



**Examen de l'UE :**  
**Techniques d'analyse Physico-chimique (durée 1h 30 mn)**

Questions de cours.

1. Donner le principe de fonctionnement d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire RMN.
2. Exprimer le déplacement chimique  $\delta$  dans la technique RMN en fonction de la fréquence du composé référence : le TMS.

Exercice n°1 (5pts)

Les nombres d'onde caractéristiques d'absorption en infrarouge du double et simple liaison carbone-oxygène ont des valeurs de 1700 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

1. Citer deux groupes fonctionnels contenant ces deux types de liaison.

On assimile ces liaisons à un oscillateur harmonique de constante de raideur  $k$  et de masse réduite  $\mu$ .

2. Exprimer  $\mu$  en fonction de  $m_O$  et  $m_C$  et calculer la valeur de la constante de force pour la vibration d'élongation de la liaison C-O et C=O. qu'en déduisez-vous ? ( $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  $m_O = 16$  ,  $m_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Exercice n°2

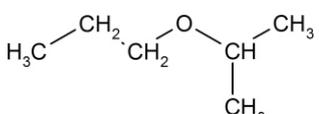
Vous voulez prendre le spectre UV-VIS d'une substance dont la masse molaire vaut 738 g/mol.

Sachant qu'à  $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ ,  $\epsilon$  vaut 4870  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

1. Détailler dans un schéma la composition d'un spectrophotomètre UV-visible.
2. Exprimer l'absorbance optique  $A$  en fonction de la transmission  $T$ .
3. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant ses termes et leurs unités.
4. Quelle masse de cette substance devrez-vous dissoudre dans 10 mL de solvant pour que dans une cuvette de quartz de 1.00 cm, l'absorbance maximale soit de 0.800 ?

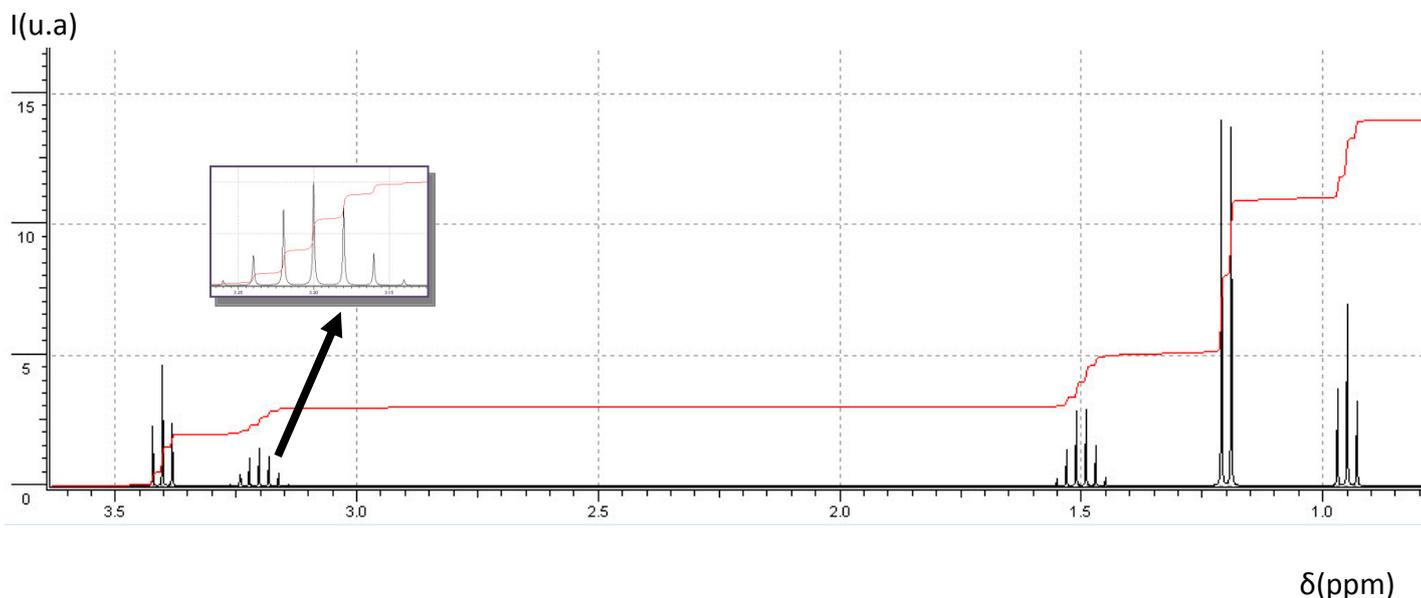
Exercice 3.

