

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

Exercice n°1 :

- 1.) A partir de la fiche JCPDS n° 39-1346, donner la formule chimique, le nom minéral de la phase correspondante, son système cristallin ainsi que sa masse volumique.
- 2.) L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre inconnue conduit au diagramme de diffraction X de la figure 1. A partir des fiches JCPDS fournies dans les pages suivantes, retrouver la nature des phases présentes dans cette poudre et indiquer le plan (hkl) associé.
- 3.) Déterminer ou retrouver la nature de chaque réseau ($\lambda_{K\alpha Co} = 1.78897 \text{ \AA}$) ainsi que leurs paramètres cristallins.

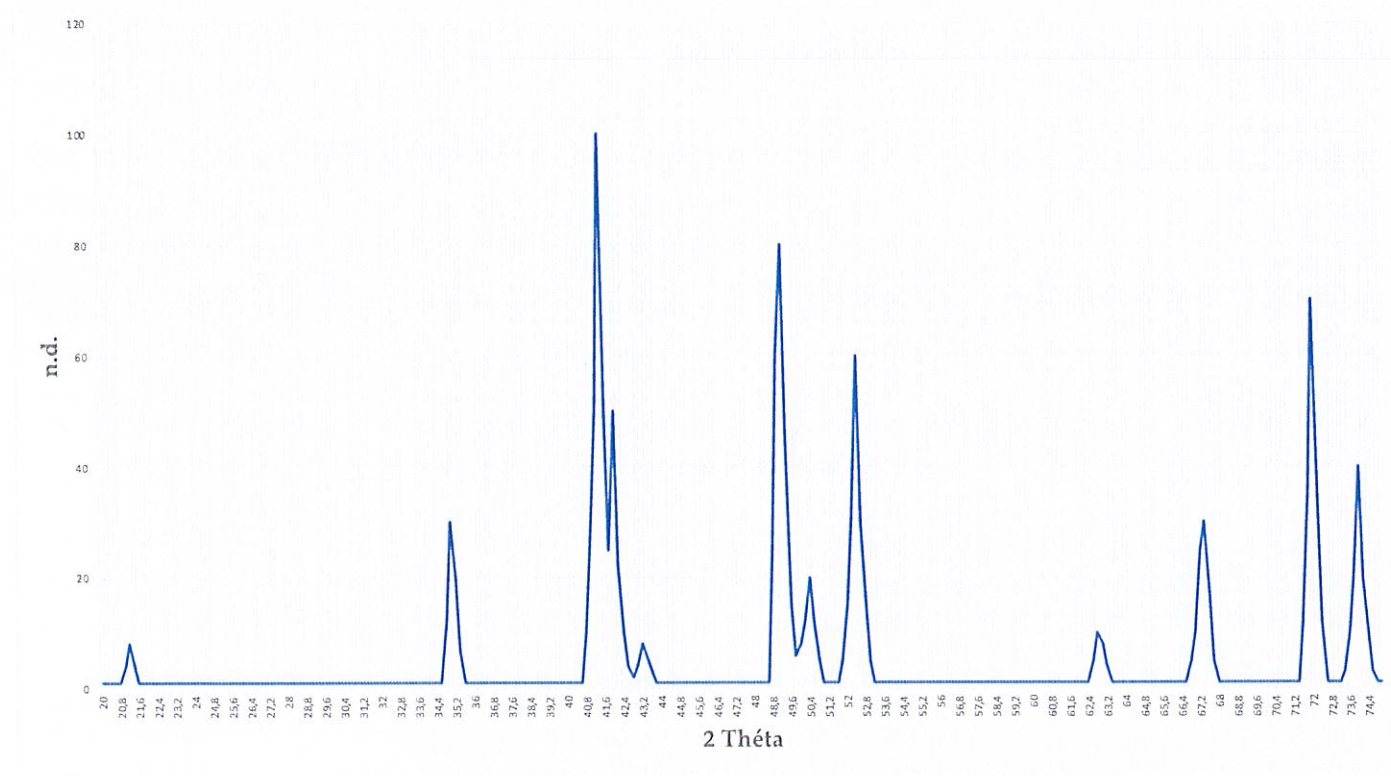


Figure 1 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre inconnue.

