

Analyse chimique élémentaire par fluorescence X (4 pts)

- 1.) Quelles sont les sources utilisées en fluorescence X et rappeler brièvement le principe de la fluorescence X?
- 2.) Le spectre représenté sur la figure 1 correspond à l'analyse d'un composé inconnu par fluorescence X. Déterminer, à l'aide des données du tableau 1, les éléments présents en indiquant leurs transitions associées.

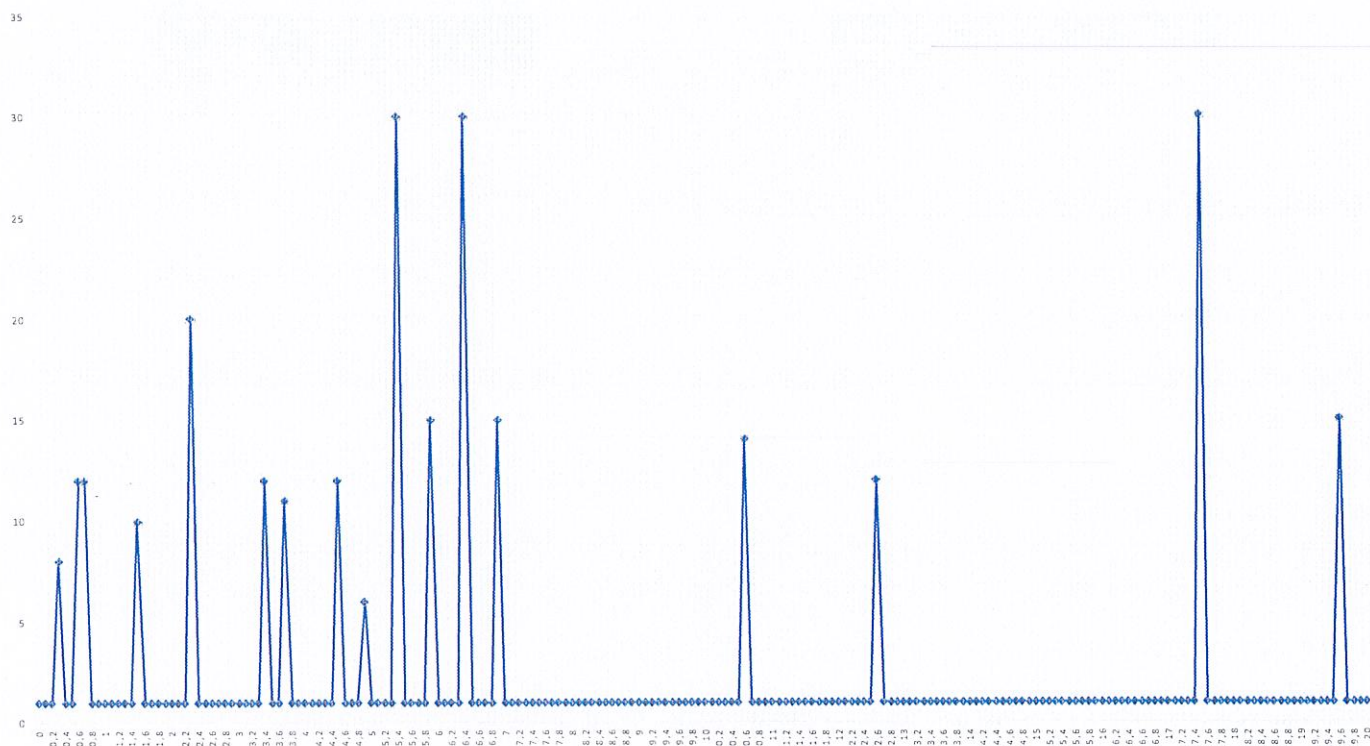
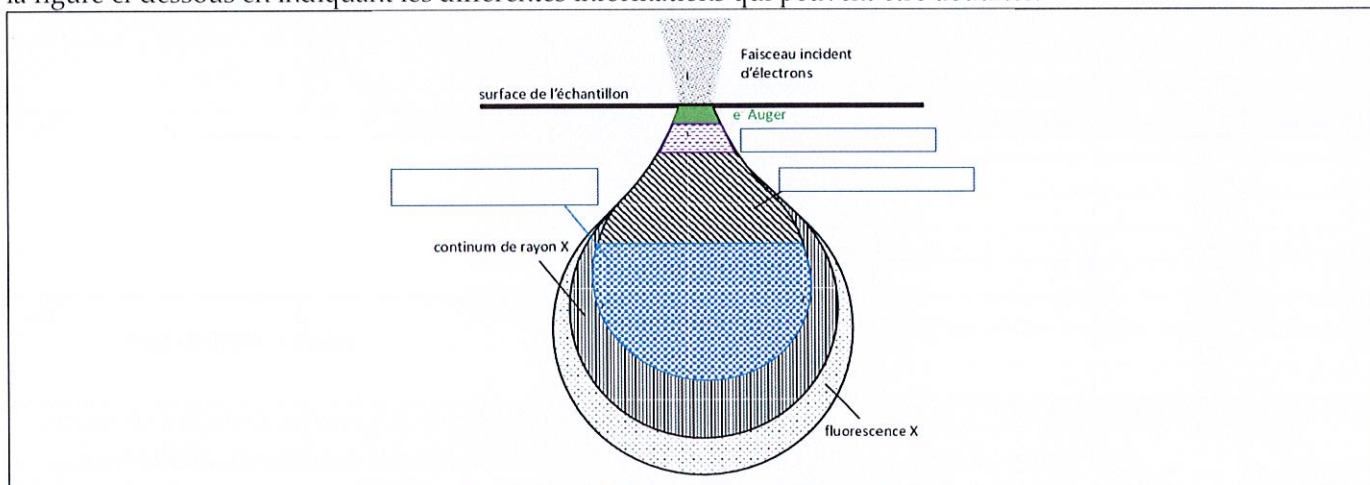


