UNIVERSITE DE BOURGOGNE
U.F.R. Sciences et Techniques
LICENCE DE CHIMIE

Année : 2021-2022
20 Juin 2022

EPREUVE
Chimie Analytique et Structurale (durée : 1h)

Problème 1

Les spectres de RMN ^{1}H (enregistré à 250 MHz dans $CDCl_3$) et de RMN $^{13}C\{^1H\}$ (enregistré à 62,9 MHz dans $CDCl_3$) d'un composé **A** de formule brute C_6H_{12} sont représentés sur les Figures 1a et 1b.

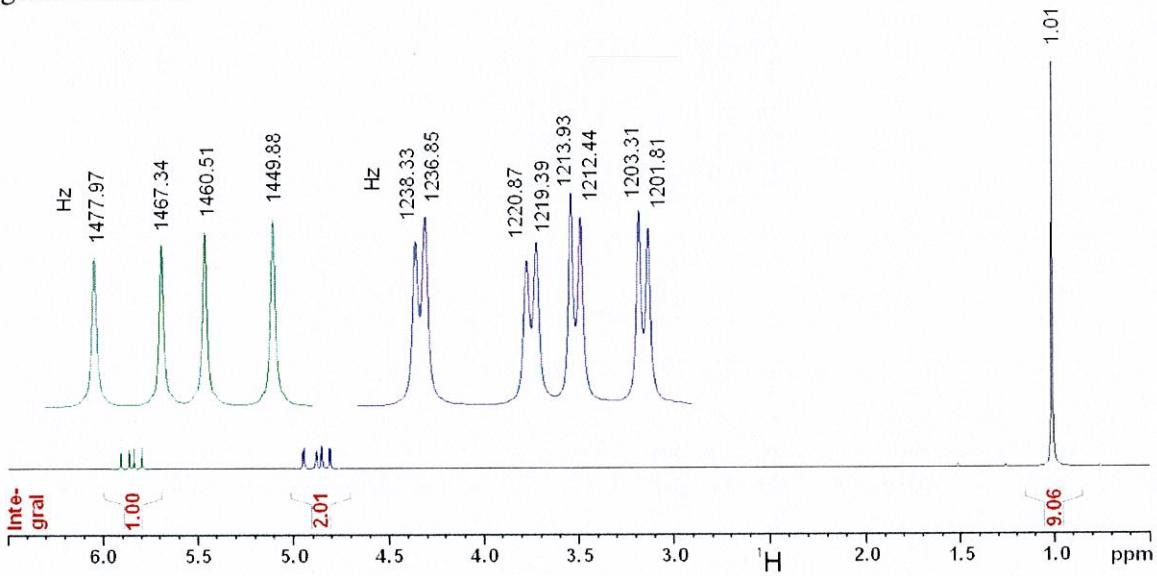


Figure 1a : Spectre de RMN ^{1}H du composé **A** (250 MHz, $CDCl_3$).

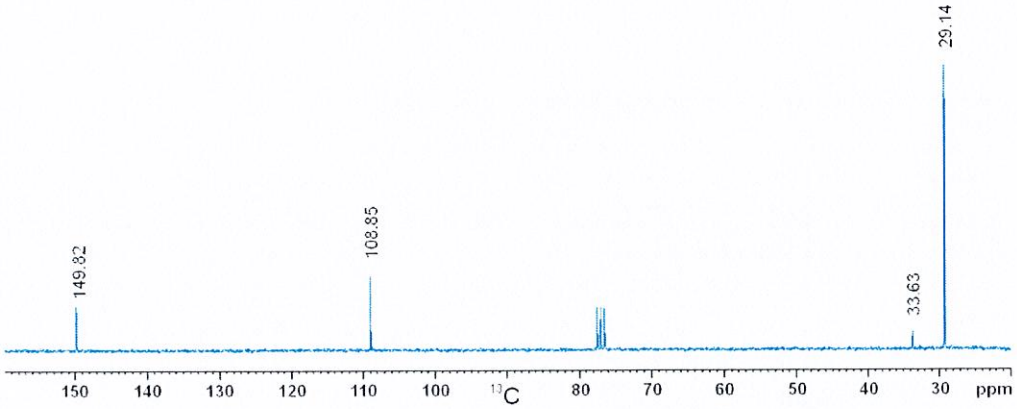


Figure 2a : Spectre de RMN $^{13}C\{^1H\}$ du composé **A** (62,9 MHz, $CDCl_3$).