06-0696

Wavelength= 1.78897

*

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

Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:

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

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

Sys.: Cubic S.G.: Im $\bar{3}m$ (229)


a: 2.8664 b: c: A: C:

 α : β : γ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 7.875 Dm: SS/FOM: F $_6$ = 225(.0044 , 6)

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 H $_2$ 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, VIIN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. W type. Iron SuperGroup, IC-disordered Group. Also called: ferrite.PSC: cl2. See ICSD 64795 (PDF 85-1410). Mwt: 55.85. Volume[CD]: 23.55.

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

33-0664

Wavelength= 1.78897

*

Fe2O3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Iron Oxide	28.104	30	0	1	2		6	4	1	6
	38.694	100	1	0	4		1	2	3	8
	41.599	70	1	1	0		3	4	0	10
Hematite, syn	45.942	3	0	0	6		5	1	2	14
	47.819	20	1	1	3		3	3	3	0
	50.995	3	2	0	2		4	3	2	10
	58.153	40	0	2	4		4	2	4	4
	63.741	45	1	1	6					
	66.257	1	2	1	1					
	67.822	5	1	2	2					
	68.019	10	0	1	8					
	74.024	30	2	1	4					
	75.944	30	3	0	0					
	78.496	<1	[1	2	5]				
	83.017	3	2	0	8					
	86.005	10	1	0	10					
	86.423	8	1	1	9					
	90.528	8	2	2	0					
	93.546	4	3	0	6					
	94.910	2	2	2	3					
	97.514	5	1	2	8					
	100.526	5	0	2	10					
	103.234	7	1	3	4					
	108.307	7	2	2	6					
	112.339	2	0	4	2					
	115.836	7	2	1	10					
	118.135	<1	1	1	12					
	118.782	3	4	0	4					
	129.445	4	3	1	8					
	134.065	<1	2	2	9					
	137.237	5	3	2	4					
	138.007	4	0	1	14					
	140.096	5	4	1	0					
	147.461	2	4	1	3					
	152.640	2	0	4	8					
	160.132	5	1	3	10					
	167.539	1	3	0	12					
	174.819	3	2	0	14					

Color: Dark reddish brown
 Pattern taken at 25 C. Sample from Pfizer, Inc., New York, USA, heated at 800 C for 3 days. CAS #: 1309-37-1. Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R1R0=30.2, RR2Re=26.1, Disp.=16, VIIN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agress well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed. Al $_2$ O $_3$ type. Corundum SuperGroup, corundum Group. Also called: burnt ochre, colcothar, rouge, Fe $_2$ O $_3$. Silver used as an internal stand. PSC: hR10. To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72. See ICSD 64599 (PDF 79-7). Mwt: 159.69. Volume[CD]: 301.93.

Nom Prénom :

