

امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

الميدان: علوم المادة	الشعبية: كيمياء المواد	التخصص: كيمياء المواد
المادة: طرق التحليل الطيفي	التوقيت: 01:30:13:00 المدة: 30 دقيقة	اليوم: 24 فيفري 2022

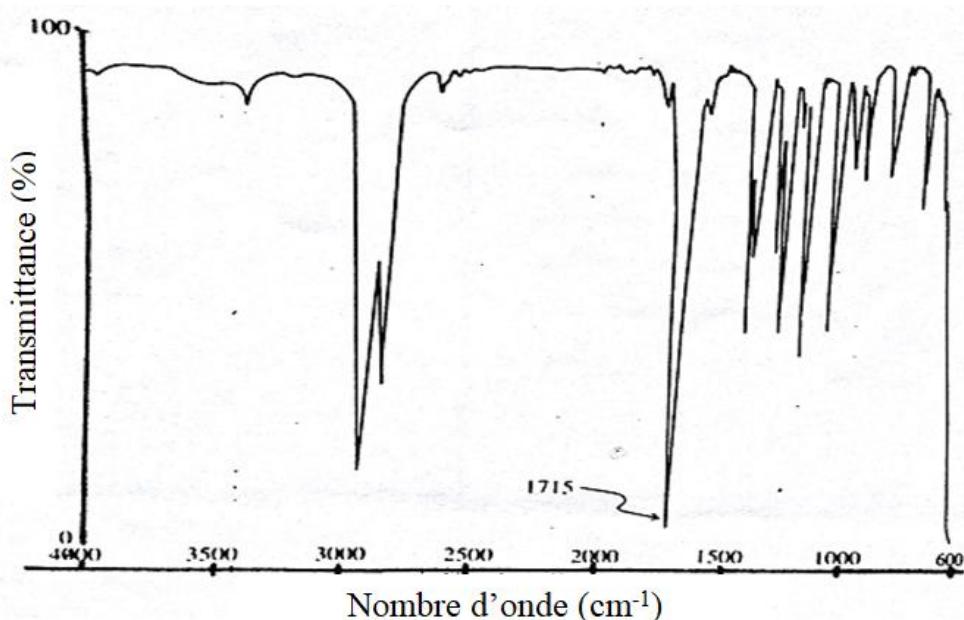
الموضوع الأول

Exercice 1: (9pts)

A/ Suggérer une structure pour un composé de formule C₇H₈O dont le spectre RMN (du proton) présente des signaux à δ (ppm) = 7.3, 4.4 et 3.7 avec des intensités relatives de 7.0, 2.9 et 1.4

B/ L'analyse d'un composé organique a fourni les résultats suivants :

- *Analyse élémentaire* : 73.47% du Carbone, 10.02% de l'Hydrogène, 16.32% de l'Oxygène et ayant une masse molaire de 98.
- *Spectroscopie IR* : (spectre ci-dessous)



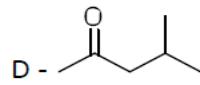
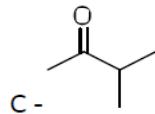
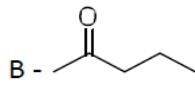
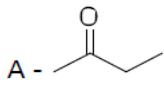
Suggérer une structure développée pour ce composé.

Exercice 2: (5pts)

- 1- Quels types d'excitations (transitions) peuvent provoquer les radiations UV-Visible et les radiations IR ?
- 2- Expliquer les variations de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) des composés suivants :
Butadiène-1,3 (217nm) et diméthyl-2,3butadiene1,3 (260 nm)
 CH_3Cl (173nm) et CH_3Br (204nm)

Exercice 3: (6pts)

Quel(s) composé(s) peut (peuvent) présenter un spectre de masse comportant un pic à m/z = 58 (détailler le mécanisme mis en jeu).



امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 01:30:00 المدة: 13:00	المادة: طرق التحليل الطيفي

الموضوع الأول

Exercice 1: (9pts)

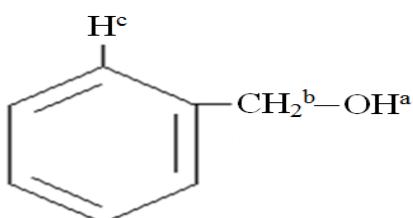
A/Spectroscopie RMN

$\text{ni}(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})=4$ 0.5pt

$3 \delta \Rightarrow 3$ types de protons : H^a ; H^b ; et H^c

Type de Proton	H^a ;	H^b	H^c
δ (ppm)	4.4	3.7	7.3
Intégration	1.4	2.9	7
Nombre	1 0.25pt	2 0.25pt	5 0.25pt
	-OH 0.25pt	-CH₂ 0.25pt	H de cycle 0.25pt

