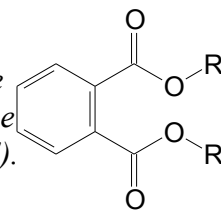
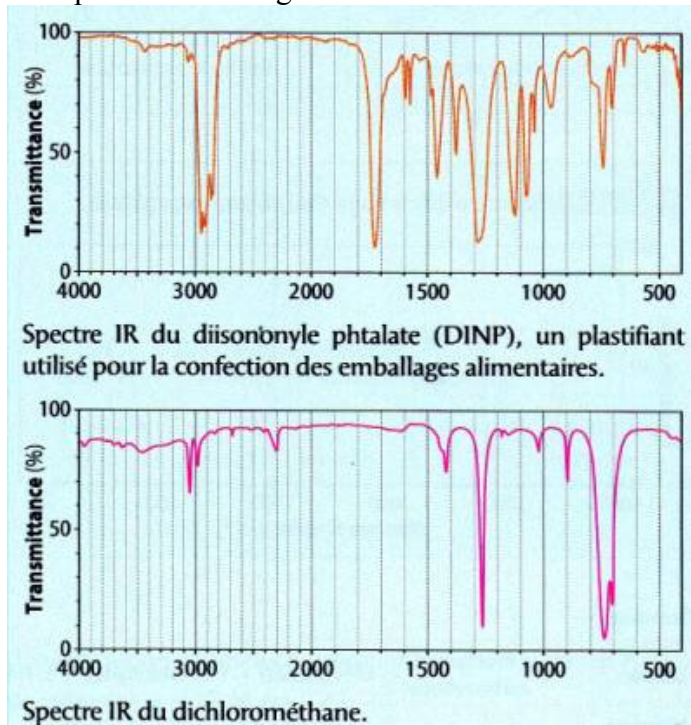


Document 1 : les phtalates

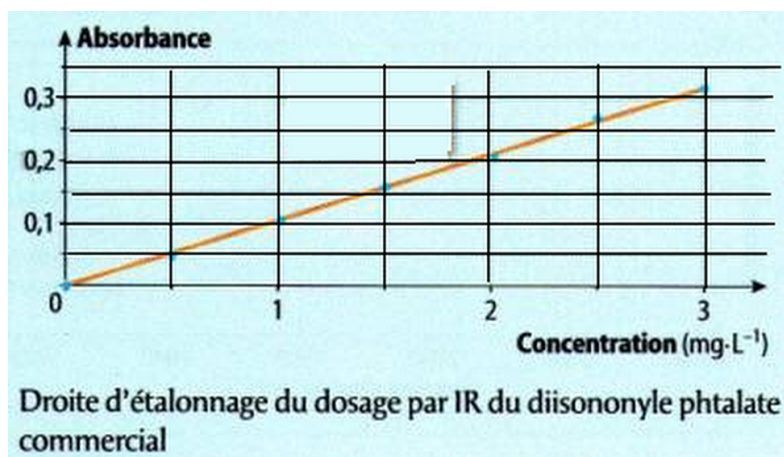
Pour assouplir les matières plastiques et les mettre en forme, les industriels leur ajoutent des plastifiants, comme les phtalates dont la formule topologique est représentée ci-contre (les groupes "R" sont deux chaînes identiques constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le cycle possédant les trois doubles liaisons est appelé "cycle aromatique"). Les industriels de l'emballage alimentaire ont limité l'utilisation des phtalates dans la composition des plastiques : la teneur en phtalates ne doit pas dépasser 0,1% en masse. Toutefois, certains industriels continuent à utiliser ce plastifiant peu coûteux et très efficace. **Des contrôles quantitatifs peuvent être effectués par spectroscopie infrarouge.**

**Document 2 : Analyses par spectroscopie infrarouge**

- Le diisononyle phtalate (**DINP**) est un des phtalates les plus utilisés dans la fabrication des emballages alimentaires et des jouets. On analyse par spectroscopie infrarouge un échantillon de diisononyle phtalate commercial dissous dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 (le DINP est insoluble dans l'eau). Les spectres infrarouges du DINP et du dichlorométhane sont représentés ci-dessous (**figure 1**).