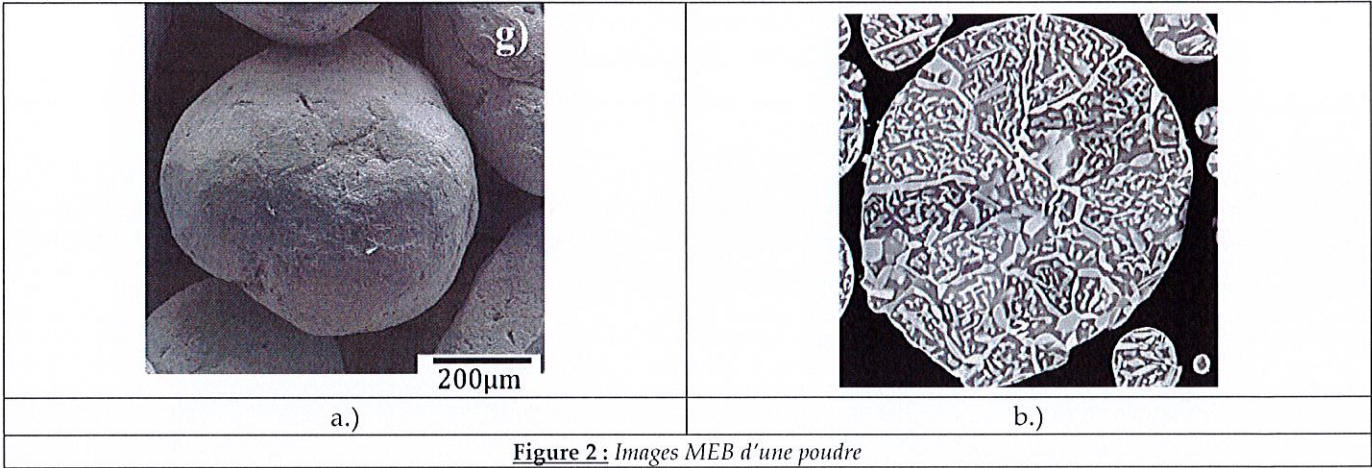
Figure 1 : Spectre de Fluorescence X d'un composé inconnue

Analyse morphologique au microscope électronique à balayage (MEB) (4 pts)

- 1.) L'interaction électrons/matière au sein d'un MEB conduit à la formation d'une poire, compléter les cases vides de la figure ci-dessous en indiquant les différentes informations qui peuvent être déduites.



