

année d'études : 2013-2014

Date : 08/11/13



Isaralyon

Une école d'ingénieurs au cœur de la vie

14,75 / 20



* 1 1 2 0 2 *



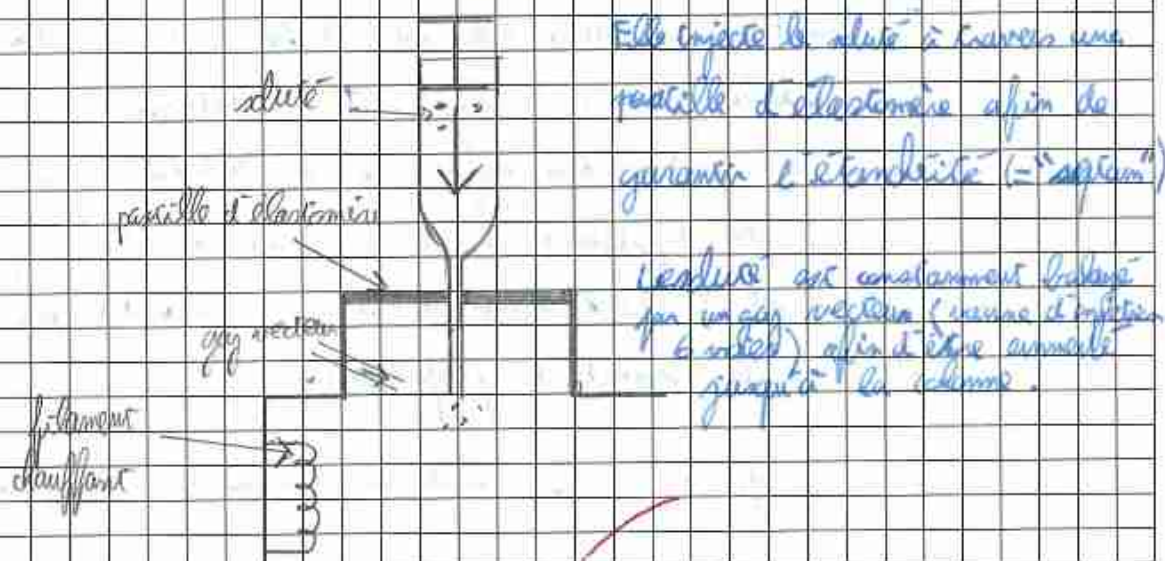
* 3 6 4 2 4 *

SELIG Matthieu

A) Partie cours

1) Une chromatographie de partage correspond à une chromatographie avec un liquide immobile sur un support inerte. Une chromatographie d'adsorption quant à elle se réalise à l'aide d'un adsorbant solide. Les caractéristiques font partie de la phase stationnaire.

2) Dans le cas d'une analyse par CPG : Mode d'injection par seringue



3) Pour obtenir une bonne séparation des solutés avec des "raies" bien régulières lors d'une CCM il faut choisir intelligemment la nature de l'éluant (phase mobile) et de la phase stationnaire.

En sachant que pour un éluant polaire, les solutés polaires seront plus retenus.

Certaines raies peuvent ne pas apparaître après réglage c'est pourquoi il est possible de faire une révélation aux UV.

HS

4) La spectrométrie de masse consiste en la fragmentation d'une molécule organique préalablement vaporisée puis d'une quantification et séparation des ions.

A partir de cela, on pourra par analyse déterminer différentes caractéristiques telles que le pic ion moléculaire, les pics isotopiques et les ions fragments de cette molécule fragmentée.

5) Quand une molécule est soumise à une radiation infrarouge, elle absorbe plus ou moins cette radiation.

Dans une spectrométrie infrarouge le détecteur permet de mesurer la différence d'énergie absorbée par 2 films (un apport thermique soluté et éluant et l'autre qui l'éluant) et émet un signal de proportion.

Si la fréquence de la radiation incidente est égale à celle

de l'oscillateur harmonique d'un des systèmes dynamiques de la molécule, l'analyse est faussée car on ne peut pas faire de différence d'énergie.

B) Partie exercice

Exercice 1:

1) De 0 à 1 min $\rightarrow 80^{\circ}\text{C}$

$\nearrow 5^{\circ}\text{C/min}$ jusqu'à 120°C $120 - 80 = 40$ $\frac{40}{5} = 8$ $8 + 1 = 9$

On atteint donc 120°C à 9 minutes.

On se chauffe disulfite jusqu'à 7,23 min.

