

SUJET 2

Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes,
Université Constantine 1

Concours d'accès au Doctorat

Traitements Physico-Chimiques et Photochimiques des Eaux

Epreuve 1. Photochimie, Photocatalyse et Procédés d'Oxydation Avancée

2014/2015

- I- (08 points).** Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) intervient dans les procédés d'oxydation avancés pour le traitement des eaux, c'est un amphotère. Il se présente comme oxydant et réducteur en même temps, définir ses réactions chimiques et photochimiques.
- II-1- (4 points).** L'hématite (Fe_2O_3) absorbe la lumière et génère des radicaux pour dégrader les polluants organiques. Donner le mécanisme de production de ces radicaux.
- II-2- (4 points).** L'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en présence d'hématite forme un complexe Fe(III)-oxalate qui sous l'effet de la lumière conduit à des radicaux qui dégradent rapidement les polluants organiques. Donner les réactions conduisant à ces radicaux.
- II-3-(4 points).** Comparer la photochimie de l'hématite (Fe_2O_3) et du fer(III) en solution aqueuse pour photodégrader un polluant organique.

SUJET 2

Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes.
Université Constantine 1

Concours d'accès au Doctorat

Traitements Physico-Chimiques et Photochimiques des Eaux

Epreuve 2. Méthodes spectroscopiques, Chromatographie Liquide et méthodes électrochimiques d'analyse

2014/2015

Exercice 1. (6,5 Points)

Question I

- I.1. Quelles sont les conditions de structures pour qu'une molécule soit fluorescente sur le plan naturel et artificiel. Discuter l'influence de la température sur ce processus
- I.2. Etablir la loi de calcul de l'intensité en fluorimétrie. Donner les étapes de dosage par cette technique en précisant le type de spectre utilisé.
- I.3. Comparer les processus de phosphorescence et de fluorescence. Représenter les sur un même diagramme énergétique.

Question II

On considère un composé organique dont la structure est de $C_9H_{10}O$ et dont la masse molaire est de 134 g.mol^{-1} .

II-1. A l'aide des spectres IR (Fig.1) et RMN (Fig.2), donner sa formule développée.

II-2. Expliquer la formation des fragments obtenus en spectrométrie de masse:

M/Z : 134 ; 119 ; 91 ; 65 ; 43 ; ~~45~~ et 28.

II-3. Sachant que ce composé absorbe à 254 nm et à 280 nm, quelles sont les transitions correspondantes à ces deux absorptions? Justifier.

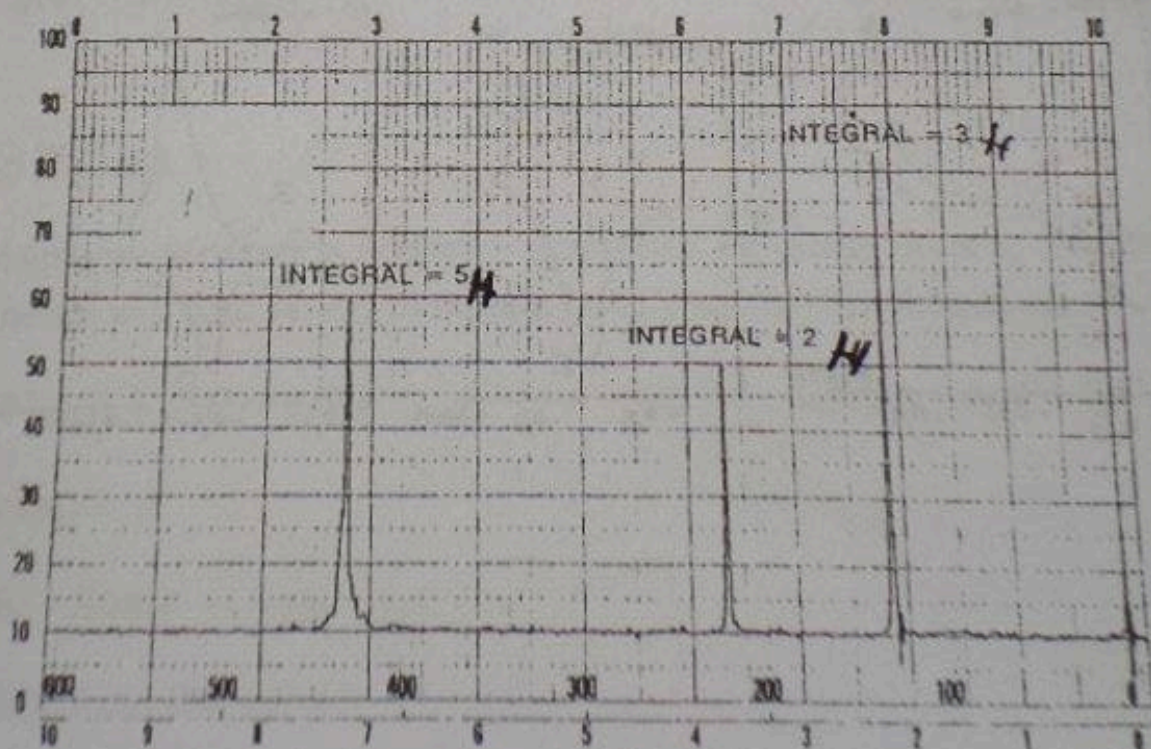
Exercice 2. (3,5 Points)

