

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  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , sont représentés sur la Figure 1.

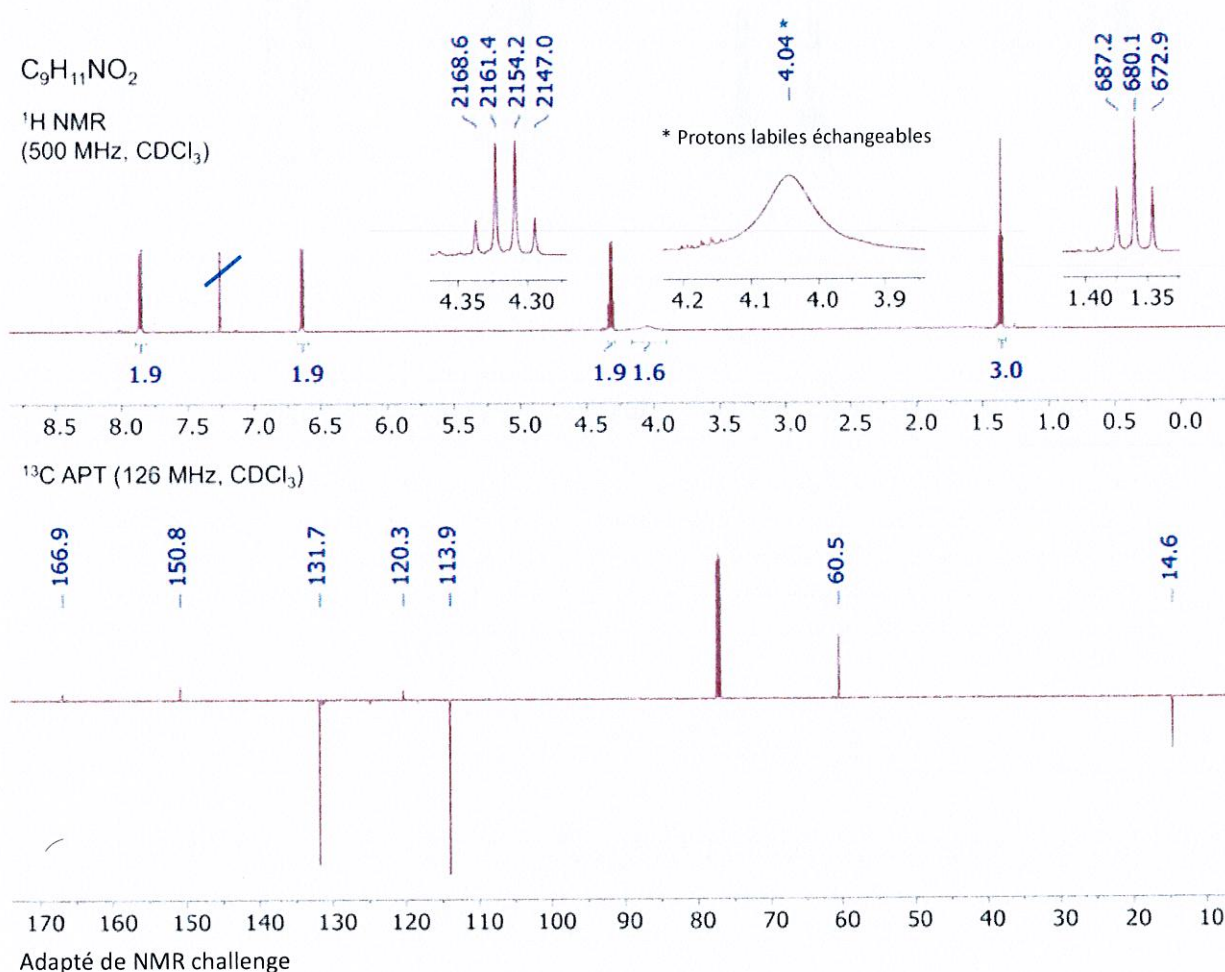


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) du composé **A** (haut) et spectre RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) du composé **A** (dans ce spectre, les C et  $\text{CH}_2$  apparaissent en positif, les CH et  $\text{CH}_3$  en négatif) (bas)

- 1) Proposer une structure pour le composé **A** en vous basant sur une analyse détaillée des spectres. Présenter les résultats de manière claire, notamment en transcrivant le spectre de RMN  $^1\text{H}$  sous la forme d'un tableau.
- 2) Attribuer tous les signaux aux différents noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du composé **A**.
- 3) Préciser à quoi correspond le signal à  $\delta = 7,24$  ppm sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$ .

## Problème 2

La formule et le spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  à 250 MHz du crotonate de méthyle sont donnés ci-dessous (Figure 2).

