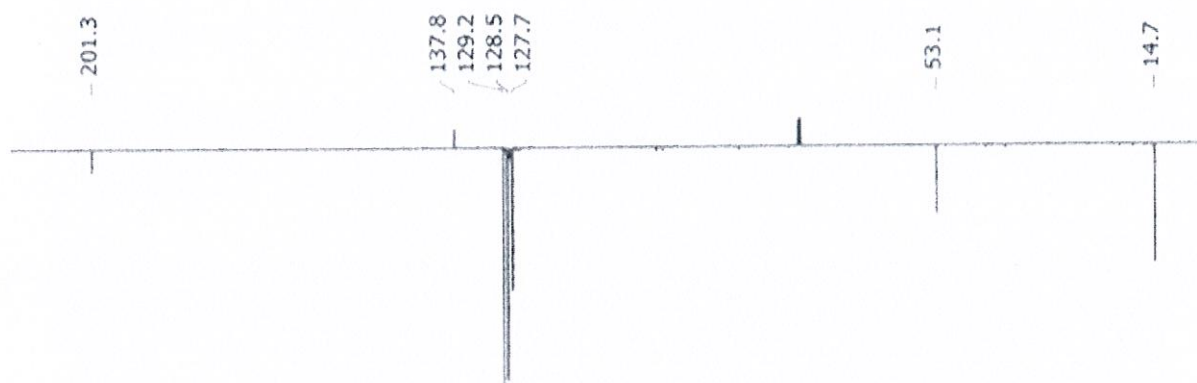
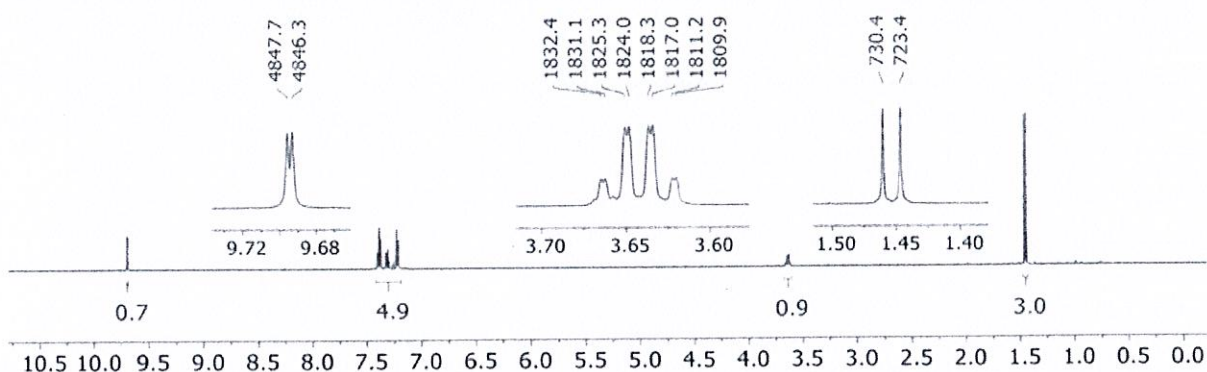


EPREUVE  
Chimie Analytique et Structurale (durée : 1h)

Problème 1

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et de RMN  $^{13}\text{C}$  APT enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$ , d'un composé **A** de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , sont représentés sur les Figures 1a et 1b.



- 1) Proposer une structure pour le composé **A** en vous basant sur une analyse détaillée des spectres, en particulier du spectre de RMN  $^1\text{H}$ . Présenter les résultats de manière claire sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres (déplacements chimiques, intégration, multiplicité, constantes de couplage).
- 2) A quelle fréquence le spectre de RMN  $^1\text{H}$  a-t-il été enregistré ?

## Problème 2

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) et de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz) d'un composé **B** de formule brute  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  sont représentés sur les Figures 2a et 2b.

