

EPREUVE
Chimie Analytique et Structurale (durée : 1h)

Problème 1

Les spectres de RMN ^1H (enregistré à 500 MHz dans CDCl_3), RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et infra-rouge d'un composé A de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ sont représentés sur les Figures 1a, 1b et 1c.

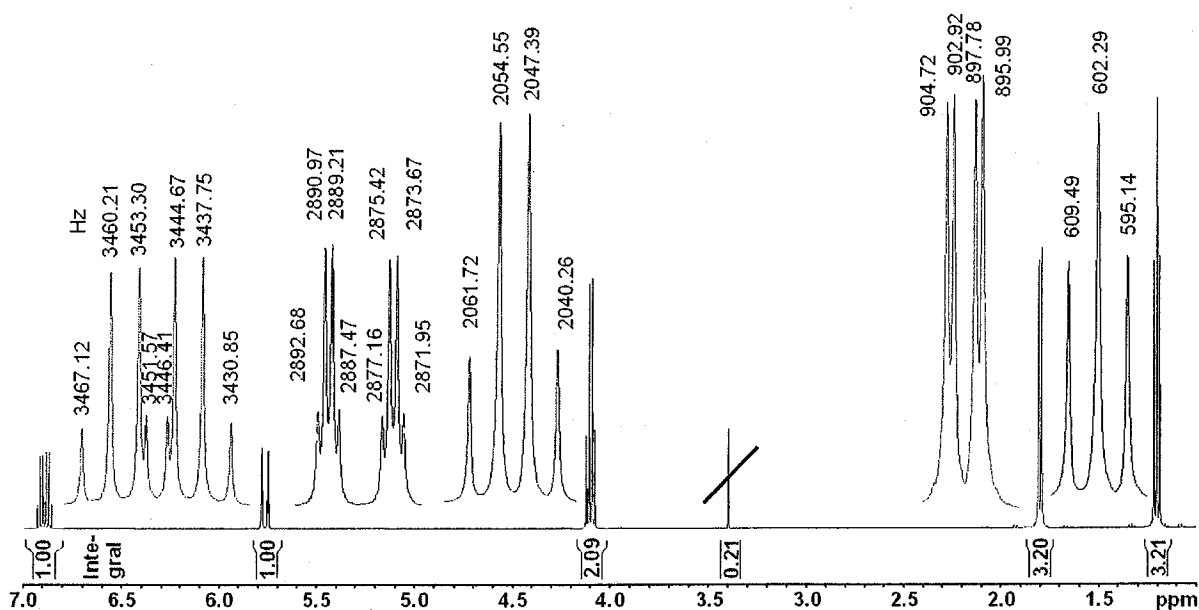


Figure 1a : Spectre RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) du composé A.

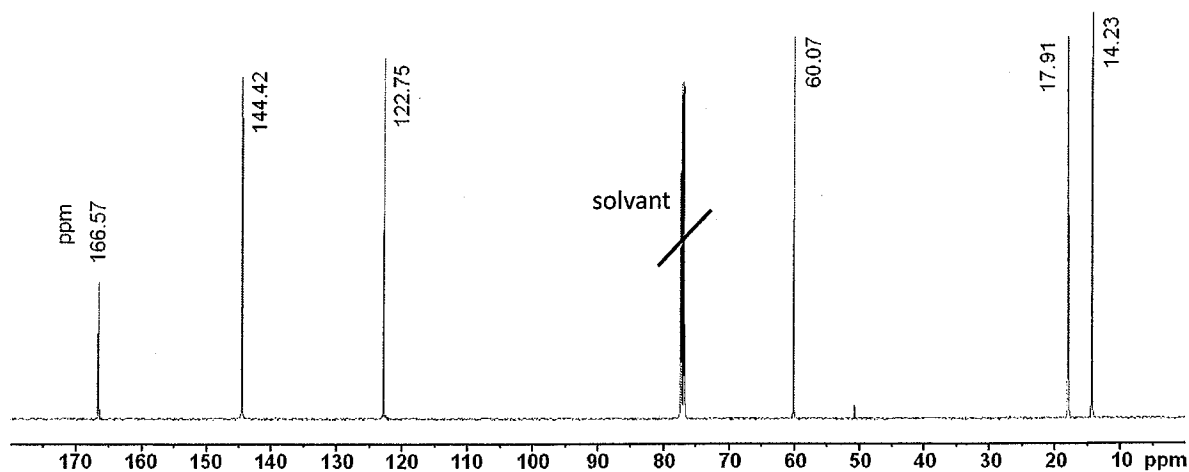


Figure 1b : Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du composé A.

