

DTS n° 2  
ANALYSE  
(1 h)

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

**Exercice 1 : Traçabilité d'un fromage par spectroscopie IR (12,5 points)**

L'INRA développe des techniques de pointe visant à déterminer le territoire d'origine d'un produit et son année de production. La spectroscopie IR et la spectrométrie de masse sont utilisées pour refléter la composition des aliments analysés.

Les traceurs utilisés sont les terpènes, les carotènes, les acides gras, certaines cétones et alcool (révélateurs de la composition du fourrage, les carotènes donnant la coloration jaune au fromage).

**1/ Quelle est la relation entre le nombre d'onde et la longueur d'onde ? En déduire l'unité du nombre d'onde, si la longueur d'onde est exprimée en cm.**

2/ La molécule d'acide hexanoïque possède un groupement organique fonctionnel caractéristique des acides carboxyliques COOH.

- a - **Indiquer dans le modèle de l'oscillateur harmonique classique la relation littérale entre le nombre d'onde  $\sigma$ , la masse réduite  $\mu$ , la célérité  $c$  de l'onde IR, et la constante de force  $k$  de la liaison considérée.**

- b - **Exprimer la masse réduite du système diatomique C=O, en fonction des masses molaires des atomes considérés, puis la calculer.**

- c - **Donner l'expression littérale de la constante de force de la liaison carbonyle C=O, et la calculer.**

Données :  $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

3/ Dans le cas de l'utilisation de l'acide hexanoïque, on utilise aussi la butan-2-one, et le 2,4,4-triméthylpentan-1-ol. Le manipulateur qui a obtenu les spectres IR de chacun de ces traceurs les a malencontreusement mélangés.

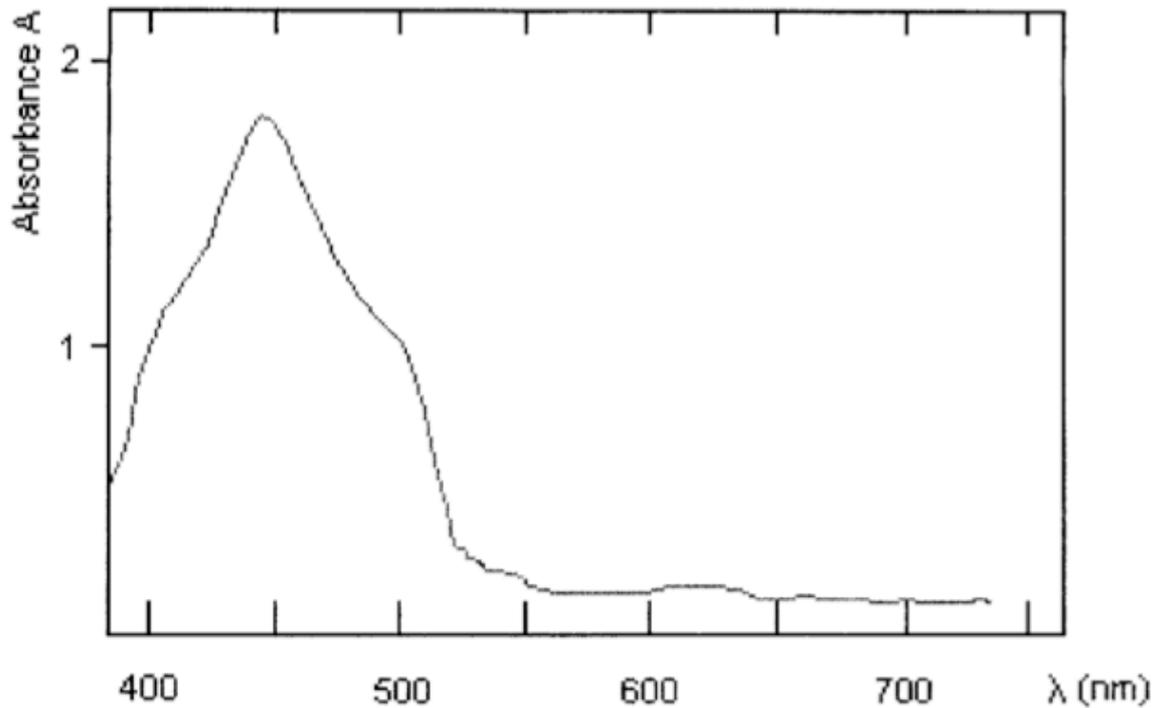
Les spectres sont présentés **en annexe 2, à rendre avec la copie.**