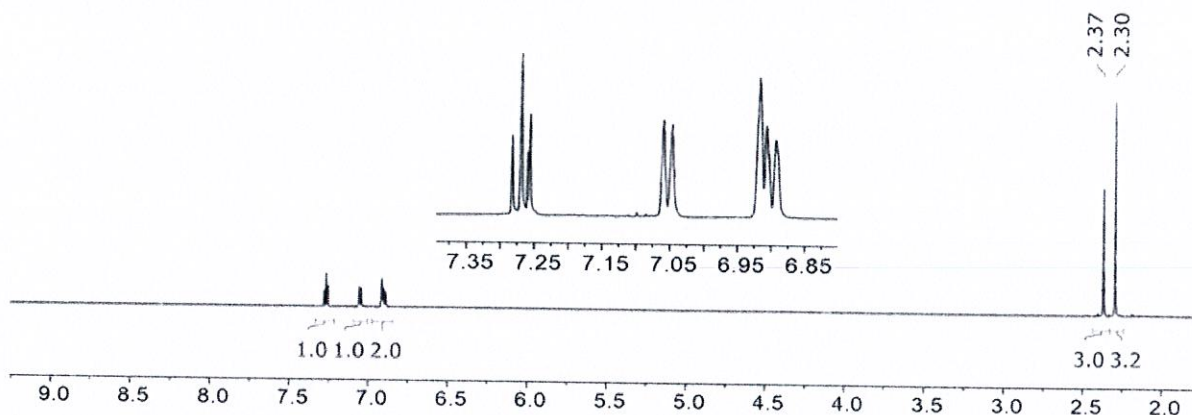


Figure 2a : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) de **B** (+ zoom de la zone 6,85-7,35 ppm)

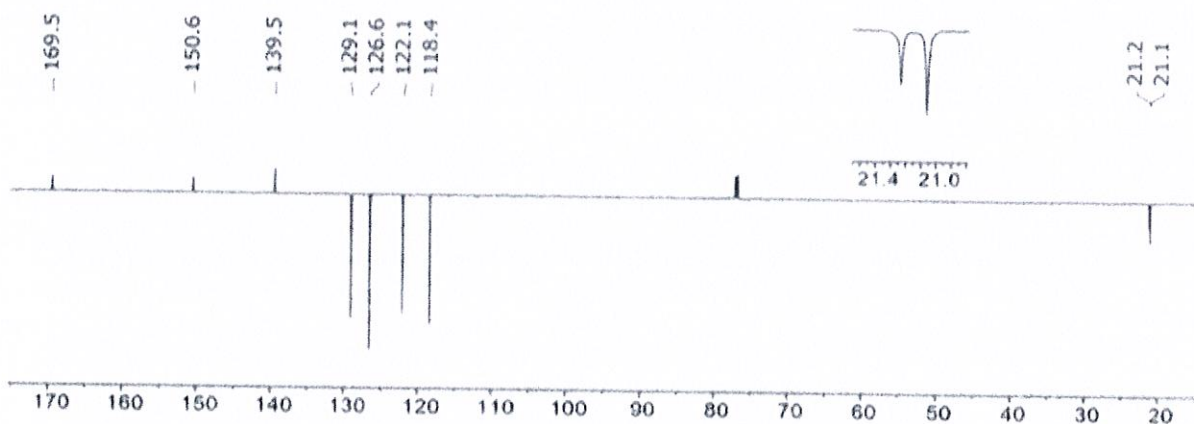


Figure 2b : Spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz) de **B** + zoom de la zone 20-22 ppm (dans ce type de spectre, les C et  $\text{CH}_2$  apparaissent en positif, les CH et  $\text{CH}_3$  en négatif)

- 1) Donner la structure du composé **B** en justifiant votre réponse par une analyse détaillée des spectres. (Pour identifier le bon isomère, il est recommandé d'estimer les déplacements chimiques des protons, notamment aliphatiques (table RMN 2) et de bien analyser la multiplicité des signaux aromatiques)
- 2) Attribuer les signaux du spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  APT aux différents atomes de carbone de la molécule, en vous aidant en particulier de la table RMN 9.
- 3) A quoi correspond le signal à 77 ppm sur le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ?