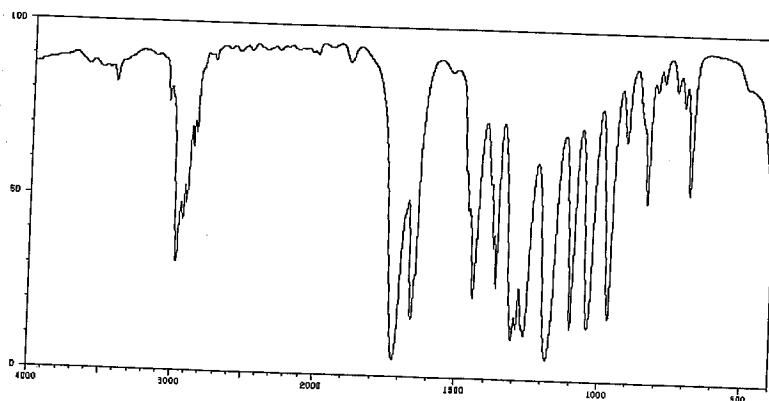


Figure 1c : Spectre infra-rouge du composé A

- 1) Proposer une structure pour le composé A. Préciser si nécessaire (après avoir répondu à la question 2) la configuration du composé A.
- 2) Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H aux différents noyaux ^1H du composé A. Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres (déplacements chimiques, intégration, multiplicité, constantes de couplage).
- 3) Attribuer les différents signaux du spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aux différents noyaux ^{13}C du composé A.

Problème 2

La nitration de l'acide benzoïque conduit à un composé B de formule $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ dont les noyaux ^1H aromatiques donnent 4 signaux (a), (b), (c), (d), chacun d'intensité 1H (Figure 2, spectre RMN ^1H enregistré dans CDCl_3 à 300 MHz).

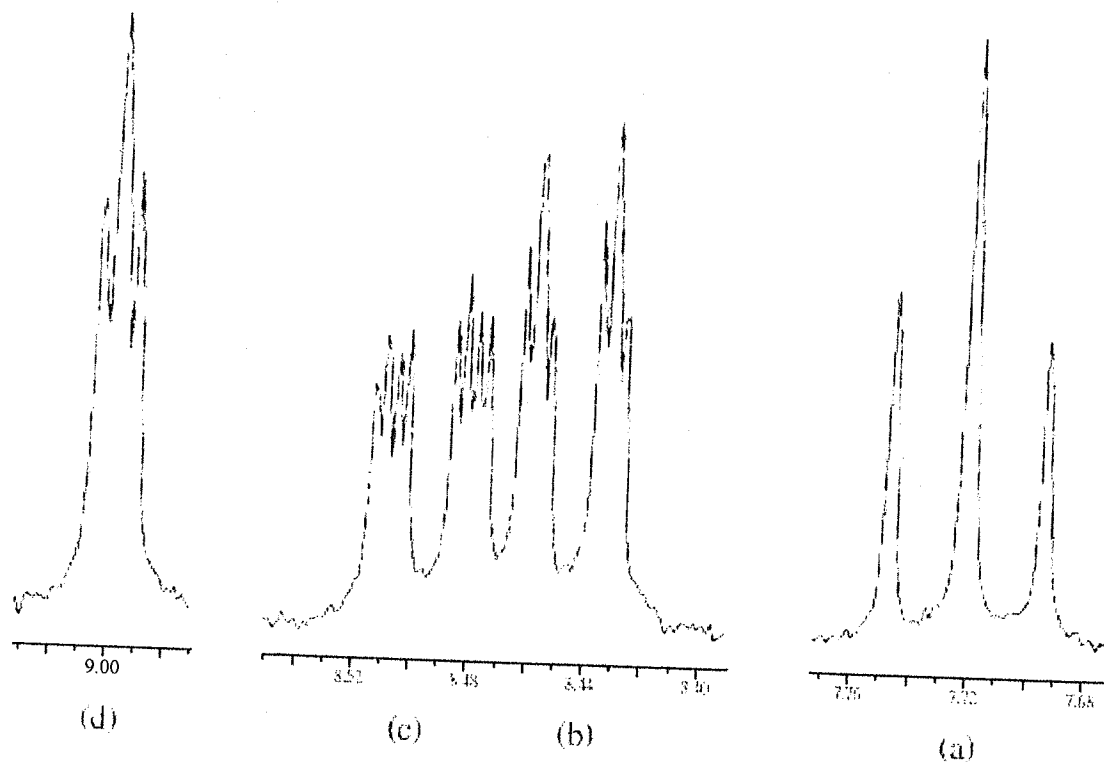


Figure 2 : Signaux des noyaux ^1H aromatiques du composé B (300 MHz, CDCl_3).

