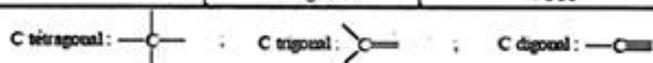


SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{sp} -H	Élongation	~ 3300	m ou f
C _{sp} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{ar} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{sp} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{sp} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{ar} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{sp} -O-C _{sp} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{sp} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{ar} -O-C _{ar} (esters)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{ar} -O-C _{sp} (anhydrides)	Élongation	1020-1220	m
C-N	Élongation	1000-1250	F
C-C	Élongation	1000-1040	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{ar} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C _{ar} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{ar} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{ar} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué	Déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4 trisubstitué	Déformation	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5 trisubstitué	Déformation	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C _{ar} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{ar} -Br	Élongation	500-750	F
C _{ar} -I	Élongation	~ 500	F



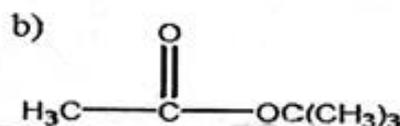
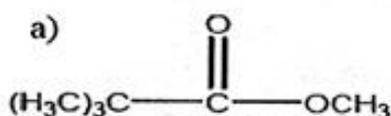
1. Déterminer le facteur de rétention k' de chaque peptide ainsi que le facteur de séparation α pour les couples de peptides 1/2 ; 2/3 ; 3/4 ; 4/5.
2. A partir des facteurs de rétention et de séparation des peptides 4 et 5, déterminer la résolution de la colonne.
3. Calculer le nombre de plateaux théoriques et la hauteur équivalente de plateaux théoriques de la colonne HPLC utilisée.
4. A votre avis, est-ce suffisant pour avoir une séparation convenable ?

Exercices 3

Questions 1 (3 pts)

1-a Le spectre RMN du proton d'un composé $C_5H_3Cl_5$ présente un triplet à 4,5 ppm et un doublet à 6,0 ppm ($J = 7$ Hz) d'aires relatives 1 : 2. Quelle est sa structure ?

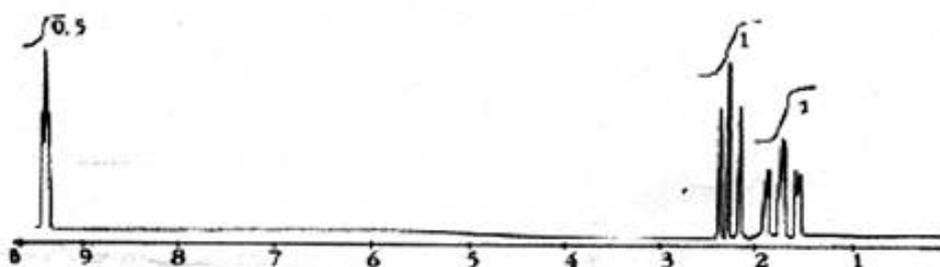
1-b. Deux structures sont possibles pour un ester inconnu. Elles sont présentées en a) et en b). Le spectre RMN 1H de l'ester inconnu présente deux signaux à $\delta = 0,9$ ppm et à $\delta = 3,6$ ppm. Le rapport des aires est de 3:1. De quel composé s'agit-il ? Décrivez son spectre



Questions 2 (3 pts)

2-a Le spectre IR d'un composé C_3H_6O ne présente pas de bande large vers 3500 cm^{-1} ni de bande intense vers 1720 cm^{-1} . Quelles structures peut-on éliminer ?

2-b. Le spectre IR d'un composé A de formule brute C_3H_5BrO présente une bande intense à 1740 cm^{-1} ; son spectre de RMN est le suivant



- 1) Quelle est la liaison responsable de l'absorption IR indiquée ? 2) Représenter la formule développée de A. Interpréter complètement le spectre RMN.

Bonne réussite

Concours d'accès au Doctorat LMD « Chimie Analytique »
Epreuve de Chimie Analytique (durée : 02 heures)

EXERCICE N° 1 : (06 points)

On met $2 \cdot 10^{-3}$ moles de sulfate de plomb en suspension dans un litre d'eau. Le produit de solubilité de $PbSO_4$ vaut : $pK_s = 7,7$.