### Problème 3

1) Que signifie l'acronyme HPLC ?

En chromatographie liquide en phase inverse, la phase stationnaire utilisée est (justifier brièvement) :

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 en phase inverse, les composés les plus polaires sont élués (justifier brièvement) :

a. en premier

b. en dernier

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) La technique « electrospray » est une méthode d'ionisation en spectrométrie de masse particulièrement adaptée au couplage avec la chromatographie en phase gazeuse : Vrai ou Faux ? (justifier brièvement).

---

Analyse chimique élémentaire par fluorescence X

- 1.) La fluorescence X d'un élément résulte d'un processus en deux temps. Expliquer ces deux phases en vous aidant de schémas et en indiquant quelles sont les sources qui peuvent être utilisées.
- 2.) Le spectre représenté sur la figure 1 correspond à l'analyse d'un composant inconnu par fluorescence X. Il s'agit de déterminer, à l'aide des données du tableau ci-dessous, les différents éléments présents en indiquant leurs transitions associées ( $K_\alpha$  ou  $L_\alpha$ ).

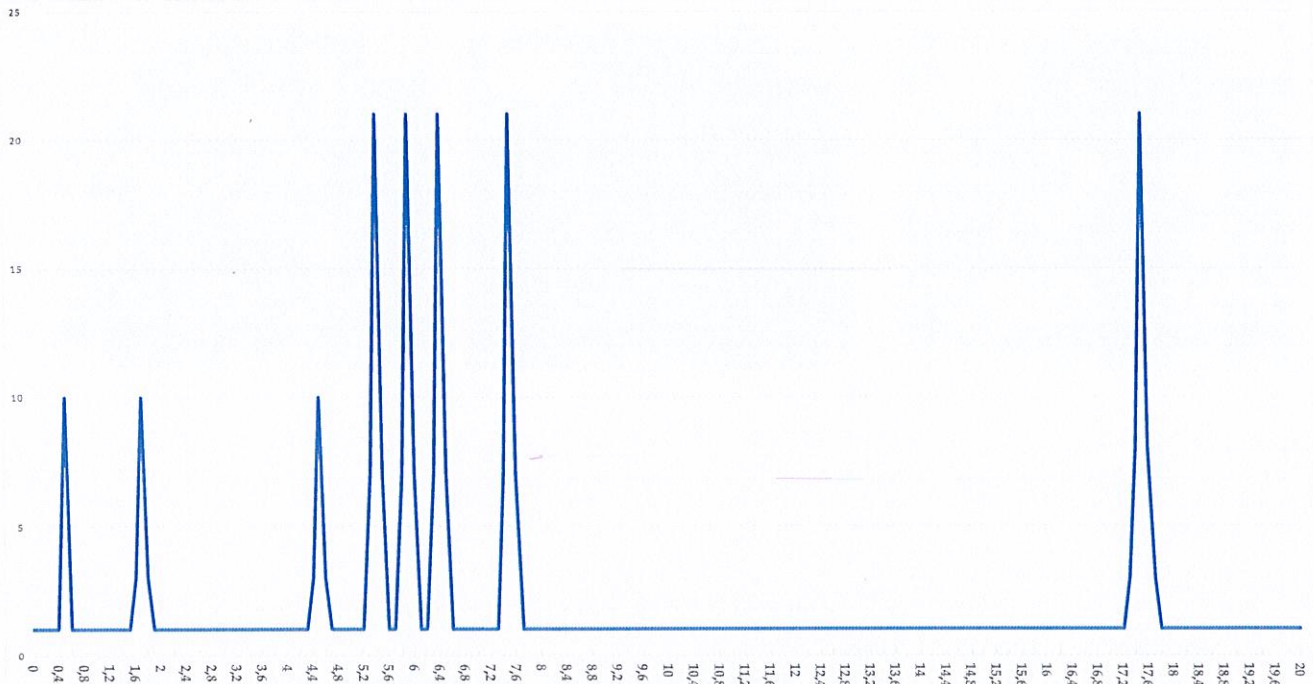


Figure 1: Spectre de fluorescence X d'un composé inconnu.

