

DTS n° 3  
ANALYSE  
(1 h)

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

**Exercice 1 : Spectrophotométrie IR : (9,5 points)**

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

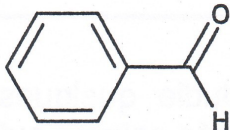
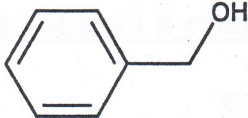
Lorsque  $\nu = \nu_0$  fréquence propre d'absorption de la liaison A-B, l'absorption est maximale et se traduit, sur un spectre par une faible transmittance.

1) Comment appelle-t-on les oscillations observées sur le spectre ? (1 point)

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

2) 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  $\sigma_{CO}$  de ces bandes.

Calculer la constante de force de liaison du ressort modélisant la liaison CO dans les deux cas. Commenter. (3 points)

| nom               | formule                                                                             | $\sigma_{CO}$         |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| benzaldéhyde      |  | 1703 cm <sup>-1</sup> |
| alcool benzylique |  | 1023 cm <sup>-1</sup> |

Données :

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

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

$c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

Il faut dans un premier temps calculer la masse réduite du système CO :

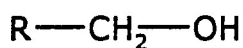
$$\mu = \frac{M(O) \cdot M(C)}{N_A \cdot (M(O) + M(C))} = \frac{16,0 \times 12,0}{6,02 \cdot 10^{23} (16,0 + 12,0)} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Ainsi pour le benzaldéhyde,  $k_{CO} = 4\pi^2 \times (3,00 \cdot 10^8)^2 \times (1703 \cdot 10^2)^2 \times 1,14 \cdot 10^{-26} = 1170 \text{ N.m}^{-1}$

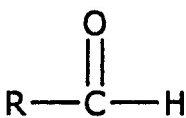
Ainsi pour l'alcool benzylique,  $k_{CO} = 4\pi^2 \times (3,00 \cdot 10^8)^2 \times (1023 \cdot 10^2)^2 \times 1,14 \cdot 10^{-26} = 424 \text{ N.m}^{-1}$

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.

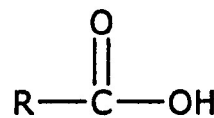
3) Nommer la fonction chimique présente dans les molécules symbolisées de la manière suivante où R représente un groupe alkyle. (1,5 points)



fonction alcool



fonction aldéhyde



fonction acide carboxylique

4) Les spectres IR des molécules précédentes pour lesquelles R est le groupe CH<sub>3</sub>, sont représentés en **annexe 2**.

Analyser les bandes principales de valence, et attribuer à chacune des molécules son spectre IR. (On pourra s'aider de la table reproduite en **annexe 1**, donnant les nombres d'onde des vibrations de valence des liaisons les plus courantes). (4 points)

Spectre 1 :

massif de vibration OH d'un acide carboxylique situé entre 2500 et 3200 cm<sup>-1</sup> ;

bande de vibration C<sub>tet</sub>-H située entre 2800-3000 cm<sup>-1</sup> ;

bande carbonyle située à 1710 cm<sup>-1</sup>.

**Ce spectre est celui de l'acide acétique CH<sub>3</sub>-COOH.**

Spectre 3 :

bande de vibration typique d'un alcool situé entre 3000 et 3500 cm<sup>-1</sup> ;

bande de vibration C<sub>tet</sub>-H située entre 2800-3000 cm<sup>-1</sup> ;

bande de vibration CO située vers 1050 cm<sup>-1</sup>.

**Ce spectre est celui de l'éthanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OH.**

Spectre 2 :

bande carbonyle située à 1715 cm<sup>-1</sup>.

