

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

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

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 - ?

Données :

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

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Célérité de la lumière : $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

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 : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

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

5/ Les différents types d'hydrocarbures se différencient assez distinctement dans la zone 2800-3400 cm^{-1} où se trouvent les absorptions d'élongation des C-H. On peut ainsi rencontrer des pics à 3300, 3100, 3050 & 2970-2850 cm^{-1} .

Quels sont les hydrocarbures correspondants ?

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.**

2/ **Calculer la résolution R_S de la colonne. Que peut-on dire des deux pics ?**

3/ **Calculer le nombre moyen \bar{N} de plateaux théoriques.**

4/ **En déduire la hauteur équivalente à un plateau théorique H.**

5/ Nous désirons réduire le temps de séparation des substances. **Pourquoi pouvons-nous nous le permettre ?**

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.**

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.

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

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

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

