

Correction DTS n° 2

ANALYSE

(1h00)

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

Exercice 1 : Spectrophotométrie IR : (12,5 points)

1) Quelles sont les conditions requises pour qu'une molécule puisse donner un spectre en spectroscopie IR ? **(1 point)**

Il faut que chacune de ses liaisons possède un moment dipolaire non nul et il faut que chacune de celles-ci rentre en résonance (c.a.d qu'il y aura absorption ssi $\nu = \nu_0$, la fréquence ν de l'onde IR est égale à la fréquence propre ν_0 de vibration de la molécule).

2) Qu'appelle-t-on masse réduite d'une molécule diatomique ? **(1 point)**

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

Où m_A et m_B sont les masses respectives des atomes A et B de la molécule AB.

3) En considérant qu'une liaison chimique entre deux atomes peut-être assimilée à un oscillateur harmonique, calculer la constante de force de liaison C-Cl pour la molécule de tétrachlorure de carbone, sachant que la bande spectrale correspond au nombre d'onde $\lambda^{-1} = 715 \text{ cm}^{-1}$. **(2 points)**

Données : célérité de la lumière $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

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

masses molaires : $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$\lambda^{-1} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ainsi, $k = 4\pi^2 \cdot c^2 \cdot \mu \cdot \lambda^{-2}$

D'autre part,

$$\mu = \frac{m_C \cdot m_{Cl}}{m_C + m_{Cl}} = \frac{M_C \cdot M_{Cl}}{N_A(M_C + M_{Cl})} = 1,5 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Et $\lambda^{-1} = 715 \text{ cm}^{-1} = 71500 \text{ m}^{-1}$, ainsi $k = 270 \text{ N.m}^{-1}$

4) Rappeler, en détaillant, les principales méthodes utilisées pour l'analyse d'une poudre en spectrophotométrie IR. **(2 points)**

En transmission, il existe deux méthodes :

- la méthode qui consiste à mélanger la poudre dans une huile minérale type nujol, puis ensuite de placer ce mélange entre deux fenêtres KBr pour analyse au spectromètre IR ;
- la méthode qui consiste à effectuer une pastille de cette poudre préalablement mélangé a du KBr en poudre, puis d'en faire directement l'analyse au spectromètre IR.

En réflexion, il existe deux méthodes :

- la méthode qui consiste à placer directement la poudre sur un cristal d'un dispositif ATR ;
- la méthode qui consiste à placer la poudre dans une coupelle d'un dispositif de réflexion diffuse, puis d'en faire l'analyse au spectromètre IR.

5) Interprétation de spectres :

Un composé A de formule C_xH_yO 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.

- a - Interpréter les principales bandes de vibration d'élongation des spectres 1 et 2. **(annexe 1 à rendre avec la copie). (3 + 2,5 points)**

Cf annexe.

- b - Identifier les composés A et B. **(1 point)**

Données : les composés chimiques sont acycliques et non ramifiés.

Masses molaires : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

A est un alcool et B une amine primaire :



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

Finalement, A : hexanol et B : hexylamine.

Exercice 2: Chromatographie (7,5 points)

Trois composés A, B et C sont séparés par chromatographie sur une colonne d'une longueur de 5 cm. La vitesse linéaire moyenne de la phase mobile est de $0,16 \text{ cm.s}^{-1}$. Les temps de rétention et les largeurs à la base des pics sont donnés par le tableau suivant :

Composé	t_R (min)	w (?)
A	2,50	0,32
B	5,20	0,69
C	10,00	1,46

1) En quelle unité exprime-t-on w ? À quoi correspond w ? **(1 point)**

w représente la largeur à la base du pic chromatographique et s'exprime en minutes.

2) Quel est le composé le plus retenu ? **(1 point)**

Le composé le plus retenu est celui qui a le temps de rétention le plus grand, c.a.d ici le composé C.

3) Calculer le temps mort t_M . **(1 point)**

$$u = \frac{L}{t_M} \Rightarrow t_M = \frac{L}{u} = \frac{5 \text{ cm}}{0,16 \text{ cm.s}^{-1}} = 31,25 \text{ s} = 0,52 \text{ min}$$

4) Calculez pour chaque composé : **(1,5 points)**

- le facteur de rétention k' ;

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

- le nombre de plateaux théoriques N (les pics sont supposés gaussiens).

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

composés	k'	N
A	3,81	977
B	9	909
C	18,2	751

5) Calculez pour chaque couple : **(1,5 points)**

- le facteur de sélectivité α ;

$$\alpha = \frac{t_R(B) - t_M}{t_R(A) - t_M}$$

- la résolution R_s .