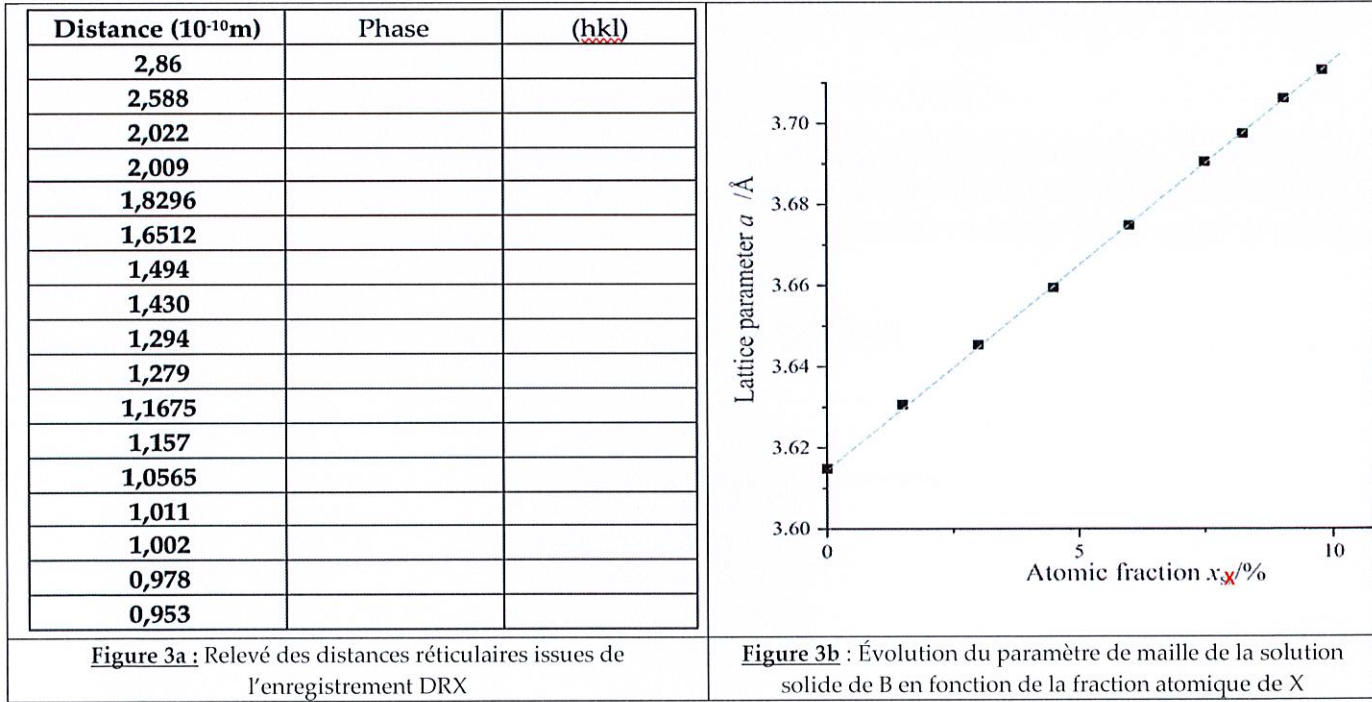
- 2.) Les images de la Figure 2 ont été obtenues en utilisant deux modes spécifiques, préciser lesquels.
- 3.) Commenter alors les images observées sur la figure 2.



Analyse des phases par diffraction des rayons X (10 pts).

L’analyse par diffraction des rayons X (DRX) d’une poudre inconnue révèle la présence de trois phases différentes. A partir du relevé de la figure 3a :

- 1.) Trouver les raies de DRX appartenant à **la phase A** qui possède un réseau cubique primitif et un paramètre de maille de $2,86 \cdot 10^{-10}\text{m}$.
- 2.) Identifier les raies appartenant à la **solution solide de la phase B contenant un élément X**, déterminer son réseau et son paramètre de maille.
A partir de la Figure 3b, retrouver la quantité d’élément X en solution solide dans le réseau de B puis calculer la masse volumique de cette solution solide ($M_B=100\text{g/mol}$ et $M_X=50\text{g/mol}$).
- 3.) Retrouver les deux raies de DRX restantes associées à **la phase C**.



Analyse Thermique Différentielle (2 pts)

1.) A partir du diagramme de phase Nb/Si présenté figure 4a, tracer l'analyse thermique différentielle (ATD) attendue pour une composition à 12,5% at. de silicium de 1200°C jusqu'à 2400°C sur la figure 4b.

