

Correction DTS n° 2

ANALYSE

(1h00)

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

Exercice 1 : Spectrophotométrie IR : (10,5 points)

Lorsqu'un rayonnement IR de fréquence ν interagit avec une liaison polaire A-B, le ressort modélisant la liaison décrit des oscillations forcées, à la fréquence ν , et absorbe pour ce faire, l'énergie du rayonnement lumineux.

Lorsque $\nu = \nu_0$ fréquence propre d'absorption de la liaison A-B, l'absorption est maximale et se traduit, sur un spectre par une faible transmittance.

1) Comment appelle-t-on les bandes de vibrations observées sur le spectre ? **(0,5 point)**

Ce sont des bandes de vibrations d'élongation (valence) ou de déformation.

2) 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 possèdent 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).

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

En transmission, il existe deux méthodes :

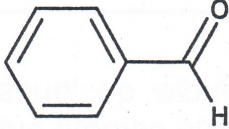
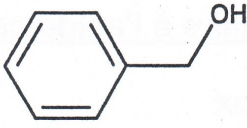
- la méthode qui consiste à mélanger la poudre dans une huile minérale type nujol, puis ensuite de placer ce mélange entre deux fenêtres KBr pour analyse au spectromètre IR ;
- la méthode qui consiste à effectuer une pastille de cette poudre préalablement mélangée à du KBr en poudre, puis d'en faire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

4) On a relevé sur les spectres IR du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique des bandes de forte absorbance correspondant à la vibration de valence de la liaison CO. Le tableau ci-après donne les valeurs des nombres d'onde σ_{CO} de ces bandes.

Calculer la constante de force de liaison du ressort modélisant la liaison CO dans les deux cas. Commenter. (2,5 points)

nom	formule	σ_{CO}
benzaldéhyde		1703 cm^{-1}
alcool benzylique		1023 cm^{-1}

Données :

$$M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

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

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

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,

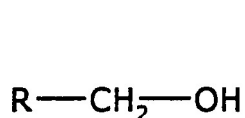
$$\mu = \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} = \frac{M_C \cdot M_O}{N_A(M_C + M_O)} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

d'où les résultats :

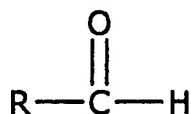
noms	$\sigma_{C=O}$ (cm^{-1})	k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
benzaldéhyde	1703	1170
Alcool benzylique	1023	424

Le nombre d'onde est d'autant plus grand que la multiplicité de la liaison est importante. Les constantes de force de liaison variant dans le même sens.

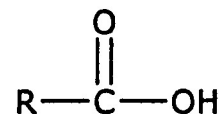
5) Nommer la fonction chimique présente dans les molécules symbolisées de la manière suivante où R représente un groupe alkyle. **(0,75 point)**



Fonction alcool



fonction aldéhyde



fonction acide carboxylique

6) Les spectres IR des molécules précédentes pour lesquelles R est le groupe CH₃, sont représentés en **annexe 1**.

Analyser les bandes principales (préciser le type de liaison, la nature et les nombres d'onde). Attribuer à chacune des molécules son spectre IR. (On pourra s'aider de la table reproduite en **annexe 2**, donnant les nombres d'onde des vibrations des liaisons les plus courantes).

(3,75 points)

Spectre 1 :

- massif d'élongation OH d'un acide carboxylique, situé entre 2500 et 3200 cm⁻¹.
- bandes d'élongation C_{tet}-H situées entre 2800 et 3000 cm⁻¹.
- bande d'élongation carbonyle C=O située entre 1680 et 1710 cm⁻¹.
- bandes de déformation C_{tet}-H situées entre 1410 et 1460 cm⁻¹.
- bande de déformation CH₃ (umbrella) située à 1380 cm⁻¹.