Structure 1pt



B/

• Analyse élémentaire

Calcul de x, y et z

$$\begin{aligned} 98 \rightarrow 100\% &\quad \Rightarrow x=6 \quad \boxed{0.5pt} & 98 \rightarrow 100\% &\quad \Rightarrow y=10 \quad \boxed{0.5pt} & 98 \rightarrow 100\% &\quad \Rightarrow z=1 \quad \boxed{0.5pt} & \text{[C}_6\text{H}_{10}\text{O]} \\ 12x \rightarrow 73.47\% & & 1y \rightarrow 10.02\% & & 16z \rightarrow 16.32\% & & \end{aligned}$$

• Spectroscopie IR

Calcul de nombre d'insaturation (n_i) : $n_i = (2nc + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$

$\text{ni}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})=2$ insaturations **1pt**

0.25pt

0.25pt

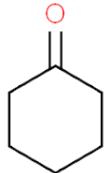
0.25pt

0.25pt

0.25pt

0.25pt

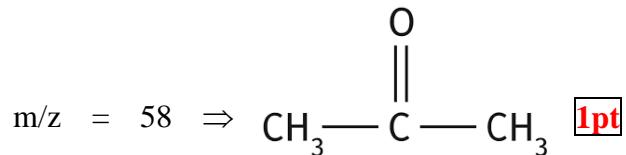
Structure **1.5pt**



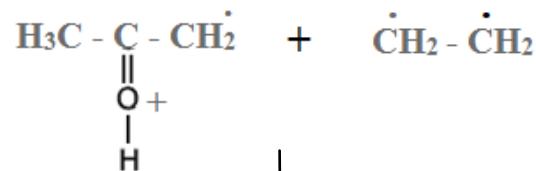
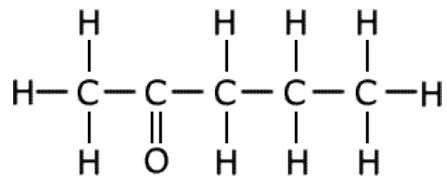
Exercice 2: (5pts)

- 1- Les radiations UV-Visible provoquent des **transitions électroniques** **1pt**, Alors que les radiations IR provoquent des **transitions moléculaires de type vibrationnel et rotationnel** **1pt**
- 2- Butadiène-1,3 (217nm) $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ diméthyl- 2,3butadiene1,3 (260 nm) $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ CH_3Cl (173nm) et CH_3Br (204nm) $\Rightarrow \lambda_{\max}$ augmente due à la variation de l'électronégativité **1.5pt**
- λ_{\max} augmente due à l'ajout des radicaux (Effet bathochrome) **1.5pt**

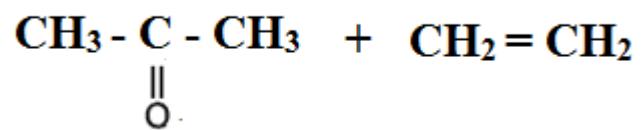
Exercice 3: (6pts)



C'est le composé B 1*5 pt



m/z = 58



امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 01:30:00 المدة: 30	المادة: طرق التحليل الطيفي

الموضوع الثاني

Exercice 1: (7pts)

Compléter le tableau ci-dessous avec les données suivantes :

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - [100 – 350 nm] ; - transition vibrationnelle ou rotationnelle ; - présence de liaisons multiples ; - environnement électronique des hydrogènes dans les molécules ; - [1 – 10 Å] ; - transition d'état de spins électronique et nucléaire ; | <ul style="list-style-type: none"> - 1m ; - structure cristalline ; - [350-800 nm], - 1-300µm ; - électronique ; - présence des groupements fonctionnels ; - vibrationnelle ; - transition électronique ; |
|--|---|

Méthode spectrale	Information requise du spectre	Longueur d'onde de la région du spectre électromagnétique	Type d'excitation
RX			
UV-Visible			
IR			
RMN			

Exercice 2: (4pts)

Pourquoi appelle-t-on la région $800-1400\text{cm}^{-1}$ du spectre de la plupart des molécules organiques « empreinte digitale » du produit ?