Periodic Table of Elements and X-ray Energies																															
1 H 1.01 0.0007 Hydrogen																	2 He 4.00 0.0002 Helium														
3 Li 6.94 0.53 Lithium	4 Be 9.01 1.85 Beryllium K $\alpha$ : 0.108															5 B 10.81 2.34 Boron K $\alpha$ : 0.183	6 C 12.01 2.27 Carbon K $\alpha$ : 0.277	7 N 14.01 0.001 Nitrogen K $\alpha$ : 0.392	8 O 16.00 0.001 Oxygen K $\alpha$ : 0.525	9 F 19.00 0.001 Fluorine K $\alpha$ : 0.677	10 Ne 20.18 0.0009 Neon K $\alpha$ : 0.849										
11 Na 22.99 0.97 Sodium K $\alpha$ : 1.040	12 Mg 24.31 1.74 Magnesium K $\alpha$ : 1.254															13 Al 26.98 2.70 Aluminium K $\alpha$ : 1.486	14 Si 28.09 2.33 Silicon K $\alpha$ : 1.740	15 P 30.97 1.82 Phosphorus K $\alpha$ : 2.010	16 S 32.07 2.07 Sulfur K $\alpha$ : 2.309	17 Cl 35.45 3.17 Chlorine K $\alpha$ : 2.622	18 Ar 39.95 0.002 Argon K $\alpha$ : 2.958										
19 K 39.10 0.86 Potassium K $\alpha$ : 3.314	20 Ca 40.08 1.54 Calcium K $\alpha$ : 3.692 L $\alpha$ : 1.806	21 Sc 44.96 2.99 Scandium	22 Ti 47.87 4.54 Titanium K $\alpha$ : 4.093 L $\alpha$ : 0.395	23 V 50.94 6.11 Vanadium K $\alpha$ : 4.512 L $\alpha$ : 0.452	24 Cr 52.00 7.15 Chromium K $\alpha$ : 4.953 L $\alpha$ : 0.572	25 Mn 54.94 7.44 Manganese K $\alpha$ : 5.415 L $\alpha$ : 0.637	26 Fe 55.85 7.87 Iron K $\alpha$ : 6.405 L $\alpha$ : 0.705	27 Co 58.93 8.86 Cobalt K $\alpha$ : 6.931 L $\alpha$ : 0.775	28 Ni 58.69 8.91 Nickel K $\alpha$ : 7.480 L $\alpha$ : 0.849	29 Cu 63.55 8.93 Copper K $\alpha$ : 8.046 L $\alpha$ : 0.928	30 Zn 65.38 7.13 Zinc K $\alpha$ : 8.637 L $\alpha$ : 1.012	31 Ga 69.72 5.91 Gallium K $\alpha$ : 9.251 L $\alpha$ : 1.098	32 Ge 72.64 5.32 Germanium K $\alpha$ : 9.886 L $\alpha$ : 1.188	33 As 74.92 5.78 Arsenic K $\alpha$ : 10.543 L $\alpha$ : 1.282	34 Se 78.96 4.81 Selenium K $\alpha$ : 11.224 L $\alpha$ : 1.379	35 Br 79.90 3.12 Bromine K $\alpha$ : 11.924 L $\alpha$ : 1.481	36 Kr 83.80 0.004 Krypton K $\alpha$ : 12.648 L $\alpha$ : 1.585														