Chimie Analytique et Structurale

2/5

Licence de Chimie

19-0629		Wavelength= 1.78897					*
Fe+2Fe2+304	2 ₀	Int	h	k	l		
Iron Oxide	21.247	8	1	1	1		
	35.093	30	2	2	0		
	41.375	100	3	1	1		
Magnetite, syn	43.304	8	2	2	2		
	50.439	20	4	0	0		
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	62.891	10	4	2	2		
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 4.90	67.227	30	5	1	1		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5, 31 (1967)	74.105	40	4	4	0		
	78.141	2	5	3	1		
	84.708	4	6	2	0		
	88.603	10	5	3	3		
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)	89.918	4	6	2	2		
a: 8.396 b: c: A: C:	95.137	2	4	4	4		
α: β: γ: Z: 8 mp:	105.718	4	6	4	2		
Ref: Ibid.	109.845	12	7	3	1		
	116.907	6	8	0	0		
	129.347	2	6	6	0		
	134.626	6	7	5	1		
Dx: 5.197 Dm: 5.176 SS/FOM: F ₂₆ = 58(.0132 , 34)	136.454	4	6	6	2		
	144.651	4	8	4	0		
	175.420	2	6	6	4		
ω: η:β 2.42 γ: Sign: 2V:	6	9	3	1			
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 698	8	8	4	4			
	4	10	2	0			
	6	9	5	1			
	4	10	2	2			
Color: Black							
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York, NY, USA. Spectrographic analysis showed the following major impurities: 0.01 to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti and Zn. Other data 25-1376. Opaque mineral optical data on specimen from Braastad, Norway: RR2Rc=20.1. Disp.=16, VIIN100=592, Color values=.311, .314, 20.1. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. a=8.3967 refined in 1975. Al2 Mg O4 type. Spinel SuperGroup, 1C-oxide Group. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF56. To replace 11-614. See also 26-1136. See ICSD 20596 (PDF 72-2303); See ICSD 27898 (PDF 74-1909); See ICSD 29129 (PDF 75-449); See ICSD 31157 (PDF 75-1610); See ICSD 36314 (PDF 76-1849); See ICSD 30860 (PDF 75-1372); See ICSD 65338 (PDF 79-416); See ICSD 65340 (PDF 79-418); See ICSD 65341 (PDF 79-419); See ICSD 68181 (PDF 80-389); See ICSD 68182 (PDF 80-390); See ICSD 75627 (PDF 82-1533). Mwt: 231.54. Volume[CD]: 591.86.							

39-1346		Wavelength= 1.78897					*			
Fe203	2 ₀	Int	h	k	l	2 ₀	Int	h	k	l
Iron Oxide	17.387	5	1	1	0	103.822	<1	[7	2	1]
	21.381	4	1	1	1	108.563	2	6	4	2
	27.675	5	2	1	0	109.311	<1	[7	3	0]
Maghemite-C, syn	30.408	5	2	1	1	110.720	7	7	3	1
Rad.: CuKα λ: 1.54178 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	35.265	35	2	2	0	117.934	3	[8	0	0]
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icor.: 1.4	37.483	2	2	2	1					
Ref: Schulz, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1987)	39.555	2	3	1	0					
	41.621	100	3	1	1					
	43.538	3	2	2	2					
	45.433	1	[3	2	0]					
	47.251	1	[3	2	1]					
Sys.: Cubic S.G.: P4 ₁ 32 (213)	50.716	16	4	0	0					
a: 8.3515(22) b: c: A: C:	52.414	1	4	1	0					
α: β: γ: Z: 10.667 mp:	54.053	<1	[3	3	0]					
Ref: Lindsley, D., Min. Soc. of America, Short Course Notes (Wash., D.C.), 3, L-18 (1976)	58.790	2	4	2	1					
	63.307	10	4	2	2					
	64.759	1	4	3	0					
	66.202	1	[5	1	0]					
Dx: 4.856 Dm: 4.900 SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0090 , 35)	67.630	24	5	1	1					
	70.455	1	5	2	0					
	71.836	2	5	2	1					
ω: η:β 2.74 γ: Sign: 2V:	74.616	34	4	4	0					
Ref: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., Rock Forming Minerals, 5, 73 (1961)	75.950	1	4	4	1					
	77.299	1	5	3	0					
	79.977	<1	[4	4	2]					
	81.307	1	[6	1	0]					
	82.643	1	6	1	1					
	85.287	3	6	2	0					
	86.605	1	5	4	0					
	89.281	5	5	3	3					
	90.547	2	6	2	2					
	91.855	<1	[6	3	0]					
	93.170	<1	[6	3	1]					
	95.826	1	4	4	4					
	97.131	<1	[6	3	2]					
	98.470	1	7	1	0					
Color: Light brown										
Peak height intensity. Sample from Control Data as used in hard disks. Space group dependent upon preparation (Bernal et al.). Optical data on specimen from Iron Mountain, Shasta County, California, USA. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental pattern. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. σ(I _{obs})= ±0.067. Spinel SuperGroup, 1C-oxide Group. Silicon used as an internal stand. Single-crystal data used. PSC: cP53.33. To replace 4-755 and 24-81. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 582.50.										