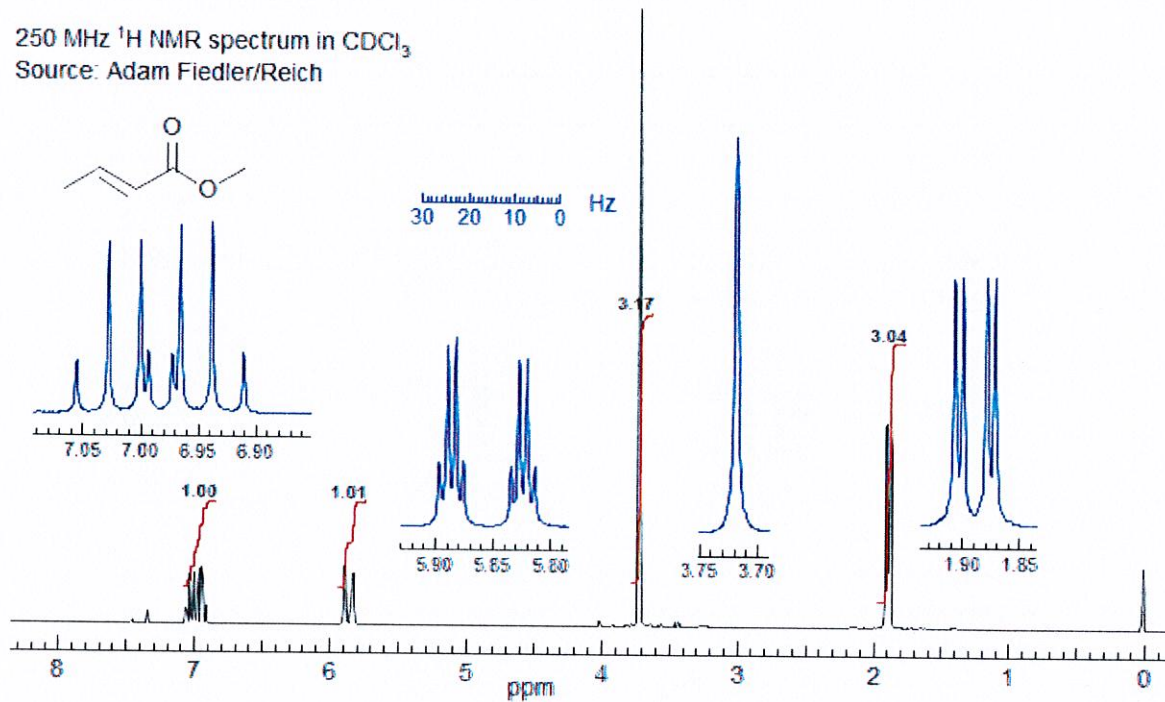


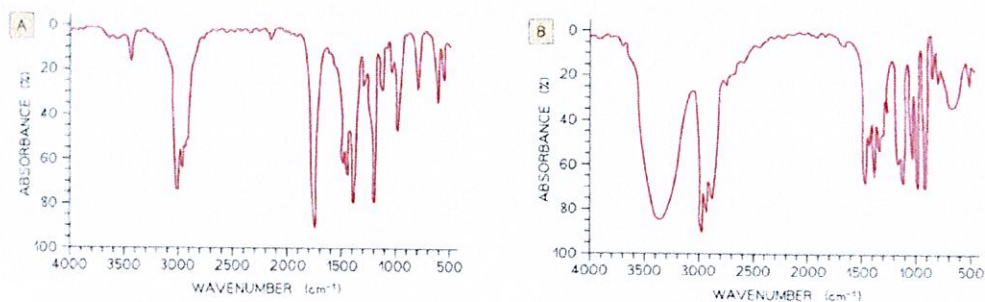
Figure 2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz) du crotonate de méthyle

- 1) Retranscrire le spectre sous la forme d'un tableau regroupant les principaux paramètres pour chaque signal : déplacement chimique, intégration, multiplicité et valeurs des constantes de couplages.
- 2) Attribuer les signaux du spectre aux différents noyaux  $^1\text{H}$  de la molécule en justifiant.
- 3) Peut-on conclure sans ambiguïté qu'il s'agit du diastéréoisomère E et non Z ? Justifier.

