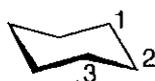


Durée : 2h00 (Aucun document ni appareil électronique n'est autorisé)

10 mai 2021 (13h-15h)

Exercice 1 :

1) Redessiner sur votre copie, le cyclohexane suivant :



Dans un premier temps, placer en positions 1 et 3, les groupements OH en position axiale et H en position équatoriale. Toutes les autres positions portent des atomes d'hydrogène.

2) Déterminer alors la stéréochimie des carbones 1 et 3. La molécule est-elle chirale ou non ? Justifier.
3) Représenter de nouveau la molécule obtenue en 1) et disposez sur le carbone 2, un groupement H en position équatoriale et un groupement Cl en position axiale. Déterminer la stéréochimie du carbone 2. Comment appelle-t-on ce carbone ?

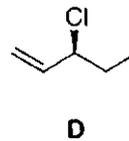
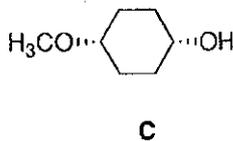
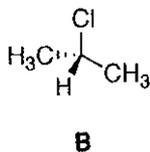
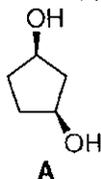
Exercice 2 :

Parmi les quatre structures suivantes, il y a :

- a) Une molécule chirale
b) Un composé *méso*

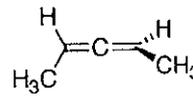
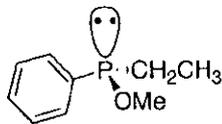
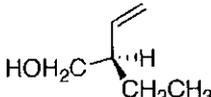
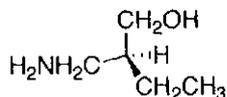
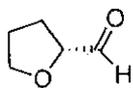
- c) Deux molécules chirales
d) Deux composés *méso*

Choisir la(es) bonne(s) réponse(s) en justifiant.



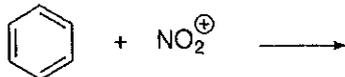
Exercice 3 :

En justifiant, donner la configuration absolue des centres stéréogènes des molécules représentées ci-dessous :



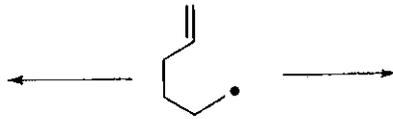
Exercice 4 :

Représenter les différents intermédiaires (formes mésomères) lors d'une S_EAr entre le benzène et l'électrophile NO₂⁺. Comment appelle-t-on ces intermédiaires ?



Exercice 5 :

1) Représenter les deux composés obtenus par cyclisation radicalaire. D'après les règles de Baldwin, comment nomme-t-on ces deux cyclisations ?



2) Les composés azoïques et phosphoriques sont de très bons précurseurs pour l'obtention de radicaux. Représenter la formule générale de ces deux familles de molécules et représenter la formation des radicaux à partir de celles-ci.

Exercice 6 :

Quel(s) composé(s) réagi(ssen)t plus vite que le benzène lors de la réaction d'halogénéation, justifier?

- a) Le toluène
- b) Le 1-chlorobenzène
- c) L'acide benzoïque
- d) L'anisole

Exercice 7 :

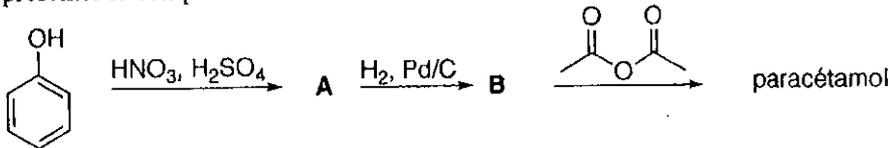
Parmi les composés chlorés suivants, lesquels réagiront en S_NAr en présence d'un nucléophile, justifier ?

- a) Le chlorobenzène
- b) Le 1-chloro-2-nitrobenzène
- c) Le 1-chloro-2-nitrobenzène
- d) Le *para*-chlorophénol

Exercice 8 :

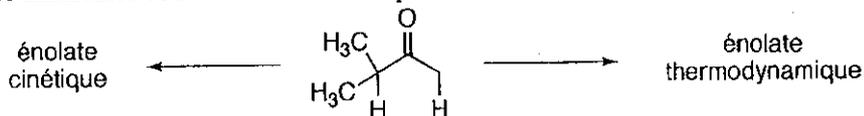
La synthèse du paracétamol se fait en trois étapes à partir du phénol.

- a) Donner les structures des intermédiaires A et B
- b) Quelle est la structure du paracétamol
- c) Représenter le complexe formé entre HNO_3 et H_2SO_4 .



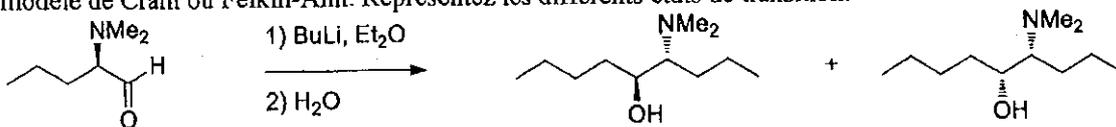
Exercice 9 :

A partir de la molécule ci-dessous, représenter l'énolate cinétique et l'énolate thermodynamique. Enumérer les différentes conditions nécessaires pour leur obtention.



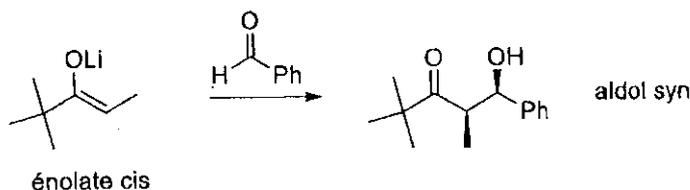
Exercice 10 :

Expliquez la stéréosélectivité de l'attaque du nucléophile BuLi sur le dérivé carbonylé à l'aide du modèle de Cram ou Felkin-Anh. Représentez les différents états de transition.



Exercice 11 :

Expliquer la diastéréosélectivité de l'aldolisation entre le benzaldéhyde et un énolate cis à l'aide du modèle de Zimmerman-Traxler.



Complexes des éléments de transition
Examen de la première session 11 Mai 2021
9H-11H BC 21
Complexes du rhodium III

- 1) Schématiser les ions complexes $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Rh}(\text{Br})_6]^{3-}$ et déterminer leur groupe ponctuel de symétrie, expliciter leur nom.
- 2) Pour chacun des ions métalliques libres (Rh Z=45), vous préciserez leur configuration électronique, le nombre de micro-états issus de cette configuration et leur terme spectroscopique fondamental. Préciser, pour chaque terme spectroscopique : le nombre de microétats, la dégénérescence de spin et orbitalaire.
- 3) Comment le terme spectroscopique fondamental de ces ions libres éclate-t-il en symétrie octaédrique Oh et tétraédrique Td en champ faible. Déterminer l'état électronique le plus stable ou terme spectroscopique fondamental du complexe en champ faible puis en champ fort. Préciser sa dégénérescence de spin et orbitalaire.
- 4) Des mesures magnétiques montrent que $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont diamagnétiques et $[\text{Rh}(\text{Br})_6]^{3-}$ paramagnétique. Interprétez ces résultats dans la théorie du champ cristallin ; donner la distribution électronique caractérisant le Rh (III) dans ces complexes.
- 5) Interpréter ces résultats dans le cadre de la théorie des liens de valence de Pauling.
- 6) Donner les distributions électroniques des ions complexes du Rh(III) en symétrie tétraédrique Td.

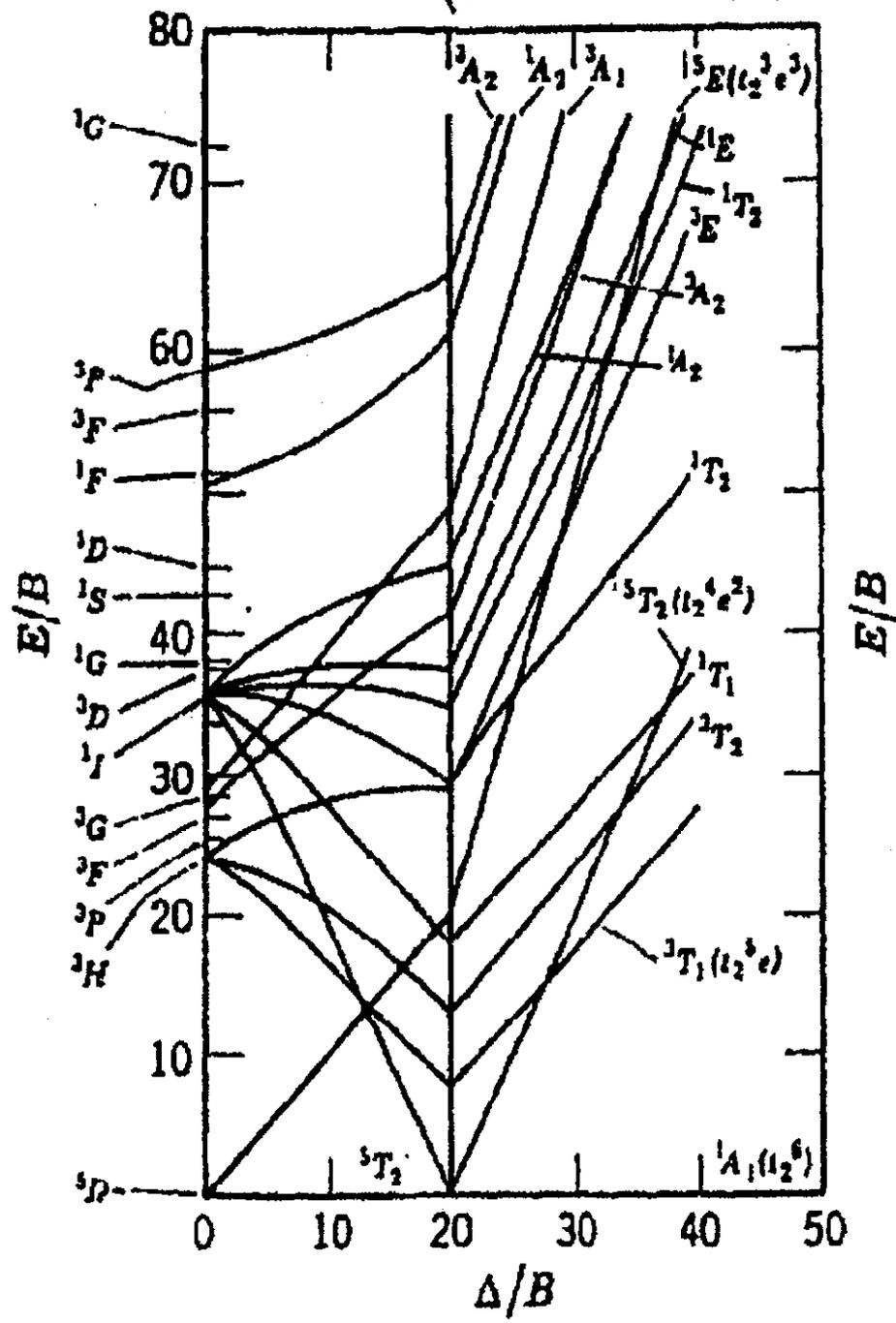
Propriétés optiques

- 7) Le tableau ci-dessous donne les principales bandes d'absorption des différents complexes .

$[\text{Rh}(\text{Br})_6]^{3-}$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
$8500 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$	$13000 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$	$21000 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$
$13500 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$	$20000 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$	$26500 \text{ cm}^{-1} (\epsilon < 1)$
$19500 \text{ cm}^{-1} (1 < \epsilon < 10)$	$24500 \text{ cm}^{-1} (1 < \epsilon < 10)$	$31000 \text{ cm}^{-1} (1 < \epsilon < 10)$

- a -Déterminez le domaine spectral des bandes d'absorption et leur nature.
- b-Utiliser le diagramme de Tanabe Sugano, afin de déterminer :
 - la nature des états électroniques impliqués pour chacune des bandes d'absorptions
 - la valeur de $\Delta_0 h$ (cm^{-1}). Etablir une série spectrochimique pour les trois ligands.
- c-Les complexes sont-ils à spin fort ou à spin faible?
- d- Les transitions obtenues respectent-elles les règles de sélection de spin et de Laporte. Ceci est-il en accord avec les valeurs des coefficients d'absorption ϵ .

$d^6 \quad B = \begin{cases} 1058 \text{ cm}^{-1} \text{ for Fe(II)} \\ 1065 \text{ cm}^{-1} \text{ for Co(III)} \end{cases}$



EPREUVE DE COMPLEXES DES ELEMENTS DE TRANSITION

Prendre comme échelle d'énergie

$$B=1000 \text{ cm}^{-1}$$

soit pour 10 en E/B correspond à $10\,000 \text{ cm}^{-1}$

LICENCE Mention Chimie

Examen « Chimie des Eléments - 2 »
(Durée 2 heures – 13h30/15h30)

Les documents sont interdits
Calculatrices à « mémoires vides » autorisées
Les réponses doivent être concises et claires

I - L'AZOTE

1. Donner les différents degrés d'oxydation de l'azote possibles en fournissant un exemple de composé pour chaque degré d'oxydation (nom et formule). Indiquer des exemples d'oxydes et d'acides.
2. **Les hydrures.** Quels sont les 3 types d'hydrures présentés dans le cours ? Les décrire brièvement, avec leurs éléments constitutifs.
3. **Le dioxyde d'azote.** Décrire les différents états physiques existants pour le dioxyde d'azote et donner la structure électronique. Quels sont les propriétés chimiques du dioxyde d'azote. Donner son mode de préparation au laboratoire.
4. **L'acide nitrique.** Décrire la synthèse industrielle de cet acide. Comment cet acide est-il concentré ? Quels sont les propriétés chimiques de l'acide nitrique ? Quels sont ses principales applications ?

II - LE CARBONE

1. Citer les différents isotopes naturels du carbone et leurs applications.
2. Citer les différentes formes de **carbone élémentaire** présentées (naturelles, artificielles, variétés allotropiques). Qu'est-ce qu'un charbon ? Le carbone élémentaire est-il un oxydant ou un réducteur ? Qu'est-ce que le gaz à l'eau/gaz à l'air ?
3. Décrire les différences existantes entre le carbone **graphite** et le carbone **diamant** (structure, masse volumique, dureté, conductivité électrique). Comment le graphite et le diamant artificiels sont-ils préparés ? Quels sont leurs réactivités ?
4. **Le dioxyde de carbone.** Dessiner sa structure de Lewis. Comment est-il préparé ? Quels sont les mécanismes naturels de fixation du CO₂ ? Quels sont ses propriétés chimiques ? Quelles sont ses principales utilisations ?

III - LE SILICIUM

1. Quelles sont les différentes variétés polymorphiques de la silice SiO₂ ? Peut-elle être amorphe ?
2. **Les silicates.** Donner la formule du motif tétraédrique de base, le dessiner et donner le degré d'oxydation du silicium correspondant.
3. Expliquer les règles générales de classification des silicates. Citer les noms des différents groupes de silicates et donner leur dimensionnalité.
4. Qu'est-ce qu'un **ciment** ? Qu'est-ce qu'un **béton** ?

IV - LE PHOSPHORE

1. Quelles sont les différentes variétés allotropiques de phosphore élémentaire ? Quelles sont leurs principales applications ? Qu'est-ce qu'un phosphore ?
2. Quels sont les principaux minerais naturels contenant du phosphore ?
3. Donner deux exemples de phosphore « biotique », c'est-à-dire de molécules provenant de la matière vivante et contenant du phosphore.

V – EXERCICE : Décomposition du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium CaCO_3 (s) se décompose selon la réaction :



1. Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards ? Justifier.
2. A partir de quelle température devient-elle possible ? On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température.

Données :

Variations d'enthalpies standard de formation à 298K (25°C) :

$\text{CO}_2(\text{g}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -634,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\text{CaO}(\text{s}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -393,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\text{CaCO}_3(\text{s}) : \Delta_f H^\circ_{298} = -1210,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Entropies standard à 298K (25°C) :

$\text{CO}_2(\text{g}) : S^\circ_{298} = 39,71 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\text{CaO}(\text{s}) : S^\circ_{298} = 213,60 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\text{CaCO}_3(\text{s}) : S^\circ_{298} = 92,80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



UFR des Sciences
L2 CHIMIE 2020-2021

Numéro d'étudiant :

DOCUMENT A RENDRE

Réactivité de la molécule organique 2 - Examen session 1 - 11 Mai 2021

Aucun document n'est autorisé. Tout appareil électronique (téléphone, traducteur...) doit être posé sur la table, face cachée.

Durée : 2 heures Partie « Synthèse organique » : temps estimé 1 h 40

Partie « Infra-Rouge » : temps estimé 20 min

Rédaction des deux parties sur copies séparées

Partie « Synthèse organique »

Les exercices I à III sont à rédiger directement sur le sujet qui doit être rendu à la fin de l'épreuve en le glissant dans la copie

Les exercices IV à VI sont à rédiger sur une copie.