I- Des colonnes chromatographiques de 0,1 cm de diamètre interne et 20 cm de longueur actuellement proposées garnies de particules sphériques de $1 \mu\text{m}$ de diamètre et de porosité interstitielle égale à 0,5. Ces particules sont constituées de butyl silice et la phase mobile contenant du 1-hexane sulfonate à une viscosité égale à 0,5 centipoise.

Spectre IR du composé $C_9H_{10}O$ (Fig.1)



Spectre RMN du composé $C_9H_{10}O$ (Fig.2)



δ en ppm	Désignation	Type de proton souligné
0,2	Cyclopropane	$\triangle < \underline{\text{H}}$
0,9	Primaire	$\text{R}-\underline{\text{CH}_3}$
1,3	Secondaire	$\text{R}_2-\underline{\text{CH}_2}$
1,5	Tertiaire	$\text{R}_3-\underline{\text{CH}}$
1,7	Allylique	$>\text{C}=\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$
2,0-4,0	Iode: H en α	$\text{I}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
2,0-2,2	Ester(II): H en α du C=O	$\underline{\text{H}}-\text{C}-\text{COOR}$
2,0-2,6	Acide carboxylique: H en α	$\underline{\text{H}}-\text{C}-\text{COOH}$
2,0-2,7	Carbonyle: H en α	$\underline{\text{H}}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
2,0-3,0	Acétylénique	$\underline{\text{H}}-\text{C}\equiv\text{C}-$
2,2-3,0	Benzylique	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\underline{\text{H}}$
3,3-4,0	Ether: H en α	$\text{R}-\text{O}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
2,5-4,0	Bromure	$\text{Br}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
3,0-4,0	Chlorure	$\text{Cl}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
3,4-4,0	Alcool	$\text{HO}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
4,0-4,5	Fluorure	$\text{F}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
3,7-4,1	Ester(I): H en α du O de l'allyle.	$\text{R}-\text{C}=\text{O}$ $\text{O}-\text{C}-\underline{\text{H}}$
1,0-5,0	Amine	$\text{R}-\underline{\text{NH}_2}$
1,0-5,5	Hydroxyle	$\text{RO}-\underline{\text{H}}$
4,6-5,9	Oléfinique	$>\text{C}=\text{C}-\underline{\text{H}}$
6,0-8,5	Aromatique	$\text{C}_6\text{H}_5-\underline{\text{H}}$
9,0-10,0	Aldéhyde	$-\underline{\text{CHO}}$
10,5-12,0	Carboxyle	$\text{R}-\text{COOH}$
4,0-12,0	Phénolique	$\text{C}_6\text{H}_5-\underline{\text{OH}}$
15,0-17,0	Enolique	$>\text{C}=\text{COH}$

Tab.19 : Déplacements chimiques des protons en RMN.

