



## Concours D'accès au Diplôme de Doctorat en LMD Chimie Physique et Analytique

### Partie A : Thermodynamique (5 points)

#### Exercice 1

On considère un mélange liquide-vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

- Définir le potentiel chimique  $\mu_i$  pour une espèce chimique  $i$ , et établir une relation entre  $\mu_i$ , l'enthalpie molaire partielle  $h_i$  et l'entropie molaire partielle  $s_i$  du constituant  $i$ .
- Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane  $\mu_2^v(T,P)$  dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de  $\mu_2^g(T,P)$ , potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale  $P$  et à la température  $T$ , et de  $x_2^v$ , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
- Que devient cette expression pour un gaz réel ?
- Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

#### Exercice 2

L'ajout de 35g de glucose dans 100g d'eau entraîne une élévation de 1K de la température d'ébullition de l'eau.

Calculer la masse molaire du glucose.

$$T_{eb} = 373 \text{ K}; \Delta H_{vap} = 40,6 \text{ kJ.mol}^{-1}; M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$$

### Partie B : Electrochimie (5 points)

Le pH d'une solution de chlorure de magnésium de concentration  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  est augmenté à volume constant. A pH=9.5 et à 25 °C apparaît un précipité.

(4)

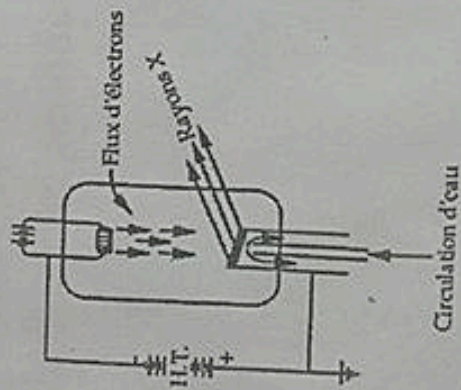


Figure 1

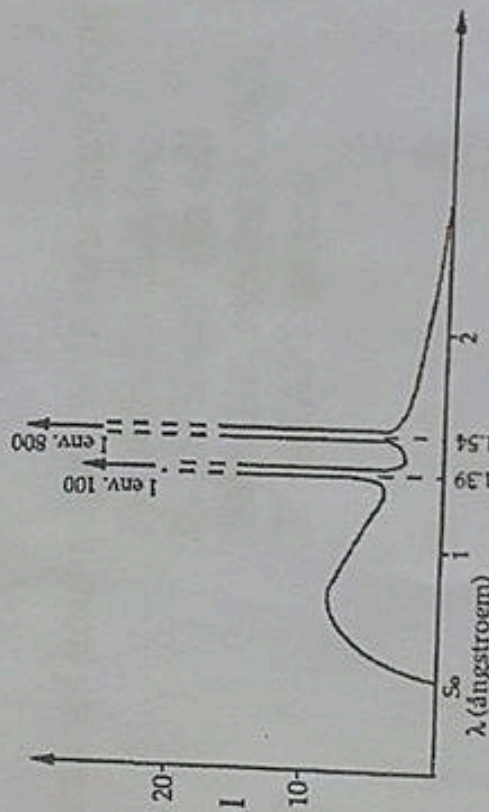


Figure 2

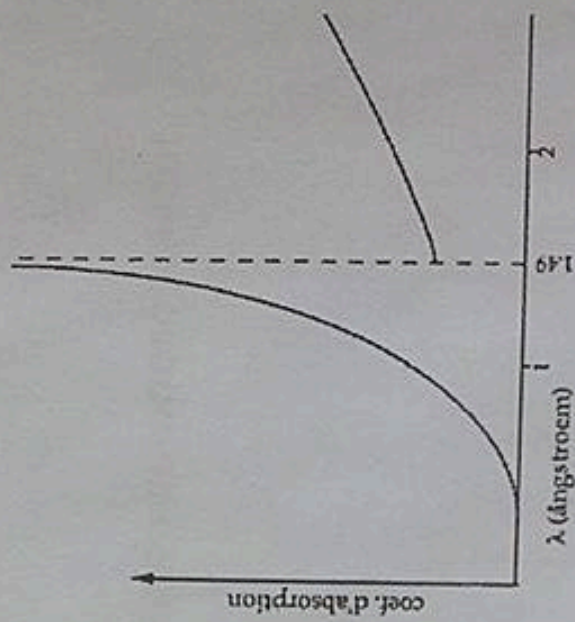


Figure 3



(5)