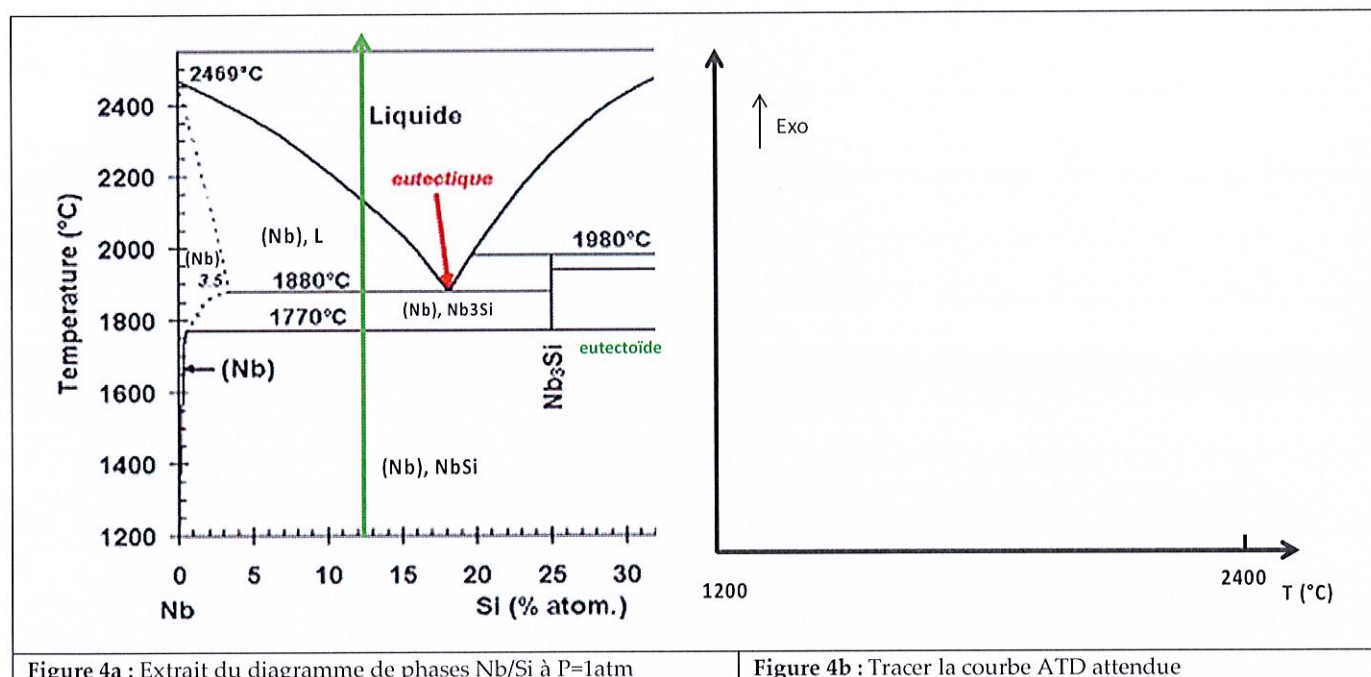


Figure 4a : Extrait du diagramme de phases Nb/Si à P=1atm

Figure 4b : Tracer la courbe ATD attendue

Eléments	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

EPREUVE
Chimie Analytique et Structurale (durée : 1h)

Problème 1

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et infra-rouge d'un composé A de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, sont représentés sur les Figures 1a à 1c.

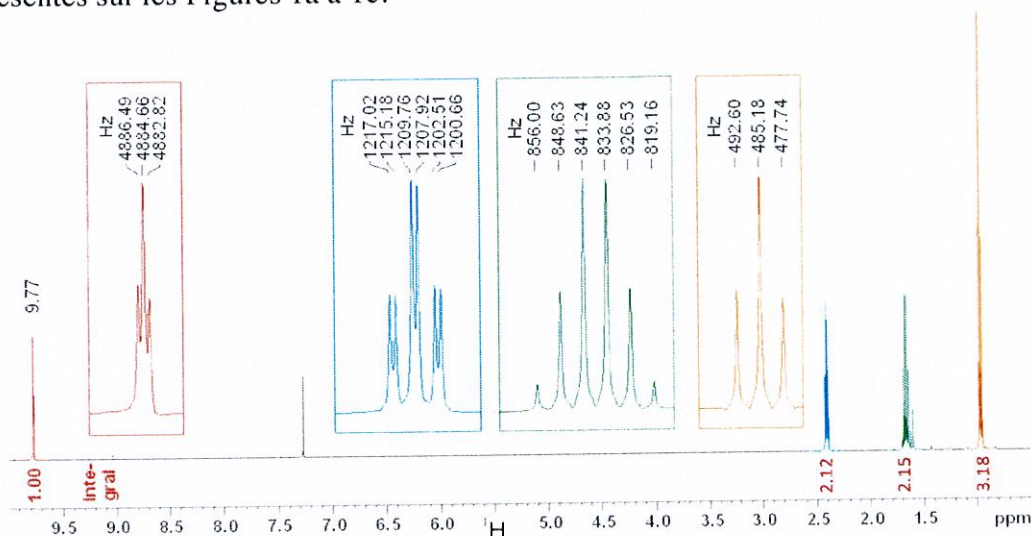


Figure 1a : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) du composé A et agrandissements de certains signaux