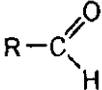
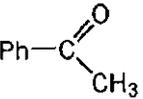
Exercice I :

Donner les conditions réactionnelles qui ont permis l'obtention majoritaire du produit obtenu à partir de chaque substrat de départ. Reportez vos réponses dans le tableau ci-dessous.

Substrat de départ	Conditions réactionnelles	Produit obtenu majoritairement
$\text{RCH}_2\text{—OH}$	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\text{RCH}_2\text{—OH}$	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H—C=O} \end{array}$	\longrightarrow	$\text{RCH}_2\text{—OH}$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H—C=O} \end{array}$	\longrightarrow	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H—C=CH}_2 \end{array}$

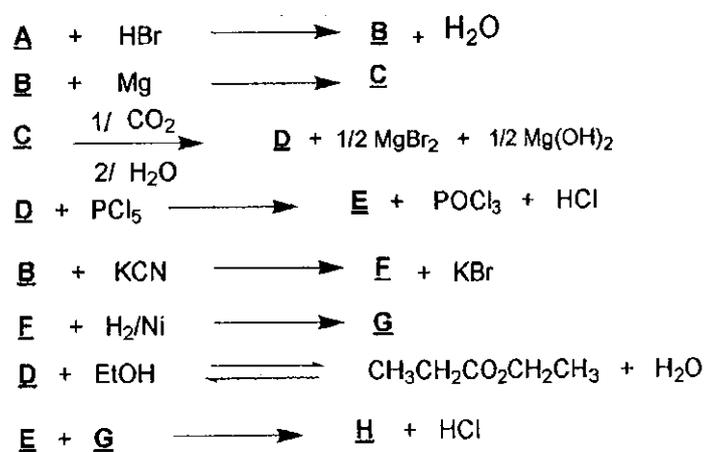
Exercice II :

Pour chaque transformation chimique, donner le produit obtenu et indiquer à quelle famille de composés il appartient. *Reportez vos réponses dans le tableau ci-dessous.*

Substrat de départ	Conditions réactionnelles	Produit majoritaire obtenu et famille à laquelle le produit appartient
	$\begin{array}{c} 1/ \text{CH}_3\text{MgBr} \\ \longrightarrow \\ 2/ \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \end{array}$	
$\text{H}-\text{C}(\text{OEt})_3$	$\begin{array}{c} 1/ \text{PhMgBr} \\ \longrightarrow \\ 2/ \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} 1/ \text{PhMgBr} \\ \longrightarrow \\ 2/ \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{LiAlH}_4 \\ \longrightarrow \\ \text{EtOH} \end{array}$	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} 1/ \text{NMe}_3 \\ \longrightarrow \\ 2/ \text{AgOH} \text{ chauffage} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} 1/ \text{NH}_2\text{OH} \\ \longrightarrow \\ 2/ \text{H}_3\text{O}^{\oplus} \end{array}$	

Exercice III :

Soit la suite de réactions :

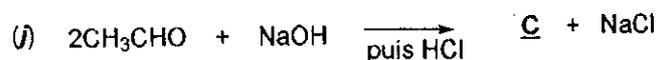
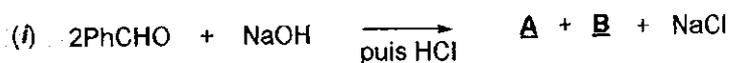


Donner la formule semi-développée des composés A à H. Reportez vos réponses dans le tableau ci-dessous.

Structure semi-développée des composés <u>A</u> à <u>H</u>	<u>A</u> :	<u>B</u> :	
	<u>C</u> :	<u>D</u> :	<u>E</u> :
	<u>F</u> :	<u>G</u> :	<u>H</u> :

Exercice IV : A rédiger sur une copie

Soit les réactions suivantes (elles sont indépendantes les unes des autres) :



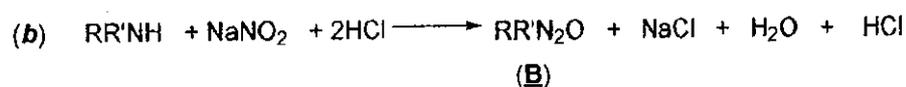
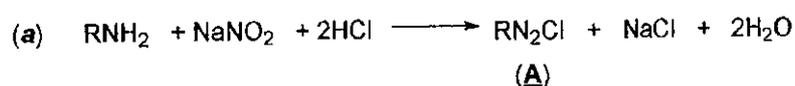
IV.1 Donner les formules semi-développées de A et B ainsi que le mécanisme de cette réaction (i)

IV.2 Donner la formule semi-développée de C ainsi que le mécanisme de cette réaction (j).

IV.3 Pourquoi ces deux aldéhydes PhCHO et CH₃CHO ont une réactivité différente lorsqu'ils sont traités par de la soude.

Exercice V : A rédiger sur une copie

Soit la réaction de diazotation des amines



V.1/ A quelle famille de composés appartient A ? A quelle famille de composés appartient B ?

V.2/ Détailler le mécanisme de formation du réactif de cette réaction de diazotation (NaNO₂ + 2 HCl).
Quel est le nom de cette espèce réactive ?

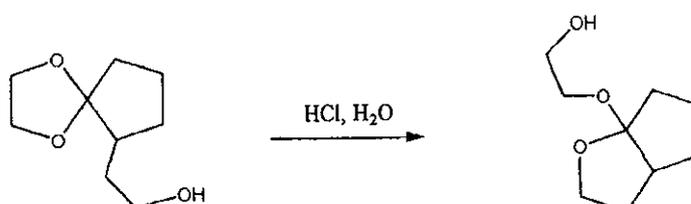
V.3/ Détailler le mécanisme des réactions (a) et (b).

V.4/ Pourquoi la réaction (b) s'arrête-t-elle à la formation du produit B ?

V.5/ Pourquoi les amines tertiaires (réaction (c)) ne réagissent-elles pas à ces conditions de réaction de diazotation ?

Exercice VI : A rédiger sur une copie

Proposez un mécanisme expliquant cette transformation chimique

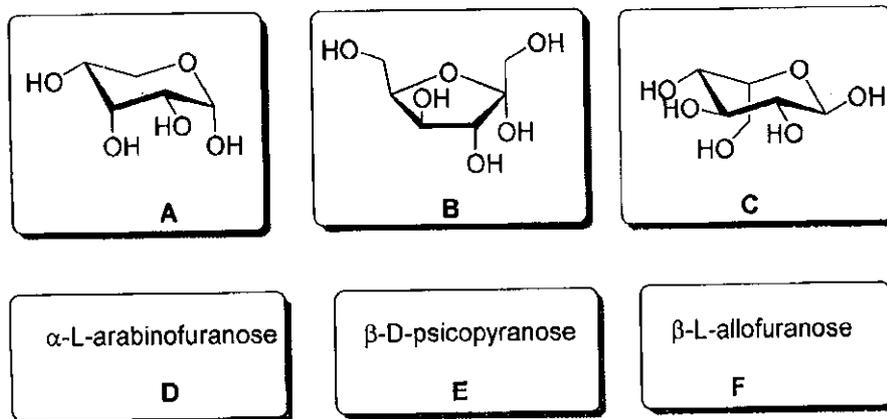


Examen session 1 du module

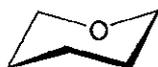
Chimie des Glucides et Développement Durable

Aucun document autorisé - durée de l'épreuve : 1h30

I/ Soient les monosaccharides suivants :



- Pour les structures **A**, **B** et **C** : donner le nom de chaque monosaccharide (forme cyclique), précisez s'il s'agit d'un sucre D ou L, anomère alpha ou bêta. Représentez-les en forme linéaire selon Fischer.
- Pour les structures **D**, **E** et **F** : les représenter en Haworth et en Fischer.
- Quelle réaction est mise en jeu lors de la cyclisation d'un monosaccharide ? Vous prendrez l'exemple **E** pour écrire le mécanisme de cette réaction de cyclisation.
- Pour les structures **A**, **C** et **E**, représentées en 4C_1 , représentez le conformère 1C_4 . Utilisez la forme cyclique ci-dessous :



Pour chaque composé, précisez quel conformère est le plus stable, justifiez votre réponse.

- Pour le composé **C**, représentez son énantiomère, le nommer.

II/ L'analyse d'une solution aqueuse de D-mannose à 30°C révèle la présence de 4 formes :

α -D-mannopyranose (67%), β -D-mannopyranose (33%), α -D-mannofuranose (<1%), β -D-mannofuranose (<1%).

- Précisez la relation de stéréochimie entre l' α -D-mannopyranose et l' β -D-mannopyranose.
- Le L-mannose est un sucre rare, son $[\alpha]_D = -14^\circ$ (c=4, H₂O). Que signifie le signe (-) ? Représentez le L-mannose en Fischer. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre le D et L-mannose ? Pouvez-vous en déduire le pouvoir rotatoire du D-mannose ?

II/ a - Donner les définitions, en illustrant avec un exemple, de :

- ose
- oside
- épimère

b - Ecrire en Fischer les structures des acides suivants :

- acide D- gluconique
- acide D-glucarique
- acide D-glucuronique

III/ a- Représentez le trisaccharide mélézitose, composé naturel présent dans le miel et le miellat de certaines plantes dont l'abréviation de la nomenclature est la suivante :

mélézitose : α -D-Glcp (1→3)- β -D-Fruf (1→3)- α -DGlcp

b- Ce trisaccharide est-il réducteur? Définir ce qu'est un sucre réducteur et le test permettant de le mettre en évidence

IV/ Chimie verte et développement durable

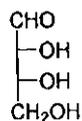
a- Citez 3 principes de chimie verte.

b- Qu'est-ce que le Développement Durable, vous développerez en 10 lignes maximum la définition, les enjeux et contexte.

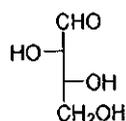
Série des Aldoses



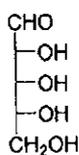
D-Glycéraldéhyde



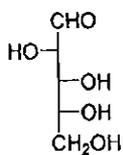
D-Erythrose



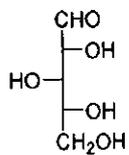
D-Thréose



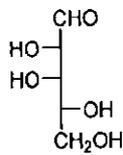
D-Ribose



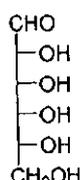
D-Arabinose



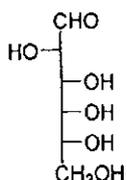
D-Xylose



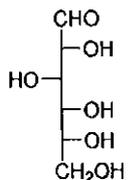
D-Lyxose



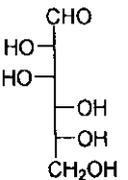
D-Allose



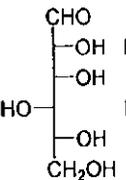
D-Altrose



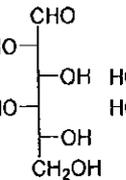
D-Glucose



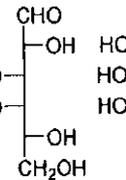
D-Mannose



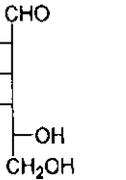
D-Gulose



D-Idose

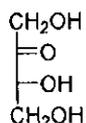


D-Gaïactose

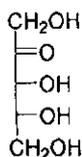


D-Talose

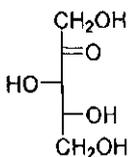
Série des cétooses



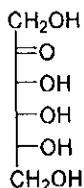
D-Erythrulose



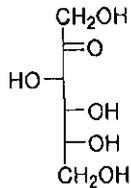
D-Ribulose



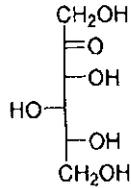
D-Xylulose



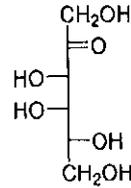
D-Psicose



D-Fructose



D-Sorbose



D-Tagatose

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE (S2)

Examen lière session

Durée de l'épreuve : 1 heure 30

La calculatrice et le téléphone portable sont interdits
La notation tiendra compte de la clarté de la rédaction

Exercice 1

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par une pression P_0 , un volume V_0 et une température T_0 . On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes qui le ramène à la fin à l'état initial A :

- une détente isobare qui triple son volume (état B),
- une compression isotherme qui le ramène à son volume initial (état C),
- un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

1°) Déterminer les paramètres caractérisant les états B et C. On exprimera les résultats en fonction des paramètres de l'état A (P_0, V_0, T_0).

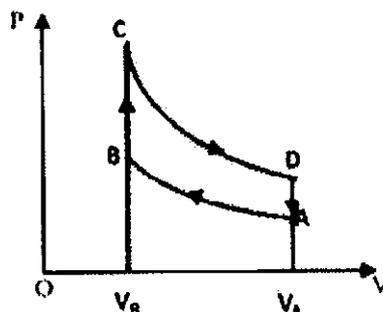
2°) Représenter le cycle de transformations dans le diagramme de Clapeyron.

3°) Calculer les travaux W_a, W_b et W_c ainsi que les quantités de chaleur Q_a, Q_b et Q_c , échangées par le système au cours des différentes transformations en fonction de P_0, V_0 et $\gamma = c_p/c_v$, supposé constant dans le domaine de température étudié.

4°) Vérifier le premier principe pour le cycle.

Exercice 2

Le cycle thermique d'un moteur d'automobile à essence peut être schématisé par le diagramme ci-dessous en coordonnées P-V (cycle de Beau de Rochas)



On considère que ce cycle est décrit par une mole de gaz parfait.

On suppose que les transformations AB et CD sont des transformations adiabatiques réversibles.

Soit c_v la capacité calorifique molaire à volume constant, du gaz qui subit ce cycle de transformations.

- 1- Déterminer pour chaque transformation, les quantités de chaleur échangées avec le milieu extérieur en fonction de T_i ($i = A, B, C, D$) et c_v . Préciser à chaque fois, en justifiant, le signe.
- 2- En déduire le travail du cycle. Quel doit être le signe de W ? Justifier votre réponse.
- 3- Déterminer pour chaque transformation, la variation d'entropie du gaz en fonction de T_i ($i = A, B, C, D$) et c_v .
- 4- Que doit vérifier ΔS_{cycle} ? En déduire que $\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A}$
- 5- Définir le rendement ρ d'un moteur. Exprimer ce rendement en fonction des températures T_A, T_B, T_C et T_D .
- 6- Montrer que $\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$
- 7- En déduire une expression du rendement en fonction de γ et du taux de compression $\alpha = V_A / V_B$.
- 8- a) Rappeler l'expression du rendement du cycle réversible de Carnot effectué entre une source froide à la température T_{SF} et une source chaude à la température T_{SC} .
b) Préciser entre T_A et T_C quelle température correspond ici à la température de la source froide. Quel serait le rendement du cycle réversible de Carnot effectué entre les températures T_A et T_C ?
c) Comparer le rendement du moteur Beau de Rochas à celui du cycle réversible de Carnot.

Partie RMN (1H30)

*Les parties RMN et Spectrométrie de masse doivent être traitées sur des copies séparées.
Les spectres ¹H, Cosy, ¹³C et DEPT devront être obligatoirement joints à la copie après attribution
des différents signaux (Mettre votre N° d'étudiant sur les feuilles correspondantes)*

L'analyse structurale par RMN dans le CDCl₃ du composé C₁₁H₁₄O₂ a été effectuée à 400MHz. Plusieurs expériences RMN ont été réalisées : spectre ¹H, Corrélation Proton-proton (COSY), spectre ¹³C découplé proton. Elles sont représentées ci-après.

- Quelle est la valeur du champ magnétique B₀ sachant que le spectre ¹H a été réalisé à 400 MHz? ($\gamma_H = 267,512 \cdot 10^6 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- Quel est le degré d'insaturations de la molécule ?
- Etude du spectre ¹H et Cosy ¹H-¹H (Feuille2 ci-après)

-En vous basant sur les déplacements chimiques, l'intégration, la multiplicité du spectre ¹H complétez le tableau ci-dessous :

$\delta(\text{ppm})$	Intégration relative	multiplicité	Protons voisins	Type de proton-Justifications.

-En étudiant les 3 signaux entre 7.3ppm et 8.1ppm et en vous aidant des corrélations de l'expérience COSY, est-il possible d'avancer une hypothèse de structure partielle de la molécule ?

-En étudiant les 4 signaux entre 0.9 ppm et 4.3 ppm et en vous aidant des corrélations de l'expérience COSY, est-il possible d'avancer une hypothèse de structure partielle de la molécule ? Comment peut-on expliquer la valeur du δ ppm pour le signal à 4.3ppm ?

- Etude du spectre ¹³C (Feuille3 ci-après)

-Combien de signaux observe-t-on (hors signal du solvant) ? Que doit-on en conclure ?