Partie B: (5pts)

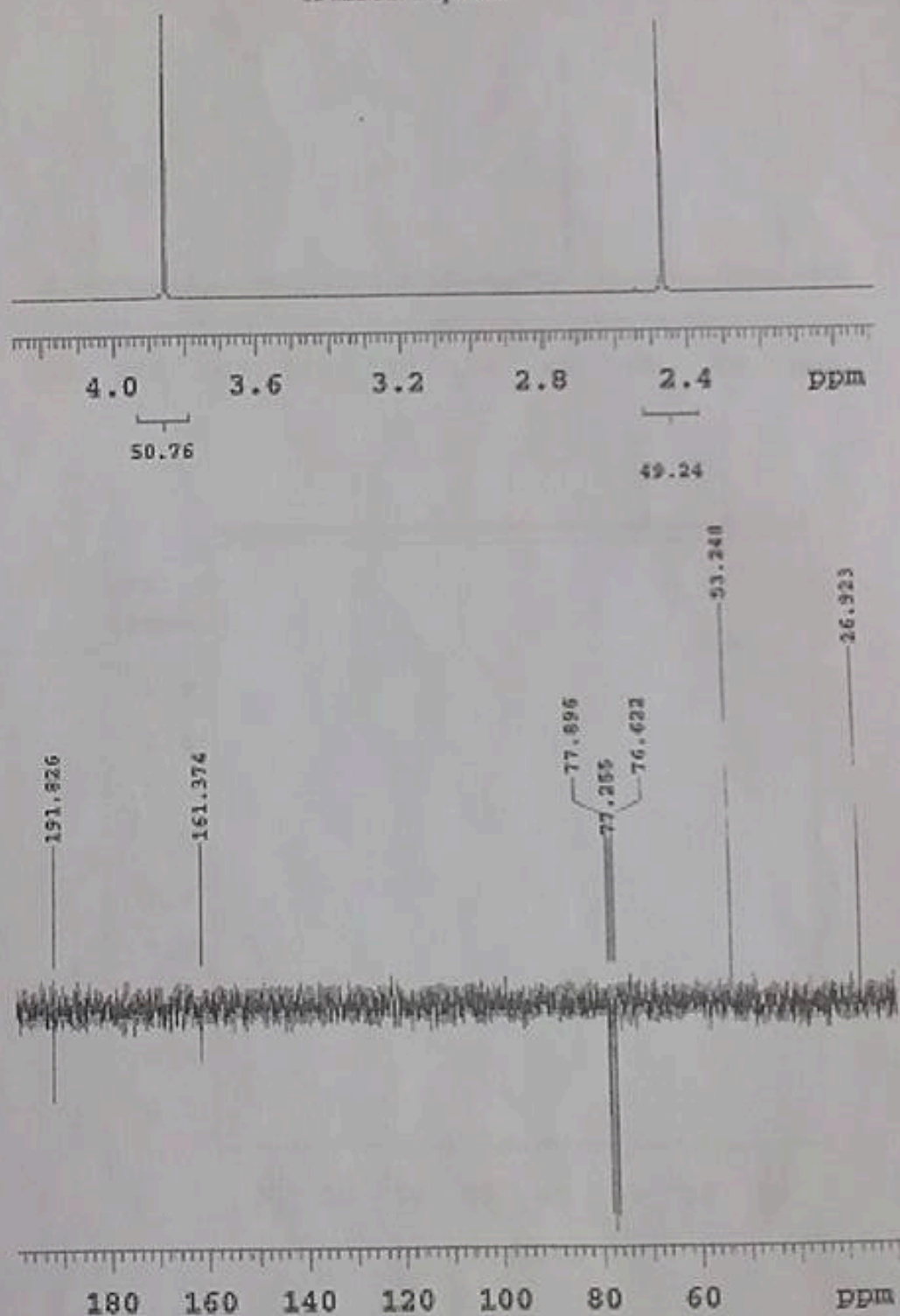
Utilisez les données suivantes pour suggérer la structure exacte du composé suivant.

