

Correction DTS n° 2
ANALYSE
(1h00)

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

Exercice 2 : Spectrométrie IR (10,5 points)

1/ La vibration des molécules diatomiques peut être modélisé à l'aide du modèle classique de l'oscillateur harmonique. **Rappeler en quoi consiste le modèle ainsi que l'expression du nombre d'onde d'oscillation propre σ_0 de la liaison entre deux atomes A et B (expliquer chaque terme). (2 points)**

Les 2 atomes A et B unis par une liaison covalente sont assimilés à 2 masses m_A et m_B qui sont liés par un ressort de constante de raideur ou constante de force k .

Les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence propre ou nombre d'onde propre σ_0 , selon :

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

2/ - a - **Indiquer l'influence de la force de liaison entre deux atomes, sur le nombre d'onde, lorsque la multiplicité de la liaison augmente. (0,5 point)**

La force de liaison augmente avec la multiplicité de la liaison, donc le nombre d'onde augmente aussi.

- b - **Indiquer l'influence de la masse atomique sur le nombre d'onde dans le cas des liaisons C-H et C-D. (0,5 point)**

Lorsque la masse atomique de l'atome lié à l'atome de C augmente, la masse réduite augmente, donc le nombre d'onde diminue.

3/ **Calculer la valeur de la constante de force k pour la vibration d'élongation de la liaison C=O produisant une absorption à 1715 cm^{-1} .**

Même question pour la vibration de la liaison simple C-O produisant une absorption à 1050 cm^{-1} . Est-ce concordant avec votre réponse à la question 2/ - a - ? (3,5 points)

Données :

$M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$;

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

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

$$\sigma_{C=O} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k_{C=O}}{\mu_{C=O}}} \quad \text{avec} \quad \mu_{C=O} = \frac{M_C \cdot M_O}{N_A(M_C + M_O)}$$

$$\text{AN : } \mu_{C=O} = \frac{12 \times 16}{6,02 \cdot 10^{23} \times 28} = 1,14 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

On en déduit $k_{C=O} = 4\pi^2 c^2 \cdot \sigma_{C=O}^2 \cdot \mu_{C=O} = 1190 \text{ N.m}^{-1}$

De la même façon, on trouverait $k_{C-O} = 446 \text{ N.m}^{-1}$

4/ On considère une vibration d'élongation C-H donnant lieu à une absorption à 3100 cm^{-1} . **Quelle sera la valeur du nombre d'onde de l'absorption correspondante de l'homologue deutéré ?** (On considérera que la valeur de la constante de force est la même dans les deux cas).

Données :

$M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_D = 2 \text{ g.mol}^{-1}$;

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

Est-ce concordant avec votre réponse à la question théorique 2/ - b - ? (2 points)

$$\frac{\sigma_{C-D}}{\sigma_{C-H}} = \sqrt{\frac{\mu_{C-H}}{\mu_{C-D}}} \Rightarrow \sigma_{C-D} = \sqrt{\frac{\mu_{C-H}}{\mu_{C-D}}} \cdot \sigma_{C-H}$$

$$\text{avec} \quad \mu_{C-H} = \frac{M_C \cdot M_H}{N_A(M_C + M_H)} = 1,53 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$\text{et} \quad \mu_{C-D} = \frac{M_C \cdot M_D}{N_A(M_C + M_D)} = 2,85 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Finalement, $\sigma_{C-D} = 2270 \text{ cm}^{-1}$

Le nombre d'onde diminue lorsque la masse atomique de l'atome relié à l'atome de C augmente.

5/ Les différents types d'hydrocarbures se différencient assez distinctement dans la zone $2800-3400 \text{ cm}^{-1}$ où se trouvent les absorptions d'élongation des C-H. On peut ainsi rencontrer des pics à $3300, 3100, 3050$ & $2970-2850 \text{ cm}^{-1}$. **Quels sont les hydrocarbures correspondants ? (2 points)**

3300 cm^{-1} : vibration d'élongation des CH des alcynes.

3100 cm^{-1} : vibration d'élongation des CH des alcènes.

3050 cm^{-1} : vibration d'élongation des CH aromatiques.

$2970-2850 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation des CH aliphatiques (hydrocarbure saturé).

Exercice 2 : Chromatographie (9,5 points)

Deux substances A et B étudiées par chromatographie liquide ont des temps de rétention de 8,32 et 10,75 minutes respectivement, sur une colonne de longueur $L = 30$ cm. Une espèce non retenue passe dans cette colonne en 1,20 minute. La largeur à la base des pics est de 0,53 minute pour la substance A et de 0,68 minute pour la substance B.

1/ **Donner une définition de la chromatographie. (1 point)**

C'est la séparation de solutés par migration différentielle de ces derniers selon leur répartition entre la phase stationnaire et la phase mobile.

2/ **Calculer la résolution R_S de la colonne. Que peut-on dire des deux pics ? (1,5 points)**

$$R_S = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{w_A + w_B} = \frac{2(10,75 - 8,32)}{0,53 + 0,68} = 4,01$$

La valeur étant supérieure à 1,5, les deux pics sont correctement séparés.

3/ **Calculer le nombre moyen \bar{N} de plateaux théoriques. (2,5 points)**

$$N_A = 16 \cdot \left(\frac{t_{RA}}{w_A}\right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{8,32}{0,53}\right)^2 = 3940$$

$$N_B = 16 \cdot \left(\frac{t_{RB}}{w_B}\right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{10,75}{0,68}\right)^2 = 4000$$

Donc, $\bar{N} = 3970$

4/ **En déduire la hauteur équivalente à un plateau théorique H. (1 point)**

$$H = L/N = 75,6 \mu\text{m}$$

5/ Nous désirons réduire le temps de séparation des substances. **Pourquoi pouvons-nous nous le permettre ? (0,5 point)**

On peut réduire le temps d'analyse car la résolution est nettement supérieure à la valeur limite de 1,5.

6/ **Sur quels critères pratiques est-il possible, à priori de jouer, pour réduire ce temps ? Vous préciserez dans quel sens faire varier ces critères. (2 points)**

On peut diminuer la longueur L de la colonne en gardant la même phase stationnaire.

On peut augmenter le débit de la phase mobile.

On peut changer la composition de la phase mobile pour augmenter la force d'élution.

On peut changer le couple phase mobile/phase stationnaire.

7/ Calculer la longueur L' de colonne, qui permet de séparer correctement les deux substances pour une durée minimale d'analyse. Nous supposons que les facteurs de rétention k'_B et de sélectivité α ne varient pas lorsque la longueur de la colonne varie.

(2 points)

Donnée : on rappelle que la résolution peut se calculer à partir de la relation :

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

Avant le changement de colonne :

$$R_S \propto \sqrt{N_B}$$

Après le changement de colonne :

$$R_{S'} \propto \sqrt{N_{B'}}$$

On peut faire le rapport des résolutions, en posant que $R_{S'} = 1,5$:

$$\frac{R_S}{R_{S'}} = \sqrt{\frac{N_B}{N_{B'}}} = \sqrt{\frac{L/H}{L'/H'}}$$

Or $H = H'$, car la phase stationnaire reste la même, donc :

$$\left(\frac{R_S}{R_{S'}} \right)^2 = \frac{L}{L'} \Rightarrow L' = L \cdot \left(\frac{R_{S'}}{R_S} \right)^2 = 30 \times \left(\frac{1,5}{4,01} \right)^2 = 4,2 \text{ cm}$$

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE

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

