

Examen chimie analytique
A. HALLIER

Conditions d'examen : Sans documents et avec calculatrice scientifique uniquement.

Remarque préalable : La concision et la précision de vos réponses seront prises en compte de manière importante dans la notation.

A) Partie cours (8 points – 45 minutes)

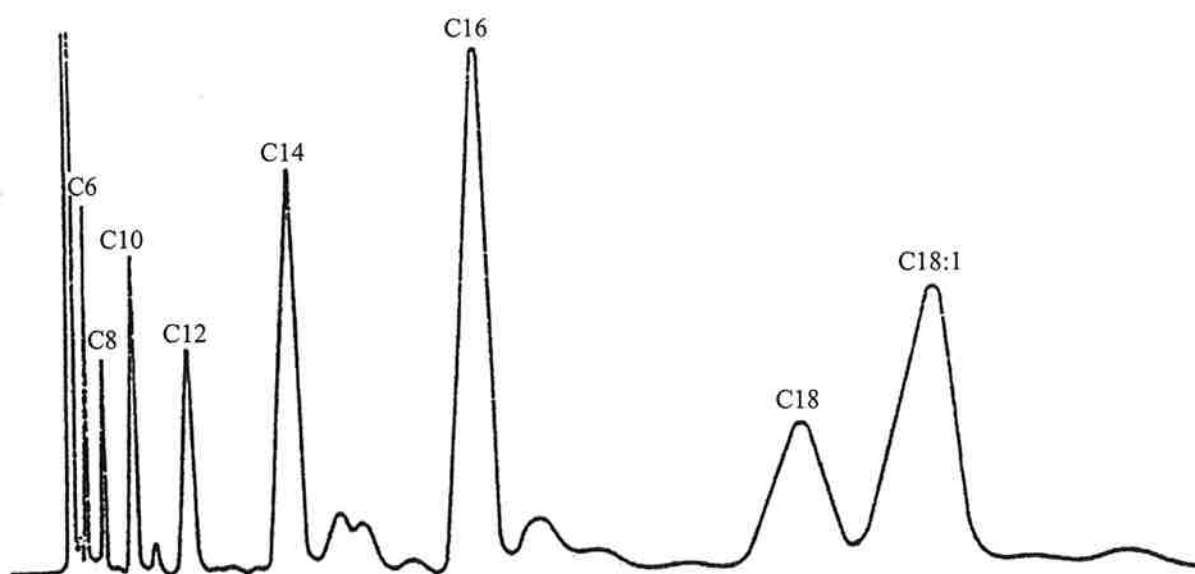
- 1) Donner les différents types de chromatographie selon la classification se rapportant à la nature du support de la phase stationnaire. Expliquer en quelques lignes quels sont les avantages et inconvénients de ces chromatographies les unes par rapport aux autres (1.5 points).
- 2) Après les avoir défini, expliquer ce qui différencie les chromatographies d'affinité et d'adsorption (1.25 points).
- 3) A l'aide d'un schéma, décrivez l'appareillage de la chromatographie en phase gazeuse. (0.75 point) ?
- 4) Quels sont les rôles du four dans un chromatographe en phase gazeuse, rappeler les deux modes de fonctionnement possible pour cet élément (1.25 points) ?
- 5) Décrire le fonctionnement d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Illustrer votre description par un ou plusieurs schémas si nécessaire (2 points).
- 6) Donner le principe de la spectrométrie de masse (1.25 points).

B) Partie exercice (12 points – 1h15)

Exercice 1 (6.5 points – 40 minutes) :

Pour caractériser la valeur nutritionnelle de son produit, un industriel fabricant du beurre souhaiterait identifier et quantifier les acides gras présents dans son produit. Les acides gras sont donc extraits d'un échantillon de beurre puis séparés par chromatographie en phase gazeuse à 180°C.

Le chromatogramme et le tableau ci-dessous regroupent les résultats relevés :



pic	t_{mort}	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1
t_R (min)	1.4	1.6	2.0	2.7	3.9	6.2	10.2	17.3	20.2

1) Effectuer les calculs nécessaires permettant de dire si les composés C6/C8 et C18/C18:1 sont ou non correctement séparés, sachant que 1 cm sur le graphique représente 1 minute (1.5 points) ?

2) La colonne utilisée sépare une série de composés homogènes conformément à la théorie. Les temps de rétention obtenus pour ces composés sont regroupés dans le tableau suivant. Quelle est la loi qui relie ces temps de rétention ? Déterminer précisément les coefficients qui lui sont associés (1.5 points) ?

Alcanes	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$
t_R	4.0	4.8	6.1	6.4	8.9	11.8	13.5	15.7	19.8	22.7

3) Calculer les indices de rétention du C14 et du C18 (1 point).

4) A partir du tableau ci-dessous, calculer la quantité de C16 contenu dans l'échantillon, sachant que l'aire du pic correspondant à ce composé est de 2,6 cm². A quelle méthode d'étalonnage cette quantification fait-elle appel (1.5 points) ?