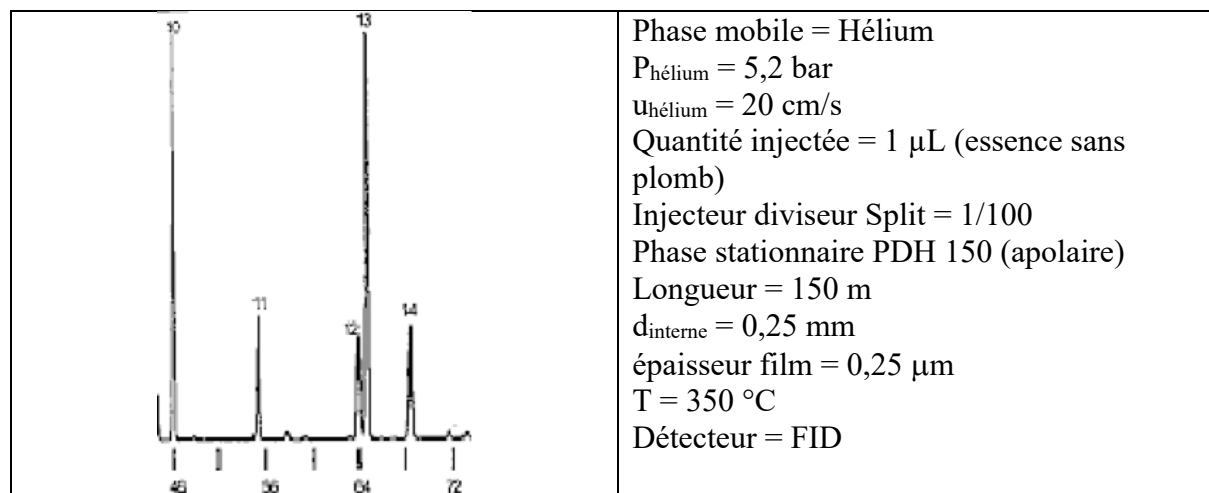
bande de vibration C<sub>tet</sub>-H située entre 2800-3000 cm<sup>-1</sup> ;

**Ce spectre est celui de l'acétaldéhyde CH<sub>3</sub>CHO.**

**Exercice 2 : CPG (10,5 points)**

Nous étudions une essence sans plomb par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau n° 1 ci-dessous donne les conditions chromatographiques employées. La figure n° 1 donne les résultats.

**Tableau 1 : Conditions de l'étude de l'essence sans plomb.**



**Figure 1 : Chromatogramme de l'essence sans plomb, obtenu dans ces conditions.**

1/ Quelles propriétés sont indispensables à un échantillon pour être étudié par chromatographie en phase gazeuse ? *(1 point)*

L'échantillon doit être thermorésistant et suffisamment volatil.

2/ Quelles sont les propriétés d'un gaz utilisé comme phase mobile ? *(1 point)*

Il doit être inerte chimiquement, avoir un certain degré de pureté et être compatible avec le détecteur utilisé.

3/ Grâce aux informations mentionnées, indiquer le type de colonne utilisée, parmi les 3 grandes catégories de colonnes existantes en CPG (remplie, semi-capillaire et capillaire). *(1 point)*

Étant donné que l'on utilise un injecteur diviseur, la colonne utilisée est une colonne capillaire.

4/ Déterminer le temps mort. *(0,5 point)*

$$u = \frac{L}{t_m} \Rightarrow t_m = \frac{L}{u} = \frac{15000}{20} = 750 \text{ s} = 12,5 \text{ min}$$

5/ Le tableau n° 2 ci-dessous donne les temps de rétention des composés de l'essence étudiée. Les figures 2, 3 et 4 donnent les formules développées des composés séparés. Aurait-on pu prévoir l'ordre d'élution de ces composés. Justifier votre réponse. *(3 points)*

Tableau 2 : Temps de rétention de composés de l'essence sans plomb.

| Pic         | 10                  | 11      | 12             | 13                  | 14             |
|-------------|---------------------|---------|----------------|---------------------|----------------|
| Produit     | 2,4-diméthylpentane | benzène | 2-méthylhexane | 2,3-diméthylpentane | 3-méthylhexane |
| $t_R$ (min) | 48,00               | 55,17   | 63,90          | 64,59               | 68,28          |

Le benzène est le composé le plus polaire mais le 2,4-diméthylpentane est le composé qui possède la chaîne carbonée la plus courte (3C), c'est la raison pour laquelle il « sort » en premier.



Figure 2 : Formules du benzène et du 2,4-diméthylpentane, et leur point d'ébullition

Le 3-méthylhexane à la chaîne carbonée la plus longue (6C) c'est donc le composé le plus apolaire qui « sort » le dernier.

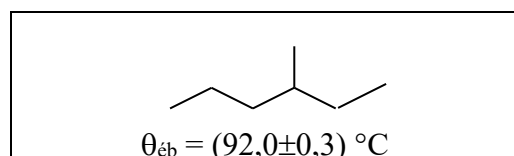


Figure 3 : Formules du 3-méthylhexane, et son point d'ébullition.

Enfin les composés restants sont très proches car ils « sortent » quasiment en même temps, et possèdent la même longueur de chaîne carbonée principale (4C). Le composé le plus volatile, ici le 2-méthylhexane « sort » en premier.