- Afin d'effectuer des contrôles quantitatifs sur l'échantillon de DINP commercial, on fabrique 6 solutions étalons de concentration massique en DINP différentes. On mesure l'absorbance de chacune de ces solutions étalons pour la bande d'absorption du diisononyle phtalate se situant à 1740 cm^{-1} . La droite d'étalonnage obtenue en représentant l'absorbance en fonction de la concentration massique en DINP est tracée ci-contre : (**figure 2**)



Partie I : Analyse de spectres IR

Données : table des bandes d'absorption IR des principales liaisons chimiques (voir ANNEXE)

1) Dans la molécule de diisononylphtalate (DINP), le groupe R correspond à un groupe alkyle de formule brute C_9H_{19} .

a) Quel type de liaison chimique de la molécule de DINP est à l'origine de la bande d'absorption à 1740 cm^{-1} sur le spectre ?

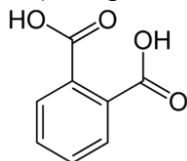
La double liaison C=O

b) Interpréter la présence des bandes d'absorption situées vers $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

Signal caractéristique de liaisons C-H (vibrations d'allongement)

2) La molécule de DINP peut être synthétisée à partir d'un composé X dans lequel chaque groupe R est remplacé par un atome d'hydrogène.

a) Représenter sur votre copie la formule topologique de X.



(merci de rajouter les doublets non liants et de développer la liaison O-H, mais en général vous l'avez fait...)

b) Quel groupe caractéristique est présent dans ce composé X ?

Groupe carboxyle, fonction acide carboxylique, -COOH

c) Si l'on réalise un spectre IR du composé X, quelle nouvelle bande d'absorption, absente du spectre IR du DINP, sera présente sur le spectre de X ? Justifier.

La nouveauté c'est la liaison O-H, il faut aller chercher dans la table, mais au bon endroit : vibration (stretch, allongement) de O-H d'un acide carboxylique : signal très étalé entre 2800 cm^{-1} et 3400 cm^{-1}

Partie II – Dosage du DINP commercial

1) La préparation des solutions étalons de DINP pose un problème technique : leurs titres massiques sont de l'ordre du mg.L^{-1} , ce qui correspond à la limite de précision des balances du laboratoire d'analyse. Il faut donc d'abord préparer une solution nettement plus concentrée par dissolution d'un échantillon dont la pesée ne posera pas de problème, puis procéder à une dilution afin d'obtenir une concentration de l'ordre de quelques mg.L^{-1} . Les techniciens du laboratoire vont donc réaliser le protocole suivant :

- Préparation de $1000,0\text{ mL}$ d'une solution de DINP de concentration 300 mg.L^{-1} (**solution 1**)
- Préparation, à partir de la solution 1, de $1000,0\text{ mL}$ d'une solution de concentration $3,0\text{ mg.L}^{-1}$ (**solution 2**).
- Prélèvement de $50,0\text{ mL}$ de solution 2 (afin de disposer sur la paillasse d'un stock suffisant mais peu encombrant de solution étalon pour les mesures spectroscopiques)

a-Décrire rigoureusement le mode opératoire de préparation de la **solution 1**.

- **peser 300 mg de DINP**
- **les transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1,0 L**
- **Ajouter du solvant (dichlorométhane CH_2Cl_2) jusqu'au $\frac{3}{4}$, agiter jusqu'à dissolution complète**
- **Compléter et ajuster au trait de jauge**

b-Décrire rigoureusement le mode opératoire de préparation de $1,0\text{ L}$ de la **solution 2** (on veillera à justifier clairement la valeur du volume de solution 1 à prélever).

Il faut d'abord calculer le volume de solution mère à prélever (on passe de 300 mg/L à 3 g/L , on dilue 100 fois) : $C_1V_1 = C_2V_2$ $300V_1 = 3 \cdot 1000V_1 = 10\text{ mL}$

Puis le protocole :

- **Prélèvement de 10 mL de solution mère (pipette jaugée)**
- **Transvasement dans fiole jaugée de 1000 mL**

- Ajout solvant aux $\frac{3}{4}$, homogénéisation
- Ajustage au trait.

c- Faire un schéma de la verrerie utilisée pour prélever les 50,0 mL de solution 2 (on veillera à nommer cette verrerie).

En fait, vu l'usage prévu (avoir un stock de solution pour pouvoir travailler cela n'avait aucune importance... Certes le volume était annoncé avec de la précision, mais toute réponse cohérente a été acceptée (cohérence entre le nom et le schéma de la verrerie choisie))

- 2) Toutes les solutions étalons ont été préparées, la droite d'étalonnage de la figure 2 a été obtenue.
- a- Déterminer à partir de la droite d'étalonnage, la relation numérique entre A et c.

Il y a relation de proportionnalité, mais il faut la donner en version numérique : $A = 0,1c$

- b- Quelle loi est ainsi vérifiée ?