FeO	2θ	Int	h	k	l
Iron Oxide	42.106	80			
	49.097	100			
	71.934	60			
Wustite, syn	87.038	25			
	92.046	15			
Rad.: CoKa	λ : 1.7902	Filter: Fe	Beta	d-sp:	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:			
		112.307			
		129.741			
Ref: Allen, W., U.S. Steel Fundamental Res. Lab, Private Communication		136.484			

Sys.: Cubic S.G.:
 a: b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: mp: 1372
 Ref: Ibid.

3.) Quelles sont les principales grandeurs et les informations associées qui peuvent être habituellement déduites d'un pic de diffraction des rayons X ? Donner un exemple d'applications pour chacune de ces grandeurs.

4.) Le spectre représenté sur la figure 2 correspond à l'analyse du système précédent par fluorescence X. Il s'agit de déterminer, à l'aide des données du tableau 1, les différents impuretés présentes en indiquant leurs transitions associées (K_{α} , K_{β} , ...). L'intensité des pics est directement proportionnelle à leurs quantités.

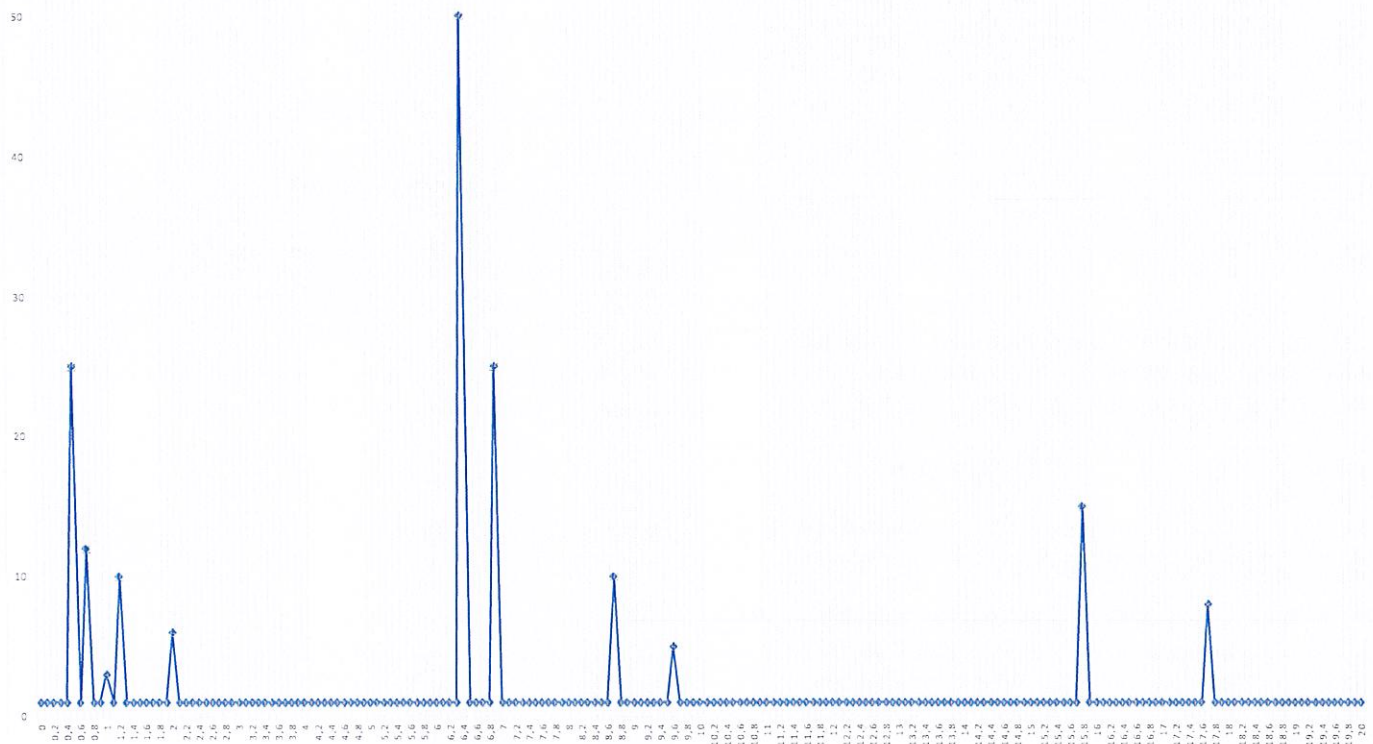


Figure 2 : Spectre de fluorescence X de la poudre inconnue.