1. Rappeler la règle de multiplicité des  $(n+1)$  pics (spectroscopie RMN).

2. On considère la molécule organique :  , identifier dans cette formule semi-développée les groupes de protons équivalents .



3. Dans le spectre RMN du  $^1\text{H}$ , donné ci-dessous, donner le type ainsi que le déplacement chimique de chaque massif.



4. Attribuer à chaque famille à un signal en expliquant la multiplicité des signaux observés.

5. Regrouper ces données dans un tableau (voir ci-dessous) donnant l'analyse complète du spectre.

Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité	Nombre de voisins	Groupes de protons équivalents



## Corrigé type de Examen de l'UE : Techniques d'analyse Physico-chimique (durée 1h 30 mn)

### Questions de cours.

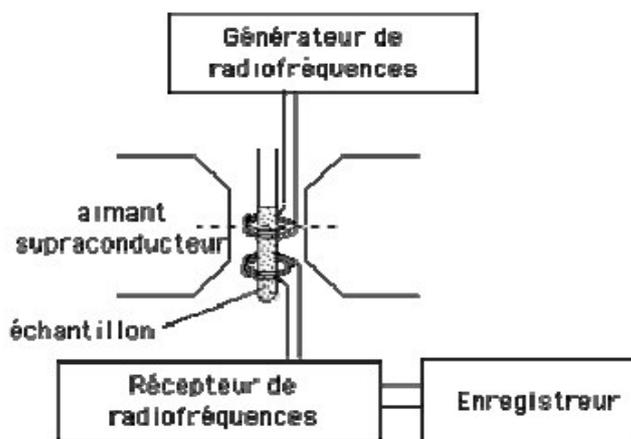
1. Donner le principe de fonctionnement d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire RMN. (2pts)

Le principe de la RMN du proton (RMN<sup>1</sup>H) consiste à :

- (1) utiliser un champ magnétique  $H_0$  pour orienter les "spins" nucléaires des atomes,
- (2) exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins,
- (3) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre :

- Un aimant pour produire le champ statique  $H_0$ .
- Une source de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur).
- Une unité de balayage de fréquence dans tout le domaine des absorptions.
- Une cellule contenant l'échantillon.
- Un détecteur (récepteur de radiofréquence) qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule.
- Un enregistreur qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence.



2. Exprimer le déplacement chimique  $\delta$  dans la technique RMN en fonction de la fréquence du composé référence : le TMS.

$$\delta = \frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_0} \times 10^6$$

### Exercice n°1

1. citer des groupes fonctionnels contenant ces deux types de liaison.

- Les acides carboxyliques et alcools contiennent la simple liaison C-O (1pts)
- Les aldéhyde, acide carboxylique et cétones contiennent la simple liaison C=O (1pts)



2. Exprimer  $\mu$  en fonction de  $m_O$  et  $m_C$  et calculer la valeur de la constante de force pour la vibration d'élongation de la liaison C-O et C=O.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ soit } k = 4\pi^2 v^2 \mu. \text{ Or } v = c\bar{\nu}; \text{ d'où :} \quad (1\text{pts})$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \mu \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{M(C)M(O)}{M(C) + M(O)} \times \frac{1}{N_A}, \quad (1\text{pts})$$

$m_C$  et  $m_O$  étant les masses des atomes de carbone et d'oxygène.

Application numérique :  $\mu = \frac{12 \cdot 10^{-3} \times 16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{1}{(12 + 16) \cdot 10^{-3}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg.}$

$$\bar{\nu}_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ d'où : } k_{C=O} = 1170 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \quad (1\text{pts})$$

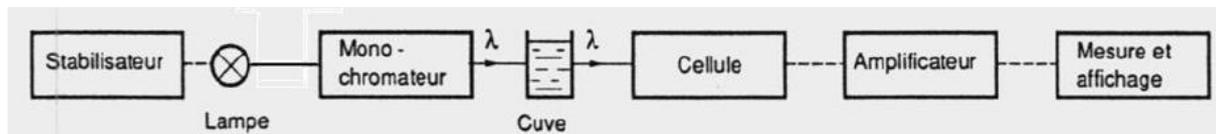
$$\bar{\nu}_{C-O} = 1300 \text{ cm}^{-1} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ d'où : } k_{C-O} = 684 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \quad (1\text{pts})$$

qu'en déduisez-vous ? :

