

DTS n° 2
ANALYSE
(1h00)

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

Exercice 1 : Application de la Spectrométrie IR dans le domaine de l'art (10,5 points)

La spectrométrie IR est utilisée par les conservateurs d'œuvre d'art. En effet, en identifiant les molécules entrant dans la composition de l'œuvre, il est possible de comprendre les techniques employées par les artistes à l'époque de leurs créations.

Il est également possible de fournir aux historiens de précieux renseignements sur les échanges commerciaux existant aux époques concernées.

1) Déterminer la masse m_C d'un atome de carbone puis la masse m_O d'un atome d'oxygène. En déduire la valeur de la masse réduite μ .

Données :

$$M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1} ; M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1} ; N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

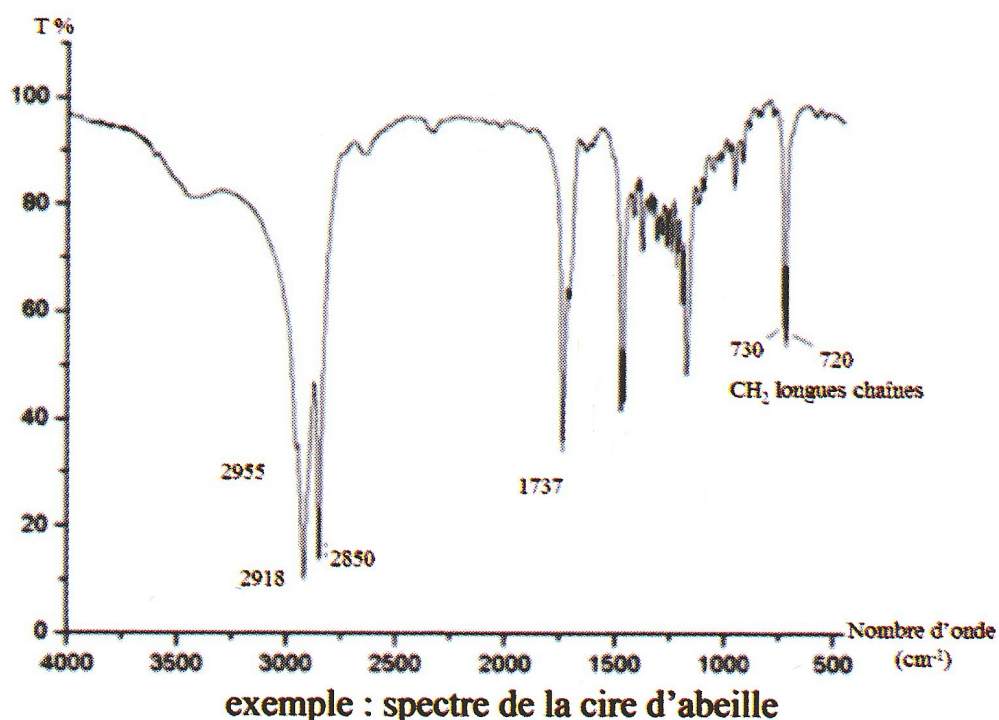
2) Rappeler l'expression de la fréquence propre d'oscillation ν_0 dans le modèle classique de l'oscillateur harmonique. Identifier les grandeurs physiques de l'expression.

3) En déduire la valeur de cette fréquence d'oscillation. (On donne pour cette liaison, la constante de force $k = 3500 \text{ N.m}^{-1}$).

4) En déduire le nombre d'onde du rayonnement nécessaire à l'excitation de cette liaison.

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

Pour réaliser le spectre infrarouge d'une molécule, on travaille avec des longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 15 μm . Lorsqu'une longueur d'onde correspond à la fréquence d'excitation d'une liaison chimique, l'énergie du rayonnement est absorbée par la molécule. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié ; ce spectre présentant des bandes d'absorption correspondant à l'excitation de certaines liaisons chimiques.