Figure 4 : Formules du 2-méthylhexane et du 2,3-diméthylpentane, et leur point d'ébullition

6/ Calculer le facteur de rétention du benzène. (1 point)

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} = 3,41$$

7/ Sachant que le pic du 2,3-diméthylpentane a une largeur à la base du pic de 40 secondes, évaluer le nombre de plateaux théoriques de cette colonne pour ce composé. (1 point)

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w} \right)^2 = 150000$$

8/ Calculer la résolution du couple 2-methylhexane/2,3-dimethylpentane sachant que la largeur à la base du pic 2-methylhexane est de 41 secondes. Conclure. (1 point)

$$R_s = \frac{2(t_R(B) - t_R(A))}{w_A + w_B} = 1,02 < 1,5$$

La résolution est mauvaise donc la séparation des 2 composés l'est aussi : la quantification de ces 2 composés en l'état est donc impossible.

9/ Quel est le principe de fonctionnement du détecteur utilisé ? (1 point)

Le gaz vecteur arrive dans le brûleur d'une flamme alimentée par un mélange H<sub>2</sub>-air. La combustion provoque l'ionisation des atomes de C en C<sup>+</sup> qui sont ensuite précipités sur une électrode où ils créent un courant qui est amplifié.

**FIN DE L'ÉPREUVE**

## ANNEXE 1

## TABLE de SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

C<sub>tet</sub> : C tétragonalC<sub>tri</sub> : C trigonal >C=C<sub>di</sub> : C digonal -C≡

| Liaison                                                                                            | Nature                                    | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )                                        | Intensité<br>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 <sub>di</sub> -H                                                                                 | Élongation                                | ~ 3300                                                                   | M ou f                                                      |
| C <sub>tri</sub> -H                                                                                | Élongation                                | 3030-3100                                                                | M                                                           |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique                                                                     | Élongation                                | 3000-3100                                                                | M                                                           |
| C <sub>tet</sub> -H                                                                                | Élongation                                | 2850-2970                                                                | F                                                           |
| C <sub>tri</sub> -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<br>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<br>abaissement de ~ 20 à 30<br>cm <sup>-1</sup> 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 <sub>2</sub> )<br>Conjugué                                                             | Élongation                                | 1500-1550<br>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 <sub>tet</sub> -H                                                                                | Déformation                               | 1430-1470                                                                | F                                                           |
| C <sub>tet</sub> -H (CH <sub>3</sub> )                                                             | Déformation                               | 1370-1390                                                                | F ; 2 bandes                                                |
| O-H                                                                                                | Déformation                               | 1260-1410                                                                | F                                                           |
| P=O                                                                                                | Élongation                                | 1250-1310                                                                | F                                                           |
| C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tet</sub> (étheroxydes)                                                 | Élongation                                | 1070-1150                                                                | F                                                           |
| C <sub>tet</sub> -OH (alcools)                                                                     | Élongation                                | 1010-1200                                                                |                                                             |
| C <sub>tet</sub> -O-C <sub>tri</sub> (esters)<br>C <sub>tri</sub> -O-C <sub>tri</sub> (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 <sub>tri</sub> -H de -HC=CH- (E)<br>(Z)                                                          | Déformation<br>Déformation                | 960-970<br>670-730                                                       | F<br>M                                                      |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>monosubstitué                                                    | Déformation                               | 730-770 et 680-720                                                       | F ; 2 bandes                                                |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>o-disubstitué<br>m-disubstitué<br>p-disubstitué                  | Déformation<br>Déformation<br>Déformation | 735-770<br>750-800 et 680-720<br>800-860                                 | F<br>F et m ; 2 bandes<br>F                                 |
| C <sub>tri</sub> -H aromatique<br>1,2,3 trisubstitué<br>1,2,4 trisubstitué<br>1,3,5 trisubstitué   | Déformation<br>Déformation<br>Déformation | 770-800 et 685-720<br>860-900 et 800-860<br>810-865 et 675-730           | F et m ; 2 bandes<br>F et m ; 2 bandes<br>F et m ; 2 bandes |
| C <sub>tet</sub> -Cl                                                                               | Élongation                                | 600-800                                                                  | F                                                           |
| C <sub>tet</sub> -Br                                                                               | Élongation                                | 500-750                                                                  | F                                                           |
| C <sub>tet</sub> -I                                                                                | Élongation                                | ~ 500                                                                    | F                                                           |

## ANNEXE 2

SPECTRES IR des espèces  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$   $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-H}$   $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OH}$

