

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.

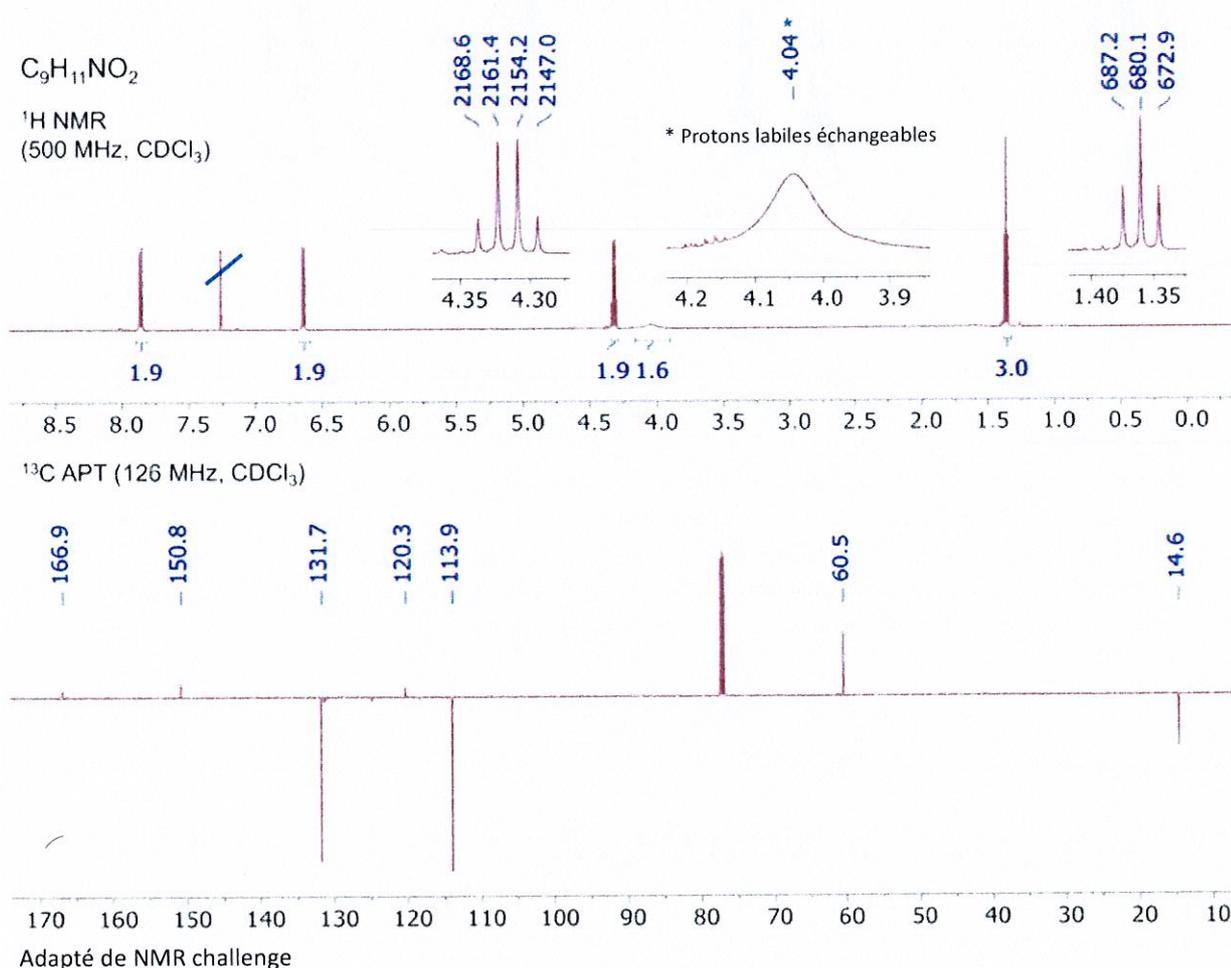


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) du composé **A** (haut) et spectre RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) du composé **A** (dans ce spectre, les C et  $\text{CH}_2$  apparaissent en positif, les CH et  $\text{CH}_3$  en négatif) (bas)

- 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).