- 1) Proposer une structure pour **B** en vous basant sur la multiplicité des signaux, les valeurs des constantes de couplage et les déplacements chimiques.
- 2) Estimer les déplacements chimiques attendus pour les noyaux ^1H aromatiques du composé **B** à l'aide de la table RMN 4. Attribuer autant que possible les signaux (a), (b), (c), (d) à ces noyaux.
- 3) Expliquer pourquoi les déplacements chimiques de ces noyaux ^1H , et en particulier celui correspondant au signal (d), sont supérieurs au déplacement chimique des noyaux ^1H du benzène (7,27 ppm).

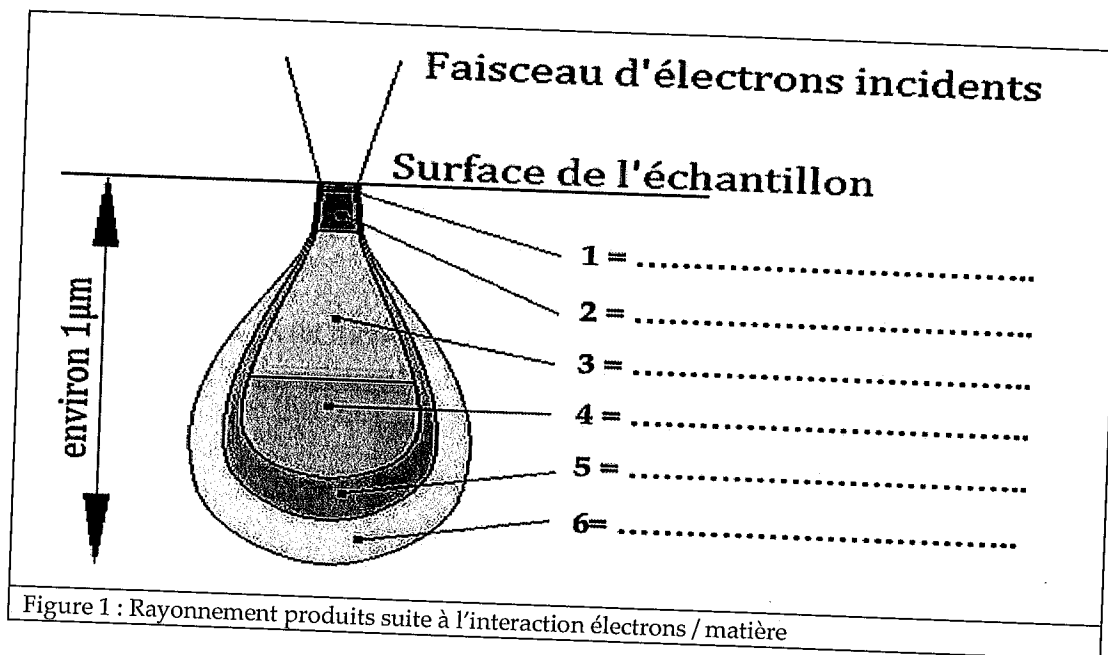
Problème 3

Répondre aux questions suivantes en justifiant brièvement.

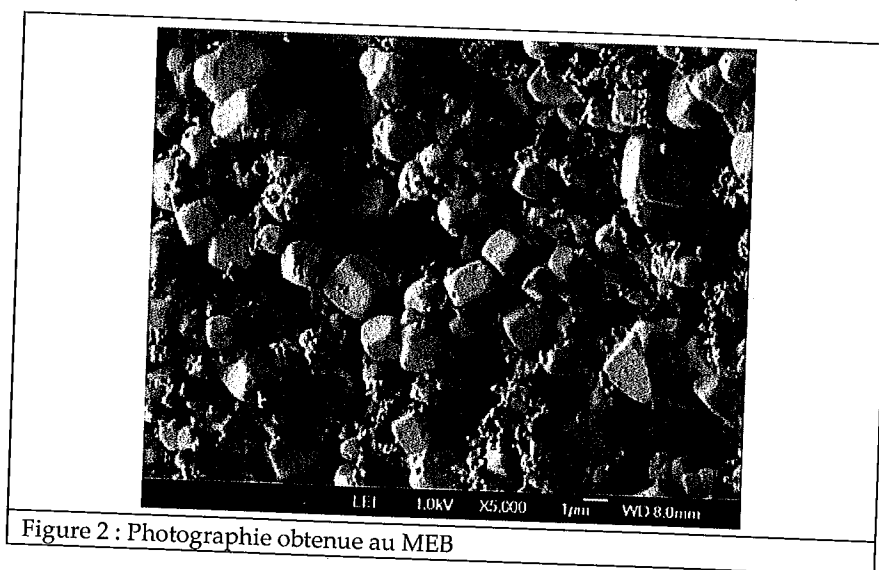
- 1) Parmi les méthodes d'ionisation en spectrométrie de masse suivantes : MALDI, Impact électronique, Electrospray, la(les)quelle(s) utiliseriez-vous pour :
 - L'identification d'une petite molécule connue
 - L'analyse d'une protéine
- 2) Donner les principales transitions électroniques possibles dans un composé organique. Quelle transition peut donner lieu à une absorption dans le domaine du visible et à quelle condition ?
- 3) Que signifie l'acronyme HPLC ?
En chromatographie liquide en phase inverse, la phase stationnaire utilisée est :
 - a. de la silice
 - b. de la silice modifiée par un groupe $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$En chromatographie liquide à phase inverse, les composés les plus polaires sont élués :
 - a. en premier
 - b. en dernier