1) Proposer une structure pour le composé **A**. Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^{1}H aux différents noyaux ^{1}H du composé **A**. <u>Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres</u> (déplacements chimiques, intégration, multiplicité, constantes de couplage).
2) Attribuer les différents signaux du spectre de RMN $^{13}C\{^1H\}$ aux différents noyaux ^{13}C du composé **A**. Préciser à quoi correspond le signal à 77 ppm sur le spectre de RMN $^{13}C\{^1H\}$.

Problème 2

Le spectre de RMN ^1H (enregistré à 250 MHz dans $CDCl_3$) d'un composé **B** de formule brute $C_8H_7NO_3$ est représenté sur la Figure 2.

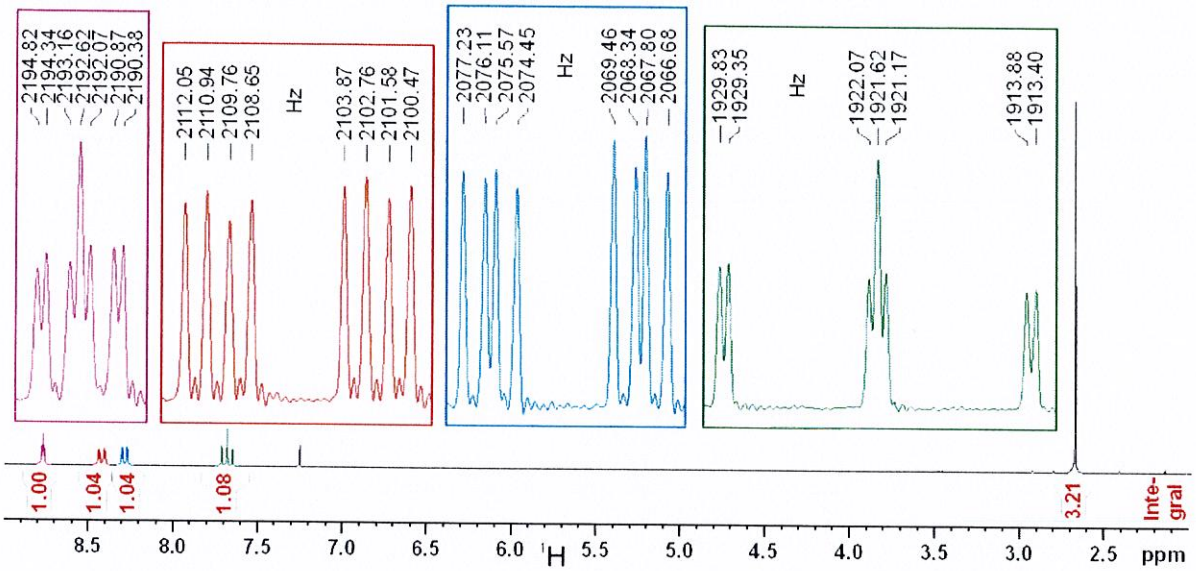


Figure 2 : Spectre RMN ^1H (250 MHz, $CDCl_3$) du composé **B**.

1) Proposer une structure pour le composé **B**.
2) Attribuer les différents signaux du spectre RMN ^1H aux différents noyaux ^1H du composé **B**. <u>Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres</u> (déplacements chimiques, intégration, constantes de couplage). Vous pourrez notamment vous aider pour l'attribution de la table RMN 4.

Problème 3

Répondre aux questions suivantes <u>en justifiant brièvement</u>.

1) Donner les longueurs d'onde correspondant au domaine de l'ultra-violet. Pour enregistrer un spectre dans cette région, est-il préférable d'utiliser comme solvant l'acétone ou le méthanol ?
2) La valeur du nombre d'onde d'une bande d'absorption correspondant à l'élongation d'une liaison en spectroscopie infra-rouge est-elle plus ou moins élevée :
   a. si les atomes sont lourds ?
   b. si la liaison est forte ?
3) Quels sont les avantages et inconvénients de la méthode d'ionisation par impact électronique en spectrométrie de masse ?

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
LICENCE DE CHIMIE

Année : 2021-2022
20 juin 2022

UE56 - Chimie Analytique et Structurale

Durée : 1 h 00 – (Documents non autorisés)

1. Rappeler le principe de production d'un faisceau de rayons X. Annoter la Figure 1 qui décrit les principaux composants (numérotés de 1 à 4) d'un tube à rayons X.