- calculer les concentrations des espèces dissoutes ?
- quel pourcentage de $PbSO_4$ passe-t-il en solution ?
- On ajoute du sulfate de sodium Na_2SO_4 à cette solution. Quelle quantité (en masse) de ce sel faut-il ajouter pour que 99% de $PbSO_4$ se trouve à l'état de précipité ?
- On ajoute à la solution initiale de l'acétate de sodium noté CH_3COONa . L'ion acétate forme avec les ions Pb^{2+} un complexe de formulation $PbCH_3COO^+$. La constante de dissociation de ce complexe vaut $K_d = 10^{-2}$.
- Ecrire la réaction, quel phénomène peut on observer ?
- Quelle quantité minimale (en mole) d'acétate de sodium faut-il ajouter pour dissoudre totalement le précipité de $PbSO_4$? $A_{Na} = 23$; $A_S = 32$; $A_O = 16$ ($g \cdot mol^{-1}$)

EXERCICE N° 2 : (06 points)

Mesurée avec un conductimètre dont la cellule a une constante de 0,83 cm, la conductance de la solution d'acide acétique 0,25M est égale à $6,79 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}$. calculez le degré de dissociation de la solution, sachant que les conductivités équivalentes limites de H_3O^+ et celle de CH_3COO^- sont respectivement $350 \cdot 10^{-4}$ et $41 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot m^2 / mol$.

Calculer le pH de cette solution.

On ajoute 4g de NaOH à la solution précédente. Quelle est la nature de la solution obtenue.

Calculer le nouveau pH. La masse molaire de NaOH = 40g/mol.

$pK_a_{CH_3COOH/CH_3COO^-} = 4,75$.

EXERCICE N° 3 : (08 points)

On procède à la réalisation d'un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution molaire en ion Ni^{+2} . la solution a un pH égal à 4,5. le potentiel cathodique imposé est $E = -0,90V/ECS$. La densité de courant totale est $i = 5 \text{ A/dm}^2$.

La surtension de dépôt de nickel est de la forme $n = -0,15 \log i - 0,31$

On donne n en volts et i en A/dm^2 . $T = 25^\circ C$, $E^\circ_{Ni^{+2}/Ni} = -0,25V/ENH$. $E_{ECS} = 0,25V/ENH$,

$F = 96500 \text{ C}$ $A_{Ni} = 59 \text{ (g/mol)}$

($\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/ml}$).

- a) Ecrire les équations des réactions qui ont lieu à la cathode.
- b) Calculer le rendement du dépôt.
- c) Calculer la vitesse du dépôt en micromètre par minute.

Concours d'accès au Doctorat LMD en Chimie Appliquée (2012/2013)

Epreuve : Chimie des matériaux et cristallographie (durée : 02 heures)

Exercice I (06 points):

- 1) Donner la définition de l'énergie réticulaire.
- 2) Déterminer la distance d'équilibre (minimale) entre deux ions différents de charge q .
- 3) Donner la relation de l'énergie réticulaire à l'équilibre, pour une mole de cristal, en considérant le terme répulsif B/R^n . Déterminer alors la constante B . Que représente réellement le terme répulsif B/R^n .
- 4) Comparer les équations de Born – Landé et de Born – Mayer valables pour les solides ioniques afin d'en déduire une relation entre (n) et R_0/ρ . (n) est l'exposant intervenant dans le terme d'énergie répulsive de type Born – Landé ; R_0/ρ est le rapport intervenant dans le terme d'énergie répulsive de type Born – Mayer.
- 5) L'oxyde de magnésium MgO (périclase) cristallise dans le système cubique à faces centrées et sa masse volumique est de 3600 Kg.m^{-3} . Calculer alors l'énergie réticulaire de MgO.

On donne:

Constante de Madelung = 1,747 cgs; $n = 6,3$; $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g}$ et $M(\text{O}) = 16 \text{ g}$

$K = 1 \text{ cgs} = 9 \times 10^9 \text{ MKSA}$; nombre d'Avogadro $N = 6,023 \times 10^{23}$; $e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ cgs} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
 $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$; $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Exercice II (08 points):

Dans un cristal de titanate de baryum BaTiO_3 de structure pérovskite, de paramètre (a) , on trouve:

- * les ions Ba^{2+} aux sommets d'une maille cubique,
- * Les ions oxydes (O^{2-}) au centre des faces de ce cube,
- * les ions Ti^{4+} au centre du cube.