La loi de Beer Lambert $A = \epsilon lc$

- 3) Dans un spectre infra-rouge, on lit les valeurs des nombres d'onde en abscisse et le % de transmittance en ordonnée. Justifier le choix du nombre d'onde 1740 cm^{-1} pour réaliser la droite d'étalonnage.

C'est à 1740 cm^{-1} que le pourcentage de lumière transmise est minimum, c'est donc là que l'on est au maximum d'absorption, ce qui est un critère important de choix du nombre d'onde pour mesurer quelque chose caractéristique du DINP...

- 4) Le DINP a été dilué dans un solvant, le dichlorométhane, dont les bandes d'absorption IR ne doivent pas modifier les mesures d'absorbance de l'échantillon analysé. A l'aide du spectre IR du dichlorométhane (**figure 1 du doc 2**), justifier le choix du solvant utilisé.

Il ne faut pas que le solvant absorbe à 1740 cm^{-1} , sinon la valeur mesurée ne serait plus seulement proportionnelle à la concentration de DINP, mais aussi à celle du dichlorométhane... Ouf ! pas de pic à 1740 cm^{-1} sur le spectre de CH_2Cl_2 .

5) Un prélèvement de 100 mg est effectué sur un emballage alimentaire. Il est dissous dans 100,0 mL de dichlorométhane. L'analyse par spectroscopie infrarouge donne, pour la bande à 1740 cm^{-1} , une absorbance de 0,223.

- a- Déterminer la concentration massique en DINP de l'échantillon analysé.

On a $c = A/0,1 = 2,23 \text{ mg.L}^{-1}$

- b- En déduire le pourcentage en masse de DINP dans l'emballage.

On avait dissous l'échantillon de 100 mg dans $V = 100 \text{ mL}$ de cette solution.

Notre solution contient donc $m = c \cdot V = 2,23 \cdot 0,100 = 0,223 \text{ mg}$

Notre échantillon de 100 mg contient donc 0,223 mg de DINP : on a du 0,223 %

- c- L'emballage peut-il être mis sur le marché ? Justifier.

0,223 % > 0,1 % ... Pas bon

ANNEXE

Table des absorptions caractéristiques des liaisons chimiques dans le domaine de l'IR.

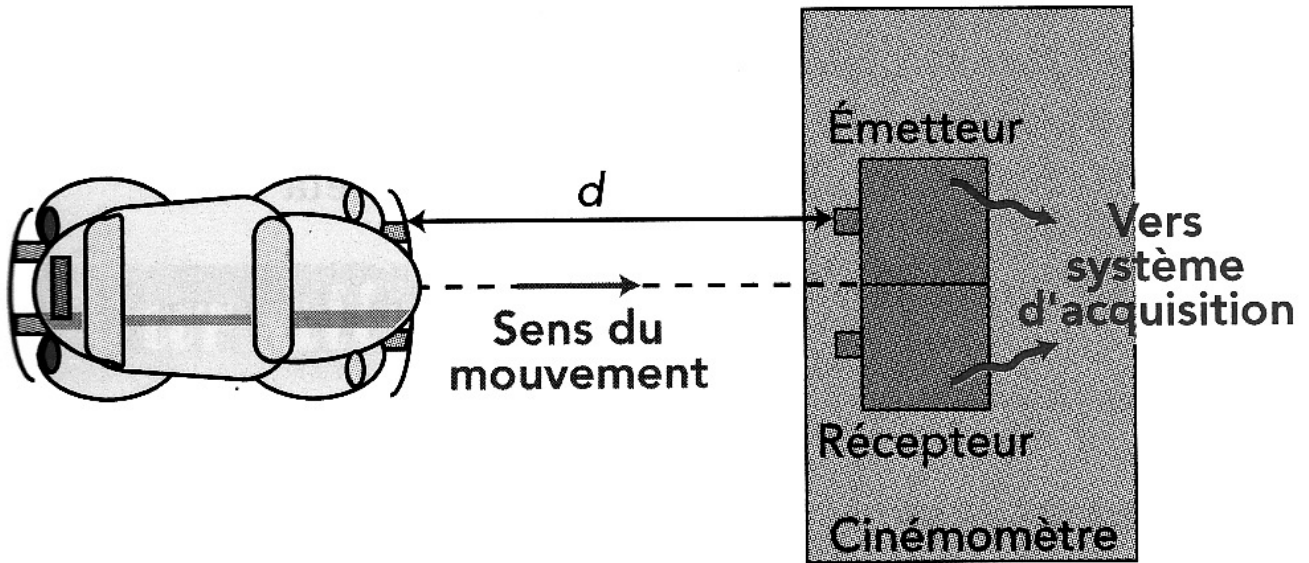
Groupe	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H (alcool lié)	Bandes large 3200- 3400	F
O-H (alcool libre)	Pic fin 3580-3650	m
O-H (acide carboxylique)	Bande très large 2800-3400	m
N-H	Pics fins 3100-3500	m
C-H -chaîne à simples liaisons -carbone doublement lié - carbone aromatique - C aldéhyde	2800 -3000 3000-3100 3000-3100 2750-2900	m à F
C=O - aldéhydes et cétones - acides carboxyliques - esters	1650-1730 1680-1710 1680-1820	F
C=C - alcènes - aromatique	1600-1680 1450-1600 (plusieurs bandes)	v v
CH ₃ déformation	1380-1400 et 1420-1460	m
CH ₂ déformation	1430-1470	m
C-O alcool ester acide carboxylique	1250-1350 et 1000-1100 1100-1300 1200-1320	F TF F