Problem 3 :  $C_6H_6O_3$

IR.  $1730\text{ cm}^{-1}$  (broad)

200 MHz, solvent :  $CDCl_3$

$^1H$  and APT spectra





الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة أبو بكر بلقايد  
Université Aboubekr BELKAID  
كلية العلوم - تيجاني هدام  
Faculté des Sciences - Tidjani Haddam

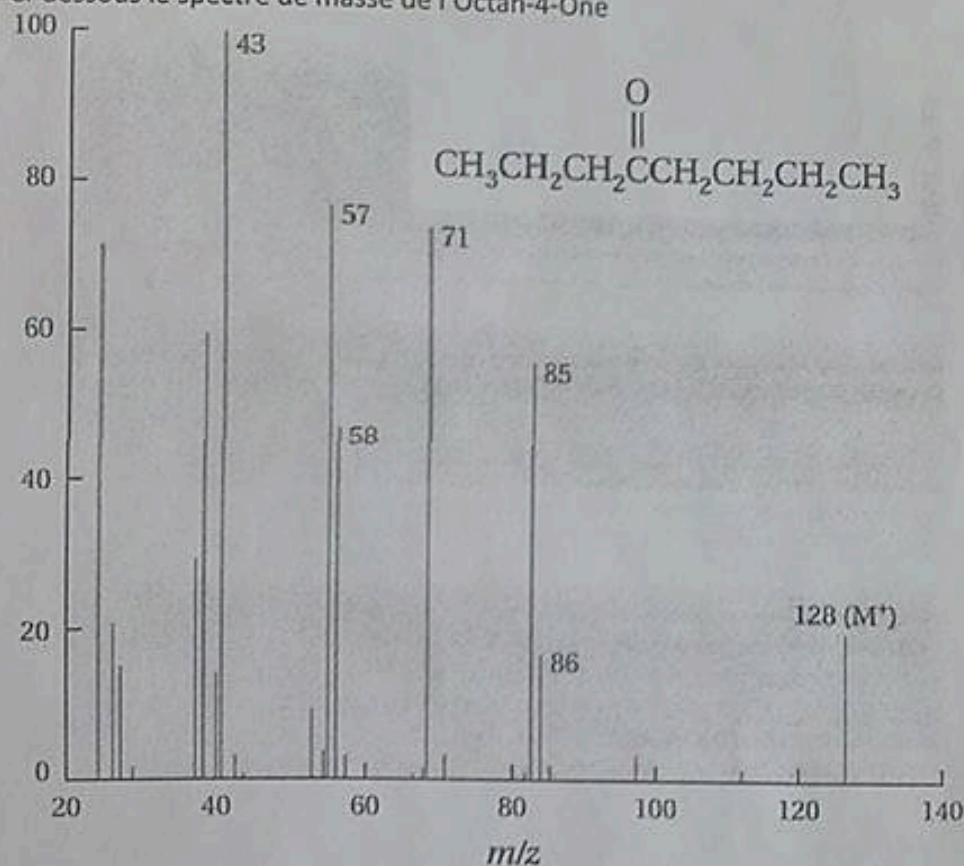


## Concours D'accès au Diplôme de Doctorat en LMD Chimie Physique et Analytique

Partie A (5 points)

### SPECTROMETRIE DE MASSE

Ci-dessous le spectre de masse de l'Octan-4-One



- 1) En quoi le spectre de masse du heptane-4-one est-il semblable ou différent de celui présenté sur la figure ci-dessus (détailler votre réponse)