- a - **Attribuer chaque spectre au produit correspondant, en justifiant brièvement.**

- b - **Analyser les bandes de vibration d'élongation et de déformation IR de chacun des spectres.**

4/ Tous les spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions. Le faisceau IR a été réfléchi par un dispositif ATR sur lequel a été placé un mince film liquide de chacun des trois produits. **Indiquer en pratique, comment obtenir chacun de ces spectres. L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre IRTF monofaisceau.**

5/ On donne ci-après le spectre UV/Visible des carotènes, **expliquer la couleur du fromage.**



**Exercice 2 : Optimisation du débit d'une méthode chromatographique (7,5 points)**

Ici, on cherche à analyser le propranolol (médicament  $\beta$ -bloquant servant dans les troubles du rythme cardiaque), sur une colonne  $C_{18}$  (interactions hydrophobes) de 15 cm, avec une phase mobile constituée d'eau acidifiée (avec 0.12% d'acide trichloracétique : TFA) et d'acétonitrile (ACN). L'éluion se fait en mode gradient (linéaire) de la façon suivante :

**Tableau 1 : Programme du gradient linéaire.**

Temps (min)	% (H <sub>2</sub> O + 0,12 % TFA)	% ACN
0	100	0
1	100	0
11	0	100
12	0	100
13	100	0

En répétant l'analyse du propranolol (50  $\mu$ L injectés à une concentration de 0.6 mg/mL, mesure de l'absorption à 290 nm en sortie de colonne) à plusieurs débits, on obtient les résultats suivants :

**Tableau 2 : Débit de phase mobile, temps de rétention, hauteur et aire de pics.**

Débit D de phase mobile (mL/min)	Temps de rétention (min)	Hauteur h du pic ( $\mu$ V)	Aire A du pic ( $\mu$ V.s)
0,25	13,932	670928	$1,01054 \cdot 10^7$
0,4	11,4	614024	$6,9134 \cdot 10^6$
0,6	10,124	715452	$6,02142 \cdot 10^6$
1	8,287	618548	$4,10206 \cdot 10^6$
1,25	9,293	520217	$4,25033 \cdot 10^6$
1,5	8,733	578001	$4,75557 \cdot 10^6$
1,75	10,071	$1,16294 \cdot 10^6$	$1,1834 \cdot 10^7$

1/ **Quel type de chromatographie est utilisé ici (indiquer la nature de la phase stationnaire et celle de la phase mobile) ?**