Exercice 3: (9pts)

Les résultats des différentes analyses spectroscopiques réalisées sur la molécule **C₈H₁₆O** sont :

- Spectre de masse: m/e = 43, 128, 85, 113, 58, 15, 70.
- Spectroscopie IR: bande importante à 1745 cm⁻¹.
- RMN: $\delta = 0.90$ ppm (triplet, 3H), $\delta = 1.0 - 1.6$ ppm (multiplet, 8H),
 $\delta = 2.05$ ppm (singulet, 3H), $\delta = 2.25$ ppm (trip, 2H).

Quelle est la structure développée de cette molécule ? Justifier.

امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 01:30:00 المدة: 30	المادة: طرق التحليل الطيفي

الموضوع الثاني

Exercice 1: (7pts)

Méthode spectrale	Information requise du spectre	Longueur d'onde de la région du spectre électromagnétique	Type d'excitation
RX	Structure cristalline 0.5	1-10 Å° 0.5	électronique 0.5
UV-Visible	Présence des liaisons multiples. 0.5	100-350 nm 350-800nm 0.5 0.5	Transition électronique 0.5
IR	Présence des groupements fonctionnels 0.5	1-300 μm 0.5	Transition vibrationnelle ou rotationnelle 0.5
RMN	L'environnement électronique des hydrogènes dans les molécules 0.5	1m 0.5	Transition d'état de spins électronique et nucléaire 1

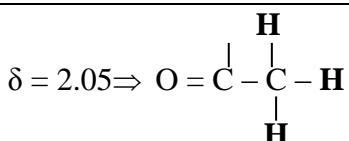
Exercice 2: (4pts)

Il s'agit d'une région comportant de nombreux petits pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire c-à-d Cette région est totalement caractéristique de la molécule.

Exercice 3: (9pts)

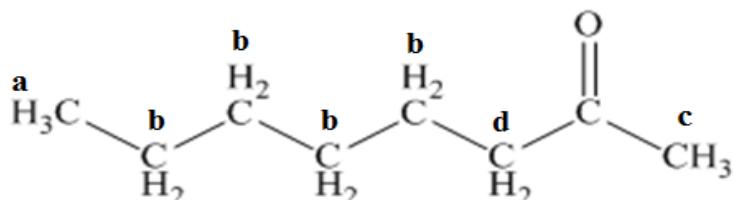
Nombre d'insaturation = $[2 \times N(C) - N(H) + 2]/2 = 1$

1

<u>RMN</u>		
Triplet, 3H $\Rightarrow CH_3^a$	0.5	$\delta = 0.90 \Rightarrow R - CH_3$ 0.5
Multiplet, 8H $\Rightarrow 4 CH_2^b$	0.5	$\delta = 1.0 - 1.6 \Rightarrow R - CH_2 - R'$ 0.5
Singulet, 3H $\Rightarrow CH_3^c$	0.5	$\delta = 2.05 \Rightarrow$  0.5
Triplet, 2H $\Rightarrow CH_2^d$	0.5	$\delta = 2.25 \Rightarrow R - CH_2 - CO - R'$ 0.5
IR		
Bande à $1715 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow C = O$	1	

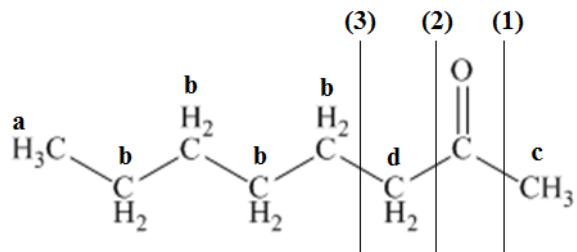
Donc la structure développée de la molécule **C₈H₁₆O** est :

1



m/e = 128

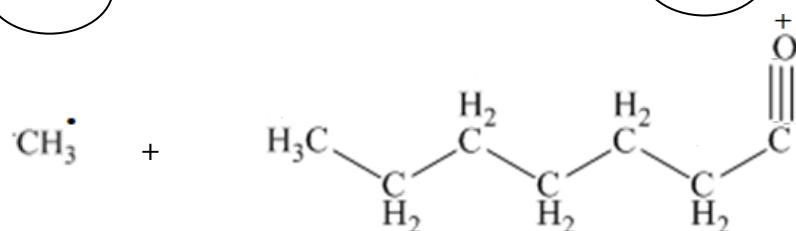
0.5



(1)

0.25

0.25



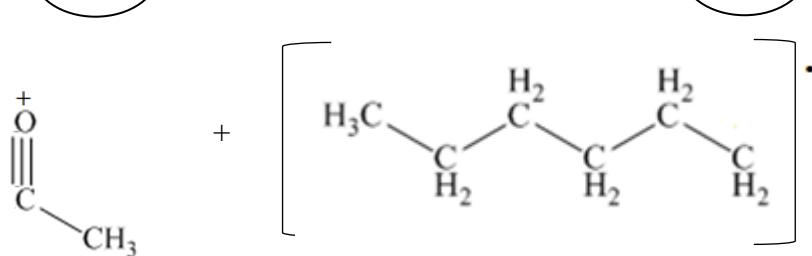
m/e = 15

m/e = 113

(2)