- 1) Montrez que la formule stœchiométrique et la neutralité électrique sont ainsi vérifiées.
- 2) Préciser la coordinence des cations Ba^{2+} et Ti^{4+} .
- 3) En écrivant qu'anions et cations sont en contact, établir la relation :

$$r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}} = k(r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Ti}^{4+}}).$$

Exercice 1 (6 pts)

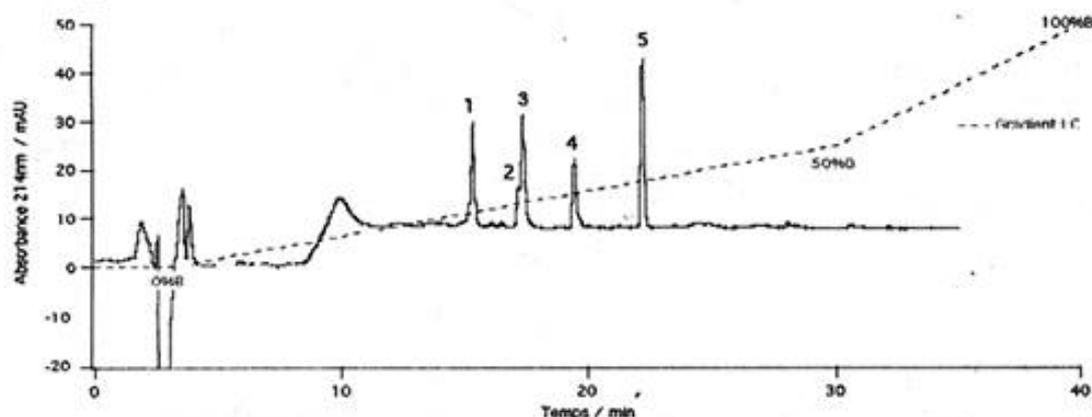
Dans une solution on veut doser une substance A par spectrophotométrie selon le protocole suivant :

Substance	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4
Solution de A à doser	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Solution étalon (ml) de A à 0,1g/l	0	0,05	0,1	0,2
Après agitation on ajoute les réactifs de coloration				
Réactif de coloration	2 ml	2 ml	2 ml	2 ml
Absorbance mesurée	0,134	0,251	0,359	0,546

1. calculer la concentration de A de la solution à doser ; exprimer cette concentration en mg/l
2. quelles sont les conditions nécessaires à l'utilisation de la méthode des ajouts dosés
3. pouvez-vous affirmer que l'une de ces conditions est ici respectée. Justifiez votre réponse.

Exercice 2 (8 pts)

Un mélange de 5 peptides est analysé par chromatographie liquide. L'échantillon (1 μ l) est injecté dans une HPLC avec une colonne capillaire de phase inverse C18 de 15 cm de longueur. Le gradient d'élution est composé de 2 solvants A (H_2O :acétonitrile, 98:2) et B (H_2O :acétonitrile, 80:20). Le gradient appliqué est représenté en pointillés sur le chromatogramme suivant.



Les espèces non retenues sortent à 3 minutes après l'injection. Les temps de rétention et largeur de pic de chaque peptide sont les suivants :

Peptide	Temps de rétention (min)	Largeur de pic (min)
1	15,242	0,273
2	17,084	-
3	17,300	-
4	19,434	0,296
5	22,167	0,249

- 5) Calculer k et comparer à la valeur obtenue à partir des rayons ioniques. Conclure. Pour cela, on donne les rayons ioniques: $\text{Ba}^{2+} = 0,135 \text{ nm}$; $\text{Ti}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$; $\text{O}^{2-} = 0,140 \text{ nm}$.

Entre $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $5 \text{ }^\circ\text{C}$, la maille cristalline de BaTiO_3 est orthorhombique avec pour paramètres $a_0 = 565 \text{ pm}$, $b_0 = 399 \text{ pm}$, $c_0 = 567 \text{ pm}$.

- 6) Analyser les nouvelles valeurs des paramètres au regard du paramètre (a) de la maille cubique.
7) Déterminer le nombre de motifs et la masse volumique ρ_0 . Comparer les valeurs de ρ et ρ_0 .

Exercice III (06 points):

Soient les coordonnées des directions équivalentes suivantes :

$$xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{x}y\bar{z}; x\bar{y}z; yxz; y\bar{x}\bar{z}; \bar{y}xz; \bar{y}\bar{x}z$$

- 1) Donner la relation entre ces coordonnées et la coordonnée initiale en précisant l'orientation des différents éléments de symétrie.
- 2) Donner la projection stéréographique de ce groupe ponctuel.
- 3) Donner les symboles, en notation H. M., de tous les groupes ponctuels de même ordre.

Bon courage

Tableau 15.5 Déplacement chimique des principaux types de protons des molécules organiques en RMN.
(reproduit avec l'autorisation de la société Spectrométrie Spin et techniques).