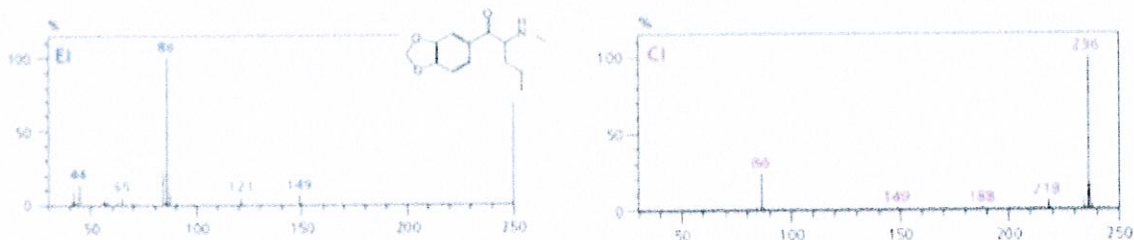
## Problème 3

Répondre aux questions suivantes en justifiant brièvement.

- 1) Lequel des spectres infra-rouge (A ou B) correspond i) à la propanone, ii) au propan-2-ol.



- 2) Que signifie le sigle HPLC ? En sortie d'une colonne d'HPLC, est-il préférable d'avoir un détecteur UV à barrette de diodes ou un spectrophotomètre UV à balayage ?
- 3) Deux modes d'ionisation ont été utilisés pour enregistrer le spectre de masse d'une même molécule : impact électronique (EI, 70eV, gauche) ou ionisation chimique (CI, droite).



Indiquer les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode.

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

1.) Quelles sont les deux techniques d'analyse qui ont été mises en œuvre pour obtenir les informations quantitatives rassemblées dans la Figure 1 ? Pour chacune de ces deux techniques, rappeler brièvement leur principe et le mode qui a été utilisé.

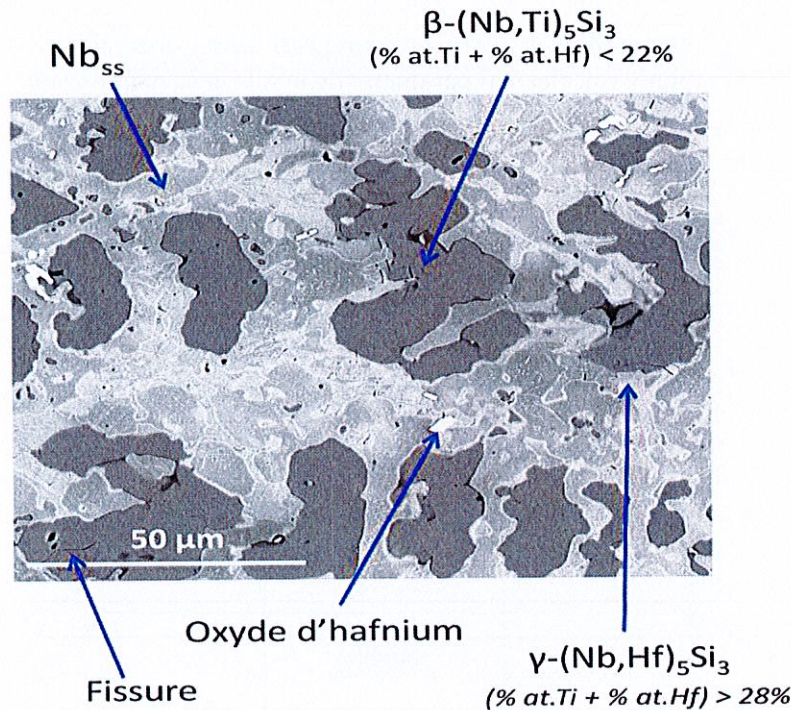


Figure 1 : Analyse d'un alliage métallique

2.) Tracer le spectre de fluorescence X (0-25keV) attendu en partant des informations de la figure 1 sachant qu'une source à base d'argent a été utilisée. Rappeler les sources d'excitation habituellement utilisées en Science des Matériaux pour conduire une analyse par fluorescence X.

**Periodic Table of Elements and X-ray Energies**

Atomic number		Atomic weight		Density (g/cm <sup>3</sup> )		Symbol		Element name		Energy (keV)		Spectral line	
1	1.01	35	79.90			Br	Bromine	K $\alpha$	11.924	L $\alpha$	1.481		