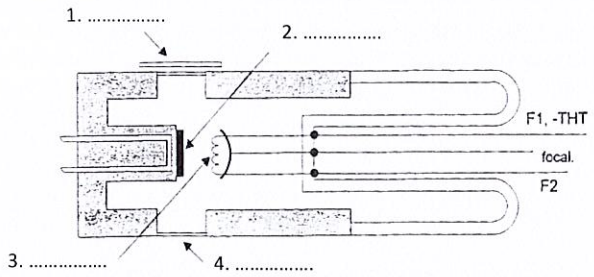


Figure 1 : Schéma de principe d'un tube à rayons X

2. Donner la définition de la loi de Bragg et commenter le schéma de la Figure 2.

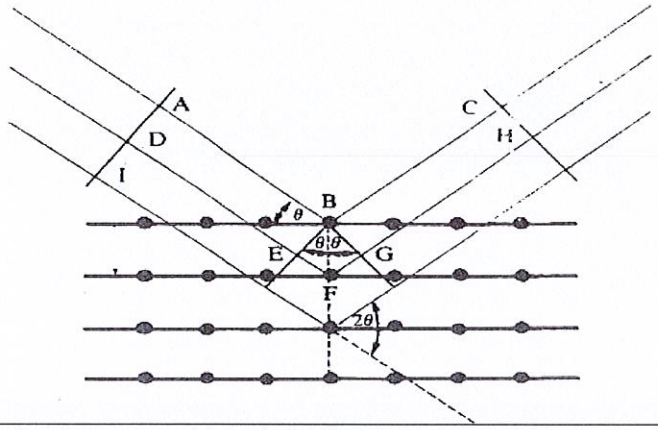


Figure 2 : Schéma de principe pour décrire la loi de Bragg

3. Quelles sont les trois principales informations que l'on peut extraire d'un pic de diffraction des rayons X Donner pour chacune d'elles un exemple d'application.

4. A partir de la fiche JCPDS n° 06-0696 (Figure 3), donner le nom de la phase, son système cristallin, son réseau ainsi que sa masse volumique. Calculer alors son paramètre de maille.

06-0696 Wavelength= 1.78897

Fe

Iron

Iron, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 3 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: Im3m (229)

b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: F_6 = 225(.0044 , 6)

2θ	Int	h	k	l
52.377	100	1	1	0
77.235	20	2	0	0
99.705	30	2	1	1
123.929	10	2	2	0
161.399	12	3	1	0
	6	2	2	2

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. γ-Fe (fcc)=(1390 C) δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300). Color values=.311, .316, 57.9. Ref.: IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron SuperGroup, 1C-disordered Group. Also called: ferrite.PSC: cI2. See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Mwt: 55.85. Volume[CD]: 23.55.

Figure 3 : Fiche JCPDS n°06-0696

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

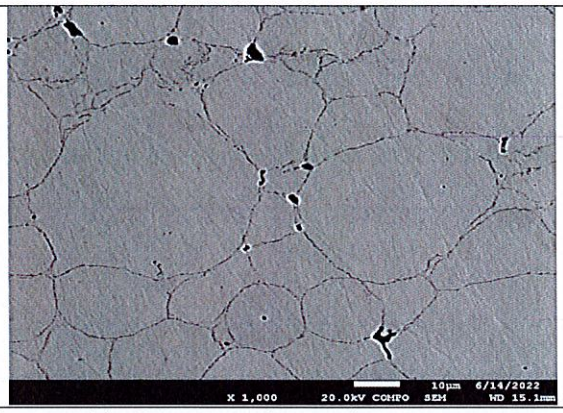


Figure 4 : Photographie obtenue en microscopie

6. A partir de l'analyse chimique réalisée sur l'échantillon observé Figure 4, représenter le spectre de fluorescence X attendu entre 0 et 10KEV en indiquant la position et la nature des transitions des éléments présents dans ce système.