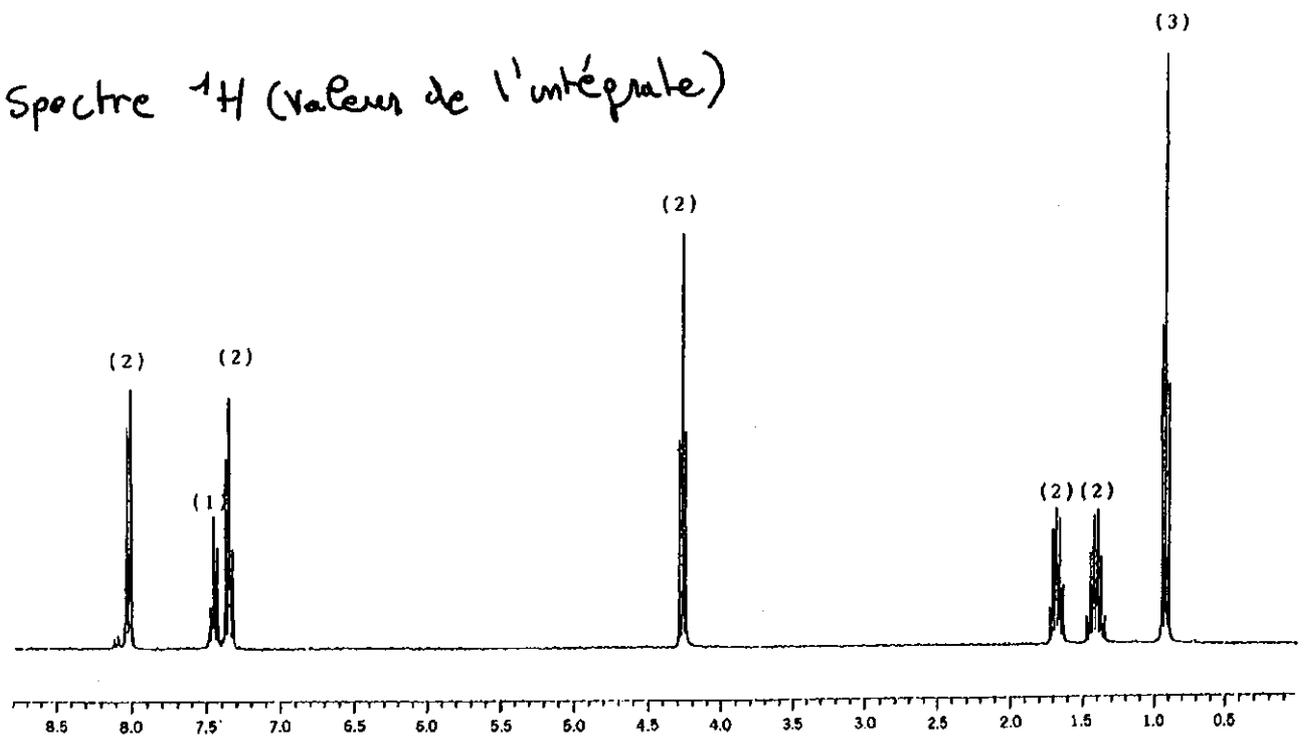
-On observe un signal à 166ppm, de quelle fonction ce signal est-il caractéristique ?

-A l'aide du spectre ¹³C et des informations déjà obtenues en RMN ¹H, proposer une structure développée de la molécule. Justifier brièvement votre hypothèse.

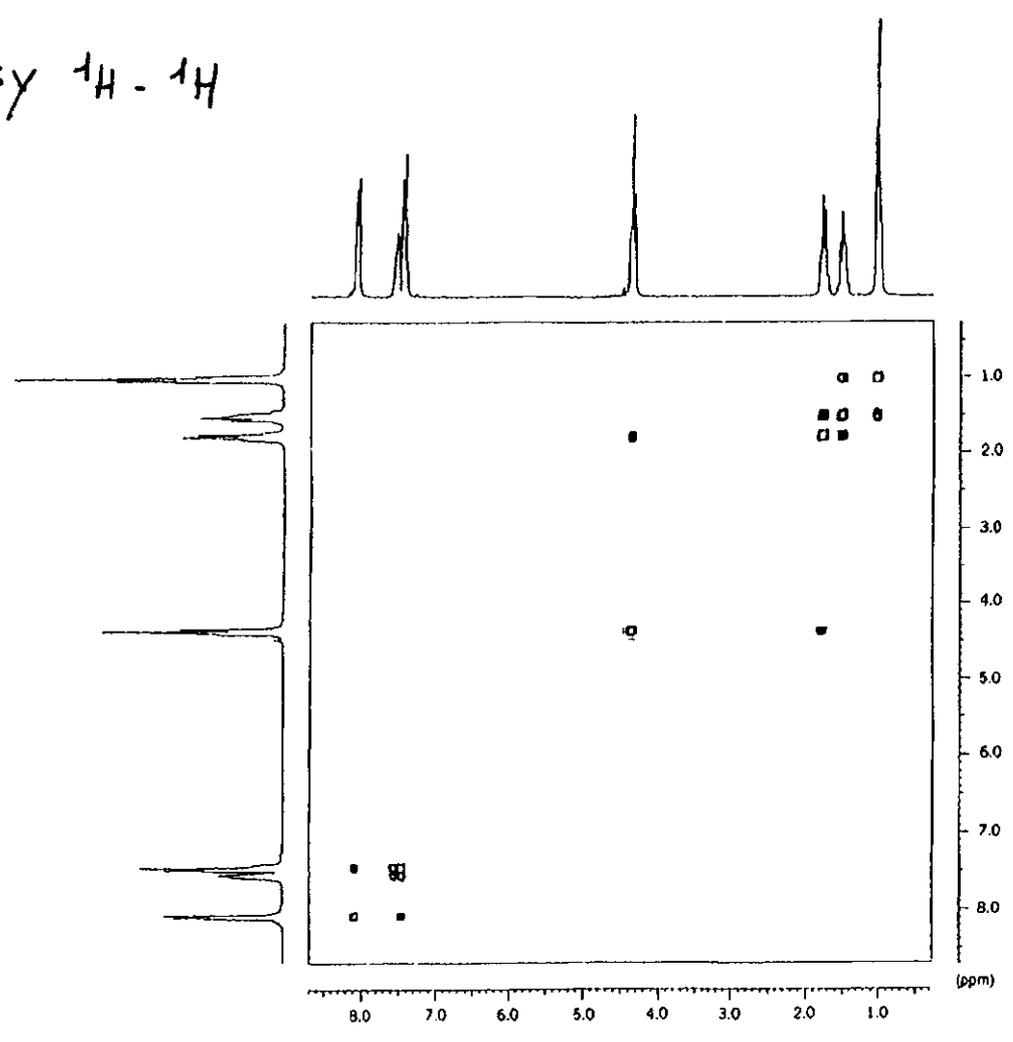
-L'expérience DEPT 135 a été également effectuée mais le spectre a été effacé malencontreusement.

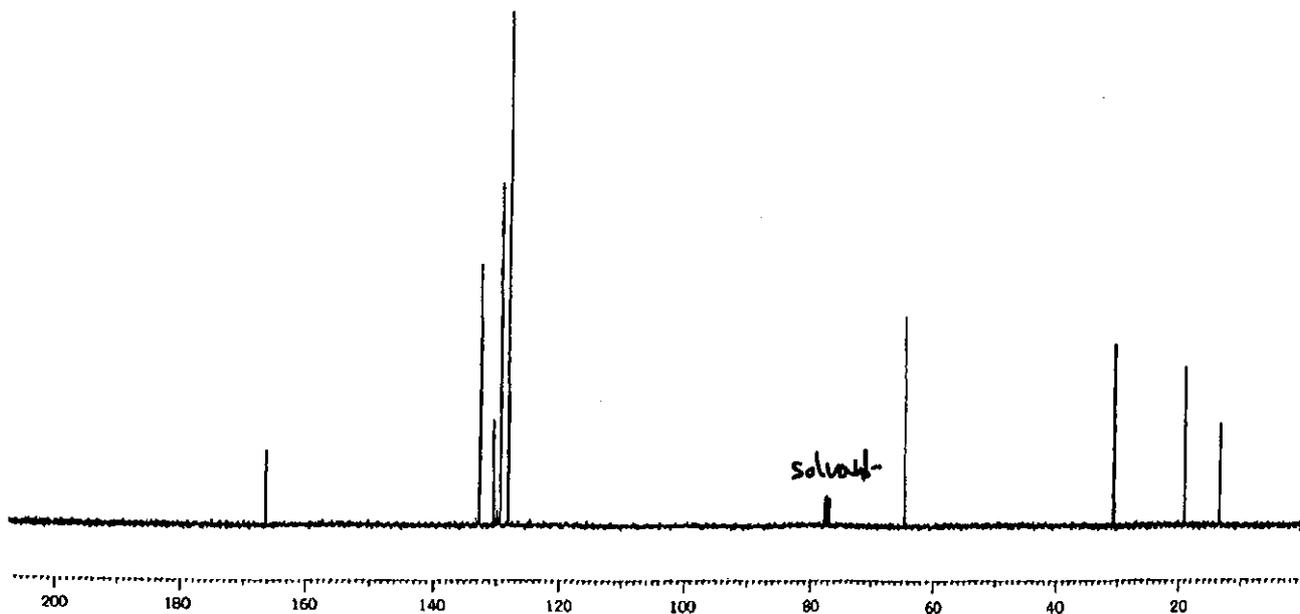
- Quelles Informations peut-on y lire ?
- Dessiner sur la figure du bas, le spectre (effectué à même échelle que celui du ¹³C) que l'on devrait obtenir

Spectre ^1H (valeurs de l'intégrale)

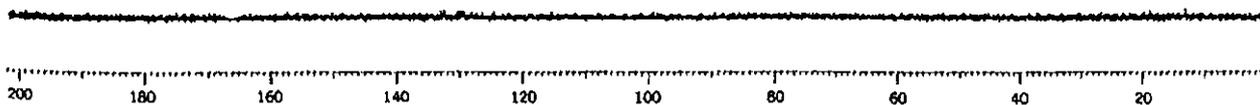


Cosy $^1\text{H} - ^1\text{H}$





Spectre ^{13}C decouplé ^1H dans CDCl_3



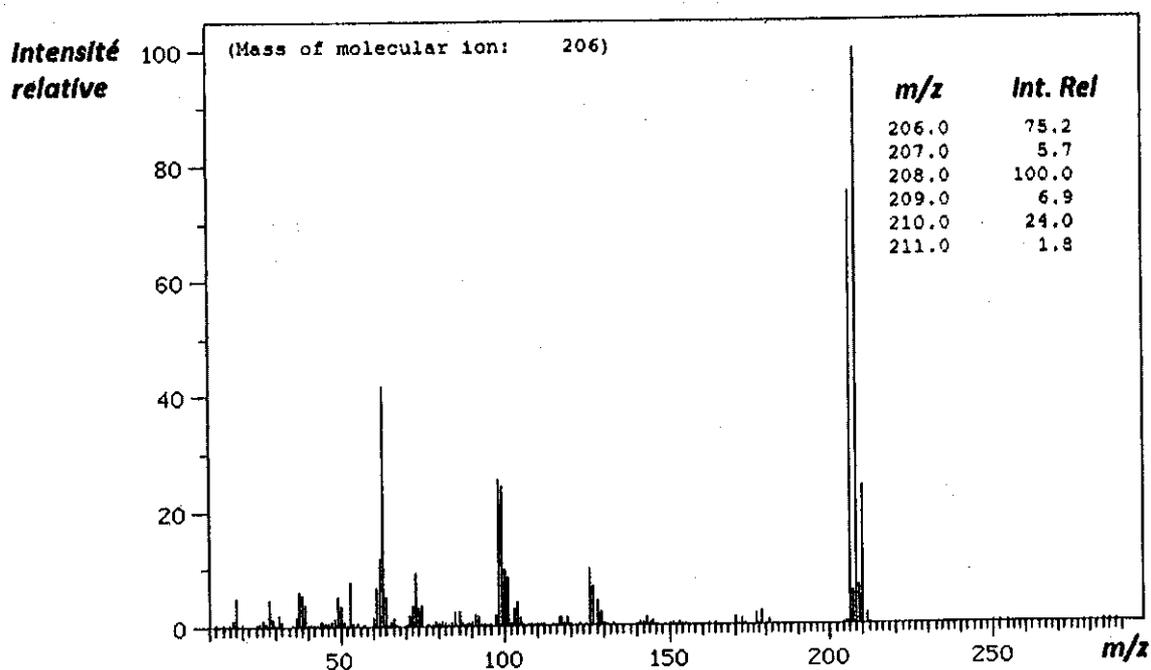
Dept 135 dans le CDCl_3

Partie Spectrométrie de masse (durée 30 min)

1°) Calculez les intensités relatives des pics de l'amas isotopique d'un composé possédant un atome de chlore et un atome de brome.

2°) Calculez les intensités relatives des pics de l'amas isotopique d'un composé dichloré

3°) Une molécule organique A composée uniquement de C, d'H, de Br et/ou Cl et d'O a pour masse moléculaire 206. Soit son spectre obtenu par ionisation électronique :



- a°) Calculez le nombre de carbone de la molécule A.
b°) Déduisez des intensités des pics de l'amas isotopique de l'ion moléculaire le nombre d'atomes de brome et/ou de chlore présent dans A.
c°) Proposez une formule brute pour la molécule A.
d°) Calculez la masse monoisotopique de A.

Données : masse et abondance ^1H (1,007825 ; 99,9855%) ; ^2H (2,014102 ; 0,0145%) ; ^{12}C (12,0000 ; 98,888%) ; ^{13}C (13,003355 ; 1,112%) ; ^{16}O (15,994914 ; 99,759%) ; ^{17}O (16,999132 ; 0,0374%) ; ^{18}O (17,999162 ; 0,2039%) ; ^{35}Cl (34,968853 ; 75,771%) ; ^{37}Cl (36,965903 ; 24,229%) ; ^{79}Br (78,918328 ; 50,537%) ; ^{81}Br (80,916282 ; 49,463%).



Licence - Mention Chimie - S6
Module Chimie des Solides

Mal 2021 - session 1

Calculatrice et documents autorisés

Toute réponse sera justifiée de manière claire et concise

Des annexes (tableau périodique, facteurs de conversion et constantes)
sont fournies en fin d'énoncé

MATERIAUX CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

1. Définitions générales / Semi-conducteurs intrinsèques / Semi-conducteurs dopés

- a.1 - Quelle(s) (est) sont (la) grandeur(s) qui permet(tent) de classer les matériaux dans l'une des trois catégories suivantes : **métal, isolant, semi-conducteur** ?
- a.2 - Donner la **définition** correspondant à chacune de ces trois classes de matériaux, en vous appuyant sur des schémas appropriés.
- a.3 - Indiquer les **gammes de résistivité** permettant d'effectuer un classement de ces matériaux suivant ces trois catégories.
- b - Les largeurs de bande interdite E_{gap} ou E_g des matériaux **BN, InAs, et CdSe** sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Matériau	BN	InAs	CdSe
E_g (eV)	4,62	0,36	1,73

- b.1 - Indiquer la nature de leurs propriétés de conduction électrique (**métal, isolant, ou semi-conducteur**). Justifier.
- b.2 - Représenter sur des schémas la structure de bande de chacun de ces matériaux. On y précisera, dans chaque cas, la position du niveau de Fermi, en rappelant préalablement sa définition.
- b.3 - Déterminer la **longueur d'onde maximale** que doit présenter une radiation électromagnétique pour exciter, dans chacun de ces matériaux les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Préciser ceux qui, parmi eux, sont **photoconducteurs sur l'ensemble du spectre visible** ou **non photoconducteurs**. Donner le **seuil de photoconduction** pour les autres.

- c - On considère le composé **GaAs**. Ce composé est classé dans la catégorie des **semi-conducteurs**.
 - c.1 - Entre quelles **valeurs minimale et maximale** peut se situer le **gap (E_g)** de ce matériau ?
 - c.2 - Citer un exemple d'élément susceptible de le doper pour former un dopage de **type n**. Justifier ce choix. Tracer un **schéma de bandes d'énergie pour ce matériau**.
 - c.3 - Citer un exemple d'élément susceptible de le doper pour former un dopage de **type p**. Justifier ce choix. Tracer un **schéma de bandes d'énergie pour ce matériau**.

- d - Un matériau **M**, dopé par une impureté **I**, peut symboliquement se noter de la façon suivante : **(M : I)**.

Pour les différents couples proposés ci-dessous : indiquer si le dopage induit un caractère de semi-conducteur de **type p**, de **type n** ou bien s'il demeure un semi-conducteur « intrinsèque » malgré le dopage :

- d.1 - **Ge : As**
- d.2 - **Ge : In**
- d.3 - **GaAs : B**

La réponse sera **justifiée dans chaque cas**. Le tableau périodique est fourni à la fin de l'énoncé afin de vous aider à obtenir les configurations électroniques des éléments constitutifs de ces matériaux.