Ce spectre est celui de l'acide acétique CH₃-COOH

Spectre 2 :

- bande d'élongation typique OH d'un alcool, située entre 3200 et 3400 cm⁻¹.
- bandes d'élongation C_{tet}-H situées entre 2800 et 3000 cm⁻¹.
- bande d'élongation C-O située vers 1050 cm⁻¹.
- bandes de déformation C_{tet}-H situées vers 1460 cm⁻¹.
- bande de déformation CH₃ (umbrella) située à 1380 cm⁻¹.

Ce spectre est celui de l'éthanol CH₃-CH₂-OH

Spectre 3 :

- bandes d'élongation C_{tet}-H situées entre 2800 et 3000 cm⁻¹.
- 2 bandes d'élongation C_{tri}-H situées entre 2750 et 2900 cm⁻¹.
- bande d'élongation carbonyle C=O située entre 1650 et 1730 cm⁻¹.
- bandes de déformation C_{tet}-H située vers 1470 cm⁻¹.
- bandes de déformation CH₃ (umbrella) située à 1380 cm⁻¹.

Ce spectre est celui de l'acétaldéhyde CH₃-CHO

Exercice 2 : Dosage par HPLC (9,5 points)

Le dosage d'un médicament à partir du plasma est effectué par chromatographie en phase liquide haute performance avec une détection à 254 nm.

1/ Sachant que la hauteur d'un plateau théorique est de 7,9 μm et que la colonne présente un nombre de plateaux de 6327, quelle est la longueur de la colonne utilisée ? **(1 point)**

$$H = \frac{L}{N} \Rightarrow L = H \cdot N = 7,9 \times 6327 = 5,0 \cdot 10^5 \mu\text{m} = 5,0 \text{ cm}$$

2/ Pour doser le médicament dans le plasma d'un patient, vous réalisez une gamme d'étalonnage. Sachant que vous disposez de 2 mL d'une solution étalon du médicament à une concentration de 10 $\mu\text{g/mL}$ et de 2 mL de plasma sans médicament (diluante), proposer un tableau de préparation d'une gamme contenant 6 points dont le blanc et dont le point le plus concentré est à une concentration de 10 $\mu\text{g/mL}$. **(3 points)**

Pt de gamme	0	1	2	3	4	5
$V_{\text{étalon}}$ (mL)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
V_{plasma} (mL)	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
C ($\mu\text{g/mL}$)	0	2	4	6	8	10

Tous les points de gamme et l'inconnue sont ensuite traités de la manière suivante. Il faut faire une extraction avec 5 mL d'acétate d'éthyle. Après mélange et décantation, le solvant organique est isolé puis évaporé. Le résidu est reconstitué avec 300 μL de phase mobile puis lavé à l'hexane. Enfin 100 μL sont injectés dans la colonne chromatographique. Malgré toutes les précautions, la justesse du dosage est jugée insuffisante. Nous décidons alors de refaire le dosage en utilisant la méthode de l'étalonnage interne.

3/ Qu'est-ce qu'un dosage par étalonnage interne en chromatographie ? **(1 point)**

Un dosage par étalonnage interne, consiste à ajouter le même volume dans chaque point de gamme d'étalonnage, d'un composé supplémentaire qui ne se trouve pas dans l'échantillon à doser, que l'on appelle étalon interne. On connaît la concentration de l'étalon interne ajouté.

4/ Ce type de dosage nécessite l'emploi d'une molécule qui sera l'étalon interne. Parmi les molécules dont certaines caractéristiques sont répertoriées dans le tableau n°1 ci-après, laquelle choisissez-vous et pourquoi ? (w est la largeur à la base du pic) **(1 point)**

Tableau 1 : Caractéristiques de molécules proposées comme étalon interne.

molécules	t_R (min)	w (s)	propriétés
A	12	30	soluble dans l'acétate d'éthyle, et absorbe à 254 nm
B	8	30	insoluble dans l'acétate d'éthyle
C	12	30	n'absorbe que dans le visible
D	8	120	absorbe à 254 nm

Nous choisissons préférentiellement la molécule A car elle doit être soluble dans le solvant organique (l'acétate d'éthyle) et elle doit être détectée donc elle doit absorber à la longueur d'onde de détection de 254 nm.