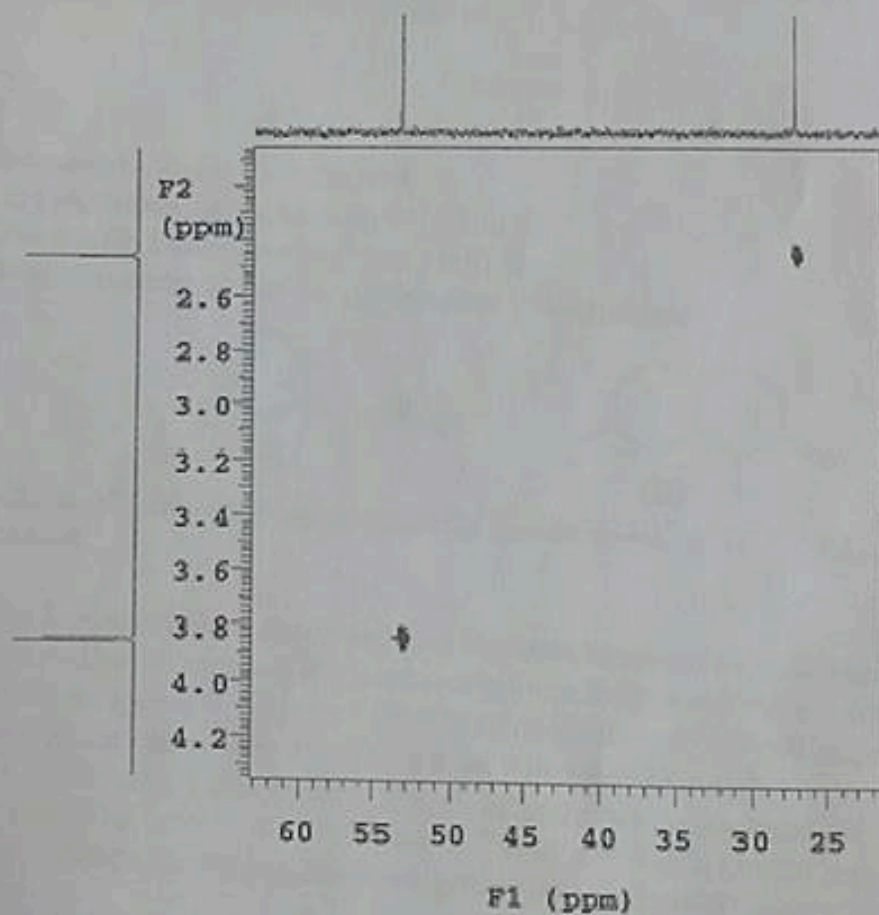
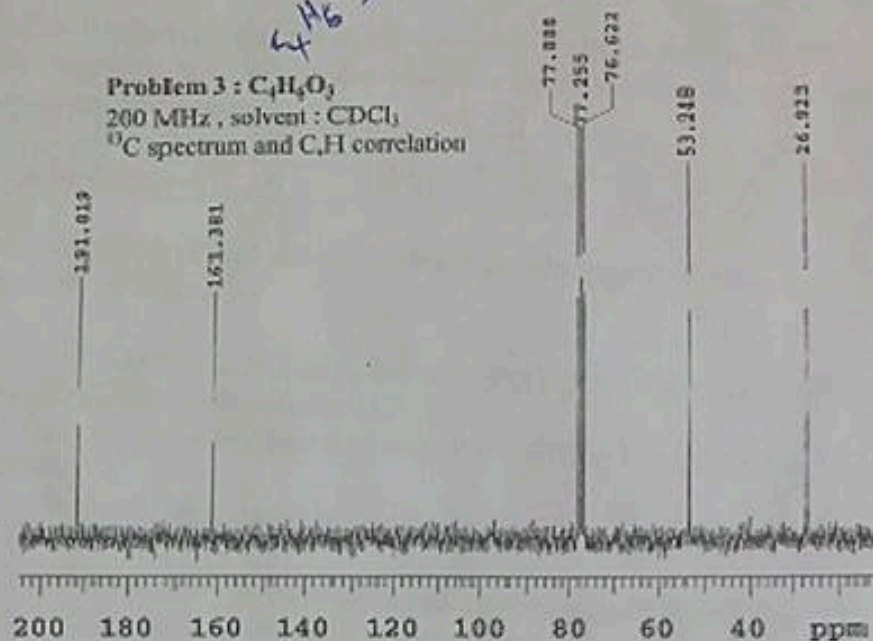
### DIFFRACTION DES RAYONS-X

Trois figures sont présentées ci-dessous. Veuillez les identifier en donnant une explication du fonctionnement ou de l'utilité.