- e - Un barreau de **Germanium, Ge**, (caractérisé, à l'état pur, par la concentration en porteurs de charges intrinsèque suivante : $n_i = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300 \text{ K}$) est dopé avec $N_A = 3 \cdot 10^{14}$ **atomes accepteurs** par cm^3 . Les mobilités des porteurs de charge négative (électron) et positive (trou) sont respectivement égales dans ce matériau à $\mu_e = 4700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_t = 2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
 - e.1 - Donnez la valeur de la **résistivité** et de la **conductivité** du matériau dopé à **300 K**.
 - e.2 - Proposer un élément possible en tant que dopant dans ce matériau, en prenant en compte sa nature si on choisit de le sélectionner comme **dopant « accepteur »**.

MATERIAUX CONDUCTEURS IONIQUES ou CONDUCTEURS MIXTES

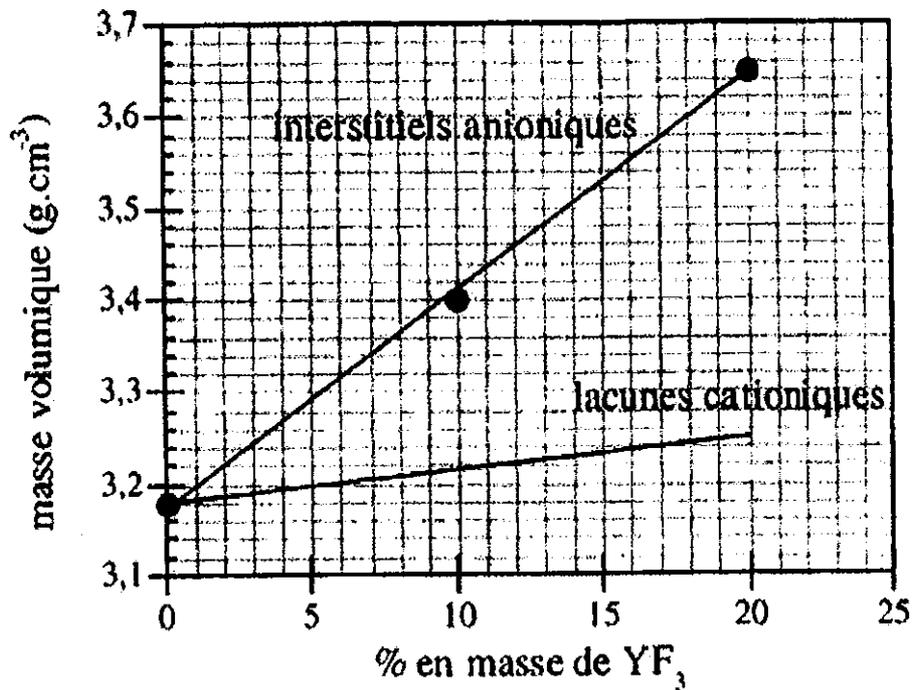
1. Notation des défauts ponctuels / défauts intrinsèques à la stœchiométrie / non-stœchiométrie dans les oxydes

- a - En utilisant la notation de **Kröger-Vink**, écrire la notation de défaut ponctuel pour :
 - a.1 - une **lacune** de sodium dans NaCl ;
 - a.2 - un cation argent **interstitiel** dans AgBr

- a.3 - un dopant Ce^{3+} qui vient se substituer à Sn^{4+} (ce dernier correspondant à l'ion dans le site habituel du réseau)
 - a.4 - un anion F^- qui vient se placer **en site interstitiel** dans un réseau
 - b - Ecrire les équations de formation **des défauts de Schottky** et **des défauts de Frenkel** dans la zircone ZrO_2 et l'alumine Al_2O_3 . Pour chaque type de défaut et pour chaque nature de matériau, (c'est-à-dire pour quatre situations distinctes), écrire les **conditions d'électroneutralité** ainsi que les **constantes d'équilibre** correspondant aux réactions de formation de ces défauts.
 - c - On considère le composé CoO .
 - c.1 - Quels sont les défauts intrinsèques pouvant exister à la **stoechiométrie** ? Ecrire les **réactions de formation de ces défauts** ainsi que les **constantes d'équilibre correspondantes**.
 - c.2 - Cet oxyde peut devenir excédentaire en oxygène CoO_{1+x} sous l'influence de la pression d'oxygène, $p\text{O}_2$.
 - b.2.1 Quels sont les **défauts susceptibles d'expliquer ce comportement** ?
 - b.2.2 Ecrire **la/les réaction(s) de formation de ces défauts**.
 - c.3 - Quelle est la **dépendance de la concentration en défaut x et en porteurs de charge, dont on précisera la nature, avec la $p\text{O}_2$** ?

2. Dopage

- a.1 – Ecrire la **réaction de dopage** de MgO par l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 dans les deux situations suivantes :
 - (i) l'aluminium occupe **une position interstitielle** ;
 - (ii) l'aluminium se place en **substitution du magnésium**.
- a.2 – Ecrire dans les deux cas l'**équation d'électroneutralité**.
- b – On considère la Figure suivante (c.f. page ci-après) correspondant à l'évolution de la masse volumique du matériau CaF_2 dopé par YF_3 .



- b.1 - A partir de la figure mentionnée ci-dessus, indiquer le **mécanisme de dopage** qui survient pour le cas de CaF_2 dopé par YF_3 .
- b.2 - Ecrire la **réaction de dopage** correspondante.

3. Pile à combustible

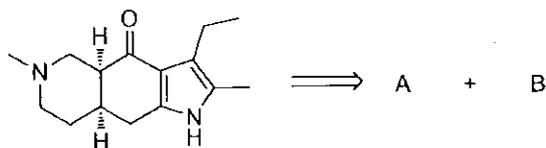
- a - Décrire succinctement le dispositif de **pile à combustible** de type « **SOFC** » en précisant la signification de cet acronyme. Quel électrolyte possible choisiriez-vous ? La nature de l'électrolyte sélectionné a-t-elle un lien avec la température de fonctionnement du dispositif ? Justifiez votre réponse.

Constantes et facteurs de conversion :

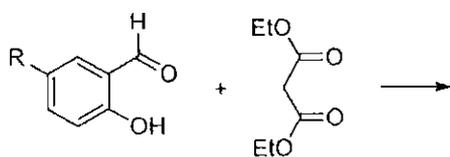
charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$;
 constante de Boltzmann : $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$;
 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; Conversion de température : $T (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273$; célérité : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

TABLEAU PERIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18													
H 1																		He 2													
Li 3	Be 4												B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10													
Na 11	Mg 12												Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18													
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36														
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54														
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86														
Fr 87	Ra 88	Ac 89																													
																		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
																		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

I. Chimie des Hétérocycles**Exercice 1 : Synthèse d'un pyrrole**

Réaction de Knorr

Donnez la structure de l' α -aminocétone intermédiaire A, ainsi que celle de B**Exercice 2 : Synthèse de coumarines**

Donnez le nom du réactif non-aromatique, la structure de la molécule finale, le nom de la réaction et détaillez le mécanisme.

II. Chimie des Biomolécules

Exercice 3 : pH isoélectrique

Voici les pKa des acides aminés suivants :

			pK ₁	pK ₂	pK _R
Alanine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala	2,35	9,69	
Acide glutamique	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glu	2,19	9,67	4,25

- En vous aidant de ces pKa d'ionisation, calculer les pHi de ces deux acides aminés.
- Ecrivez les équilibres impliqués dans une titration de ces acides aminés, en commençant à pH 1 et en ajoutant une base telle que NaOH.
- Dessinez les courbes de titration correspondantes.

Exercice 4 : Synthèse peptidique

- Ecrivez les étapes nécessaires à la synthèse en solution d'un dipeptide **Ala-Glu**. Indiquez les réactifs utilisés en expliquant clairement leur fonction. Détaillez les mécanismes réactionnels impliqués.
- Synthèse sur support solide : expliquez les avantages par rapport à la synthèse en solution. Décrivez les étapes impliquées. Quelle est la différence entre le protocole BOC et le protocole Fmoc ?



Université de Picardie Jules Verne - Amiens

Licence L2-S4, année 2020-2021

Examen du cours de « Diagrammes d'Equilibres de Phases »
Mercredi 12 Mai 2021, durée = 2 heures, barème indicatif sur 40

I) Petite mise en bouche (20', 5pts, feuille A)

Illustrez succinctement chacune des réponses avec un petit schéma commenté

I-1) Qu'est-ce qu'un diagramme binaire avec eutectique ?

I-2) Qu'est-ce qu'un dôme de démixtion ?

I-3) Quelle est la différence entre une fusion congruente et une fusion non-congruente ?

I-4) La courbe d'équilibre Liquide \rightleftharpoons Solide dans le diagramme (p, T) de l'eau est à (forte) pente négative. Pourquoi forte ? Pourquoi négative ?

I-5) Lors des Travaux Pratiques que vous avez réalisés dans le cadre de ce cours, quels systèmes chimiques avez-vous étudié aux Thèmes 1 et 2 et quelles sont les allures des diagrammes de phases obtenus ?

II) Entrée : analyse thermique d'un sulfate de cuivre pentahydraté (20', 8 pts, feuille B)

La courbe thermogravimétrique (TG, masse = f(T)) du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est représentée en Annexe 1, ainsi que sa courbe dérivée dm/dT en tirets. Ce composé perd l'eau qui le compose jusqu'à 400 °C, puis entre 800 °C et 900 °C se décompose en oxyde de cuivre.

II-1) Quel est le degré d'oxydation du Cuivre dans le composé de départ ? Quel est le degré d'oxydation du soufre dans le composé de départ ?

II-2) Ecrire les réactions chimiques envisagées pour les différentes pertes de masse observées sur la courbe.

II-3) Calculer la perte ou le gain de masse éventuel théorique (en %) associés aux réactions envisagées dans la question 2. Comparer ces valeurs avec celles expérimentales de la courbe.

II-4) Quel(s) commentaire(s) pourrait-on faire sur la dernière perte de masse (voir la courbe DTG) ?

Données : Masses molaires (g/mol) : Cu = 63,55 ; S = 32,06 ; O = 16 ; H = 1.

III) Seconde entrée : diagramme binaire H₂O - HCl (20', 7 pts, feuille B)

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide-vapeur du mélange H₂O-HCl sous une pression de 1 bar est représenté en Annexe 2. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C).

III-1) Préciser la nature (liquide, vapeur, ou mélange liquide-vapeur) des domaines A, B, C et D.

III-2) Quelle est la particularité du point E ?

III-3) On utilise une solution à 40% en H₂O. Déterminer la composition de la phase liquide se trouvant en équilibre à 30°C avec la phase vapeur. En considérant HCl_(g) comme un gaz parfait, calculer la solubilité du chlorure d'hydrogène à 35°C, en litres de HCl_{gaz} pour 1 kg d'eau.

III-4) Une solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.

III-4a) Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

III-4b) 250 g de cette solution commerciale sont portés à 90°C, sous une pression de 1 bar. Déterminer les compositions et les proportions des phases en présence. En déduire les masses de liquide et de vapeur formées.

Données : Masse molaire du chlore : 35,5 g/mol. $V_m = 22,4$ mol/L, $R = 8,314$

IV) Plat principal : le fer et ses oxydes (40', 14 pts, feuille C)

Le diagramme en Annexe 3 représente les variations, avec la température, de l'enthalpie libre standard de réactions où le fer et ses oxydes sont à l'état solide, et l'on considère qu'ils ne sont pas miscibles entre eux :

IV-1) Etablir numériquement l'équation $\Delta_r G^\circ$ de la droite (1), grâce aux valeurs des $\Delta_f H^\circ$ et S° données dans l'énoncé d'une part et également par identification numérique de $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sur le diagramme

IV-2) Quel nom porte ce diagramme ? Si on prolonge les segments de droites à des températures plus importantes, des ruptures de pentes peuvent apparaître. A quoi correspondent-elles dans le cas où la pente augmente ?

IV-3) Calculer la valeur de la température T_A à laquelle se croisent les droites (1) et (2). Justifier ensuite que (4) passe également par ce point (en démontrant par exemple que $\Delta_r G^\circ(4) = \Delta_r G^\circ(1)$ à cette température)

IV-4) Calculer et retrouver géométriquement la valeur de la température T_B à laquelle la droite (3) coupe l'axe horizontal $\Delta_r G^\circ = 0$ du diagramme. Quelle est sa signification physique ?

IV-5) On place un morceau de fer dans une enceinte fermée contenant du dioxygène pur que l'on maintient à la pression $P = p_{O_2} = 1$ bar et à une température T . Indiquer de quoi se compose le système lorsque l'état final est atteint pour T inférieur ou supérieur à T_B .

IV-6) Superposer au diagramme précédent la droite associée à l'équation bilan



Que peut-on en déduire quant aux réactions de réduction des différents oxydes de fer par l'aluminium ? Démontrer rigoureusement les résultats et écrire les 3 réactions d'équilibres.

Données : Enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standard S° de quelques corps à la température de 298 K :

	Fe(s)	O ₂ (g)	FeO(s)	Fe ₃ O ₄ (s)	Fe ₂ O ₃ (s)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	- 259,6	- 1091	- 810,9
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	27,20	205,0	67,10	178,8	106,5

V) Dessert (sans fromage) : le Diagramme binaire Li-Mg (20', 6 pts, feuille A)

Un collègue du Laboratoire (que vous connaissez probablement) travaille en ce moment (avec un étudiant de Master qui était à votre place il y a 3 ans..... !!!) sur le système Li-Mg, très intéressant à explorer, comprendre, synthétiser, pour son utilisation éventuelle comme électrode négative dans des batteries au lithium, notamment à électrolyte solide. Le diagramme binaire de ce système est donné dans la figure en Annexe 4. Il est composé essentiellement (mais pas que !!) de solution solides α et β assez étendues

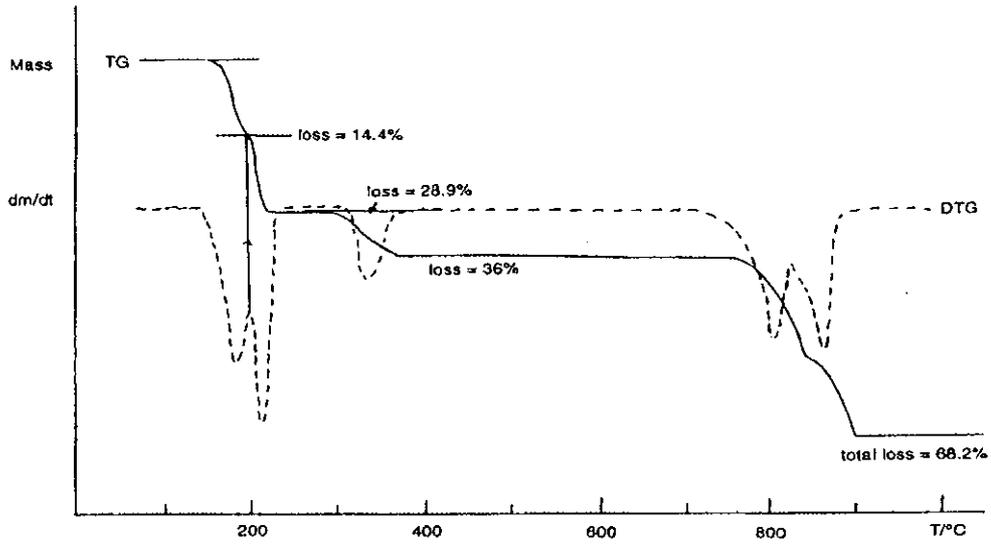
V-1) Donner les formules des solutions solides α et β et préciser les valeurs maximales de « solubilité » du lithium dans le magnésium, d'une part, et du magnésium dans le lithium, d'autre part.

V-2) Quelle est la température maximale à laquelle on peut chauffer, sans fusion, la solution solide α ?

V-3) On utilise une composition globale, biphasée, $\alpha + \beta$, à 23 % molaire en Li que l'on porte à 100°C. Que se passe-t-il (décrivez le processus global, étape par étape) lorsque l'on chauffe cette composition jusqu'à 700°C ?