Spectre	En stats	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Total
Spectre 1	Oui	0.42	0.77	0.69	0.37	62.26	12.44	17.78	5.27	100.00

Z		Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$
6	C	Carbon	0.277		
7	N	Nitrogen	0.392		
8	O	Oxygen	0.525		
11	Na	Sodium	1.040		
12	Mg	Magnesium	1.254		
13	Al	Aluminium	1.486		
14	Si	Silicon	1.740		
10	Ne	Neon	0.849		
22	Ti	Titanium	4.512	4.933	
23	V	Vanadium	4.953	5.428	
24	Cr	Chromium	5.415	5.947	
25	Mn	Manganese	5.900	6.492	
26	Fe	Iron	6.405	7.059	
27	Co	Cobalt	6.931	7.649	
28	Ni	Nickel	7.480	8.267	
29	Cu	Copper	8.046	8.904	
30	Zn	Zinc	8.637	9.570	

Z		Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
38	Sr	Strontium	14.165	15.835	1.806	
39	Y	Yttrium	14.958	16.739	1.924	
40	Zr	Zirconium	15.775	17.668	2.044	
41	Nb	Niobium	16.615	18.625	2.169	
42	Mo	Molybdenum	17.480	19.606	2.292	
45	Rh	Rhodium	20.216	22.724	2.697	
46	Pd	Palladium	21.177	23.818	2.838	
47	Ag	Silver	22.163	24.941	2.983	
48	Cd	Cadmium	23.173	26.093	3.133	
49	In	Indium	24.210	27.275	3.286	
50	Sn	Tin	25.271	28.485	3.444	
55	Cs	Cesium	30.973	34.982	4.285	4.619
56	Ba	Barium	32.194	36.378	4.466	4.828
57	La	Lanthanum	33.442	37.797	4.647	5.038
58	Ce	Cerium	34.720	39.256	4.839	5.262

7. Les valeurs des sept premières distances réticulaires déterminées sur le diagramme de diffraction des rayons X relatif à la phase $(Fe)_{Ni,Co}$ de structure cubique sont les suivantes : d1=2,356Å, d2=2,041Å, d3=1,443Å, d4=1,231Å, d5=1,178Å, d6=1,02Å, d7=0,936Å. Déterminer son réseau.

8. La figure 5 donne l'évolution du paramètre cristallin « a » de cette solution solide $(Fe)_{Ni,Co}$ en fonction de la teneur en molybdène Mo, exprimée en pourcentage atomique. Seule la distance relative à la position de la première raie de diffraction des rayons X de cette solution solide est connue (a=2,387Å). A partir du diagramme de la figure 5, déterminer la quantité de Mo présente en solution solide.

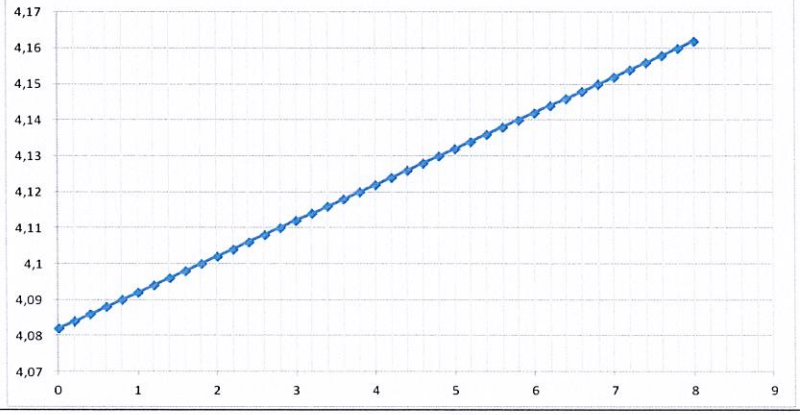
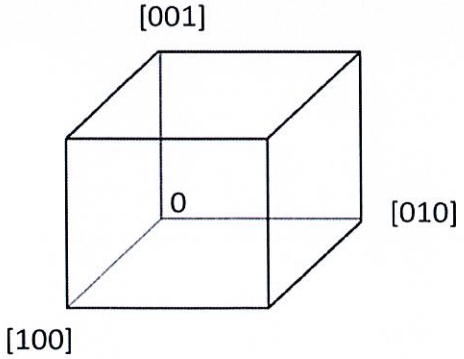


Figure 5 : Évolution du paramètre de maille de la solution solide $(Fe)_{Ni,Co}$ en fonction de la quantité de Mo.

9. Toutefois, lorsque la quantité de Mo est supérieure à 10% atomique, un intermétallique de formule chimique Ni_3Mo se forme. Il cristallise suivant un réseau cubique primitif. Représenter cette maille et donner l'expression littérale de la densité surfacique du plan (100) en fonction du paramètre de maille et des rayons atomiques.