(6)

4 H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>

Problem 3 : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>  
200 MHz, solvent : CDCl<sub>3</sub>  
<sup>13</sup>C spectrum and C,H correlation



Partie C : (5 points)

Exercice 1 : Pour doser l'élément fer dans l'eau minérale, on transforme tous les ions fer en Fe<sup>2+</sup>. Ces ions sont ensuite complexés par de l'orthophénantroline et on obtient ainsi une solution colorée en rouge.



- Quelle est sa nature ? Quel est le produit de solubilité correspondant ?
- Quelle est la valeur du potentiel apparent du couple  $Mg^{2+}/Mg$  à  $pH=11$  ?
- Tracer le diagramme pH-potentiel du magnésium, limité à  $Mg^{2+}$ ,  $Mg(OH)_2$  et  $Mg$  pour une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer quelles sont les zones de corrosion, de passivation, d'immunité.

$$E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,36 \text{ V}$$

### Partie C : Chimie quantique (5 points)

- Ecrire l'expression de l'hamiltonien exact d'une molécule constituée de  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Que devient cette expression si on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation mono-électronique ?
- Dresser un tableau de comparaison entre les méthodes EHT (*Extended Huckel Theory*) et HFR (*Hartree-Fock-Roothaan*).
- En utilisant la méthode de Huckel simple, calculer l'énergie de résonance dans la molécule de cyclobutadiène  $C_4H_4$ . Conclure.

### Partie D : Séparation et interactions moléculaires (5 points)

La séparation de deux composés A et B par RP-HPLC avec une colonne de phase stationnaire de silice greffée en C18. La phase mobile est un mélange binaire d'eau et d'acétonitrile (MeCN). On admettra qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme du facteur de capacité et le pourcentage d'acétonitrile du mélange binaire eau/acétonitrile utilisé. A partir de 2 chromatogrammes obtenus l'un avec pour phase mobile un mélange eau/acétonitrile 70/30 en v/v et l'autre avec un mélange eau/acétonitrile 30/70 en v/v, les équations des deux droites sont :

Pour le composé A :  $\log k_A = -6,075 \times 10^{-3} (\% \text{MeCN}) + 1,3283$

Pour le composé B :  $\log k_B = -0,0107 \times 10^{-3} (\% \text{MeCN}) + 1,5235$

- Trouver la composition de la phase binaire qui conduirait à un facteur de sélectivité égal à 1.
- On suppose que pour chaque composé, la largeur du pic correspondant sur le chromatogramme à mi-hauteur est la même et que l'efficacité de la colonne n'est pas modifiée suivant la composition de la phase mobile. La résolution entre les deux pics est-elle meilleure pour la phase mobile contenant 70% d'eau ou 30% d'eau ? Montrer l'intérêt pratique du choix précédent.



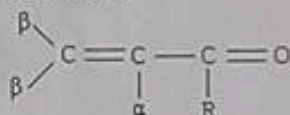
Au préalable, on prépare des solutions de concentrations connues en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , notées C, que l'on traite, toujours de la même façon par de l'onthophénantroline. On mesure l'absorbance des solutions ainsi obtenues :

C (mol. L <sup>-1</sup> )	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Absorbance A	0	0.35	0.72	1.10	1.46	1.88

1. Les absorbances ont été mesurées à la longueur d'onde  $\lambda = 510 \text{ nm}$  (vert-bleu). Justifier ce choix.
2.
  - 2.1- Enoncer la loi de Beer-Lambert ; expliciter tous ses termes et donner leurs unités dans le système international (S. I).
  - 2.2- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier en précisant la méthode utilisée.
  - 2.3- Quelle est la concentration d'une solution qui donne une absorbance  $A = 0.57$  ?