37 Rb 85.47 1.53 Rubidium K $\alpha$ : 13.396 L $\alpha$ : 1.692	38 Sr 87.62 2.64 Strontium K $\alpha$ : 14.165 L $\alpha$ : 1.806	39 Y 88.91 4.47 Yttrium	40 Zr 91.22 6.51 Zirconium K $\alpha$ : 15.775 L $\alpha$ : 2.044	41 Nb 92.91 8.57 Niobium K $\alpha$ : 16.615 L $\alpha$ : 2.169	42 Mo 95.94 10.22 Molybdenum K $\alpha$ : 17.480 L $\alpha$ : 2.292	43 Tc (98) 11.50 Technetium	44 Ru 101.07 12.37 Ruthenium K $\alpha$ : 19.279 L $\alpha$ : 2.558	45 Rh 102.91 12.41 Rhodium K $\alpha$ : 20.216 L $\alpha$ : 2.697	46 Pd 106.42 12.02 Palladium K $\alpha$ : 21.177 L $\alpha$ : 2.838	47 Ag 107.87 10.50 Silver K $\alpha$ : 22.163 L $\alpha$ : 2.983	48 Cd 112.41 8.69 Cadmium K $\alpha$ : 23.173 L $\alpha$ : 3.133	49 In 114.82 7.31 Indium K $\alpha$ : 24.210 L $\alpha$ : 3.286	50 Sn 118.71 7.29 Tin K $\alpha$ : 25.271 L $\alpha$ : 3.444	51 Sb 121.76 6.69 Antimony K $\alpha$ : 26.359 L $\alpha$ : 3.604	52 Te 127.60 6.23 Tellurium K $\alpha$ : 27.473 L $\alpha$ : 3.768	53 I 126.90 4.93 Iodine K $\alpha$ : 28.612 L $\alpha$ : 3.938	54 Xe 131.29 0.006 Xenon K $\alpha$ : 29.775 L $\alpha$ : 4.110														
55 Cs 132.91 1.87 Cesium K $\alpha$ : 30.973 L $\alpha$ : 4.285	56 Ba 137.33 3.59 Barium K $\alpha$ : 32.194 L $\alpha$ : 4.466	57 La 138.91 6.15 Lanthanum	58 Ce 140.12 6.47 Cerium	59 Pr 140.91 6.49 Praseodymium	60 Nd 144.24 6.75 Neodymium	61 Pm (145) 7.0 Promethium	62 Sm 150.36 7.5 Samarium	63 Eu 151.96 7.42 Europium	64 Gd 157.25 7.9 Gadolinium	65 Tb 158.93 7.29 Terbium	66 Dy 162.50 7.23 Dysprosium	67 Ho 164.93 7.11 Holmium	68 Er 167.26 7.03 Erbium	69 Tm 168.93 6.94 Thulium	70 Yb 173.05 6.89 Ytterbium	71 Lu 174.97 6.79 Lutetium	72 Hf 178.49 13.31 Hafnium K $\alpha$ : 33.442 L $\alpha$ : 4.647	73 Ta 180.95 16.65 Tantalum K $\alpha$ : 34.422 L $\alpha$ : 4.842	74 W 183.84 19.25 Tungsten K $\alpha$ : 35.422 L $\alpha$ : 5.032	75 Re 186.21 21.02 Rhenium K $\alpha$ : 36.522 L $\alpha$ : 5.222	76 Os 190.23 22.61 Osmium K $\alpha$ : 37.622 L $\alpha$ : 5.412	77 Ir 192.22 22.65 Iridium K $\alpha$ : 38.722 L $\alpha$ : 5.602	78 Pt 195.08 21.46 Platinum K $\alpha$ : 39.822 L $\alpha$ : 5.792	79 Au 196.97 19.28 Gold K $\alpha$ : 40.922 L $\alpha$ : 5.982	80 Hg 200.59 13.53 Mercury K $\alpha$ : 42.022 L $\alpha$ : 6.172	81 Tl 204.37 11.85 Thallium K $\alpha$ : 43.122 L $\alpha$ : 6.362	82 Pb 207.20 11.34 Lead K $\alpha$ : 44.222 L $\alpha$ : 6.552	83 Bi 208.98 9.81 Bismuth K $\alpha$ : 45.322 L $\alpha$ : 6.742	84 Po (209) 9.32 Polonium	85 At (210) 9.32 Astatine	86 Rn (222) 0.01 Radon

### Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

- 1.) Rappeler le principe du MEB en indiquant les différentes informations qui peuvent être déduites.
- 2.) Les images de la Figure 2 ont été obtenues en utilisant deux outils spécifiques, préciser lesquels.
- 3.) A partir des analyses présentées sur les figures 2b, 2c, 2d, 2e et 2f, commenter la microstructure de la figure 2a.

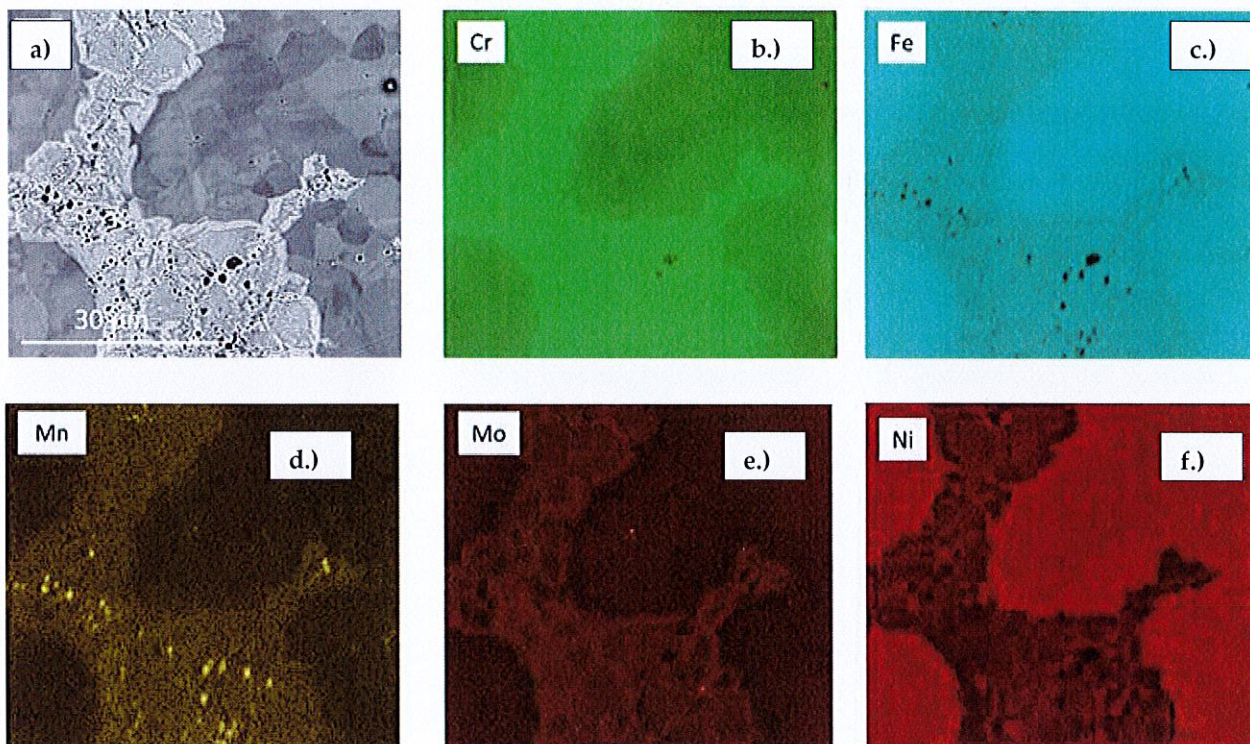


Figure 2 : Images MEB obtenues sur une surface polie de l'échantillon.

