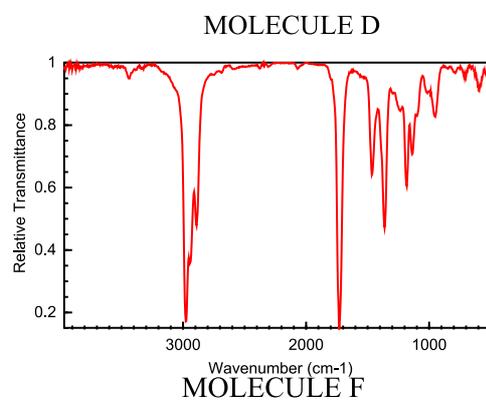
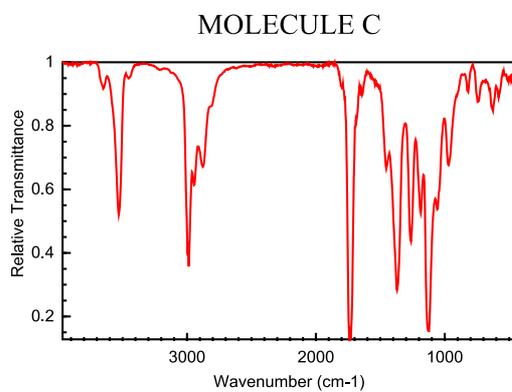
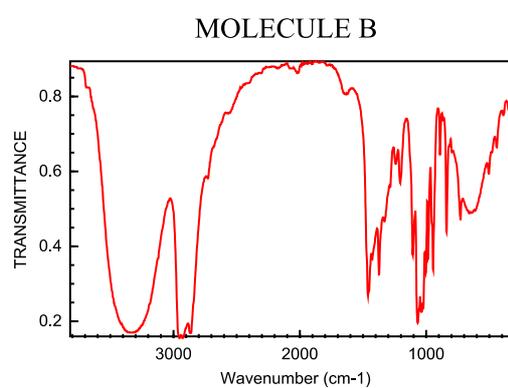
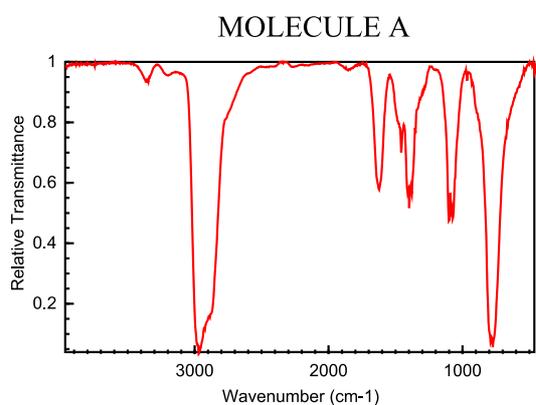


DST 2 - Analyse (sur 18 points) (1h00)

*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-méthylpropan-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 ^{ème} C) Pentan-2-ol Pentan-3-one
D	3-hydroxypentan-2-one (pentan-2-one avec OH sur 3 ^{ème} 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.

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 $L = 15$ cm et de diamètre interne $d = 4,6$ cm dont la phase stationnaire est constituée de particules sphériques d'octyl-silice (C8) de $4 \mu\text{m}$ de diamètre. La phase mobile a la composition suivante :

Solvant d'élution	Acétonitrile	THF	H ₃ PO ₄ à 1%
% V/V	50	22	28

La colonne est réglée à 35°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 :

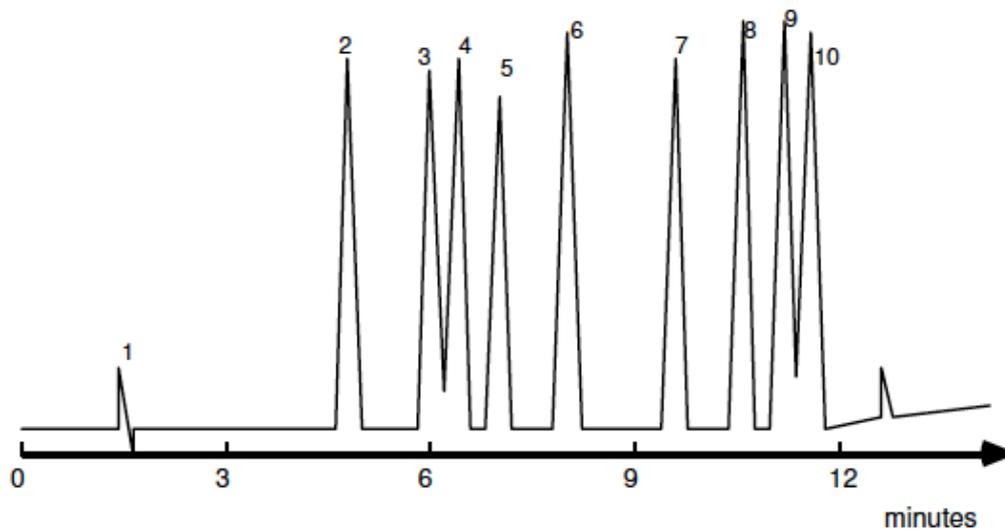


figure 1 . Schéma du chromatogramme étalon obtenu par injection de $10 \mu\text{l}$ d'une solution $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'acides gras dans la phase mobile

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 (C16:1,trans)	6,35	0,40
5 : acide linoléique (C18:2,cis)	6,94	0,41
6 : acide trans-linoléique (C18:2,trans)	8	0,41
7 : acide palmitique (C16:O)	9,53	0,41
8 : acide oléique (C18:1,cis)	10,47	0,40
9 : acide élaïdique (C18:1,trans)	11,18	0,40
10 : acide stéarique (C18:O)	11,53	0,40

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.

2) Que veut dire mode isocratique ?

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

- a - Définir le temps mort t_m .

- b - Démontrer que le volume total de la colonne $V_t = 2,49 \text{ mL}$.

- 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.

- d - En déduire la valeur du temps mort t_m .

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 .

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

- c - Les valeurs des facteurs k' obtenues sont-elles optimales ? Proposer des solutions et conclure.

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 .

- b - Calculer les résolutions R_s (**annexe 2 à rendre avec la copie**).

- c - Les valeurs des résolutions obtenues sont-elles optimales ? Conclure.

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 0 : Extrait de 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.
 : distinguer les atomes de carbone tétraogonaux (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).

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) = $R_s(9,10)$	