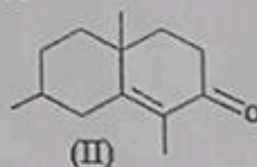
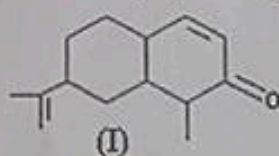
### Exercice 2 : Déterminations structurale par Spectroscopie Uv-Visible :

La position de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cétones insaturées, diversement substituées, peut être calculée au moyen de la règle de Woodward :



- Aucun substituant :  $\lambda = 2.150 \text{ \AA}$
- Un substituant alkyle en  $\alpha$  ou  $\beta$  :  $+ 100 \text{ \AA}$
- Une double liaison exocyclique :  $+ 50 \text{ \AA}$

Deux structures ont été proposées pour l' $\alpha$ -cypérone :



Sachant que ce composé présente sa bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  à  $\lambda = 2.510 \text{ \AA}$ , en déduire sa structure.

### Exercice 3. Absorbance d'une solution de permanganate de potassium

- a. On réalise les mesures d'absorbances à une longueur d'onde  $\lambda$  constante et avec une cuve de longueur  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ . Quel type de relation existe-t-il entre l'absorbance  $A$  et la concentration molaire  $c$  de la solution ? Préciser les unités.
- b. À  $540 \text{ nm}$ , l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  vaut  $A = 0,93$ . Quelle sera l'absorbance ( $A'$ ) d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c' = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$  ?

### Partie D : (5 points)

Le mélange d'éthanoate de 3-méthylbutyle et d'eau est un mélange non idéal qui donne un diagramme binaire liquide vapeur isobare avec azéotrope. Le mélange azéotrope a une fraction massique en ester de 63,7% et sa température d'ébullition est de  $93,8^\circ\text{C}$  sous 1 bar.

**Données :** ester :  $T_{\text{ébullition}} = 143^\circ\text{C}$  et eau :  $T_{\text{ébullition}} = 100^\circ\text{C}$



- Quelle est sa nature ? Quel est le produit de solubilité correspondant ?
- Quelle est la valeur du potentiel apparent du couple  $Mg^{2+}/Mg$  à  $pH=11$  ?
- Tracer le diagramme pH-potentiel du magnésium, limité à  $Mg^{2+}$ ,  $Mg(OH)_2$  et  $Mg$  pour une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer quelles sont les zones de corrosion, de passivation, d'immunité.

$$E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,36 \text{ V}$$

### Partie C : Chimie quantique (5 points)

- Ecrire l'expression de l'hamiltonien exact d'une molécule constituée de  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Que devient cette expression si on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation mono-électronique ?
- Dresser un tableau de comparaison entre les méthodes EHT (*Extended Huckel Theory*) et HFR (*Hartree-Fock-Roothaan*).
- En utilisant la méthode de Huckel simple, calculer l'énergie de résonance dans la molécule de cyclobutadiène  $C_4H_4$ . Conclure.

### Partie D : Séparation et interactions moléculaires (5 points)

La séparation de deux composés A et B par RP-HPLC avec une colonne de phase stationnaire de silice greffée en C18. La phase mobile est un mélange binaire d'eau et d'acétonitrile (MeCN). On admettra qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme du facteur de capacité et le pourcentage d'acétonitrile du mélange binaire eau/acétonitrile utilisé. A partir de 2 chromatogrammes obtenus l'un avec pour phase mobile un mélange eau/acétonitrile 70/30 en v/v et l'autre avec un mélange eau/acétonitrile 30/70 en v/v, les équations des deux droites sont :

Pour le composé A :  $\log k_A = -6,075 \times 10^{-3} (\% \text{MeCN}) + 1,3283$

Pour le composé B :  $\log k_B = -0,0107 \times 10^{-3} (\% \text{MeCN}) + 1,5235$

- Trouver la composition de la phase binaire qui conduirait à un facteur de sélectivité égal à 1.
- On suppose que pour chaque composé, la largeur du pic correspondant sur le chromatogramme à mi-hauteur est la même et que l'efficacité de la colonne n'est pas modifiée suivant la composition de la phase mobile. La résolution entre les deux pics est-elle meilleure pour la phase mobile contenant 70% d'eau ou 30% d'eau ? Montrer l'intérêt pratique du choix précédent.