0.25

0.25



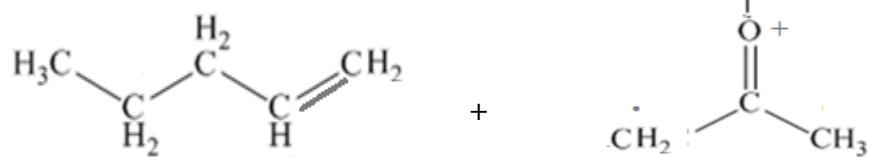
m/e = 43

m/e = 85

(3)

0.25

0.25



m/e = 70

m/e = 58

امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 13:00:01 المدة: 30:01	المادة: طرق التحليل الطيفي

الموضوع الثالث

Exercice 1: (6pts)

- 1) Relier le type de spectroscopie avec l'information qu'elle peut fournir à l'expérimentateur :

a) Résonance Magnétique Nucléaire	1) Force de la liaison chimique.
b) Infrarouge	2) Energie électronique.
c) UV-Visible	3) Environnement chimique de l'atome
d) Spectroscopie de masse	4) Mécanisme de rupture des liaisons.
- 2) Citer toutes les transitions électroniques possibles des molécules suivantes : CH₄, CH₃Br et CH₃COOH.
- 3) Parmi les noyaux suivants, quels sont ceux qui ne présentent pas de résonance magnétique nucléaire ? Justifier.

$$^{35}Cl, ^{24}Mg, ^{14}N, ^{98}Mo, ^{39}K, ^{28}Si, ^{31}P, ^{32}S$$
- 4) Quel est le nombre des signaux que comporte un spectre RMN des molécules suivantes : CH₃(CH₂)₂COOH, (CH₃)₃CCH₂OH, CH₃COCH₃

Exercice 2: (5pts)

A/ L'analyse d'un composé organique a fourni les résultats suivants :

- **Analyse élémentaire** : 63.16% du Carbone, 5.27% de l'Hydrogène, 31.58% de l'Oxygène et ayant une masse molaire de 152.
- **Spectroscopie IR** : bandes importantes à 3300 , 1700 , 3050 , 1540 , 1590 et 2990 cm⁻¹.
- Suggérer une structure développée pour ce composé

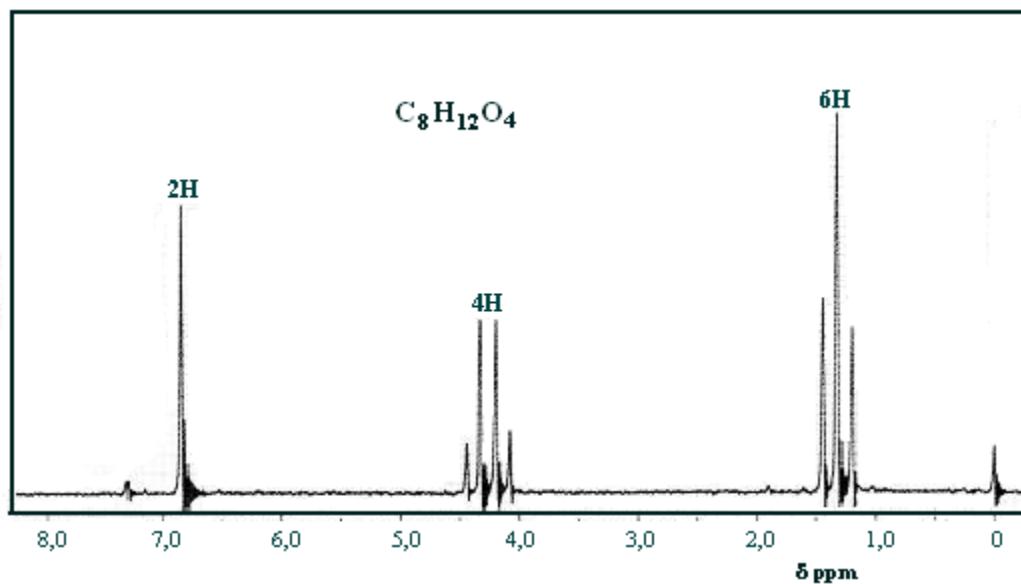
Exercice 3: (9pts)

1/ Quelle serait la distance entre 2 pics si le déplacement chimique δ est de 2ppm pour un appareil de 100 Méghertz ?