Soit: $80 + 6,23 \times 5 = 111,15^{\circ}\text{C}$ pour $t_r = 7,23 \text{ min}$

Mainenant à 120°C pendant 7 minutes donc de 2 minutes à 16

minutes $T = 120^{\circ}\text{C}$ donc pour $t_r = 12,22$; $t_1 = 12,41$ et

$t_1 = 12,79 \text{ min}$ on a une température de $120,00^{\circ}\text{C}$

1

	(1)	(2)	(3)	(4)
Pic	Disulfite	Cinnamylaldehyde	Thymol	Carmentol
t_r (min)	7,23	12,22	12,41	12,87
Température ($^{\circ}\text{C}$)	111,15	120,00	120,00	120,00

2) De 1 à 9 minutes on a une augmentation de température donc les alcanes vont perdre une phase gradient aux:

C_2H_6 ; C_4H_{10} ; C_5H_{12} ; C_6H_{14} ; C_7H_{16}

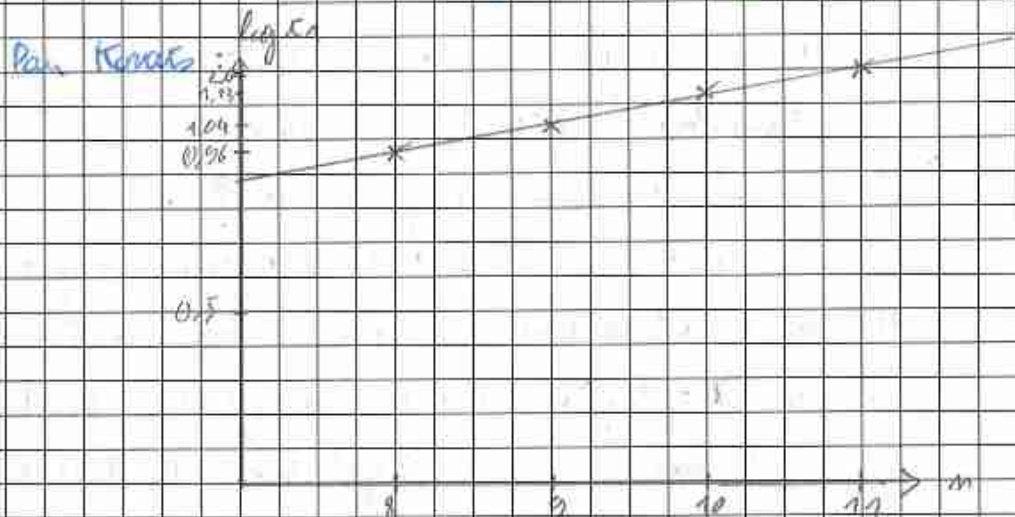
De 9 à 16 minutes, $T = 120^\circ\text{C}$, donc les alcools restent pendant une phase isotherme sous: C_8H_{18} ; C_9H_{20} ; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ et $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$.

A 127°C (dans 16 minutes) augmentation de 7°C minutes jusqu'à 190°C . T_1 de $\text{C}_{12}\text{H}_{26} = 17,3$, donc $120 + 1,3 \times 7 = 129,1 < 190$.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ est donc aussi pendant une phase gradient.

$$K_1 = K_1 - K_0$$

Théorie de Kovats (isotherme): $\log(K_1 - K_0) = f \cdot m + \delta$

Théorie de Van den Dool et Kratz: $K_1 - K_0 = f \cdot m + \delta$



$$\text{On a } f = \frac{\log(15.8) - \log(9.2)}{11 - 8} = 0,078$$

$$\log(K_1 - K_0) = \log(K_1) \quad (\text{car pour temps mort})$$

$$\text{Donc } \log(K_1 - K_0) = 0,078 \cdot m + \delta$$

$$\text{Pour } \text{C}_{12}\text{H}_{26}: \log(17.3) - 0,078 \times 10 = \delta \Leftrightarrow \delta = 0,35$$