Plus l'indice de liaison entre les deux atomes augmente (O et C) plus la constante de force augmente, ce qui induit l'augmentation de l'énergie de liaison. (1pts)

### Exercice n°2

1. Schéma la composition d'un spectrophotomètre UV-visible.



(1pts)

2. Exprimer l'absorbance optique A en fonction de la transmission T.

On appelle transmittance le rapport :  $T = \frac{I}{I_0}, \quad 0 \leq T \leq 100\% ;$

L'absorbance ou densité optique est donnée par :  $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (0,5\text{pts})$

3. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant ses termes et leurs unités.

Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (1\text{pts})$

A est l'absorbance de la solution (sans unité) ;  $\epsilon$  est le coefficient linéique molaire ( $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$  ou  $\text{L mol}^{-1}$ ) ; l est la longueur de la cuve (m) ; c la concentration de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (1pts)

4. Quelle masse de cette substance devrez-vous dissoudre

$$C = A / \epsilon \cdot d = 0.800 / (4870 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1.00 \text{ cm}) = 1.6427 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \quad (0,5\text{pts})$$

$$n = c \cdot V = 1.6427 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1.6427 \cdot 10^{-6} \text{ mol}. \quad (0,5\text{pts})$$

$$m = n \cdot M = 1.6427 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 738 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.2123 \cdot 10^{-3} \text{ g} \approx 1.21 \cdot 10^{-3} \text{ g}. \quad (0,5\text{pts})$$



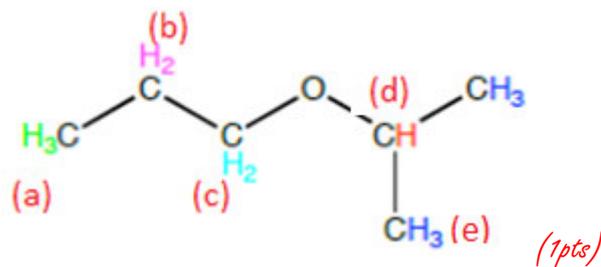
### Exercice 3.

#### 1. Rappeler la règle de multiplicité des (n+1) pics (spectroscopie RMN). (0,5pts)

Les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages spin-spin. Le couplage ne peut avoir lieu qu'entre protons magnétiquement différents.

Le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet, avec 2 protons par un triplet etc.... Lorsqu'un hydrogène possède  $n$  hydrogènes voisins équivalents entre eux, son signal apparaît sous la forme d'un multiplet à  $(n+1)$  pics :

#### 2. les groupes de protons équivalents



#### 3. le type ainsi que le déplacement chimique de chaque massif. (1,25pts)

- triplet à  $\delta = 0.95$  ppm
- doublet à  $\delta = 1.2$  ppm
- sextuplet à  $\delta = 1.5$  ppm
- heptuplet à  $\delta = 3.2$  ppm
- triplet à  $\delta = 3.4$  ppm

#### 4. Attribuer à chaque famille à un signal en expliquant la multiplicité des signaux observés. (1,25pts)

- triplet à  $\delta = 0.95$  ppm correspond à un voisinage de **2** protons donc il est attribué au groupe **(a)**.
- doublet à  $\delta = 1.2$  ppm correspond à un voisinage de **1** protons donc il est attribué au groupe **(d)**.
- sextuplet à  $\delta = 1.5$  ppm correspond à un voisinage **5** de protons donc il est attribué au groupe **(b)**
- heptuplet à  $\delta = 3.2$  ppm correspond à un voisinage de **6** protons donc il est attribué au groupe **(d)**
- triplet à  $\delta = 3.4$  ppm correspond à un voisinage de **2** protons donc il est attribué au groupe **(c)**

#### 5. Regrouper ces données dans un tableau (1pts)

Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité	Nombre de voisins	Groupe de protons équivalents
3,40	2 H	triplet	2	-CH <sub>2</sub> -
3,20	1 H	heptuplet	6	-CH-
1,50	2 H	sextuplet	5	-CH <sub>2</sub> -
1,20	6 H	doublet	1	2 x -CH <sub>3</sub>
0,95	3 H	triplet	2	-CH <sub>3</sub>