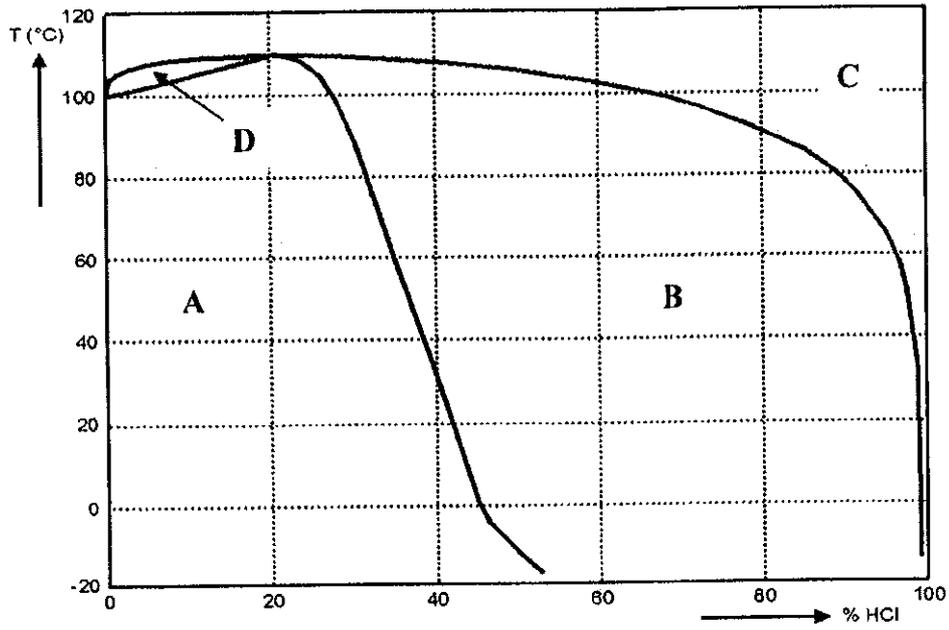
V-4) On refroidit un liquide de formule chimique globale Li₂Mg porté initialement à 700°C jusqu'à la température de 400°C. Quelles sont les phases en présence ? Donnez leurs compositions et leurs proportions respectives.

Annexe 1

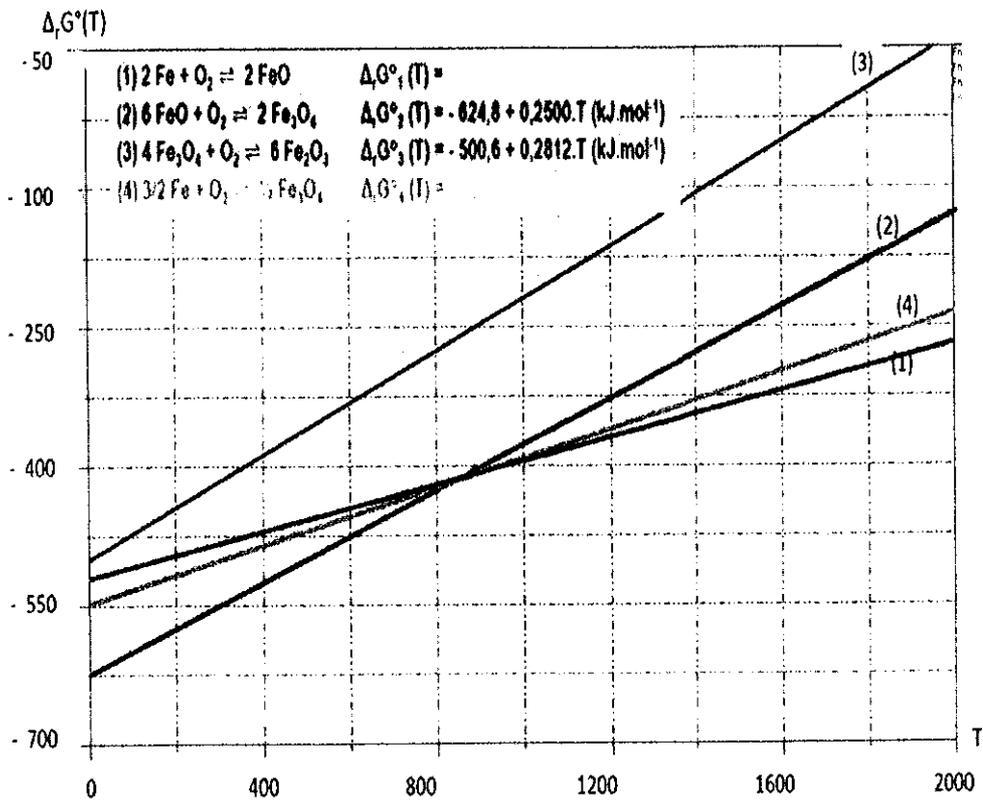


TG and DTG curves for copper sulphate pentahydrate, 10.61 mg, alumina crucible, 10 K/min, air.

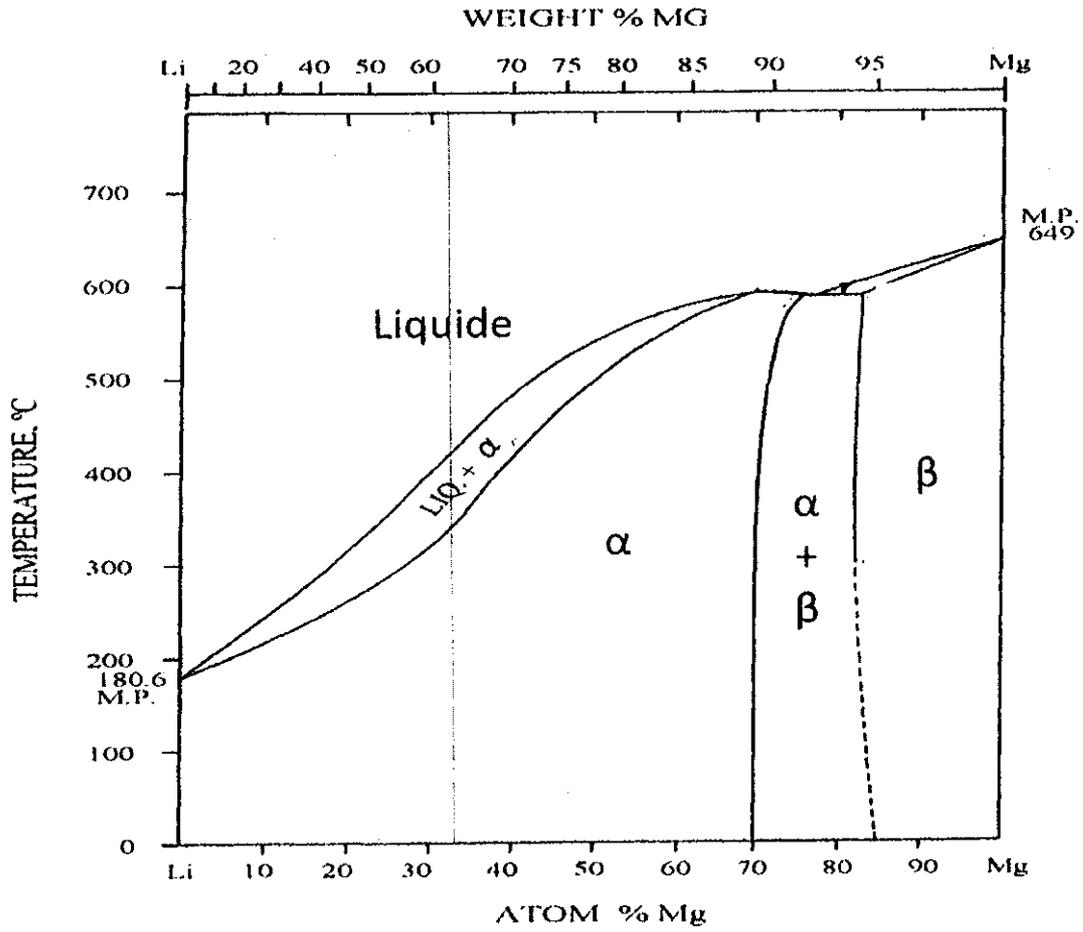
Annexe 2



Annexe 3



Annexe 4





LICENCE L2 Mention Chimie

Examen « Synthèses Inorganiques et Minérales »
(Durée 2 heures)

Vendredi 7 mai 2020 de 9h00 – 11h00

Les documents sont interdits
Calculatrices à « mémoires vides » autorisées

I- Questions de cours

1. Donner la définition de la synthèse par voie sol-gel et expliquer le mécanisme de la formation du gel à partir de la solution de précurseurs.
2. Pour quels types de matériaux le sol-gel est généralement utilisé comme voie de synthèse.
3. Y'a-t-il une différence entre la précipitation et la Co-précipitation.
4. Donner les avantages et les inconvénients de la Co-précipitation.
5. Lors de vos travaux pratiques vous avez synthétisé Fe_3O_4 par précipitation dans l'eau dans un ballon en verre :
 - 5.1. Peut-on parler d'une synthèse hydrothermale ? Expliquez.
 - 5.2. Pour réaliser cette synthèse vous avez utilisé trois précurseurs $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH et KNO_3 . Quel est le rôle de chaque précurseur ?
 - 5.3. Dans quel ordre les précurseurs ont été introduits dans le ballon ? Expliquez.
 - 5.4. Quels paramètres peuvent influencer la taille des particules lors d'une synthèse dans l'eau ? Expliquez.

II – Synthèse de MgAl_2O_4 par différentes voies

Le spinelle d'aluminate de magnésium MgAl_2O_4 présente des propriétés intéressantes : une bonne résistance au choc thermique, un faible coefficient de dilatation thermique et une excellente résistance chimique.

II.1. Synthèse par voie céramique

Le diagramme de phase du système $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ est présenté sur la figure 1(a) (ss = solution solide).

II.1.a) Discuter de miscibilité des deux oxydes.

II.1.b) Quels sont les pourcentages massique et molaire en MgO dans $MgAl_2O_4$?

II.1.c) Quelle est la température maximale pouvant être atteinte pour $MgAl_2O_4$ sans que se forme une phase liquide ?

II.1.d) Etablir un protocole de synthèse d'un gramme de $MgAl_2O_4$ à partir de MgO et Al_2O_3 .

II.2 – Synthèse de $MgAl_2O_4$ par la méthode sol-gel

La synthèse rapportée par S. Sanjabi et al. (J. Alloys and Compounds, 2015, 645, 535-540) est décrite à la suite. 0,640 g de nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ont été dissout dans 5 mL d'ether monoéthylique de diéthylène glycol ($C_6H_{14}O_3$, noté DGME) et de l'acide citrique anhydre. Cette solution a été chauffée à 50°C sous agitation d'1h. 1,875 g de nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ont été dissout dans 15 mL de DGME et ont ensuite été ajouté lentement dans la solution précédente. La solution formée est chauffée à 75°C pendant 1h pour éliminer l'excès d'eau. Afin de provoquer la réaction de gélification et d'éliminer les résidus d'eau et de DGME, la solution est chauffée à 125°C pendant 1h. Le gel obtenu a été séché à 200°C dans une étuve.

II.2.a) Justifier les quantités des réactifs utilisés.

II.2.b) Calculer la masse théorique de $MgAl_2O_4$ obtenu.

II.2.c) Le gel séché est caractérisé par analyse thermique (ATG/DSC) entre la température ambiante et 1000°C sous air (figure 1(b)). Quelles informations peuvent être obtenues à l'aide de cette analyse ?

II.2.d) Le gel obtenu a été calciné à 700°C, 800°C et 900°C pendant 2h sous air. Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX, anticathode de cuivre) des poudres calcinées sont présentés Figure 2(a). Commenter les diffractogrammes obtenus.

II.2.e) Les clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage des échantillons calciné à 800°C et 900°C sont présentés figure 2(b). Commenter les clichés MEB obtenus.

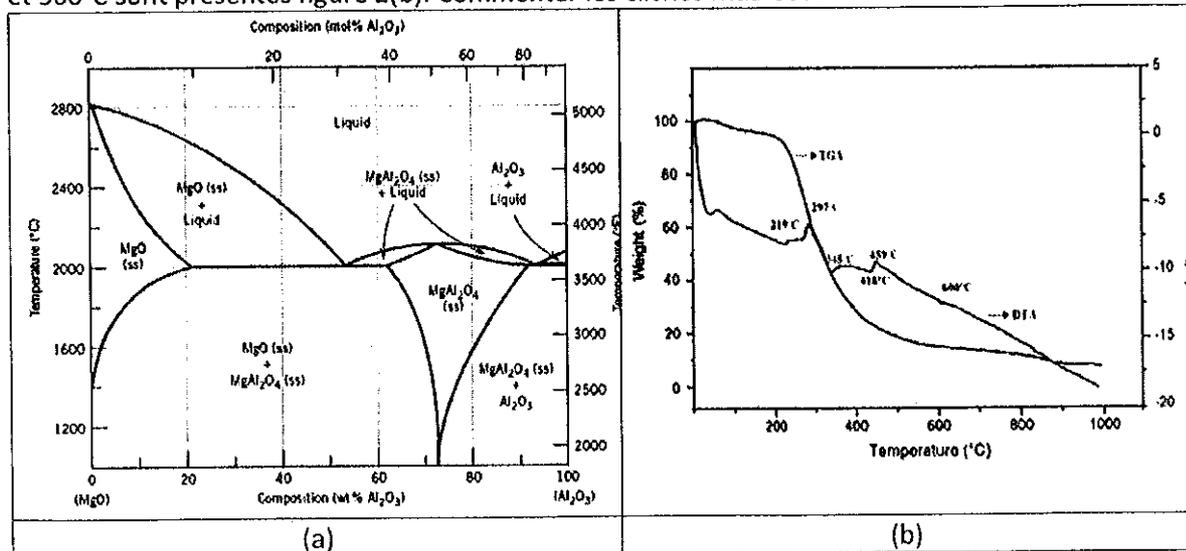


Figure 1a) diagramme de phase MgO - Al_2O_3 ; 1b) Courbes d'analyse thermique du gel séché

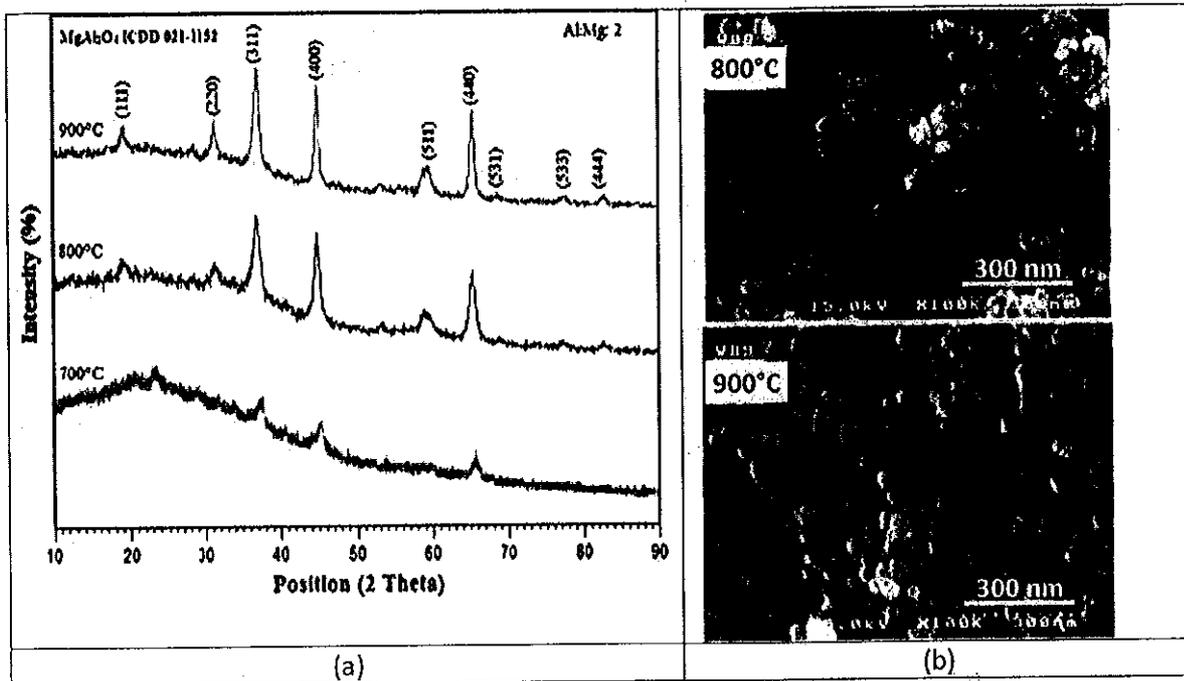


Figure 2 (a) diffractogrammes des échantillons calcinés à 700°C, 800° et 900°C ; (b) les clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage des échantillons calcinés à 800°C et 900°C

Données : Masse molaire

M(H) = 1 g/mol M(N) = 14 g/mol M(O) = 16 g/mol M(Mg) = 24 g/mol

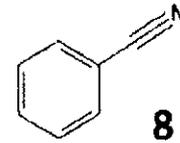
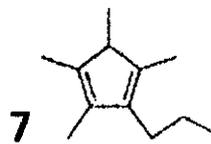
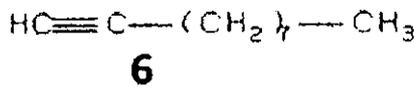
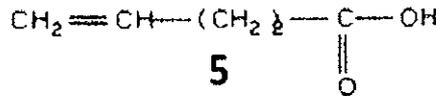
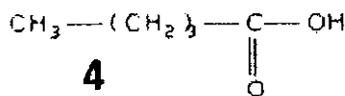
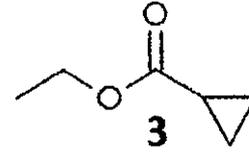
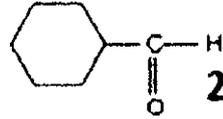
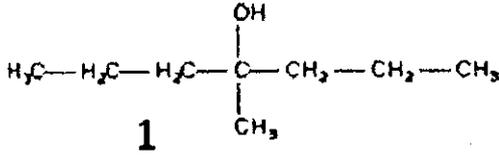
M(Al) = 27 g/mol