1. Tracer l'allure du diagramme binaire liquide vapeur isobare pour ce mélange et préciser la nature des différents domaines.
2. Que peut-on dire de la température lors de l'ébullition d'un mélange azéotropique ?
3. Qu'obtient-on par distillation d'un mélange contenant au départ une fraction massique en ester de plus de 80% ?
4. Même question pour une fraction massique inférieure à 30 %.
5. Ces deux types de mélanges peuvent-ils donc être séparés par distillation fractionnée ?

I- (08 points). Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) intervient dans les procédés d'oxydation avancés pour le traitement des eaux, c'est un amphotère. Il se présente comme oxydant et réducteur en même temps, définir ses réactions chimiques et photochimiques.

II-1- (4 points). L'hématite (Fe_2O_3) absorbe la lumière et génère des radicaux pour dégrader les polluants organiques. Donner le mécanisme de production de ces radicaux.

II-2- (4 points). L'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en présence d'hématite forme un complexe Fe(III) -oxalate qui sous l'effet de la lumière conduit à des radicaux qui dégradent rapidement les polluants organiques. Donner les réactions conduisant à ces radicaux.

II-3- (4 points). Comparer la photochimie de l'hématite (Fe_2O_3) et du Fe(III) en solution aqueuse pour photodégrader un polluant organique.

- 1- Quel débit de phase mobile doit-on fixer pour que la perte de charge soit égale à 400 bars?
- 2- Avec ce ΔP , quel sera le t_0 ?
- 3- Quel est le facteur de capacité d'un composé élué à 14 min ?
- 4- Quelle est le nombre de plateaux théoriques ?

On donne :

$$\Delta P = \eta L V / K_0$$

$$K_0 = d_p^2 / 180 \times \epsilon^3 / (1 - \epsilon)^2$$

$$\Delta P \text{ perte de charge (en barye} = 10^{-6} \text{ bars)}$$

η viscosité (poise)

L longueur de la colonne (cm)

V vitesse de la phase mobile (cm.s^{-1})

K_0 constante de perméabilité (cm^2)

d_p diamètre des particules (cm)

ϵ porosité interstitielle (volume interstitiel de la colonne/volume total).

$$\text{HEPT} = B \cdot d_p^\beta \text{ avec } \beta = 1,6 \text{ et } B = 1$$

Exercice 3. (3,5 Points).

On veut optimiser une séparation chromatographique en phase inverse. Nous utilisons deux solvants le méthanol et l'eau. Je vous rappelle que l'équation empirique est :

$$P'_{AB} = \phi_A P'_A + \phi_B P'_B ; \quad k'_2 / k'_1 = 10^{(P'_2 - P'_1)/2}$$

P' : Indice de polarité

ϕ : Proportion du volume

k' : Facteur de rétention des solutés

La phase mobile est composée de : 30% Méthanol et 70% de H_2O

Données :

$$P'_{\text{Methanol}} = 5,1 \text{ et } P'_{\text{H}_2\text{O}} = 10,2$$

$$t_R = 31,3 \text{ min et } t_m = 0,48 \text{ min}$$

- 1- Déterminer la composition de la phase mobile afin de fixer $k' = 5$

Exercice 4. (6,5 Points).

Réduction du *p*-nitroazobenzène

Pour étudier le comportement électrochimique du *p*-nitroazobenzène (IX) dans un tampon aqueux de pH = 10, on le compare au nitrobenzène et à l'azobenzène.

- 1- Le voltammogramme du nitrobenzène est représenté sur la figure 1. Identifier les pics A, B et C (pointillé second balayage).
- 2- Le voltammogramme de l'azobenzène est représenté sur la figure 2 ; Sachant que la réaction est à 2 électrons, identifier les pics D et E.
- 3- Le voltammogramme du *p*-nitroazobenzène est représenté sur la figure 3 (en pointillé : second balayage). Lorsque la vitesse de balayage diminue, le courant du pic G diminue, tandis que celui du pic H augmente. Identifier les différents pics (F, G, H et I).