Éléments	K α (Kev)	K β (Kev)	L α (Kev)	L β (Kev)	M α (Kev)
C	0,28				
O	0,53				
Mg	1,25				
Al	1,5				
Si	1,7				
Ca	3,7				
Ti	4,5	4,9			
V	4,95	5,5	0,5		
Cr	5,4	6,0	0,6		
Mn	5,9	6,5	0,65		
Fe	6,4	6,9	0,7		
Co	6,9	7,7	0,8		
Ni	7,5	8,3	0,9		
Cu	8,0	8,9	1,0		
Zn	8,7	9,6	1,0		
Y	14,9	16,7	2,0		
Zr	15,8	17,7	2,05		
Nb	16,6	18,6	2,15		
Mo	17,5	19,6	2,3		
Ag	22,2	24,9	3,0	3,2	
Sn	25,2	28,5	3,4	3,7	
Ba	32,2	36,4	4,5	4,8	
La	33,4	37,8	4,65	5,05	
Hf	55,8	63,25	7,9	9,0	1,65
Ta	57,55	65,2	8,15	9,35	1,7
W	59,3	67,25	8,4	9,7	1,8
Pt	66,8	75,75	9,5	11,05	2,05
Au	68,8	78,00	9,7	11,45	2,15
Pb	74,95	84,9	10,6	12,6	2,3

Tableau 1 : Transitions K α , K β , L α , L β et M α de quelques éléments

5.) La photo de cette poudre inconnue est représentée figure 3. Quel instrument a permis de réaliser ce cliché ? Commenter alors cette photographie.

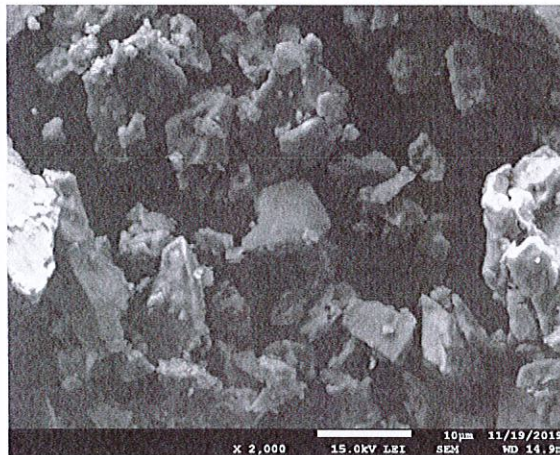


Figure 3 : Cliché de la poudre inconnue.

6.) En fait, les impuretés peuvent réagir entre elles avec la matrice et donner naissance à un nouveau composé de réseau orthorhombique à bases centrées de type C. Rappeler la définition de la structure orthorhombique et dessiner cette maille.

7.) Dans ce réseau orthorhombique C, représenter les plans (001) et (110) et donner l'expression littérale de la densité surfacique de ces deux plans en supposant que le motif chimique élémentaire de ce réseau est un atome A de rayon atomique R_A.

EPREUVE
Chimie Analytique et Structurale (durée : 1h)

Problème 1

Le spectre de RMN ^1H (enregistré à 250 MHz dans CDCl_3) d'un composé **A** de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ est représenté sur la Figure 1.