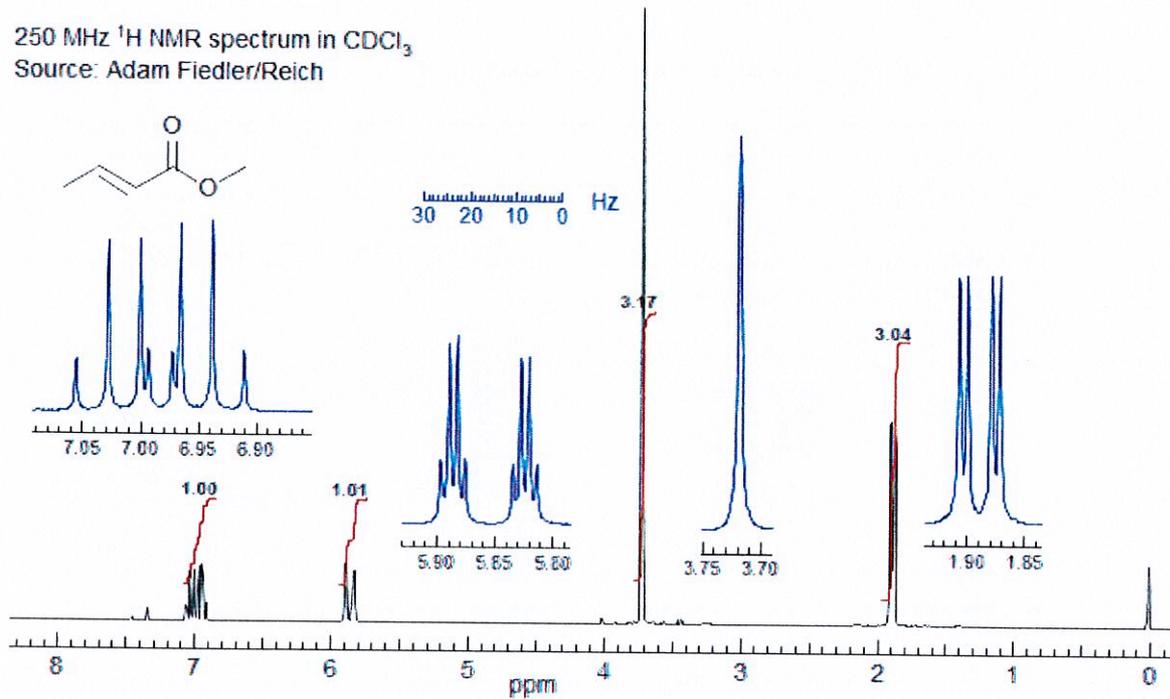


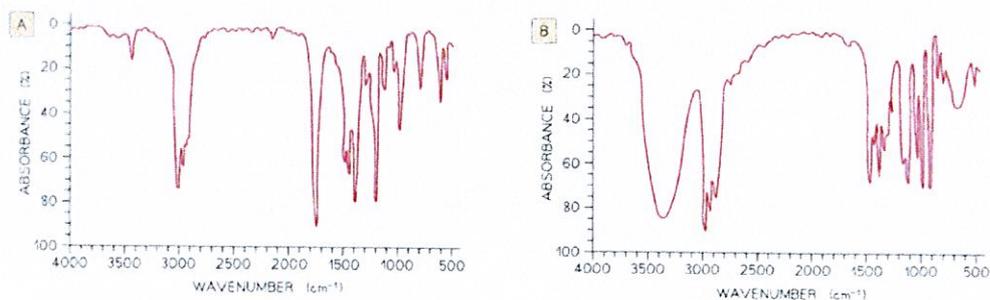
Figure 2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz) du crotonate de méthyle

- 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.

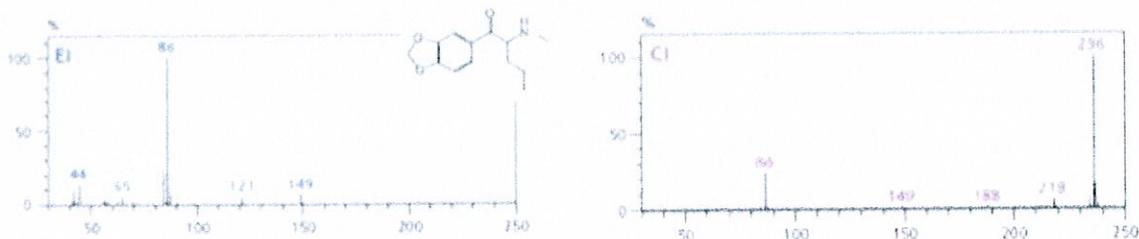
## Problème 3

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.