Les mesures effectuées donnent un temps mort à 1,6 minutes. Le temps de rétention du médicament est à 10 minutes et la largeur à la base de son pic est de 15 secondes. Le temps de rétention et la largeur à la base du pic de l'étalon interne sont les mêmes que dans le tableau n° 1 ci-dessus.

5/ Calculer les facteurs de capacité k' et de sélectivité α pour le médicament et l'étalon interne. **(2 points)**

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{10 - 1,6}{1,6} = 5,25$$
$$\alpha = \frac{t_{\text{Rétalon}} - t_M}{t_{\text{Rmédicament}} - t_M} = \frac{12 - 1,6}{10 - 1,6} = 1,24$$

6/ Calculer la résolution. Que dire de la séparation entre le médicament et l'étalon interne ? **(1,5 point)**

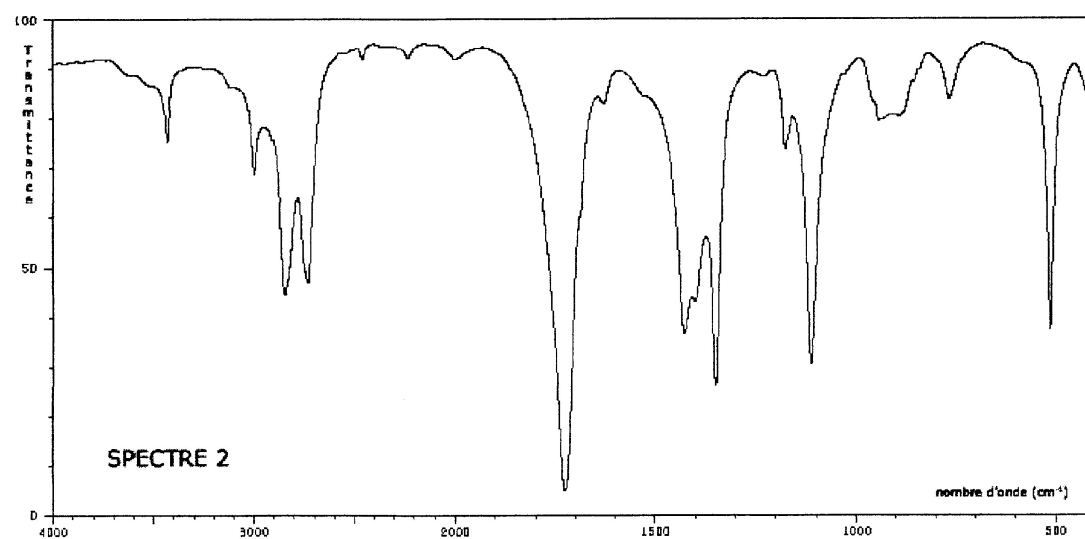
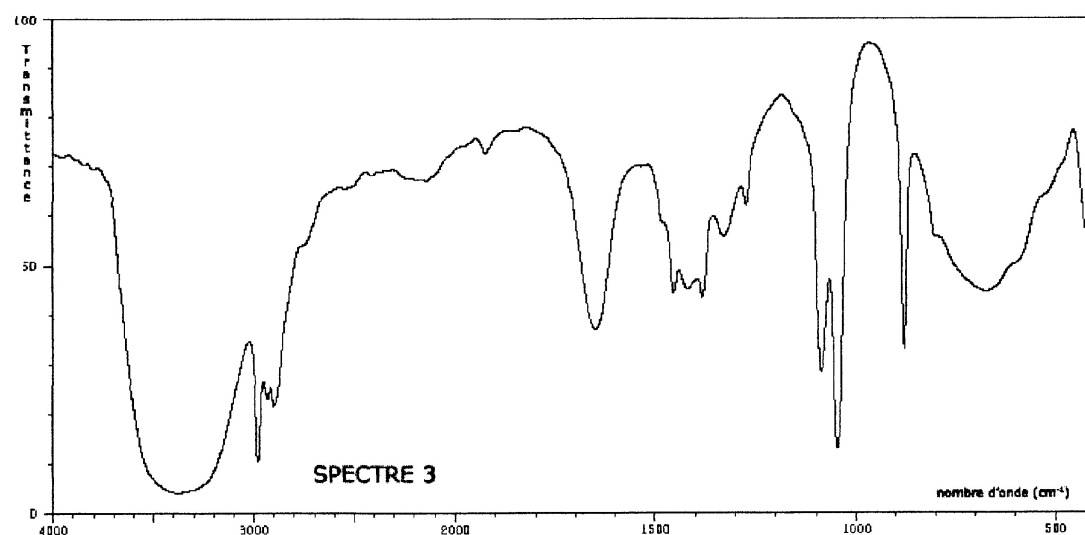
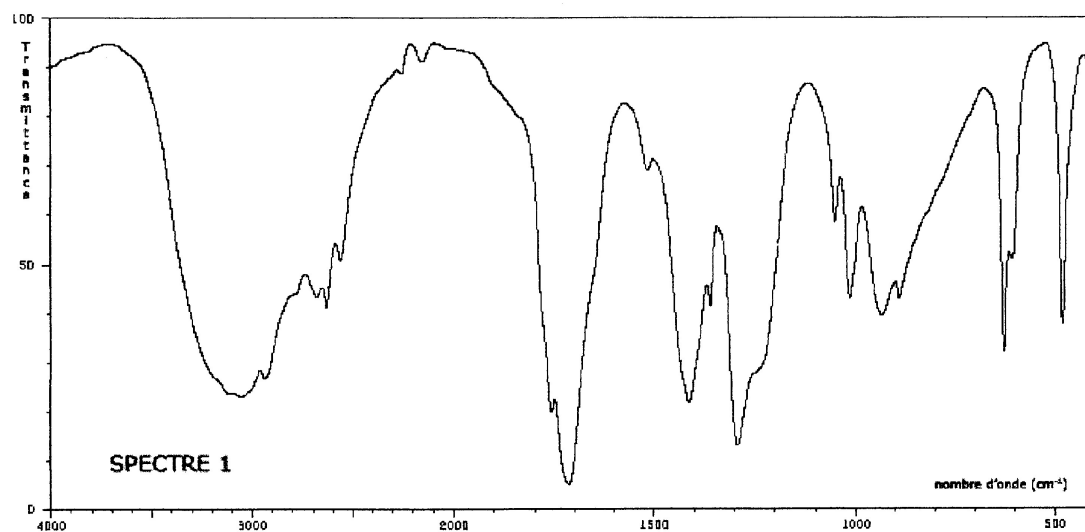
$$R_s = \frac{2(t_{\text{Rétalon}} - t_{\text{Rmédicament}})}{w_{\text{étalon}} + w_{\text{médicament}}} = \frac{2(12 - 10)}{(15 + 30)/60} = 5,33$$

On a une bonne séparation car $R_s > 1,5$, et la valeur de α étant relativement élevée. Néanmoins, la valeur de k' est un peu élevée car elle devrait être comprise entre 1 et 5. On pourrait diminuer la durée d'analyse tout en gardant une bonne séparation.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1

SPECTRES IR des espèces $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-H}$ $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{O})\text{-OH}$



ANNEXE 2
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 <i>o</i> -disubstitué	déformation	735 – 770	F
<i>m</i> -disubstitué	déformation	750 – 810	F et m ; 2 bandes
		680 – 725	
<i>p</i> -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}).