$$\text{Donc: } \log(K_1 - K_0) = 0,078 \cdot m + 0,35$$

+ gradient

1,25



Isaralyon

Une école d'ingénieurs au cœur de la vie

Année d'études : _____

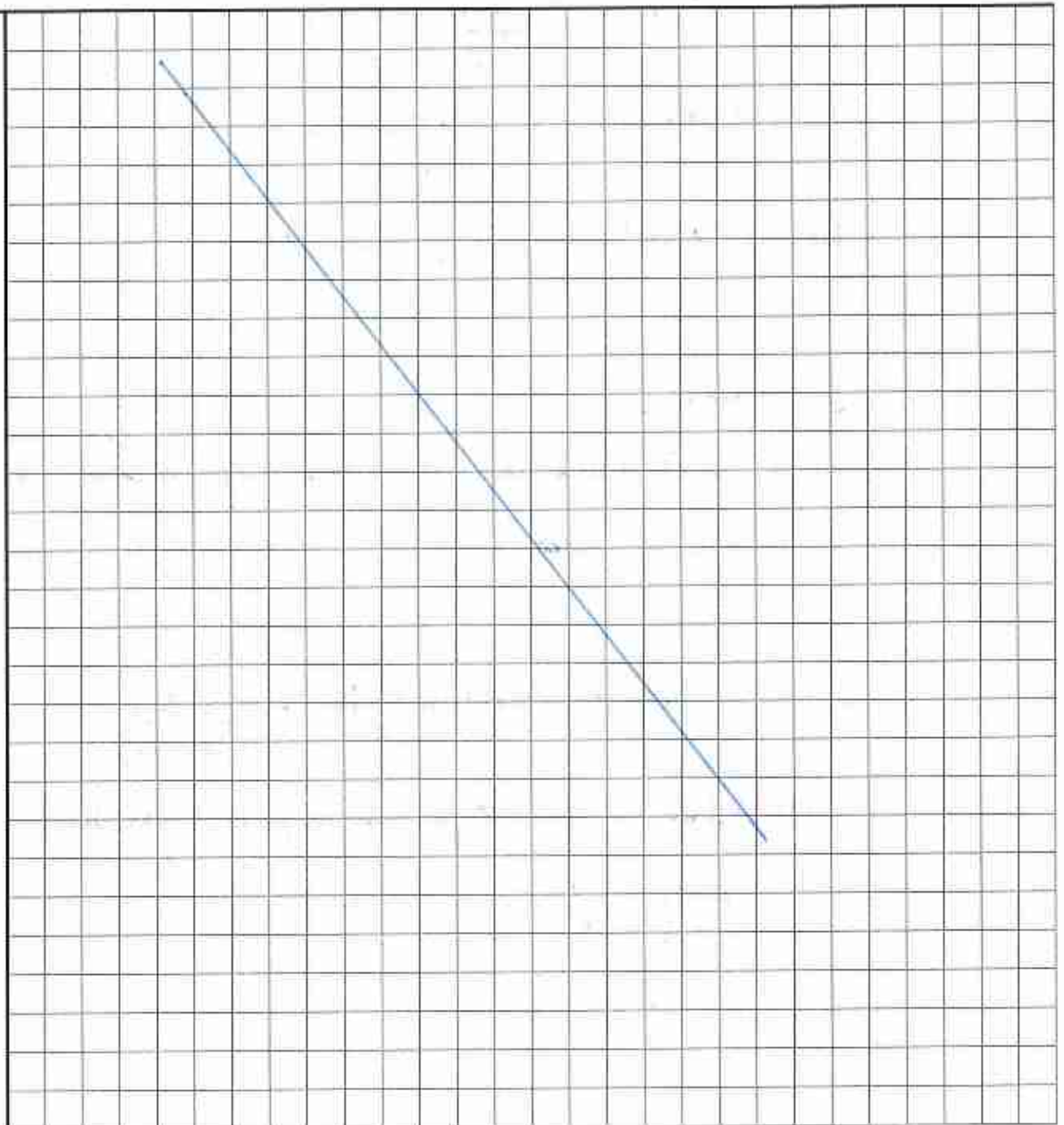
Examen de : _____

Date : _____

Nom : Selig

Prénom : Marckien

2



$$3) \text{ I diluif diluifide} = \frac{K_{av} - K_{na}}{K_{na} - 1} \times 100 + 100 \cdot n \rightarrow \text{con gradient}$$

$$\text{Donc I diluif diluifide} = \frac{7,23 - 6,6}{7 - 6,6} \times 100 + 100 \times 6 = 645$$

Pour l'analyse \rightarrow calculez donc K_{na}

$$I_{analyse} = \frac{\log(12,45) - \log(12,1)}{\log(12,5) - \log(12,1)} \times 100 + 100 \times 9 = 976,4$$

$$4) \text{ Sélectivité: } \alpha = \frac{K_2 - K_0}{K_1 - K_0} \text{ avec } K_0 = 0$$

$$\text{Pour (1) et (2): } \alpha = \frac{12,22 - 0}{7,27} = 1,69$$

$$\text{Pour (2) et (3): } \alpha = \frac{12,41 - 0}{12,22} = 1,02$$

$$\text{Pour (3) et (4): } \alpha = \frac{12,84 - 0}{12,41} = 1,04$$

Exercice 2:

1) Il s'agit d'une chromatographie liquide sur colonne en verre ou en métal.