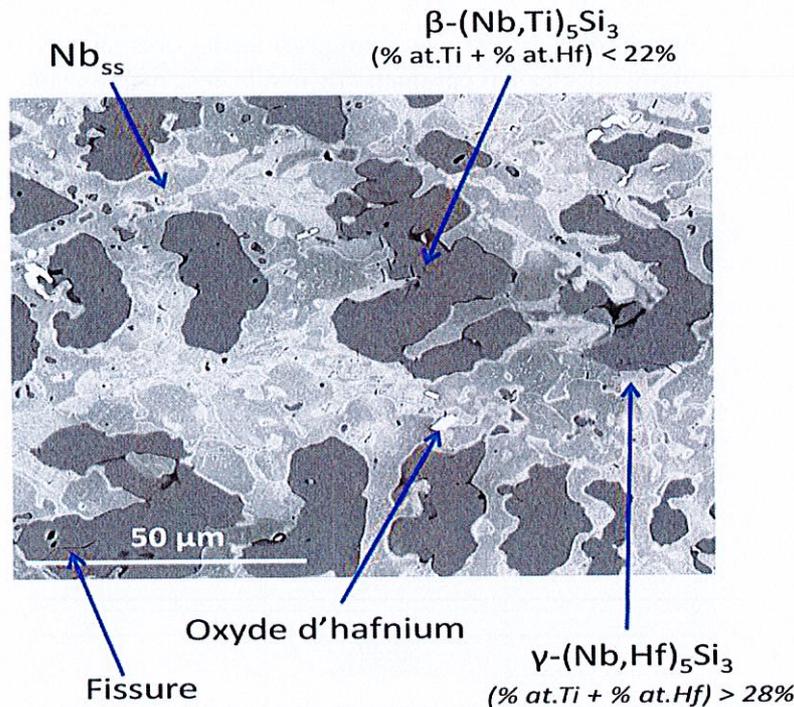


Figure 1 : Analyse d'un alliage métallique

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**

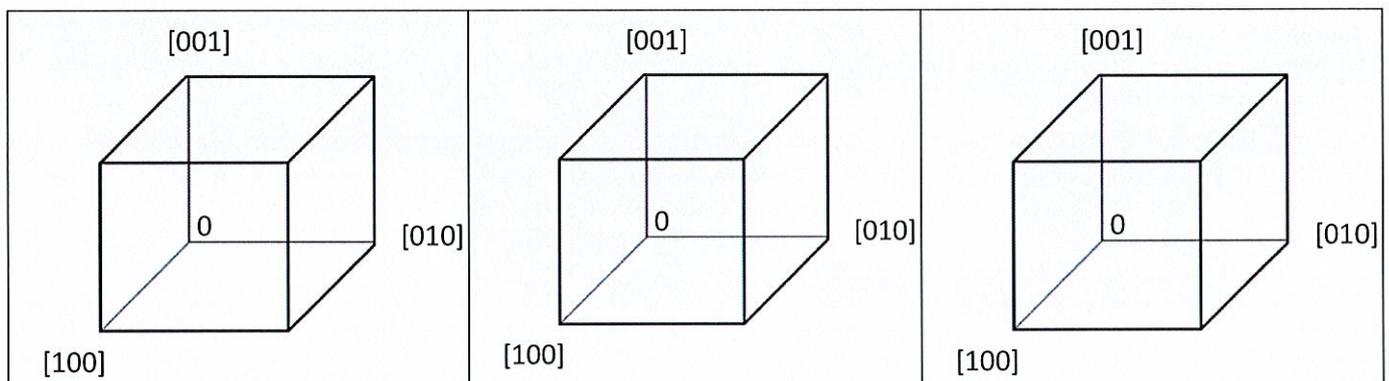
Atomic number		Atomic weight		Density (g/cm <sup>3</sup> )		Symbol		Element name		Energy (keV)		Spectral line	
1	1.01	35	79.90			B	Boron	0.183		13	26.98	Al	Aluminium
2	4.00	Br	3.12			6	Carbon	2.27		14	28.09	Si	Silicon
3	6.94					7	Nitrogen	1.82		15	30.97	P	Phosphorus
4	9.01					8	Oxygen	0.392		16	32.07	S	Sulfur
Li	0.53	Be	1.85			9	Fluorine	0.001		17	35.45	Cl	Chlorine
11	22.99	12	24.31			10	Neon	0.0009		18	39.95	Ar	Argon
Na	0.97	Mg	1.74			19	K	0.86		20	40.08	Ca	Calcium
19	39.10	20	40.08			21	Sc	2.99		22	47.87	Ti	Titanium
21	44.96	22	47.87			23	V	6.11		24	52.00	Cr	Chromium
23	50.94	24	52.00			25	Mn	7.44		26	55.85	Fe	Iron
25	54.94	26	55.85			27	Co	8.86		28	58.93	Ni	Nickel
27	58.93	28	58.93			29	Cu	8.93		30	63.55	Zn	Zinc
29	63.55	30	65.38			31	Ga	5.91		32	72.64	Ge	Germanium
31	69.72	32	72.64			33	As	5.78		34	78.96	Se	Selenium
33	74.92	34	78.96			35	Br	3.12		36	83.80	Kr	Krypton
35	79.90	36	83.80			37	Rb	1.53		38	87.62	Sr	Strontium
37	85.47	38	87.62			39	Y	4.47		40	91.22	Zr	Zirconium
39	88.91	40	91.22			41	Nb	8.57		42	95.94	Mo	Molybdenum
41	92.91	42	95.94			43	Tc	11.50		44	101.07	Ru	Ruthenium
43	98.91	44	101.07			45	Rh	12.41		46	106.42	Pd	Palladium
45	102.91	46	106.42			47	Ag	10.50		48	107.87	Cd	Cadmium
47	107.87	48	107.87			49	In	7.31		50	114.82	Sn	Tin
49	114.82	50	114.82			51	Sb	6.69		52	127.60	Te	Tellurium
51	121.76	52	127.60			53	I	4.93		54	126.90	Xe	Xenon
53	126.90	54	126.90			55	Cs	1.87		56	137.33	Ba	Barium
55	132.91	56	137.33			57	La	6.15		58	138.91	Ce	Cerium
57	138.91	58	138.91			59	Pr	6.49		60	140.91	Nd	Niobium
59	140.91	60	140.91			61	Pm	14.29		62	158.93	Sm	Samarium
61	144.91	62	158.93			63	Eu	7.44		64	162.50	Gd	Gadolinium
63	158.93	64	162.50			65	Tm	9.32		66	167.26	Dy	Dysprosium
65	162.50	66	167.26			67	Ho	8.48		68	175.05	Er	Erbium
67	168.93	68	175.05			69	Tm	9.32		70	180.95	Yb	Ytterbium
69	180.95	70	180.95			71	Lu	9.48		72	187.04	Hf	Hafnium