Partie Infra-rouge

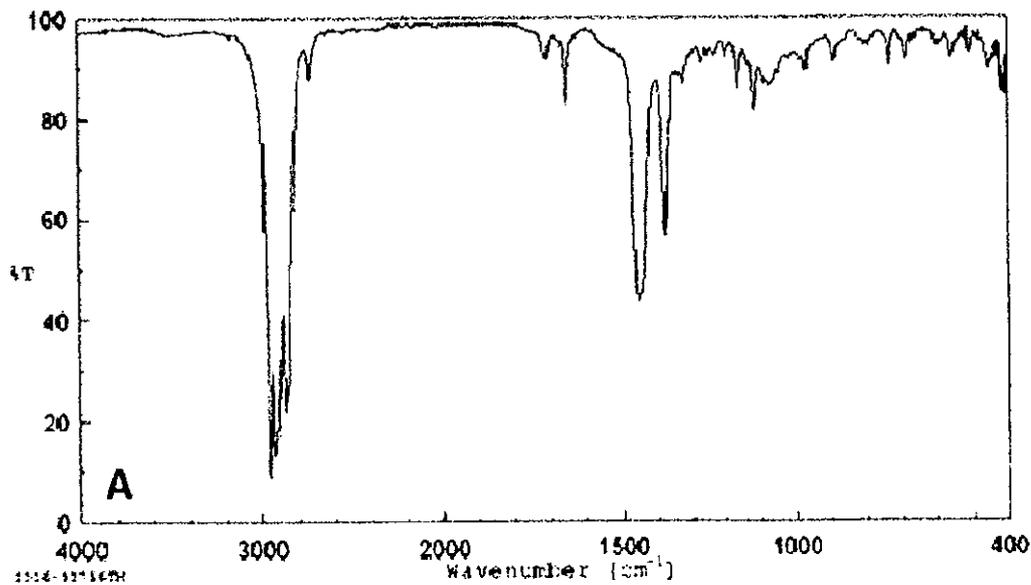
durée approximative 20 min, barème 4 points/20

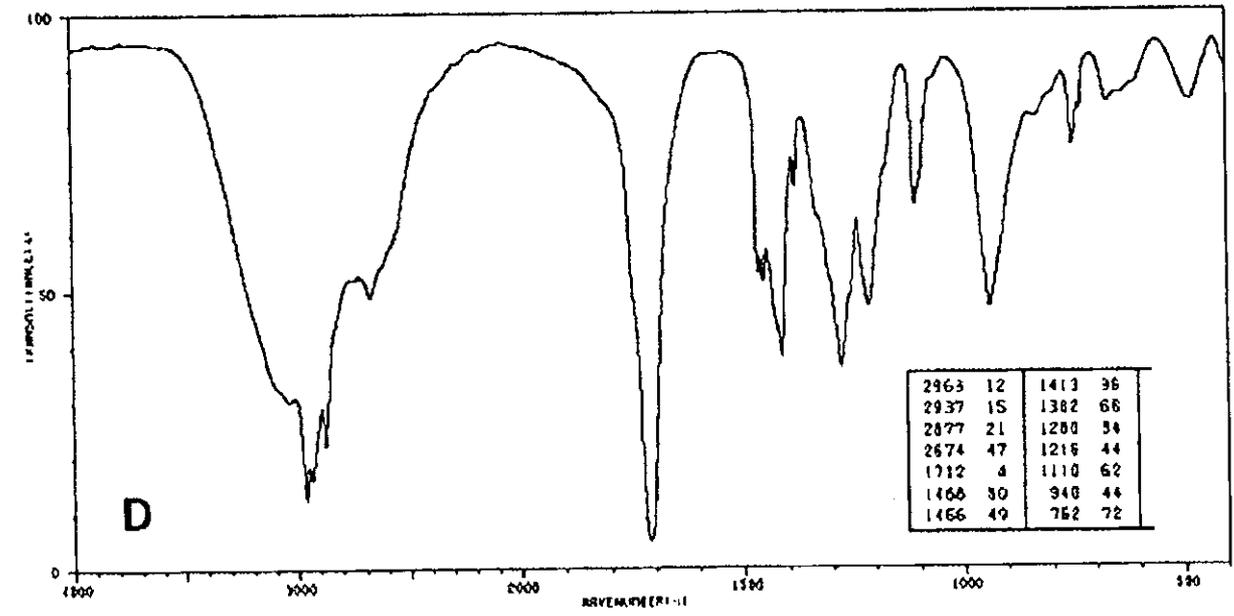
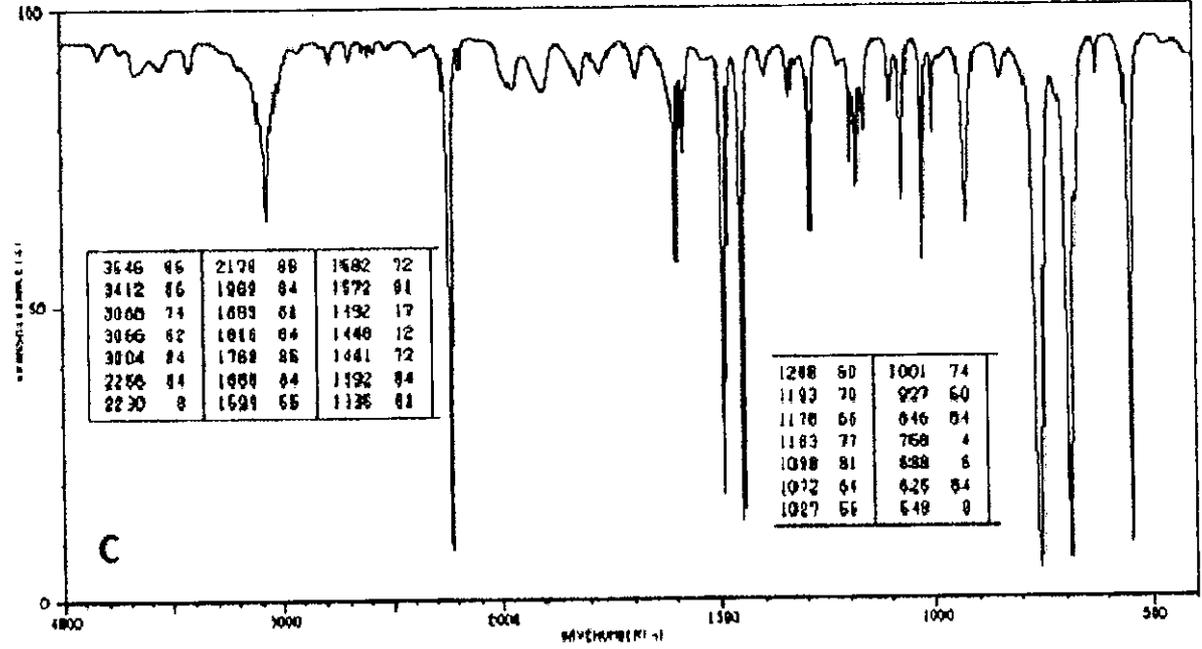
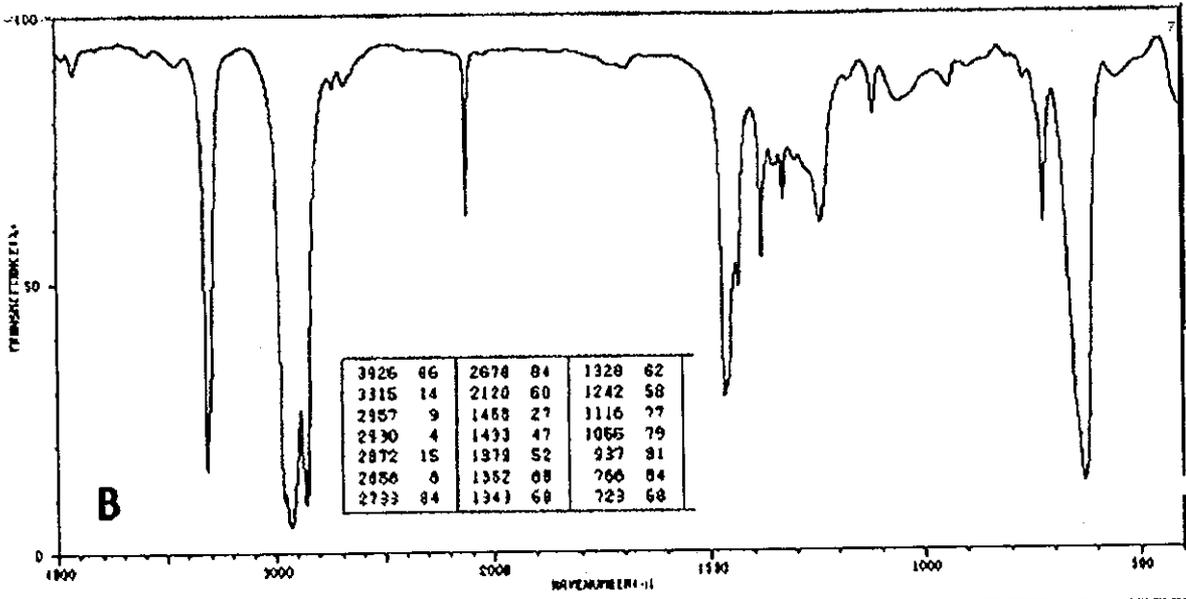
REDIGER SUR UNE COPIE SEPARÉE

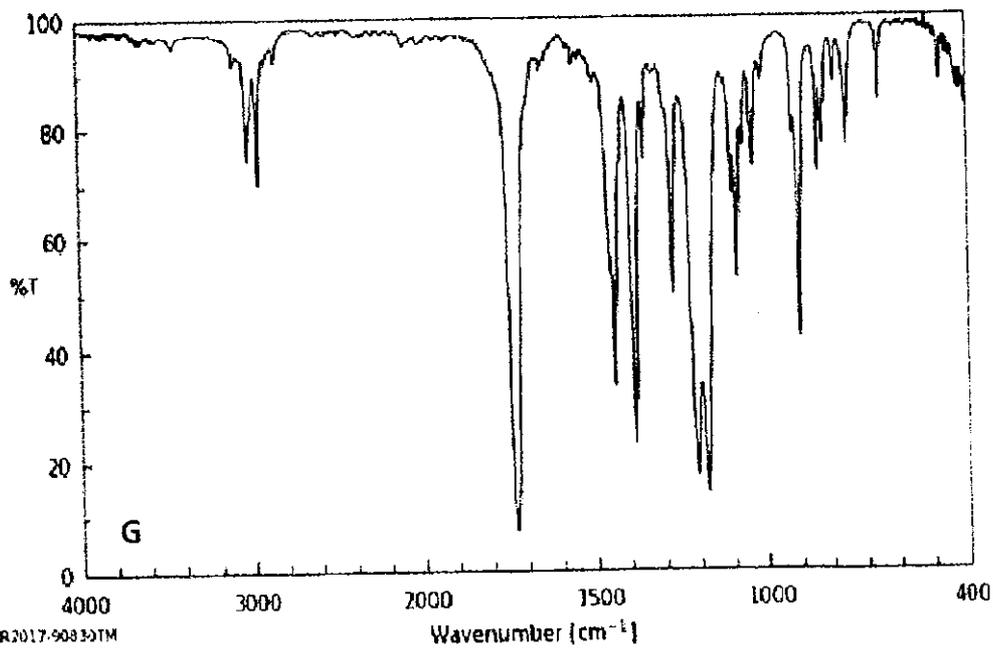
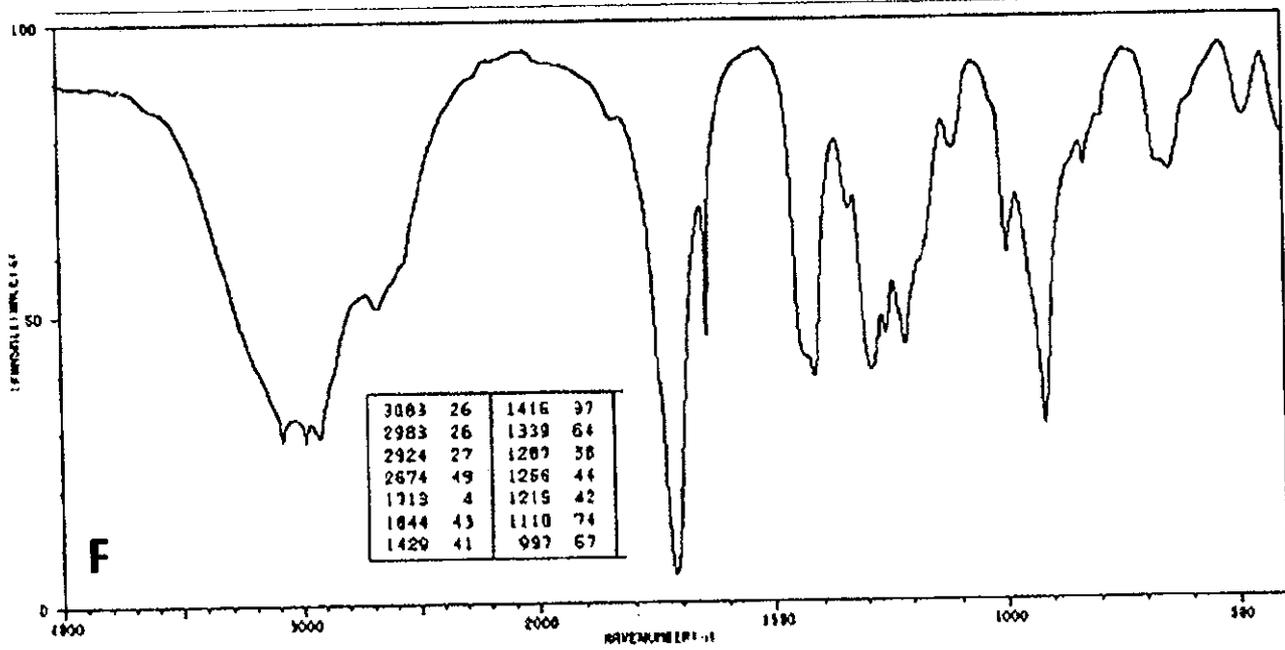
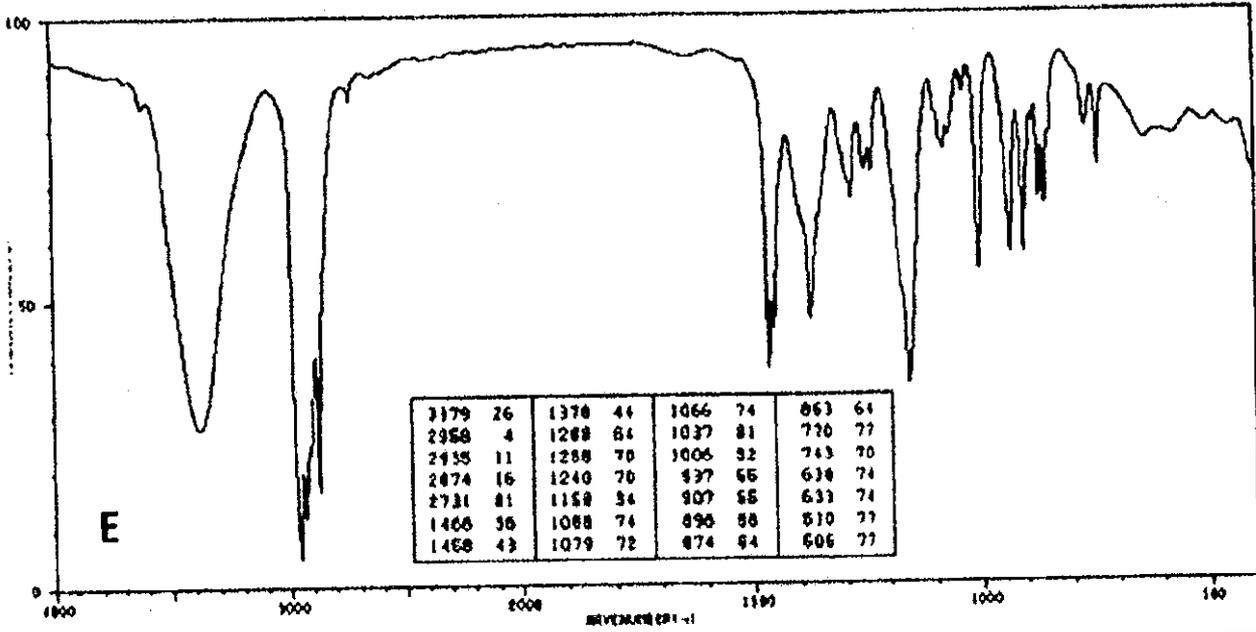
Attribuer chacun des 8 spectres IR A à H à l'un des composés suivants :