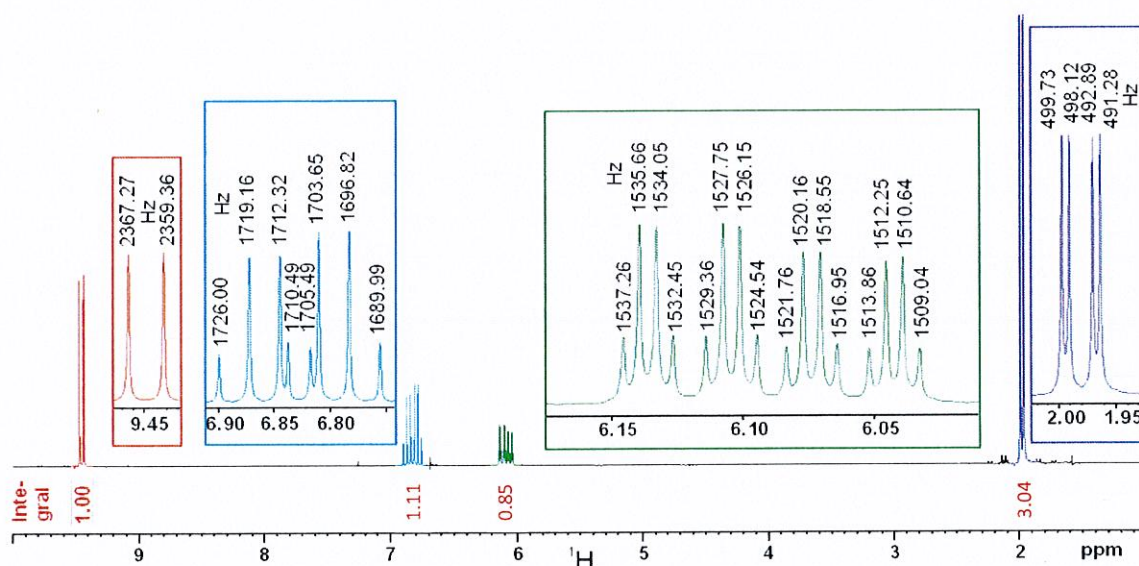


Figure 1 : Spectre RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) du composé **A**.

- 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).

Problème 2

Les spectres de RMN ^1H enregistré dans CDCl_3 à 90 MHz (Figure 2a), de RMN ^{13}C découplé du ^1H (Figure 2b) et Infra-Rouge (film liquide) (Figure 2c) d'un composé **B** de formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ sont donnés ci-après.

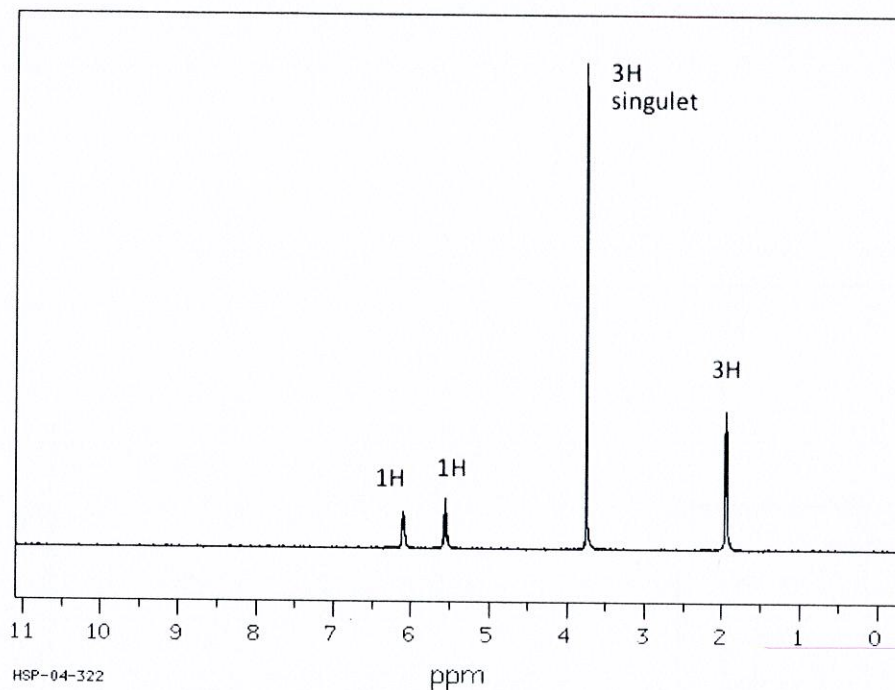


Figure 2a : Spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 90 MHz) de **B**