UE56 - Chimie Analytique et Structurale
Durée : 1 h 00 - (Documents non autorisés)

1. Rappeler brièvement le principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).
2. Annoter la figure 1 en reportant de manière judicieuse les légendes suivantes : A-Fluorescence X ; B-Électrons Secondaires ; C-Continuum de Rayons X ; D-Électrons Auger ; E-Rayons X Caractéristiques ; F-Électrons rétrodiffusés.



3. Décrire la photographie de la Figure 2 en indiquant le type d'électrons utilisés, justifier votre réponse.



4. Décrire la photographie de la Figure 3 en indiquant le type d'électrons utilisés, justifier votre réponse.

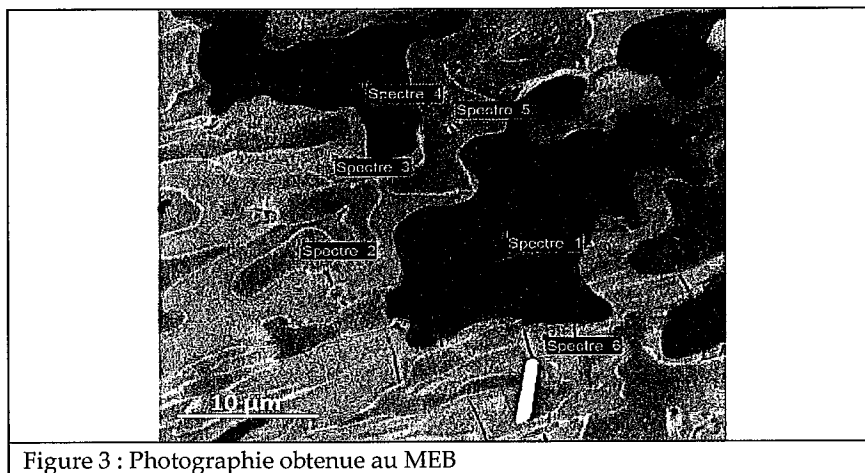
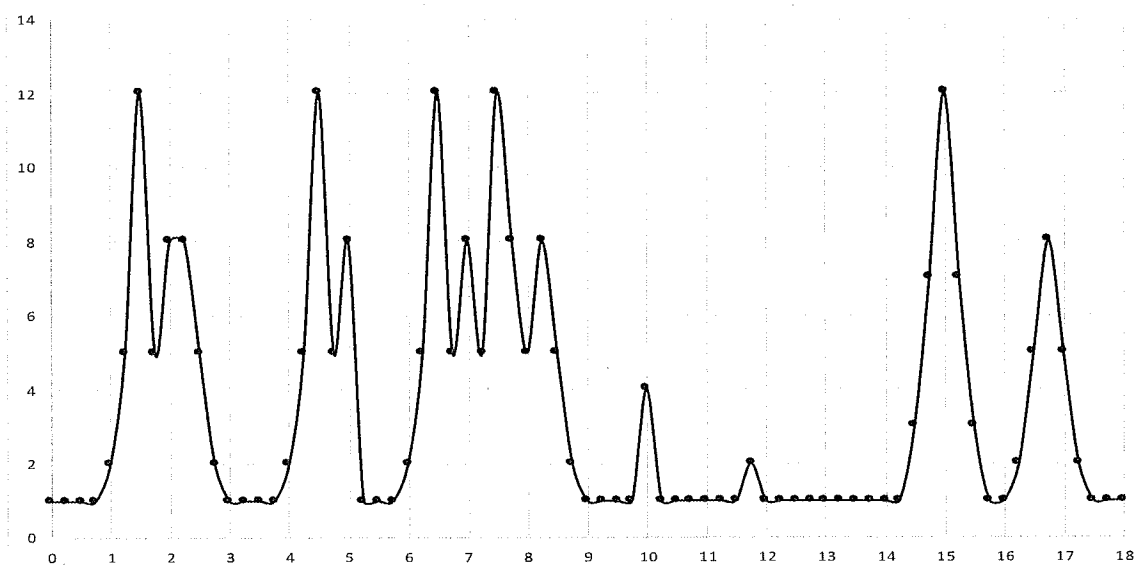