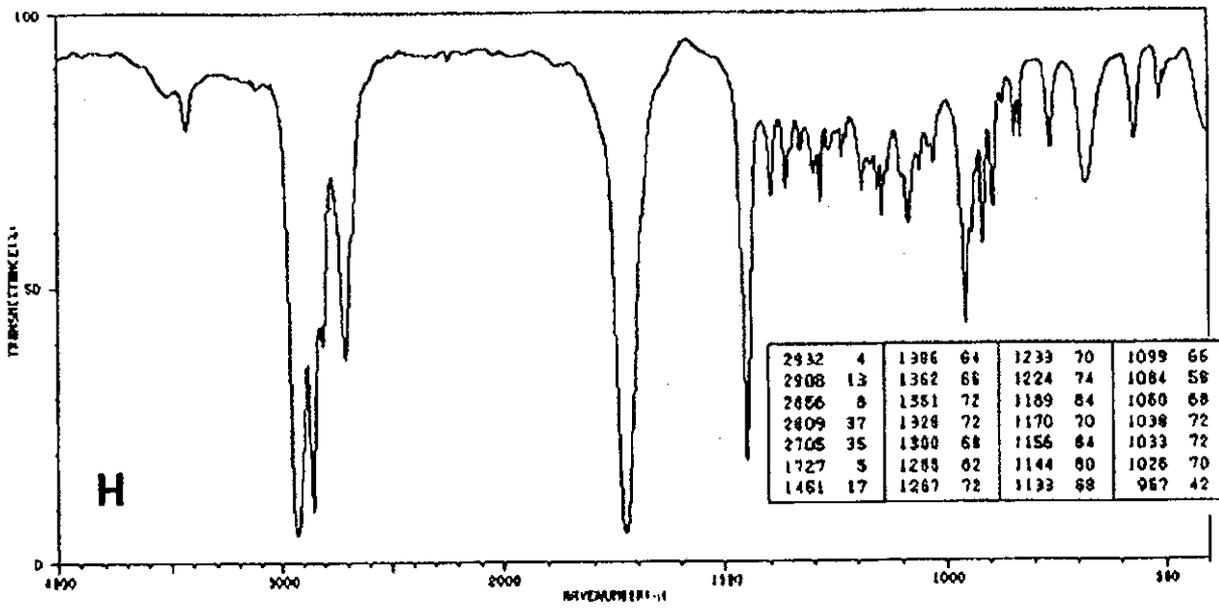


Vous justifierez votre réponse par la présence (ou éventuellement l'absence) de bandes caractéristiques dans ces spectres. Vous donnerez la position et le vibrateur responsable de ces bandes caractéristiques).
 Afin de mieux repérer la position des bandes, sur certains spectres un encadré précise la position des bandes (en cm^{-1}) et le % de transmission correspondant.

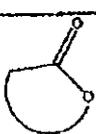








principales bandes IR (cm^{-1}) de quelques groupes fonctionnels ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$)

fonctions		ν_{OH}	ν_{NH}	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	δ_{NH_2}	ν_{NO_2}	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-X}}$
Ar	aromatique			3100 à 3000		1600 à 1450					
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	alcène			3100 à 3000		1655					
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	alcyne			3300		2140					
$\text{R}_3\text{C}-\text{CR}_3$	alcane			3000 à 2840		1500 à 600					
R-CO-H aldéhyde	aliphatique			2860		1725					
	α, β insaturé			et		1685					
	aromatique			2735		1700					
R-CO-R cétone	aliphatique					1715					
	α, β insaturé					1675	1640				
	aromatique					1690	1645				
R-CO-OH acide carboxylique	aliphatique	3100 à 2500				1710				1320 à 1200	
	α, β insaturé					1690					
	aromatique					1690					
R-CO-OR ester	aliphatique					1735				1200	
	α, β insaturé					1720				1275 et 1180	
	aromatique					1720				1275 et 1140	
						1730					
	δ -lactone					1770					
	γ -lactone					1755				1370 à 1250	
	γ -lactone- α, β insaturée					1840					
	β -lactone										
R-CO-NR ₂ amide	primaire		3310 et 3230			1650	1640				
	secondaire		3220			1655	1550				
	tertiaire					1650			1300		
R-C≡N	nitrile				2235						
R-OH alcool phénol	primaire									1050	
	secondaire	3600 à 3200								1100	
	tertiaire									1150	
	phénol									1200	
R-NR ₂ amine	primaire aliphatique		3500 et 3400				1600 et 780		1050		
	primaire aromatique								1300		
	secondaire aliphatique								1140		
	secondaire aromatique		3330						1230		
	tertiaire								1100		
R-NO ₂ nitro	aliphatique							1550 et 1370	850		
	aromatique							1525 et 1345	850		
R-Cl chlorure	aliphatique									600 à 800	
	aromatique									1100 à 1035	
R-Br bromure	aliphatique									650 à 430	
	aromatique									1075 à 1025	
R-I iodure	aliphatique									600 à 465	
	aromatique									1060	



LICENCE L3 Mention Chimie

Examen « Techniques de Caractérisation Croisées »

Examen session 1

2020/21

Mercredi 12 mai 2021

Partie I - Composés Organiques

COMPOSER SUR UNE COPIE SEPARÉE

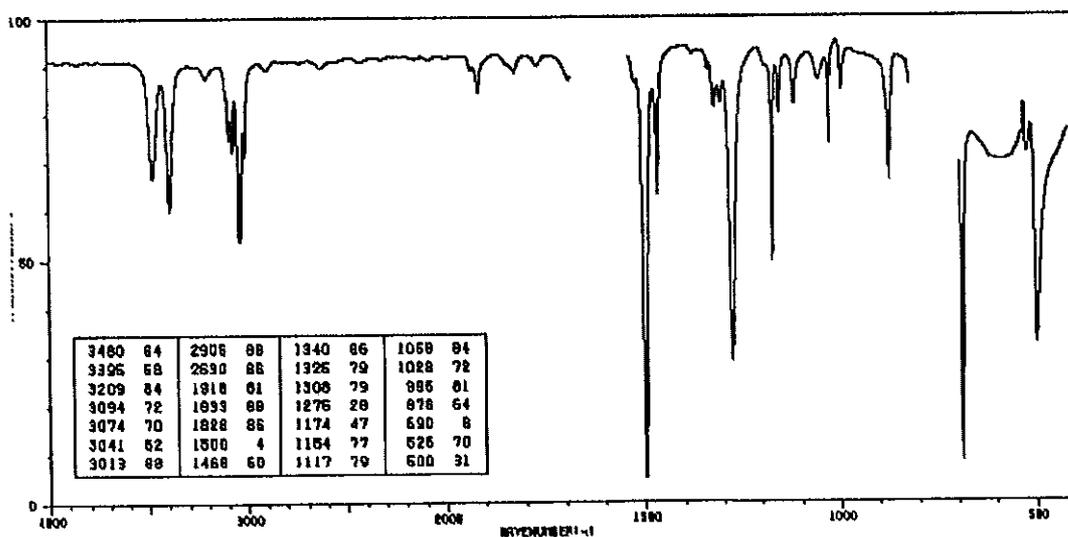
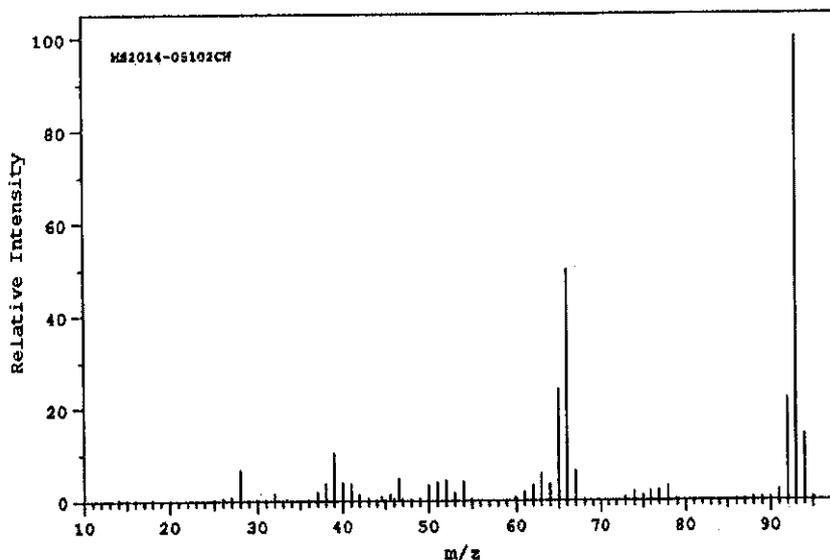
documents autorisés: 3 pages recto-verso (tables RMN et IR)

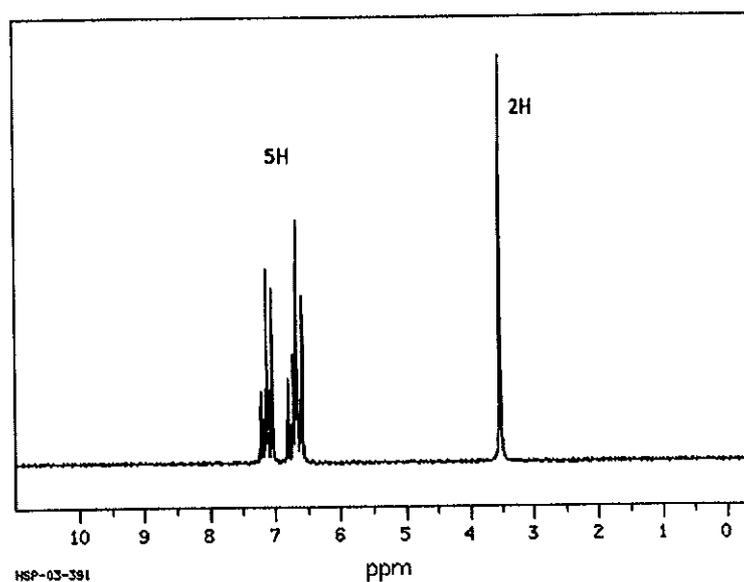
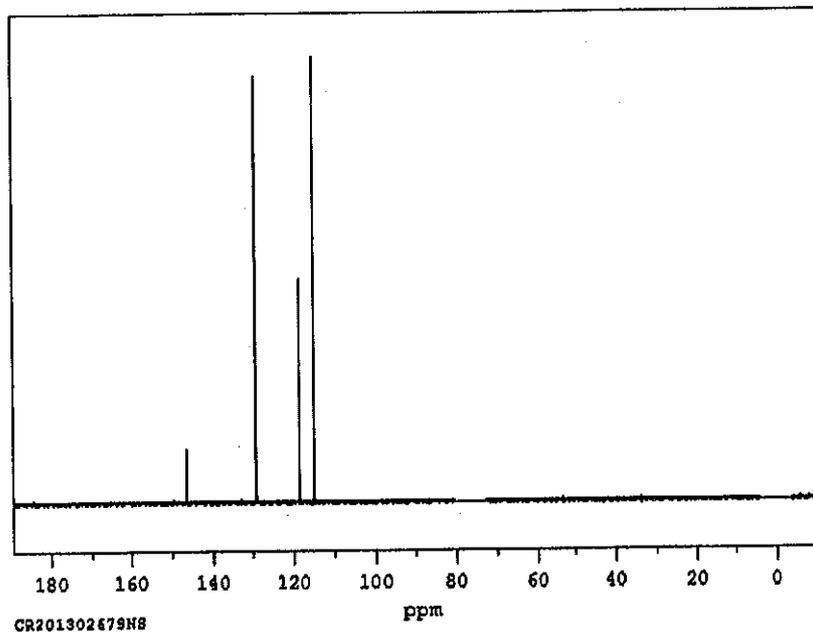
durée approximative 50 min (8 points sur 20)

Répondre précisément, dans l'ordre, aux questions posées (même si vous pouvez avoir une démarche de raisonnement différente).

Composé A: L'analyse élémentaire d'un composé A est la suivante: C 77,38 % H 7,58 %

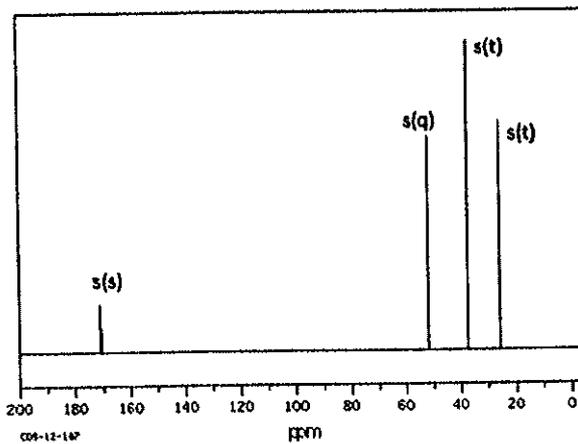
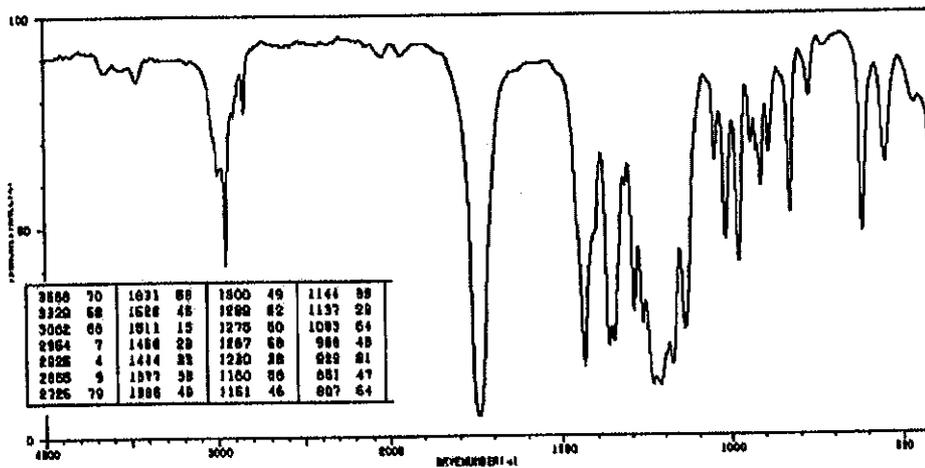
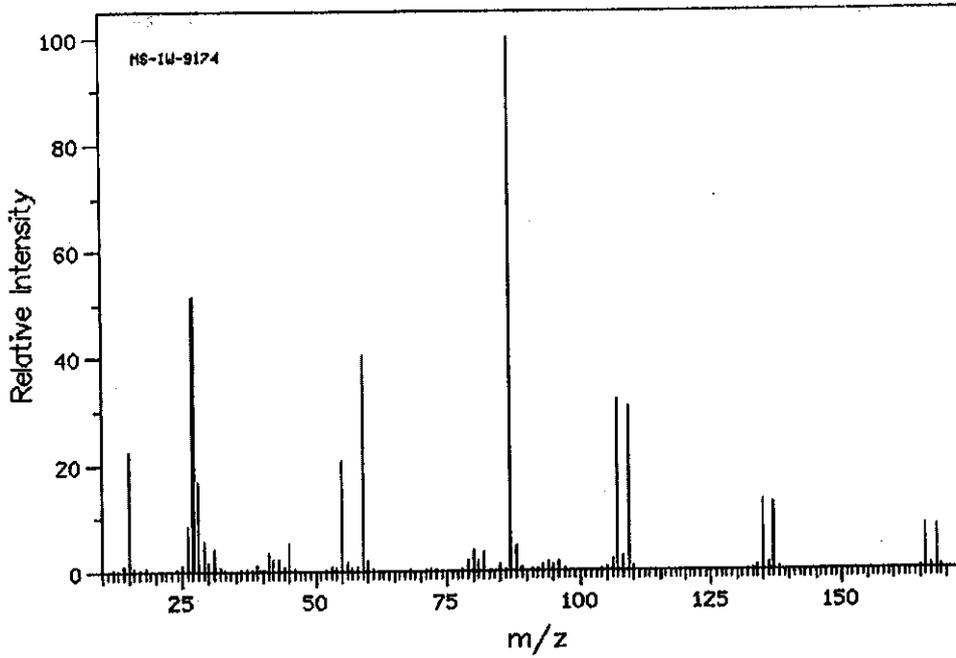
Ce composé présente une forte absorption en UV. Voici ses spectres de masse, IR, et RMN.