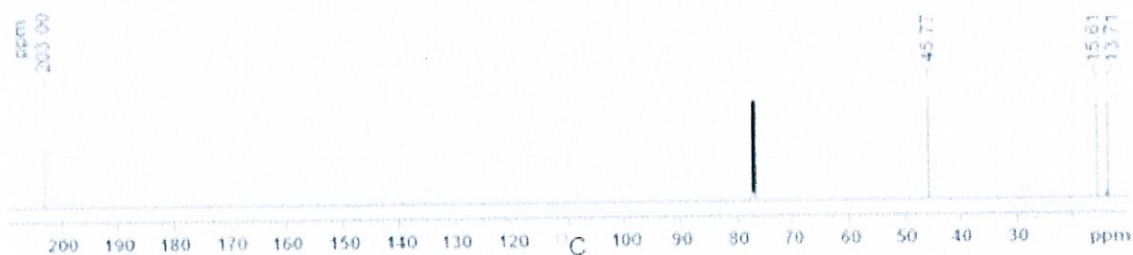


Figure 1b : Spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 125 MHz) du composé A

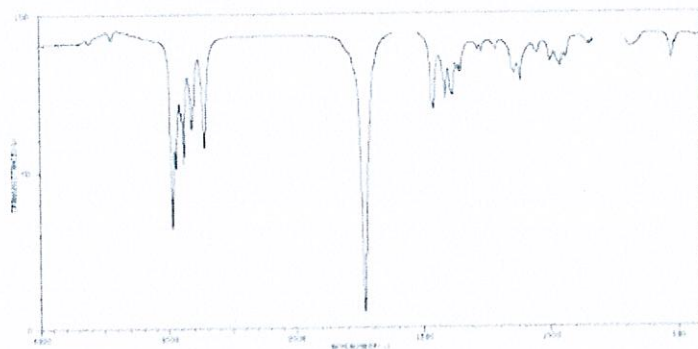


Figure 1c : Spectre Infra-rouge du composé A

- 1) Proposer une structure pour le composé **A** et attribuer les signaux des spectres RMN aux différents noyaux, en vous basant sur une analyse des spectres. Présenter le spectre RMN ^1H sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres (déplacements chimiques, intégration, multiplicité, constantes de couplage).
- 2) Les spectres de RMN ^1H (500 MHz) et ^{13}C (125 MHz) ont-ils été enregistrés sur le même appareil (on rappelle que la constante gyromagnétique γ du ^1H est 4 fois supérieure à celle du ^{13}C). Justifier votre réponse en donnant l'équation reliant la fréquence de résonance à la constante gyromagnétique et au champ magnétique.
- 3) Le signal à $\delta = 77.7$ ppm sur le spectre ^{13}C est un triplet d'intensité 1/1/1 correspondant au solvant CDCl_3 . Expliquer cette multiplicité ($I_D = 1$).

Problème 2

La formule et le spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) d'un composé de formule brute $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$ sont donnés ci-dessous (Figure 2a).