5) Analyser le spectre de la cire d'abeille. Quelle information supplémentaire donne la bande des CH_2 à $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$?

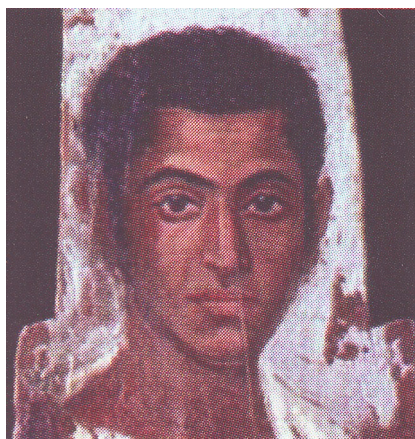
Application à l'étude du liant des portraits du Fayoum :

La spectrométrie IR se présente ainsi comme une technique d'analyse vibrationnelle. Elle permet l'analyse structurale fonctionnelle, c'est-à-dire la caractérisation de fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes.

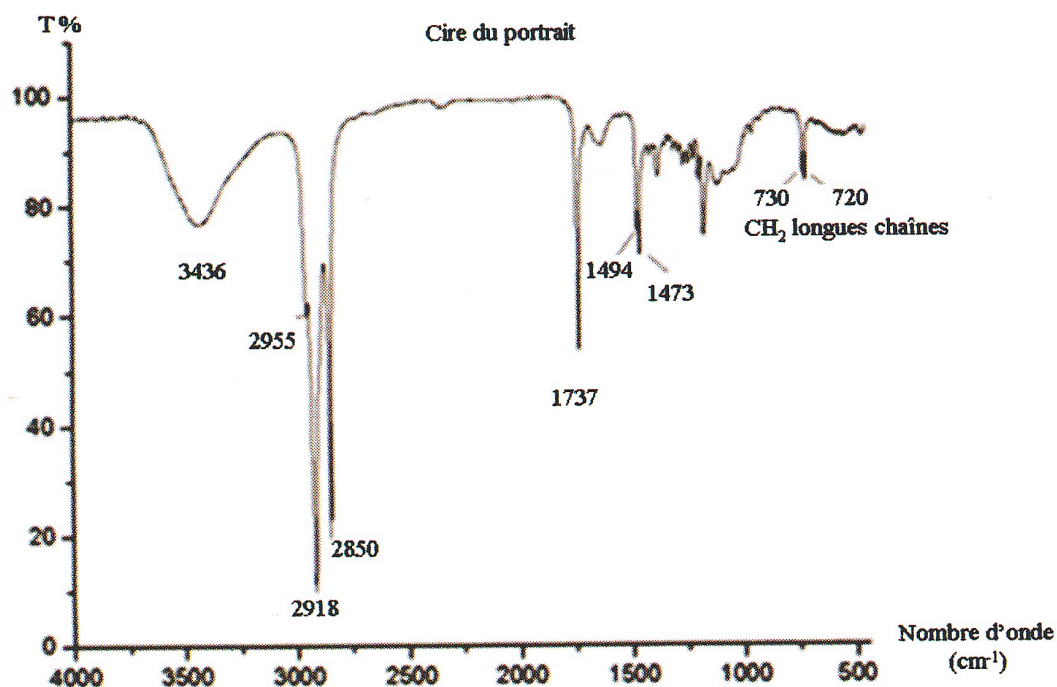
Par comparaison avec les spectres d'absorption IR de substance de référence, il est possible d'identifier une substance inconnue.

Cette technique est notamment utilisée pour déterminer la composition de liants, matériaux constitutifs des œuvres, provenant d'anciennes restaurations.

Les portraits du Fayoum sont des représentations funéraires égyptiennes d'époque romaine (entre le I^{er} et IV^{ème} siècle après Jésus Christ) peints avec un liant que l'on suppose être à base de cire d'abeille. Ces représentations étaient peintes sur panneaux de bois maintenus sur la momie par des bandelettes de lin ou peintes directement sur le linceul de lin enveloppant la momie.