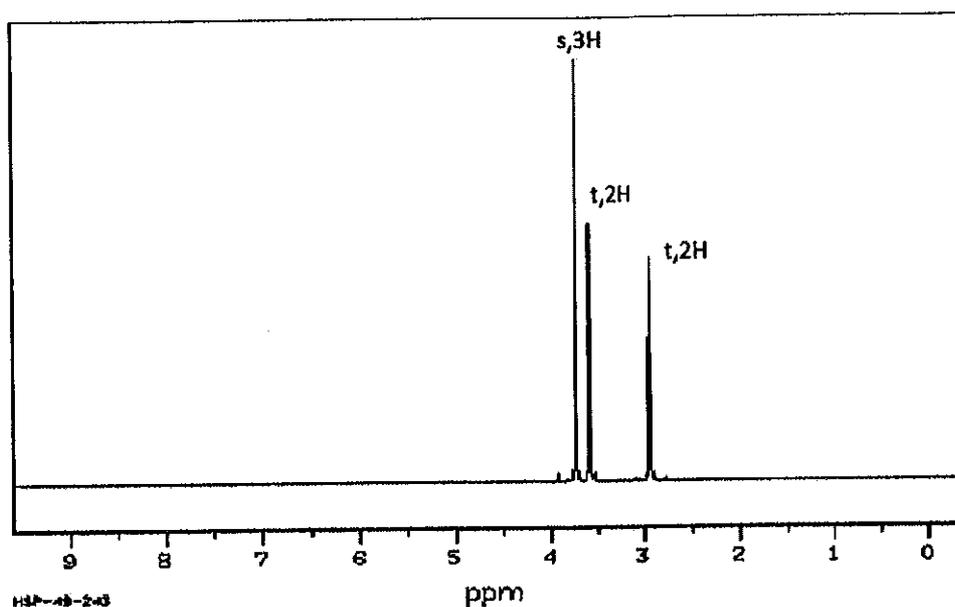
- (a) Etude du spectre de masse: Identifier le pic moléculaire. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?
- (b) Déterminer la formule brute du composé A. Calculer le degré d'insaturation.
- (c) Etude du spectre IR:
Identifiez, par la présence de bandes caractéristiques, la fonction présente dans le composé. Retrouvez dans le spectre IR des bandes caractéristiques **d'un élément** de structure expliquant le DI et la forte absorption UV du composé.
- (d) Spectres RMN ^1H et ^{13}C : commentez ces spectres, compte tenu des informations déjà connues.
- (e) Proposer une structure.

Composé B : Voici les spectres de masse, IR, et RMN d'un composé B



spectre ^{13}C découplé: 4 singlets

Les multiplicités obtenues dans le spectre ^{13}C avec couplage C-H lié sont indiquées entre parenthèses



(a) Etude du spectre de masse :

Au vu de l'allure du pic moléculaire (amas isotopique), que pouvez-vous conclure ?
 Donner la masse molaire du composé (ce qu'on appelle la masse du chimiste).
 Identifier le pic de base; à quoi correspond-il ?

(b) Etude du spectre IR :

Une bande très caractéristique intense est présente dans ce spectre. Donner sa position et préciser à l'élongation de quelle liaison elle est due.

(c) Etude du spectre RMN ^{13}C :

Donner toutes les indications apportées par le spectre ^{13}C (avec et sans couplage ^1H).

(d) Compte tenu de toutes les informations que vous ont donné le spectre de masse, le spectre IR et le spectre RMN ^{13}C , proposer une formule brute pour B.

Calculer le **degré d'insaturation**.

(e) Etude du spectre RMN ^1H :

Vous ferez une étude complète de ce spectre, en vous appuyant sur les informations déjà connues sur la structure de B.

(f) Proposer une structure compatible.

Partie II -Chimie Inorganique et matériaux hybrides

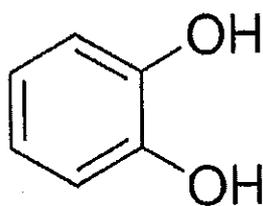
Durée : 1h10 heure (12 points sur 20) - **COMPOSER SUR UNE COPIE SEPARÉE**

Les solides hybrides poreux ou les « MOFs » sont l'une des classes les plus récentes de solides poreux cristallisés. En raison de leur variété structurale ou chimique, ces polymères de coordination sont **actuellement considérés comme des candidats prometteurs dans divers domaines d'intérêt (stockage de gaz, séparation des fluides, catalyse, biomédecine...)**. Compte tenu des propriétés photocatalytiques du TiO_2 , des recherches se sont concentrées sur le titane(IV) pour la conception de nouveaux MOFs pour de telles applications. **La synthèse, la caractérisation structurale au travers d'une combinaison de différentes techniques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie IR, RMN du solide, porosimétrie d'adsorption...), de ces nouveaux solides sont détaillés dans la thèse d'Hala Assi intitulée « Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques ».** On s'intéresse en particulier au catécholates de titane moléculaire incorporant des ions magnésium, de formule $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_x.\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_y$, noté COTi, préparé à l'aide de deux techniques : une synthèse hydrothermale et une synthèse à reflux.

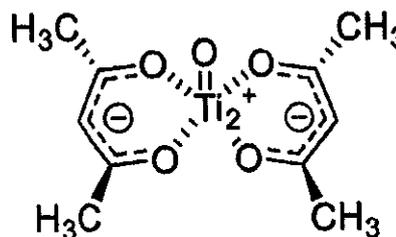
Méthode 1 : Synthèse hydrothermale

Dans un réacteur de 25 mL, le catéchol ($\text{C}_6\text{H}_4-1,2-(\text{OH})_2$; $M=110,11 \text{ g.mol}^{-1}$, 3,3g ; 30 mmol, figure 1a) a été introduit avec 10 mL d'eau sous agitation à température ambiante. $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (Oxyde d'acétylacétonate de titane, $\text{TiO}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$; $M=262,08 \text{ g.mol}^{-1}$; 1,3 g ; 5 mmol, Figure 1b) est ensuite ajouté, puis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($M=58,32 \text{ g.mol}^{-1}$; 0,2 g ; 5 mmol). Le réacteur en téflon a ensuite été fermé puis placé dans un corps métallique lui-même introduit dans une étuve à 120 °C pendant 72 heures avec 1 heure de montée en température. La synthèse a conduit à la formation d'un solide marron foncé qui a été filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Un rendement en titane de près de 80% a été obtenu.

➤ **Question 1.** Calculer la masse théorique de complexe $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_x.\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_y$ formé.



(a)



(b)

Figure 1. (a) Catéchol et (b) $\text{TiO}(\text{acac})_2$.

Méthode 2 : Synthèse à reflux

Dans un ballon 50 mL, le catéchol (3.3 g ; 30 mmol) a été introduit avec 20 mL d'eau sous agitation à température ambiante. $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (1.3 g ; 5 mmol) est ensuite ajouté. Un premier prélèvement a été effectué avant l'ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Enfin, l'hydroxyde de magnésium (0.2 g, 5 mmol) est ajouté et le ballon a été monté au reflux. Des prélèvements après 5, 15 et 45 minutes ont été effectués après ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La synthèse a conduit à la formation d'un solide marron foncé qui a été filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Les solides récupérés ont été séchés sous air et analysés par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 3).

II.A. Analyse par Diffraction des rayons X

Le complexe cristallise dans le groupe d'espace R-3c (n° 167), avec un volume de maille de 1073,60(6) Å³ et les paramètres de maille suivants : a = 10,3211(2) Å et $\alpha = 82.515(1)^\circ$. La structure moléculaire du complexe et le ligand cathécolate sont présentés Figure 2(a).

Le solide récupéré après synthèse hydrothermale, COTi (Figure 2b) a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 2b).

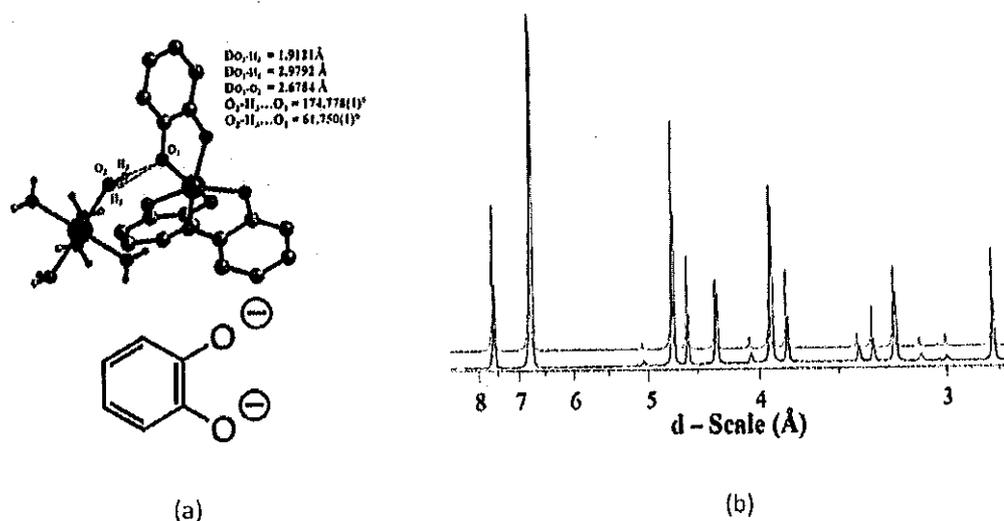


Figure 2. (a) Structure moléculaire du complexe COTi. (b) Diffractogrammes des rayons X expérimental (noir) et théorique (rouge) du catécholate de titane moléculaire obtenu par synthèse hydrothermale.

➤ **Question 2.** Commenter le diffractogramme obtenu.

Les solides récupérés après la synthèse à reflux ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 3).

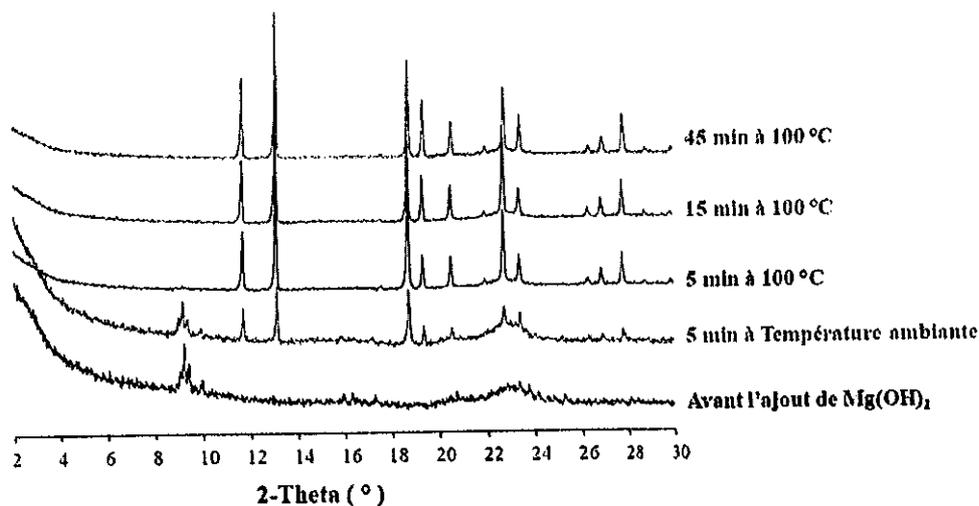


Figure 3. Diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités formés avant l'ajout de Mg(OH)₂ (noir), après 5 min d'ajout de Mg(OH)₂ (rouge) à température ambiante et après 5 (bleu), 15 (rose) et 45 (vert) minutes au reflux.

➤ **Question 3.** Commenter les diffractogrammes obtenus.

II.B. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique du complexe moléculaire obtenu par synthèse hydrothermale a été réalisée sous oxygène et est présentée à la Figure 4.

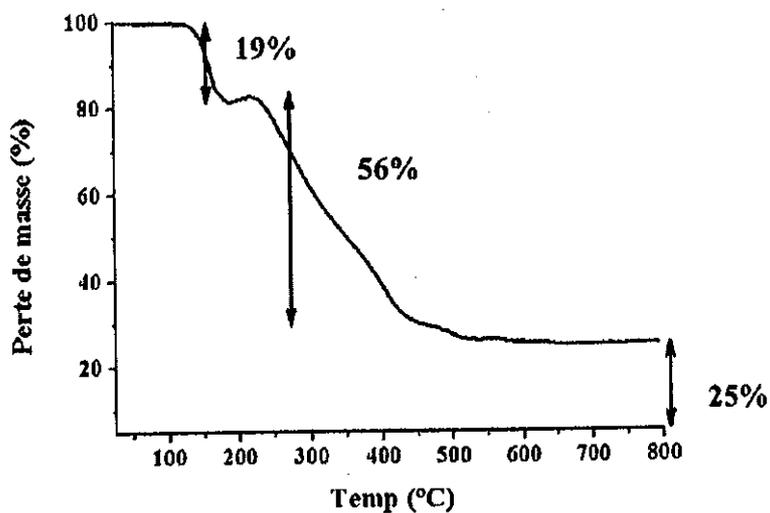


Figure 4. Analyse thermogravimétrique sous O₂ du complexe moléculaire obtenu par synthèse hydrothermale.

- **Question 4.** En considérant que la première perte de masse est associée à la perte d'eau et que la calcination conduit à la formation d'oxydes (TiO₂ et MgO), écrire les réactions associées à chaque perte et trouver la formule du complexe Ti(C₆H₄O₂)_x.Mg(H₂O)_y en calculant x et y.

II.C. Analyse par RMN du solide

Une expérience de RMN ¹³C solide a été réalisée. La Figure 5 montre le spectre RMN ¹³C du complexe COTi comparé à celui du catéchol libre (noté CO).

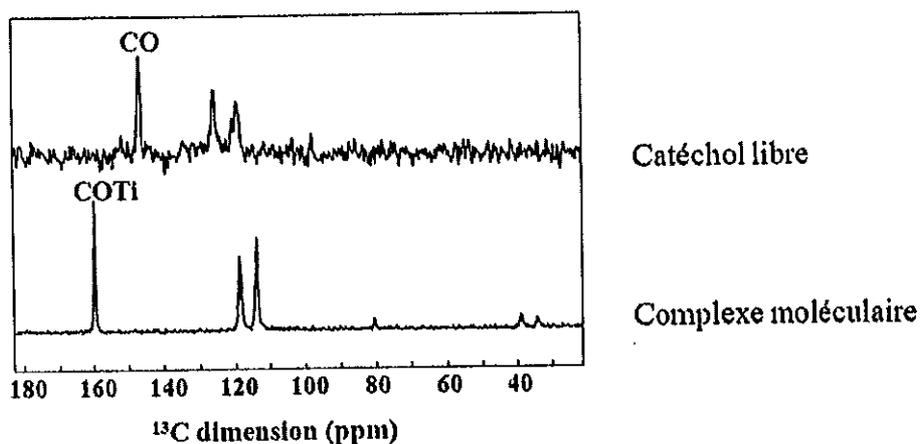


Figure 5. Spectres RMN ¹³C CPMAS du complexe moléculaire COTi comparé à celui du catéchol libre noté CO.

- **Question 5.** Comparez les RMN ¹³C du catéchol libre et du complexe moléculaire. Quel est l'influence de la coordination du Titane sur ce dernier ?

II.D. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Des images MEB des échantillons obtenus après synthèse hydrothermale et par synthèse à reflux au bout de 45 min sont respectivement présentées Figure 6(a) et 6(b).

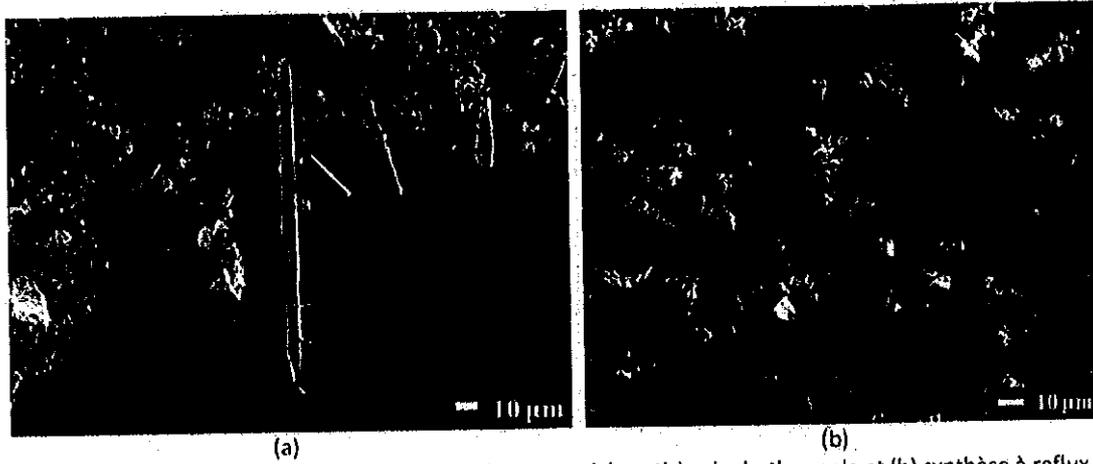


Figure 6. Images MEB du complexe moléculaire obtenu par (a) synthèse hydrothermale et (b) synthèse à reflux.

➤ **Question 6.** Commenter les images obtenues et conclure sur les synthèses.