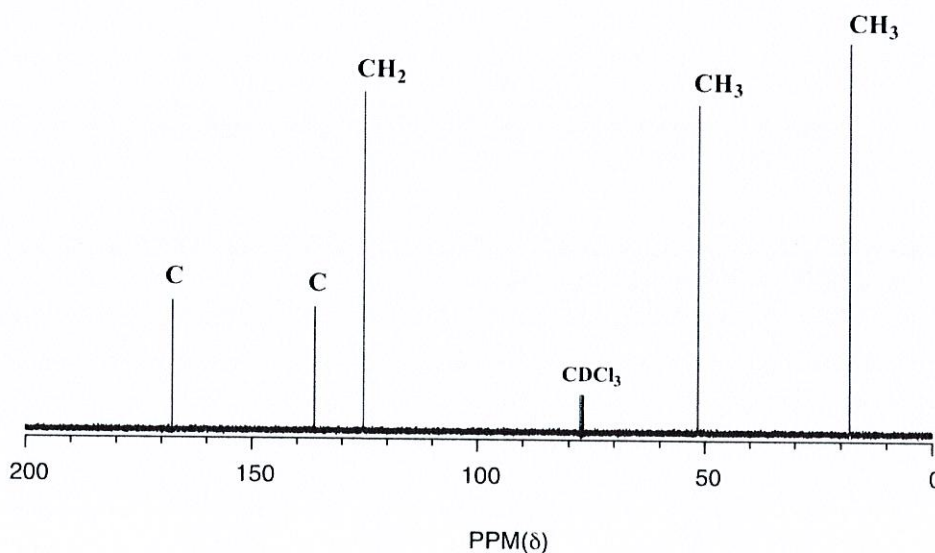


Figure 2b : Spectre de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de **B**

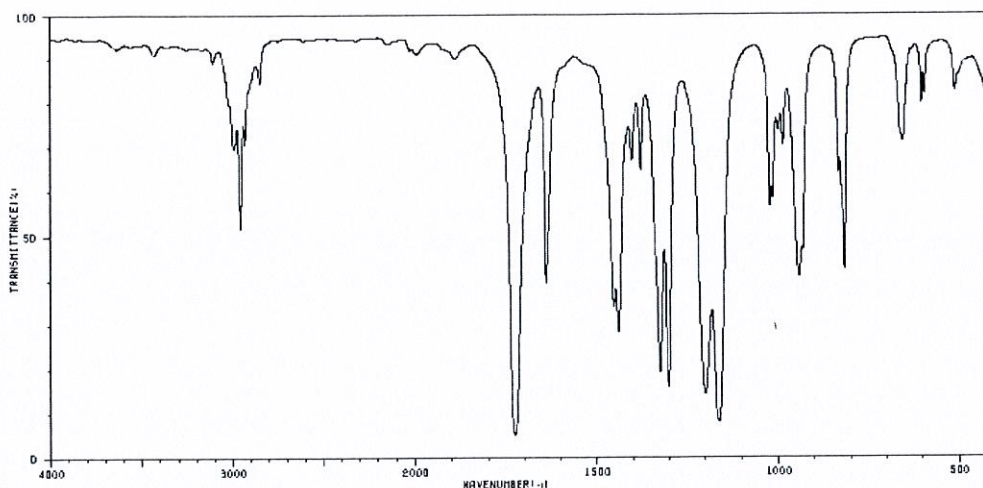


Figure 2c : Spectre Infra-Rouge (film liquide) de **B**

- 1) Donner la structure du composé **B** en justifiant votre réponse par une interprétation des différents spectres.
- 2) D'après la structure de **B**, indiquer la multiplicité des trois multiplets à 2 ppm, 5,5 ppm et 6,1 ppm sur le spectre de RMN ¹H.

Problème 3

Répondre aux questions suivantes en justifiant brièvement.

- 1) La bande de vibration d'un carbonyle est-elle très intense à cause du caractère double de la liaison ou de sa forte polarité ?
- 2) 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 ?
- 3) Quels sont les avantages et inconvénients de la méthode d'ionisation par impact électronique en spectrométrie de masse ?
- 4) Donner la signification du sigle CCM et décrire le principe et les principaux avantages de la technique.