### La diffraction des rayons X : analyse des phases.

- 1.) Rappeler la définition de la loi de Bragg en explicitant chaque terme.
  - 2.) L'analyse par diffraction des rayons X du composé inconnu révèle la présence de deux solutions solides cubiques. A partir du relevé présenté ci-dessous :
- a.) Trouver les raies appartenant à la solution solide n°1 qui possède un réseau cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de  $3,5610 \cdot 10^{-10} \text{m}$ .
  - b.) Identifier les raies appartenant à la solution solide n°2, déterminer son réseau et son paramètre de maille.

Distance ( $10^{-10} \text{m}$ )	N° de la solution solide	(hkl)
2,0553		
2,0294		
1,7800		
1,4350		
1,2586		
1,1715		
1,0734		
1,0277		
1,0147		
0,9075		
0,8900		
0,8284		
0,8167		
0,7960		
0,7670		

3.) Quelles sont les trois principales grandeurs qui peuvent être extraites d'une raie de diffraction X (les indiquer sur la Figure 3) ? Précisez alors quelles sont les informations qui peuvent être déduites de ces dernières.

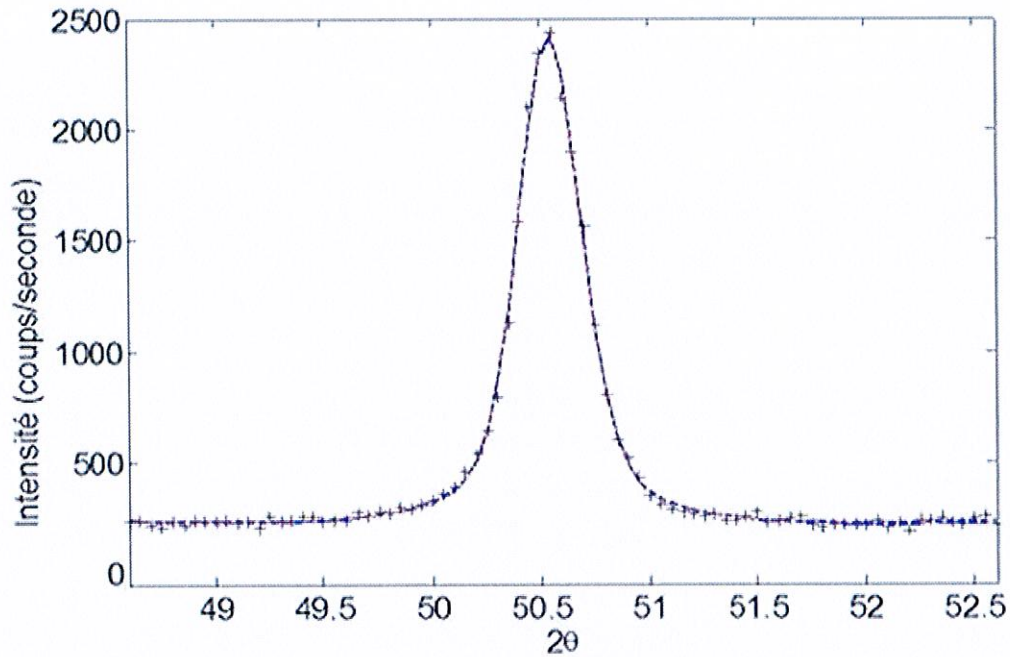


Figure 3 : Raie de diffraction des rayons X d'une famille de plans (hkl).

4.) Enfin, on s'intéresse à la méthode de Williamson et Hall. A partir des données du tableau ci-dessous, tracer la courbe sur le papier millimétré et déterminer les grandeurs pouvant être déduites d'un tel diagramme.

$d^*$ en $10^{-10}\text{m}$ (distance)	$\omega^*$ (largeur)
0,1	0,01
0,25	0,015
0,50	0,022
0,75	0,03