Le spectre IR de ce liant est réalisé et l'on obtient :



- 1) Analyser le spectre du portrait.
- 2) Que dire de ce spectre comparé au spectre de la cire d'abeille ?

Les pics d'absorption sont caractéristiques de certaines fonctions chimiques telles des esters, des alcools et des acides carboxyliques ainsi que des molécules de la famille des hydrocarbures comme les alcanes.

- 3) Dessiner la formule semi développée d'un alcane possédant 3 atomes de carbone. Donner son nom en nomenclature systématique.
- 4) Écrire la formule générale d'un alcool, d'un acide carboxylique puis d'un ester en encadrant la fonction chimique correspondante.

5) Pour l'alcool et l'acide carboxylique, dessiner un exemple de molécule possédant chacune 3 atomes de carbones. Nommer les molécules représentées.

La recherche menée sur la cire d'abeille montre une légère différence entre les spectres de référence des cires d'abeille actuelles et les prélèvements archéologiques. L'explication tient au vieillissement de la cire d'abeille en contexte archéologique chaud : les esters contenus dans la cire s'hydrolysent.

6) Écrire la réaction générale d'hydrolyse d'un ester.

7) Justifier la présence de certaines molécules dans le spectre du liant.

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

La patuline est une substance cancérigène produite par un certain nombre de moisissures comme *Penicillium* et *Aspergillus* sur les pommes moisies. Sa détection et son dosage sont donc obligatoires pour tous les produits industriels à base de pomme (jus, cidre, compotes...). Le dosage est réalisé à 30 °C par chromatographie liquide haute performance avec une colonne « A » SUPELCOSIL C-18, 25cm x 4.6 mm (particules de 5µm). La phase mobile est composée d'un mélange acétonitrile/eau 5/95 (V/V). Le débit est de 1,5mL/min.

1) Nous injectons 10 µL d'extrait dans l'acétate d'éthyle et la détection se fait à 275 nm.

Préciser à quel domaine du spectre correspond ce rayonnement et donner une lampe capable de donner un tel rayonnement.

2) Dans ces conditions, le temps mort et le temps de rétention de la patuline sont respectivement de 1 minute et de 5,50 minutes, la largeur à la base du pic de la patuline est de 16 secondes. **Calculer le facteur de rétention k' et le nombre de plateaux théoriques N.**

3) D'après les résultats obtenus à la question précédente, **que pourrions-nous améliorer et comment (en conservant la même colonne) ?**

4) Nous décidons d'isoler la patuline sur une colonne préparative «P» de 25 cm de long et de diamètre interne de 2 cm. Les colonnes A et P ont des phases stationnaires identiques et sont utilisées avec la même phase mobile. De plus des tests préliminaires ont montré que les produits ont les mêmes facteurs de rétention sur les 2 colonnes A et P. Dans ces conditions, la colonne P présente un nombre de plateaux théoriques de 1100. Sur la colonne A, la résolution minimum entre la patuline et son impureté la plus proche est de 3.

Grâce à la relation suivante :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)$$

appliquée aux colonnes A et P, **calculer la résolution de la colonne P, $R_s(P)$.**

5) Sachant que pour obtenir une séparation correcte sur la colonne préparative, la résolution doit être au moins égale à 1,5, **pourrons-nous purifier totalement la patuline à l'aide de la colonne P ?**

6) Nous décidons d'améliorer la résolution sur la colonne préparative **P** en changeant le facteur de rétention, le nombre de plateaux théoriques ($N = 1100$) et le facteur de séparation ($\alpha = 1,6$) restant constants. **Calculer le facteur de rétention k' nécessaire pour obtenir une résolution de 1,5.**

7) **En déduire le temps de rétention de la patuline sur la colonne préparative.**

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

C_{tet} : C tétragonalC_{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	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4 trisubstitué	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5 trisubstitué	Déformation	810-865 et 675-730	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