F : forte m : moyenne f : faible v : variable

II Contrôle radar

Le cinémomètre Mesta 208 est utilisé afin de contrôler par effet Doppler la valeur de la vitesse instantanée des véhicules automobiles.

La situation de mesure correspond au schéma suivant :

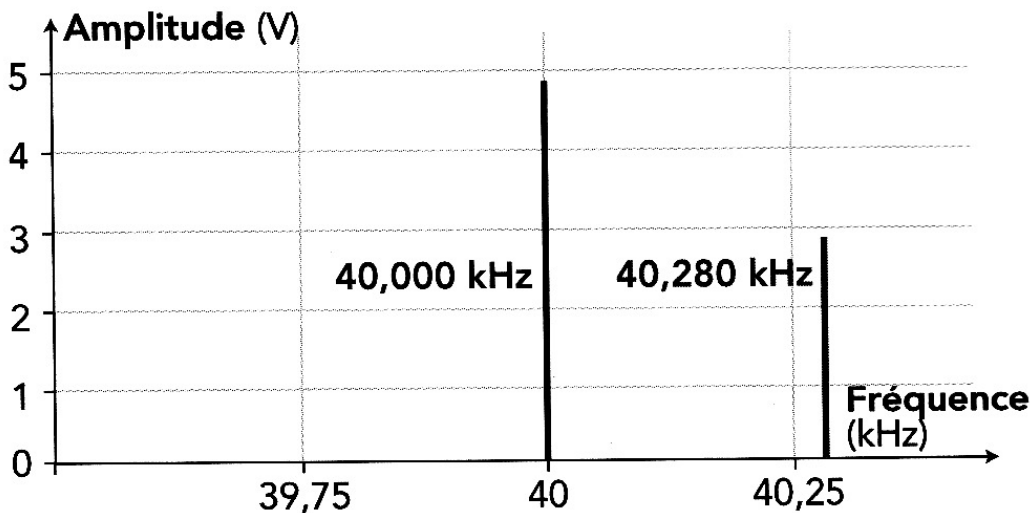


On note f_E la fréquence de l'onde émise et f_R celle de l'onde reçue par le récepteur.

- 1) En se plaçant dans la situation du schéma, expliquer pourquoi f_R est différente de f_E en justifiant en particulier que f_R est supérieure à f_E .

On attendait du développement, une présentation de l'effet Doppler, même une présentation des fronts d'onde réfléchis plus proches les uns des autres que les fronts d'onde émis, une déduction que $T_R < T_E$ puis que $f_R > f_E$.

- 2) L'acquisition informatisée des signaux émis et reçus permet d'obtenir l'enregistrement suivant :



- a) Ces fréquences appartiennent aux domaines des ondes ultrasonores. Justifier ce qualificatif.

Les fréquences sonores (audibles par l'homme) vont de 20 à 20000 Hz. 40 kHz, c'est clairement au-dessus, d'où l'appellation « ultrasonores »

- b) Les ondes ultrasonores sont-elles des ondes longitudinales ou transversales ?

Longitudinales

- c) Déterminer les valeurs des fréquences f_E et f_R .

$f_R > f_E$, donc $f_E = 40000 \text{ Hz}$ et $f_R = 40280 \text{ Hz}$

- 3) La célérité des ondes ultrasonores vaut $V_S = 340 \text{ m.s}^{-1}$.