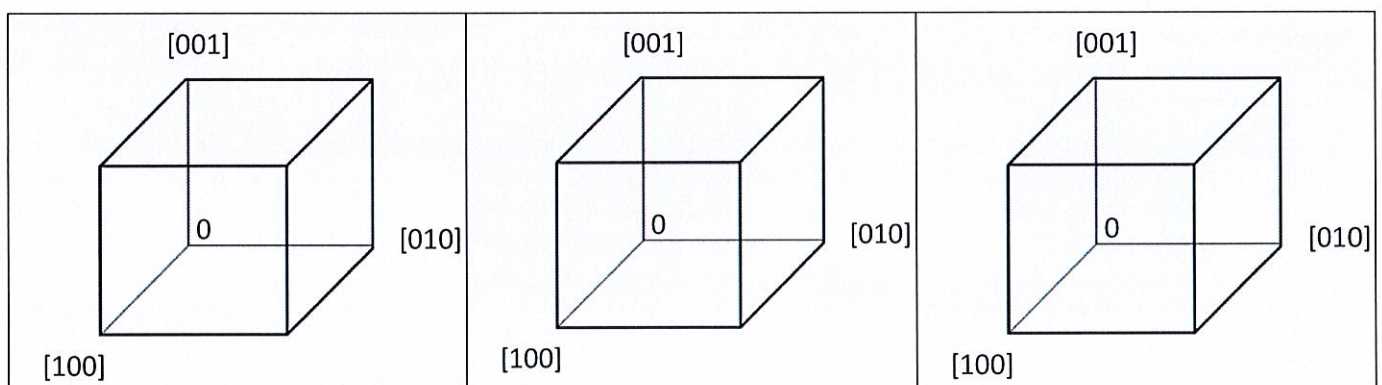
Z	Element	Energy (keV)
1	H	0.0007
2	He	0.0002
3	Li	0.53
4	Be	0.108
5	B	0.183
6	C	0.277
7	N	0.392
8	O	0.525
9	F	0.677
10	Ne	0.849
11	Na	1.040
12	Mg	1.254
13	Al	1.486
14	Si	1.740
15	P	2.010
16	S	2.309
17	Cl	2.622
18	Ar	2.958
19	K	3.314
20	Ca	3.692
21	Sc	4.093
22	Ti	4.512
23	V	4.953
24	Cr	5.415
25	Mn	5.894
26	Fe	6.405
27	Co	6.931
28	Ni	7.480
29	Cu	8.046
30	Zn	8.637
31	Ga	9.251
32	Ge	9.886
33	As	10.543
34	Se	11.224
35	Br	11.924
36	Kr	12.648
37	Rb	13.396
38	Sr	14.165
39	Y	14.958
40	Zr	15.775
41	Nb	16.615
42	Mo	17.480
43	Tc	18.367
44	Ru	19.279
45	Rh	20.216
46	Pd	21.177
47	Ag	22.163
48	Cd	23.173
49	In	24.210
50	Sn	25.271
51	Sb	26.359
52	Te	27.473
53	I	28.612
54	Xe	29.775
55	Cs	30.973
56	Ba	32.194
57	La	33.442
58	Ce	34.442
59	Pr	35.973
60	Nd	37.446
61	Pm	38.94
62	Sm	40.51
63	Eu	42.01
64	Gd	43.53
65	Tm	45.07
66	Dy	46.62
67	Ho	48.14
68	Er	49.69
69	Tm	51.21
70	Yb	52.70
71	Lu	54.20
72	Hf	16.646
73	Ta	16.65
74	W	16.65
75	Re	16.65
76	Os	16.65
77	Ir	16.65
78	Pt	16.65
79	Au	16.65
80	Hg	16.65
81	Tl	16.65
82	Pb	16.65
83	Bi	16.65
84	Po	16.65
85	At	16.65
86	Rn	16.65

3.) En complément de l'analyse chimique élémentaire, une analyse des phases par diffraction des rayons X a été menée sur ce matériau. Trois phases ont été identifiées :

- L'intermétallique ( $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ) de réseau tétragonal centré, rappeler la définition d'une structure cristalline tétragonale.
- L'oxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) de réseau cubique à faces centrées avec une masse volumique de  $10,68\text{g/cm}^3$  et une masse molaire de  $210,5\text{g/mol}$  ( $N_A=6,0210^{23}\text{mol}^{-1}$ ) Déterminer son paramètre de maille puis retrouver dans le tableau ci-dessous les 5 premières raies associées à cette phase.
- Le niobium de structure cubique (Nb). A partir des enregistrements rassemblés dans le tableau ci-dessous, déterminer le réseau du niobium, calculer son paramètre de maille et sa masse volumique ( $M_{\text{Nb}}=92,90\text{g/mol}$ ).

Distances en Å	Phases	Plans
2,932		
2,539		
2,334		
2,21	$\text{Nb}_5\text{Si}_3$	
1,795		
1,76	$\text{Nb}_5\text{Si}_3$	
1,65		
1,5325		
1,466		
1,347		
1,244	$\text{Nb}_5\text{Si}_3$	
1,166		
1,043		
0,998	$\text{Nb}_5\text{Si}_3$	
0,9525		
0,882		

4.) Après avoir déterminé le réseau du niobium, représenter cette maille ainsi que les plans (310) et (321). Calculer la densité surfacique du plan (011) sachant que le rayon atomique du niobium est de 145pm.



5.) Enfin, rappeler les causes qui conduisent à un élargissement d'une raie de diffraction des rayons X ?