Figure 3 : Photographie obtenue au MEB

5. A partir du spectre de fluorescence X présenté ci-dessous, retrouver les éléments présents dans ce système.



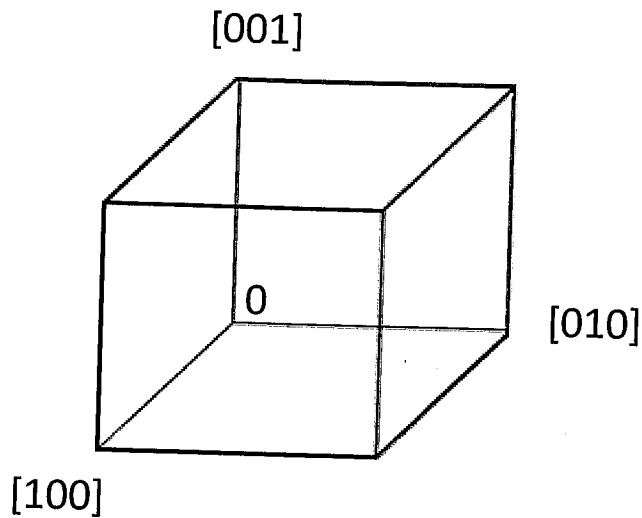
6. En complément de cette analyse chimique élémentaire, une analyse des phases par diffraction des rayons X va être réalisée. Rappeler tout d'abord la loi de Bragg en explicitant chaque terme.

7. Sur le tableau ci-dessous, identifier les raies de diffraction des rayons X qui appartiennent à une phase cubique primitive dont le paramètre de maille est égal à $3,44\text{\AA}$ avant de retrouver celles appartenant au réseau cubique du composé AB. Déterminer alors le réseau du composé AB.

	Distance 10^{-10}m	Phase 1	AB (hkl)
d1	3,4400		
d2	2,5576		
d3	2,4324		
d4	2,2150		
d5	1,9861		
d6	1,7200		
d7	1,5660		
d8	1,5384		
d9	1,4044		
d10	1,3357		

...miner le paramètre cristallin ainsi que la masse volumique de ce composé AB ($M_{AB}=44\text{g/mol}$).

...onnaissant le nombre de motifs chimiques du composé AB par maille et compte tenu des réseaux de Bravais disponibles pour le système cubique, dessiner la maille attendue ainsi que le plan (220). Pour ce dernier, donner l'expression littérale de sa densité surfacique.



Transitions $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ et $M\alpha$ de quelques éléments.

Eléments	$K\alpha$ (Kev)	$K\beta$ (Kev)	$L\alpha$ (Kev)	$L\beta$ (Kev)	$M\alpha$ (Kev)
C	0,28				
O	0,53				
Al	1,5				
Si	1,7				
Ca	3,7				
Ti	4,5	4,9			
Cr	5,4	6,0			
Mn	5,9	6,5			
Fe	6,4	7,1			
Co	6,9	7,7			
Ni	7,5	8,3			
Cu	8,0	8,9	1		
Sr	14,1	15,8	1,8		
Y	14,9	16,7	2,0		
Zr	15,8	17,7	2,1		
Nb	16,6	18,6	2,2		
Mo	17,5	19,6	2,3		
Pd	21,2	23,8	2,9		
Ag	22,2	24,9	3,0	3,2	
Cd	23,1	26,1	3,1	3,3	
Sn	25,2	28,5	3,4	3,7	
Ba	32,1		4,5	4,8	
La	33,4		4,7	5,0	
Ta			8,2	9,3	1,7
W			8,4	9,7	1,8
Pt			9,4	11,10	2
Au			9,7	11,4	2,1
Hg			10,0	11,8	2,2
Pb			10,6	12,6	2,3