- a) Parmi les quatre relations ci-dessous, déterminer par analyse dimensionnelle (en considérant, pour chaque relation, les unités des membres de l'égalité) et à l'aide des indications de la question 1) celle qui permet de déterminer V , la vitesse du véhicule (On considèrera dans tous les cas que V est nettement plus petit que V_S) :

$$f_E = f_R \times (2V - \frac{V}{V_S}) \quad f_E = f_R \times (1 - \frac{2V}{V_S}) \quad f_E = f_R \times (\frac{2V}{V_S} + 1) \quad f_R = V \times (f_E - \frac{2V}{V_S})$$

Les relations 1 et 4 ne conviennent pas à cause de problèmes d'unité (Hz à gauche, Hz.m.s⁻¹ ou m.s⁻² à droite)

Les relation 2 et 3 conviennent au niveau unité, mais la 3 mène à $f_R < f_E$... Donc c'est la 2

- b) D'où vient le nombre 2 présent dans l'expression choisie ?

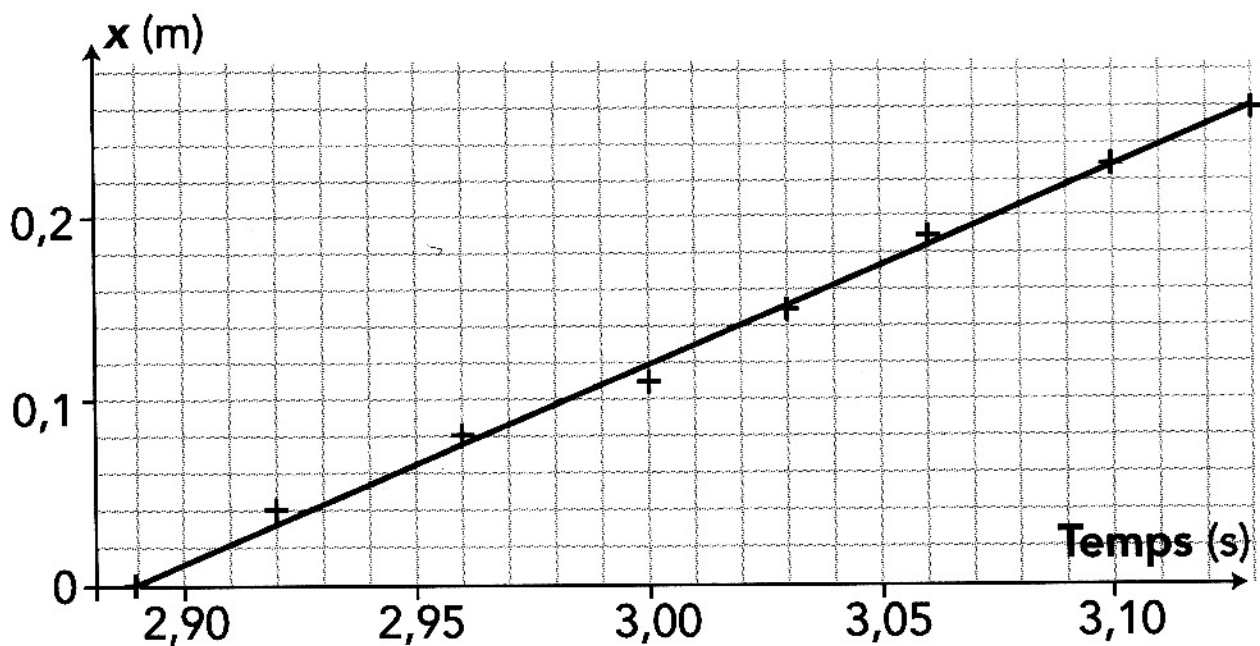
A cause de l'aller-retour est une réponse suffisante... la démonstration n'est pas si évidente et elle est détaillée en annexe à la fin (si j'ai eu le temps)

- c) Calculer V .

On part de l'expression 2 et on exprime V , c'est de la manipulation d'égalité, il faut vous entraîner !!!

Le résultat : $V = (V_S/2) \times (1 - f_E/f_R) = 1,18 \text{ m.s}^{-1}$

- 4) Le déplacement du véhicule a par ailleurs été filmé afin d'obtenir un graphe caractéristique présentant sa position x en fonction du temps :



- a) Déterminer la vitesse V' du véhicule à partir du graphe.

Ce graphe ne passe pas par (0,0) ! V' en est quand même la valeur de son coefficient directeur :

$$V' = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,23 - 0}{3,13 - 2,89} = 0,96 \text{ m.s}^{-1}$$

- b) Comparer V et V' , en particulier en calculant l'écart relatif entre les deux valeurs. Conclure.

Expression d'un écart relatif exigée : $\frac{|V - V'|}{V_{\text{moy}}} = \frac{0,22}{1,07} = 0,21 = 21\%$

(j'ai toléré V ou V' au dénominateur...)