$$2) \text{ Séparation } \Rightarrow \text{ résolution: } R = 2 \frac{(K_2 - K_1)}{(K_2 + K_1)}$$

PHEETLE ne va pas être séparé, calculons:

$$R = 2 \left(\frac{10,04 - 9,26}{9,18 + 9,19} \right) = 0,43 < 0,8 \text{ donc séparation insuffisante}$$

05

3) Elle n'est en tous cas pas adaptée à la séparation des acides aminés cités à la question 2) (PHE et ILE) ✓

4) Nombre de plateaux chimiques : $N = 16 \left(\frac{R_f}{W} \right)^2$

Pour L-LEU : $N = 16 \times \left(\frac{10,37 - 0,85}{0,27} \right)^2 = 10999,45$ plateaux

Cela correspond à la finesse des pics.

HEPT = $\frac{L}{N}$ où L est la longueur de la colonne :

03

HEPT = $\frac{15 \cdot 10^{-2}}{N} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ m / plateau}^{\text{chimique}} = 7,54 \mu\text{m / plateau chimique}$

explication ?

Exercice 3 :

On identifie le pic de base (abondance relative de 100)

Pic de base (\Rightarrow) $\frac{m}{z} = 43$

Puis le pic ion moléculaire qui se trouve être $\frac{m}{z} = 102$ pour une abondance relative de 25. Donc : A : 25 \rightarrow 100

On en déduit que le composé a une masse moléculaire $M = 102 \text{ g/mol}$

On remarque qu'il y a 2 pics isotopiques :

$M+2 \Rightarrow \frac{m}{z} = 104$ et $M+1 \Rightarrow \frac{m}{z} = 103$

Pour $M+2$: 0,1 \rightarrow 0,4 $\left(\frac{0,1 \times 100}{25} \right)$ on trouve une abondance relative de 0,4. D'après le tableau, le seul isotope en $M+2$ est ^{18}O . On trouve l'abondance relative de ^{18}O est 0,20

On remarque que $2 \times 0,20 = 0,4$, on en déduit donc que $M+2$ possède $2^{16}O$ et que la molécule correspondante au pair l'ion moléculaire possède 2 O. ✓

Pour $M+1$: $1,5 \rightarrow 6$ ($\frac{1,5 \times 1000}{2,5}$)

Pour se rapprocher le plus possible de 6 on pourrait ainsi faire: $5^{13}C$ ($5 \times 1,1$) ou $375^{2}H$ ou $15^{15}N$ ou $150^{16}O$

Or, $375 H$, $15 N$ et $150 O$ ont une masse moléculaire bien supérieure à celle décrite ($M=102$ g/mol)

On garde donc uniquement les $5^{13}C$. ✓

De plus, $5 \times 1,1 = 5,55$ et $M \Rightarrow 5 \times 12 = 60$

Il manque donc 42 g/mol. On a aussi $2^{16}O$ (car $M+2$)

donc $5,55 + 2 \times 0,04 = 5,63$ et $M \Rightarrow 60 + 16 \times 2 = 92$ g/mol

Il nous manque 10 g/mol

L'unique solution est de rajouter $10^{2}H$

Soit $5,63 + 10 \times 0,016 = 5,79$, proche de 6 et on obtient

donc $M=102$ g/mol

On a donc $5C$, $2O$ et $10 H$

On en déduit que la molécule est $C_5H_{10}O_2$ (formule brute)

On a alors (il y a une fonction ester d'après l'énigme)



(1,5)



Isaralyon

Une école d'ingénieurs au cœur de la vie

Année d'études : _____

Examen de : _____

Date : _____

Nom : _____

Selig

Prénom : _____

Mathieu

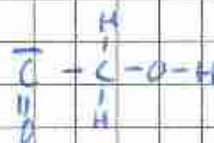
3

Pour $M+1$ amu: $^{13}\text{C}_5^2\text{H}_{10}^{18}\text{O}_2$

Pour $M+2$ amu: $\text{C}_5\text{H}_{10}^{18}\text{O}_2$

Pour les ions fragmentés les plus abondants:

$\frac{m}{z} = 59 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$



$\frac{m}{z} = 60 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



Exercice 4:

Fréquences:

2950 \rightarrow C-H (alcanes) ✓

1740 \rightarrow C=O (aldéhydes, cétones, ac. carboxyliques, esters) ✓

1470 \rightarrow C-H (alcanes) ✓

1380 \rightarrow C-H (alcane) et/ou C-H (C H₃) et un N O₂ (composé nitro) ✓

1

1240 \rightarrow C=O (Alcaldes, ac. carboxyliques, esters) et/ou C-N (amines)

On voit donc qu'on a forcément des alcaldes