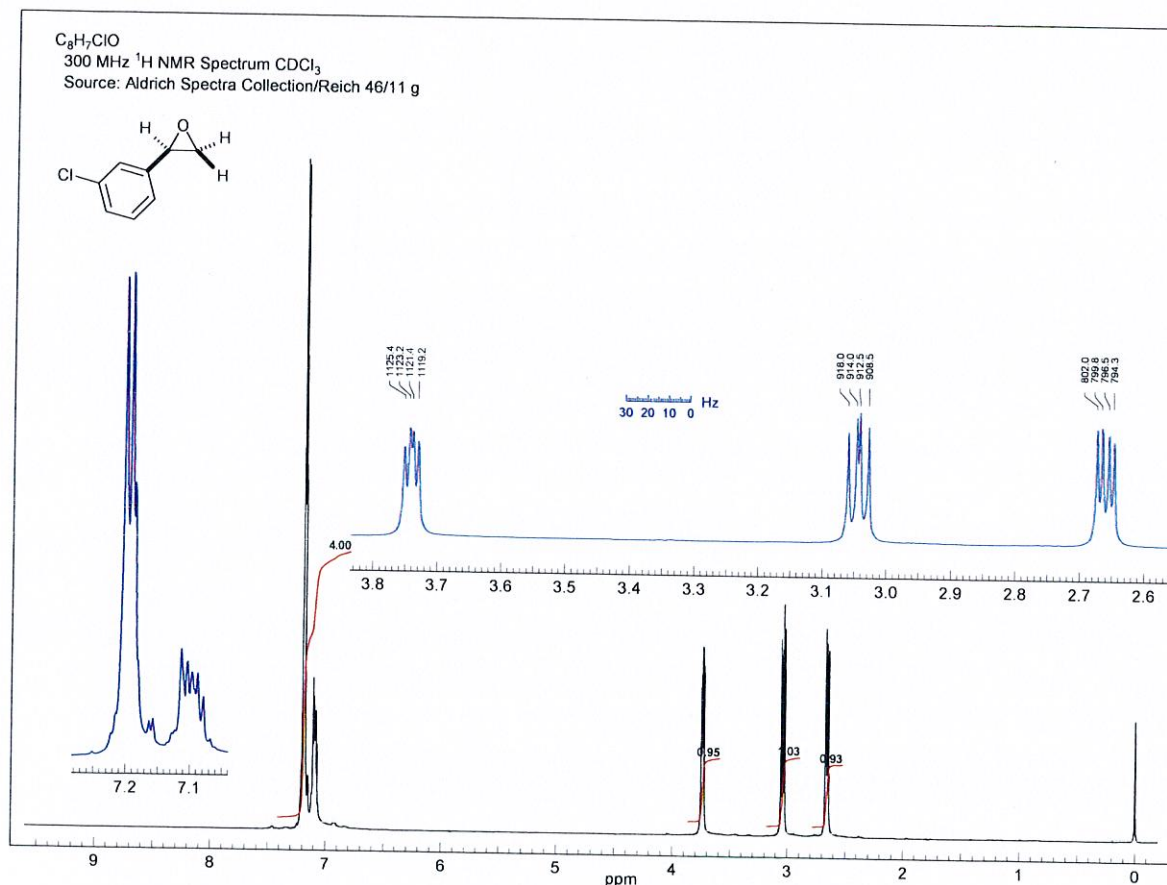


Figure 2a : Spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) du composé de formule $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$

- 1) Présenter les données sous forme d'un tableau faisant apparaître tous les paramètres pour les signaux situés entre 2,6 et 3,8 ppm (déplacements chimiques, intégration, multiplicité, constantes de couplage).
- 2) En vous aidant de la table RMN6 (constantes de couplage), attribuer les signaux situés entre 2,6 et 3,8 ppm.

Problème 3

1) Indiquer la(les) vraie(s) affirmation(s) :

Une colonne chromatographique est d'autant plus efficace que :

- a. La hauteur équivalente à un plateau théorique est grande
- b. Le nombre de plateaux théoriques est grand
- c. La hauteur équivalente à un plateau théorique est petite
- d. Le nombre de plateaux théoriques est petit

2) Indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses (Justifier brièvement) :

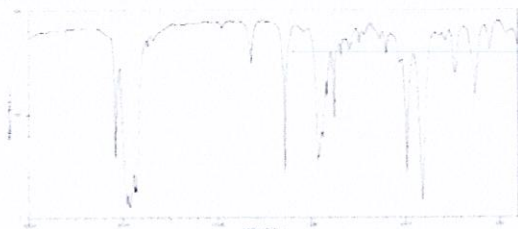
- a. La technique « Electrospray » est un mode d'ionisation particulièrement adapté au couplage avec la chromatographie en phase gazeuse
- b. La technique « MALDI » est un mode d'ionisation dur générant des fragments
- c. Le quadripôle est un analyseur communément utilisé pour séparer des ions issus de molécules de faible poids moléculaire

3) En spectroscopie UV-Visible, quelle est l'unité pour l'absorbance A (Justifier) ?

- a. $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- b. $\text{g. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- c. $\text{Mol. L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- d. Aucune des 3 précédentes

4) Lequel des spectres infra-rouge (A ou B) correspond à i) l'hexan-1-ol, ii) l'hex-1-ène ? (Justifier brièvement)

A



B