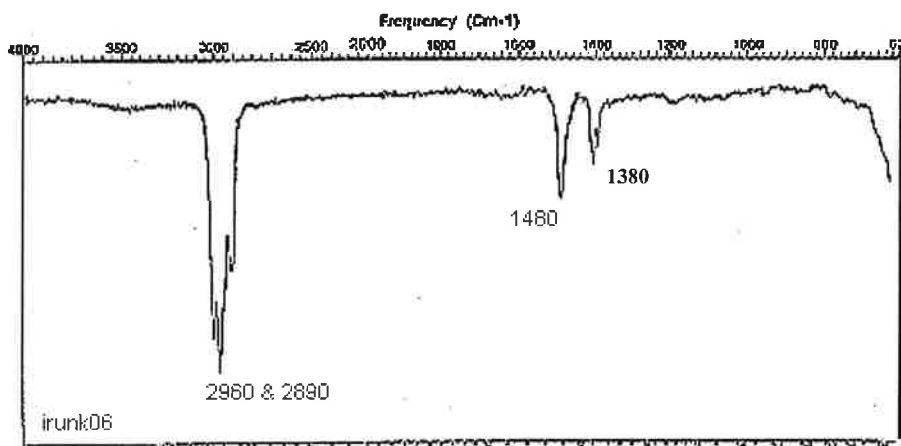
Quantité de C16	0 μg	5 μg	10 μg	15 μg	20 μg
Aire du pic	0 cm ²	8.1 cm ²	16.9 cm ²	23.3 cm ²	30.9 cm ²

5) A partir du tableau ci-dessous, calculer la quantité de C14 contenu dans l'échantillon. A quelle méthode d'étalonnage cette quantification fait-elle appel (1 point) ?

Quantité de C14	0 μg	5 μg	10 μg	15 μg	20 μg
Aire du pic	1.3 cm ²	5.1 cm ²	9.9 cm ²	14.3 cm ²	18.9 cm ²

Exercice 2 (2 points – 15 minutes) :

Identifier, en expliquant toute la démarche, les composés correspondant au spectre suivant. Plusieurs réponses sont possibles et toutes doivent être données (2 points).



La masse molaire de ce composé est de : 72g/mol.

Liaison	Composés	Fréquence (cm ⁻¹)
C-H	Alcanes	2960-2850 (i)
		1480-1350 (v)
	CH ₃	1380 (m-f)
	Cycle aromatique	3100-3000 (m)
	Groupe phényle	870-675 (i)
	Alcynes	3333-3267 (i)
		700-610 (l)
	Aldéhydes	2800-2650 (m)
C=C	Alcènes	1680-1640 (m, f)
	Cycle aromatique	1615, 1510 (f)
C≡C	Alcynes	2260-2100 (f, i)
C-O	Alcools, Ethers, Acides carboxyliques, Esters	1260-1000 (i)
C=O	Aldéhydes, cétones, Acides carboxyliques, Esters	1760-1670 (i)
O-H	Alcools, Phénols	3640-3160 (i, l)
		3600-3200 (l)
	Acides carboxyliques	3000-2970 (l)
N-H	Amines	3500-3300 (m)
		1650-1580 (m)
C-N	Amines	1340-1020 (m)
C≡N	Nitriles	2260-2220 (v)
NO ₂	Composés nitrés	1660-1500 (i)
		1390-1260 (i)

v - variable, m - moyen, i - intense, l - large, f - fin

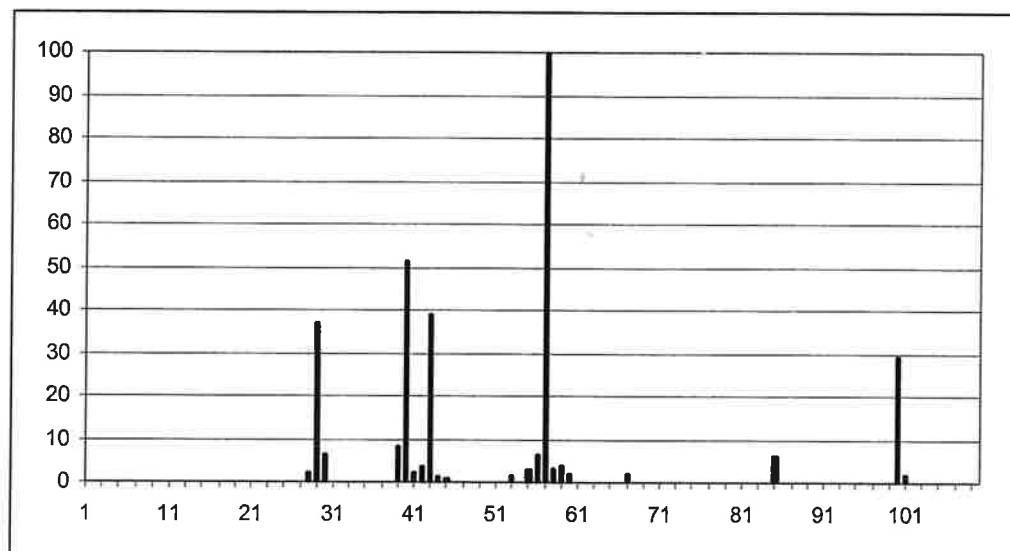
Exercice 3 (3.5 points – 20 minutes) :

Identifier le composé correspondant au spectre suivant, plusieurs réponses seront considérées comme justes et une seule de ces réponses suffit.

Justifier la démarche d'identification en explicitant à quoi correspondent le pic ion moléculaire et le ou les pic(s) isotopiques. Donner les informations obtenues à partir de ces pics.

Pour le pic de base et les pics ions fragments ayant des abondances relatives supérieures à 6, donner la nature du fragment correspondant (3.5 points).

m/z	Abondance relative
28	2.1
29	37.4
30	6.3
39	8.4
40	2.5
41	51.5
42	3.5
43	39.2
44	1.2
45	1.1
53	1.8
55	3.3
56	6.4
57	100.0
58	3.4
59	4.2
60	2.5
67	2.3
85	6.3
100	29.1
101	2.0
102	0.06



Elément	Symbole	Abondance relative
Hydrogène	¹ H	100
	² H	0.016
Carbone	¹² C	100
	¹³ C	1.11
Azote	¹⁴ N	100
	¹⁵ N	0.38
Oxygène	¹⁶ O	100
	¹⁷ O	0.04
	¹⁸ O	0.20
Fluor	¹⁹ F	100