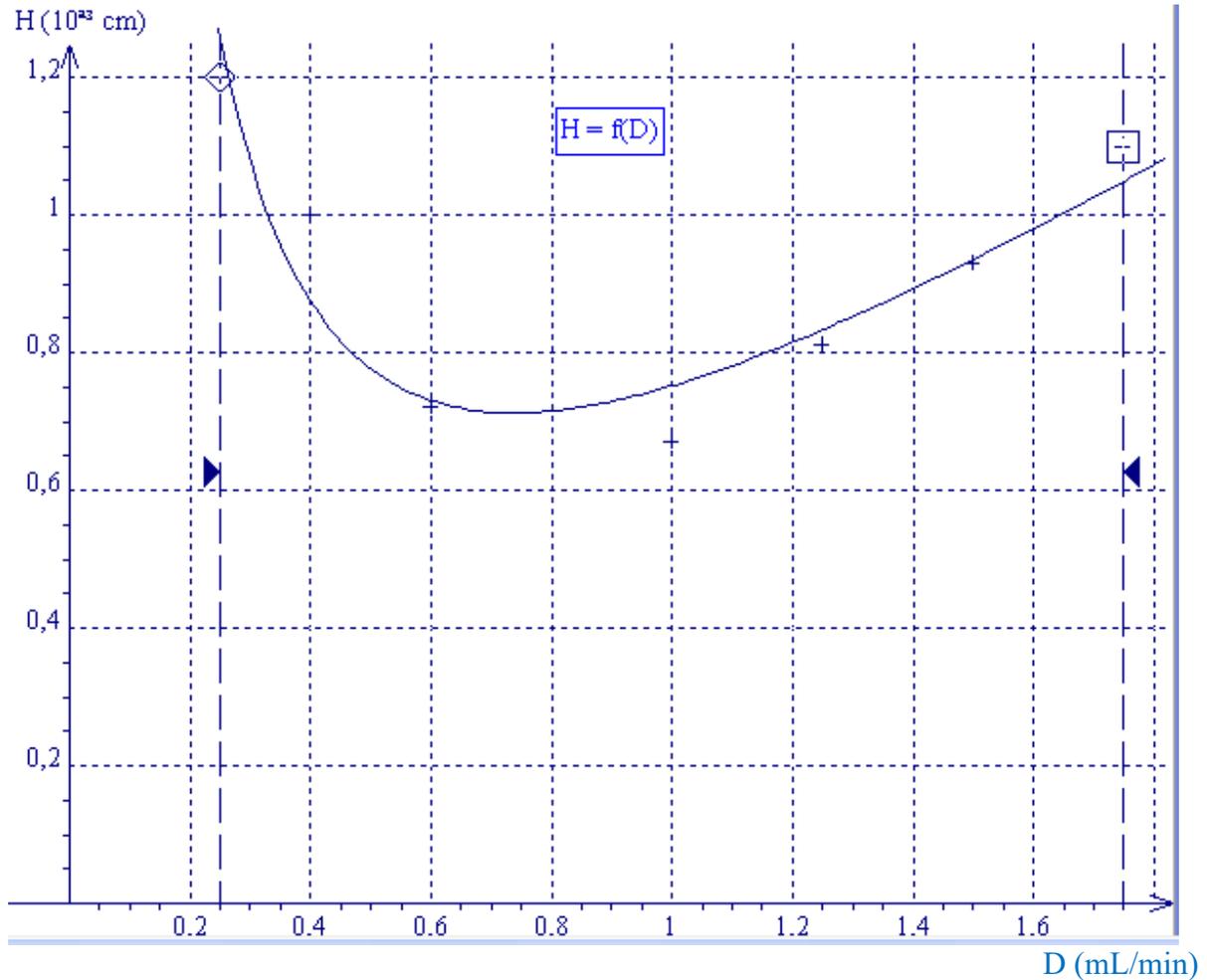
2/ **À l'aide du tableau n° 1, tracer l'allure du gradient pour chaque composé de la phase mobile en fonction du temps ?**

3/ **Si on considère que la forme des pics chromatographiques est proche de celle d'un triangle, en déduire à l'aide du rapport Aire/Hauteur, les largeurs à la base w des 7 pics obtenus.**

Rappel : l'aire A d'un triangle est déterminée comme étant le produit de la moitié de sa hauteur h par sa largeur à la base w.

- 4/ - a - Rappeler la relation entre  $N$ ,  $t_R$  et  $w$ .
- b - Calculer la valeur de  $N$  pour chacun des 7 pics.
- c - Déterminer la HEPT  $H$  pour chacun des 7 pics.

5/ On donne ci-dessous, la courbe de Van Deemter, c'est-à-dire ici la courbe  $H = f(D)$ , réalisée sous Regressi :



Déterminer le débit optimal d'analyse du médicament en chromatographie.

**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 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 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 <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> ) 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 <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) 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) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
C <sub>tri</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>tri</sub> -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 <sub>tri</sub> -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 <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 Infrarouges