71	187.04	72	187.04			73	Ta	16.65		74	188.85	W	Tungsten
73	188.85	74	188.85			75	Re	21.02		76	190.23	Os	Osmium
75	190.23	76	190.23			77	Ir	22.65		78	192.22	Pt	Platinum
77	192.22	78	192.22			79	Au	19.28		80	196.97	Hg	Mercury
79	196.97	80	196.97			81	Tl	11.85		82	207.20	Pb	Lead
81	204.37	82	207.20			83	Bi	9.81		84	208.98	Po	Polonium
83	208.98	84	208.98			85	At	9.32		86	210.00	Rn	Radon
85	210.00	86	210.00			87	Fr	210.00		88	222.00	Ra	Radium
87	223.02	88	226.03			89	Ac	227.03		90	232.04	Th	Thorium
89	227.03	90	232.04			91	Pa	231.04		92	238.03	U	Uranium
91	231.04	92	238.03			93	Np	237.05		94	244.06	Pu	Plutonium
93	237.05	94	244.06			95	Am	243.06		96	247.07	Cm	Curium
95	243.06	96	247.07			97	Bk	247.07		98	251.08	Cf	Californium
97	247.07	98	251.08			99	Es	252.08		100	256.10	Fm	Fermium
99	252.08	100	256.10			101	Mt	268.10		102	277.10	Ds	Darmstadtium
101	268.10	102	277.10			103	Uu	288.10		104	289.10	Cn	Crotonium
103	288.10	104	289.10			105	Uut	289.10		106	293.10	Fl	Flerovium
105	289.10	106	293.10			107	Uuh	293.10		108	297.10	Lv	Livermorium
107	293.10	108	297.10			109	Uuq	297.10		110	301.10	Ts	Tennessine
109	297.10	110	301.10			111	Uuo	301.10		112	305.10	Og	Oganesson
111	301.10	112	305.10			113	Uue	305.10		114	309.10	Fl	Flerovium
113	305.10	114	309.10			115	Uup	309.10		116	313.10	Lv	Livermorium
115	309.10	116	313.10			117	Uuq	313.10		118	317.10	Og	Oganesson
117	313.10	118	317.10			119	Uue	317.10		120	321.10	Ubn	Unbinilium
119	317.10	120	321.10			121	Uuo	321.10		122	325.10	Ubn	Unbinilium
121	321.10	122	325.10			123	Uut	325.10		124	329.10	Ubn	Unbinilium
123	325.10	124	329.10			125	Uuq	329.10		126	333.10	Ubn	Unbinilium
125	329.10	126	333.10			127	Uuo	333.10		128	337.10	Ubn	Unbinilium
127	333.10	128	337.10			129	Uue	337.10		130	341.10	Ubn	Unbinilium
129	337.10	130	341.10			131	Uuo	341.10		132	345.10	Ubn	Unbinilium
131	341.10	132	345.10			133	Uue	345.10		134	349.10	Ubn	Unbinilium
133	345.10	134	349.10			135	Uuo	349.10		136	353.10	Ubn	Unbinilium
135	349.10	136	353.10			137	Uue	353.10		138	357.10	Ubn	Unbinilium