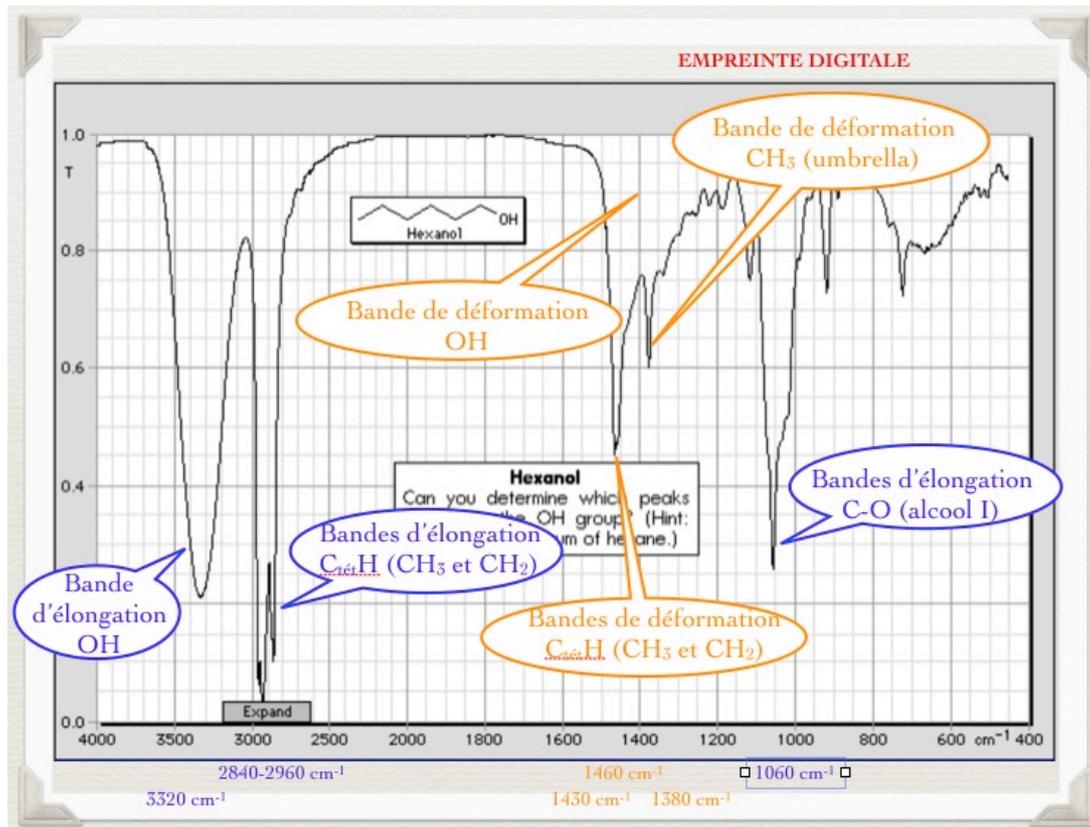
$$R_s = \frac{2(t_R(B) - t_R(A))}{w_A + w_B}$$

couples	α	R_s
A/B	2,36	5,35
B/C	2,02	4,47
C/A	4,79	8,43

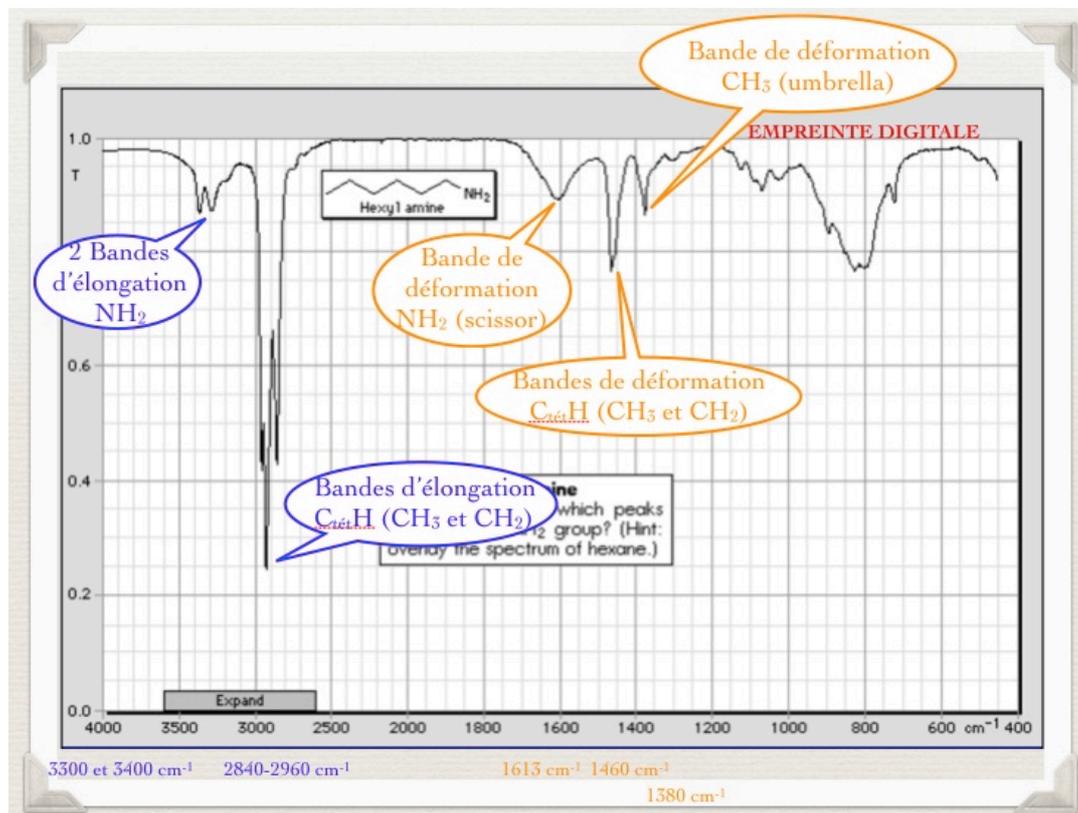
6) Conclure sur la séparation des composés étudiés. **(1,5 points)**

On a une bonne séparation car les $R_s > 1,5$, et les valeurs de α étant relativement élevées. Néanmoins, excepté pour le premier composé, les valeurs de k' sont trop élevées car elles devraient être comprises entre 1 et 5. On pourrait diminuer la durée d'analyse tout en gardant une bonne séparation.

ANNEXE 1 SPECTRE N° 1



SPECTRE N° 2



ANNEXE 2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétraogonalC_{tri} : C trigonal >C=C_{di} : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	M
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	M
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	M
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	F
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F

C _{tet} -I	Élongation	≈ 500	F
---------------------	------------	-------	---