137	353.10	138	357.10			139	Uuo	357.10		140	361.10	Ubn	Unbinilium
139	357.10	140	361.10			141	Uue	361.10		142	365.10	Ubn	Unbinilium
141	361.10	142	365.10			143	Uuo	365.10		144	369.10	Ubn	Unbinilium
143	365.10	144	369.10			145	Uue	369.10		146	373.10	Ubn	Unbinilium
145	369.10	146	373.10			147	Uuo	373.10		148	377.10	Ubn	Unbinilium
147	373.10	148	377.10			149	Uue	377.10		150	381.10	Ubn	Unbinilium
149	377.10	150	381.10			151	Uuo	381.10		152	385.10	Ubn	Unbinilium
151	381.10	152	385.10			153	Uue	385.10		154	389.10	Ubn	Unbinilium
153	385.10	154	389.10			155	Uuo	389.10		156	393.10	Ubn	Unbinilium
155	389.10	156	393.10			157	Uue	393.10		158	397.10	Ubn	Unbinilium
157	393.10	158	397.10			159	Uuo	397.10		160	401.10	Ubn	Unbinilium
159	397.10	160	401.10			161	Uue	401.10		162	405.10	Ubn	Unbinilium
161	401.10	162	405.10			163	Uuo	405.10		164	409.10	Ubn	Unbinilium
163	405.10	164	409.10			165	Uue	409.10		166	413.10	Ubn	Unbinilium
165	409.10	166	413.10			167	Uuo	413.10		168	417.10	Ubn	Unbinilium
167	413.10	168	417.10			169	Uue	417.10		170	421.10	Ubn	Unbinilium
169	417.10	170	421.10			171	Uuo	421.10		172	425.10	Ubn	Unbinilium
171	421.10	172	425.10			173	Uue	425.10		174	429.10	Ubn	Unbinilium
173	425.10	174	429.10			175	Uuo	429.10		176	433.10	Ubn	Unbinilium
175	429.10	176	433.10			177	Uue	433.10		178	437.10	Ubn	Unbinilium
177	433.10	178	437.10			179	Uuo	437.10		180	441.10	Ubn	Unbinilium
179	437.10	180	441.10			181	Uue	441.10		182	445.10	Ubn	Unbinilium
181	441.10	182	445.10			183	Uuo	445.10		184	449.10	Ubn	Unbinilium
183	445.10	184	449.10			185	Uue	449.10		186	453.10	Ubn	Unbinilium
185	449.10	186	453.10			187	Uuo	453.10		188	457.10	Ubn	Unbinilium
187	453.10	188	457.10			189	Uue	457.10		190	461.10	Ubn	Unbinilium
189	457.10	190	461.10			191	Uuo	461.10		192	465.10	Ubn	Unbinilium
191	461.10	192	465.10			193	Uue	465.10		194	469.10	Ubn	Unbinilium
193	465.10	194	469.10			195	Uuo	469.10		196	473.10	Ubn	Unbinilium
195	469.10	196	473.10			197	Uue	473.10		198	477.10	Ubn	Unbinilium
197	473.10	198	477.10			199	Uuo	477.10		200	481.10	Ubn	

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 ?