2/ Expliquer la raison de la variation des déplacements chimiques indiqués sur le tableau suivant :

	Déplacements chimiques des groupes d'hydrogènes équivalents.			Explication
Cas 1	CH	CH₂	CH₃	
	1.55	1.20	0.87	
Cas 2	CH₄	CH₃Cl	CH₃Br	
	0.23	3.05	2.68	
			2.16	

3/ Attribuer à chaque massif de pic du spectre RMN (H) représenté ci-dessous son groupe d'hydrogène correspondant et, donner la formule développée de l'échantillon ayant la formule brute C₈H₁₂O₄.



امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 01:30:00 المدة: 13:00	المادة: طرق التحليل الطيفي

الموضوع الثالث

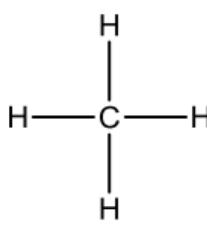
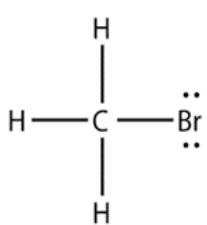
Exercice 1: (6pts)

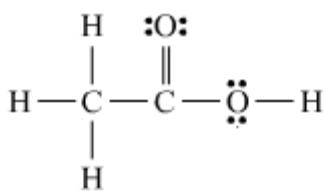
1) Relier le type de spectroscopie avec l'information qu'elle peut fournir à l'expérimentateur :

(0.5) x4

- Résonance Magnétique Nucléaire → Force de la liaison chimique.
- Infrarouge → Energie électronique.
- UV-Visible → Environnement chimique de l'atome
- Spectroscopie de masse → Mécanisme de rupture des liaisons.

2) Citer toutes les transitions électroniques possibles des molécules suivantes : CH₄, CH₃Br et CH₃COOH.

Molécule	Différentes transitions
CH ₄ 	(0.5) Transition : σ-σ*
CH ₃ Br 	(0.5) Transition : σ-σ* n- σ*

**(0.5)**

Transition :

 $\sigma-\sigma^*$ $\pi-\sigma^*$ $\pi-\pi^*$ $\pi-\pi^*$

- 3) Parmi les noyaux suivants, quels sont ceux qui ne présentent pas de résonance magnétique nucléaire ? Justifier. $^{35}\text{Cl}, ^{24}\text{Mg}, ^{14}\text{N}, ^{98}\text{Mo}, ^{39}\text{K}, ^{28}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{32}\text{S}$.

Noyau actif en RMN : possède **A** impaire ou **Z** impaire. **(1)**

Donc, les noyaux qui ne présentent pas de résonance magnétique nucléaire sont :

$^{24}\text{Mg}, ^{98}\text{Mo}, ^{28}\text{Si}, ^{32}\text{S}$ **(0.25) x 4**

- 4) Quel est le nombre des signaux que comporte un spectre RMN des molécules suivantes : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}, (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{COCH}_3$

Molécule	Nombre de signaux
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4 (0.5)
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	3 (0.5)
CH_3COCH_3	1 (0.5)

Exercice 2: (5pts)

A/

• Analyse élémentaire

Calcul de x, y et z

$$\begin{array}{l}
 152 \rightarrow 100\% \quad \Rightarrow x=8 \quad \boxed{0.5pt} \quad 152 \rightarrow 100\% \quad \Rightarrow y=8 \quad \boxed{0.5pt} \quad 152 \rightarrow 100\% \quad \Rightarrow z=3 \quad \boxed{0.5pt} \\
 \boxed{\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3}
 \end{array}$$

$12x \rightarrow 63.16\%$

$1y \rightarrow 5.27\%$

$16z \rightarrow 31.58\%$

• Spectroscopie IR

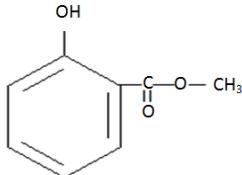
Calcul de nombre d'insaturation (n_i) : n_i = (2nc + 2 - n_H + n_N - n_X) / 2

$n_i(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3)=5 \text{ insaturations} \quad \boxed{0.5pt}$

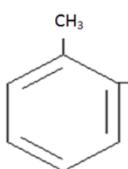
→ **I cycle aromatique (4inst) 0.25pt**
+1insaturation :soit 1 liaison"=" 0.25pt ou 1 "C=O" 0.25pt

λ (cm ⁻¹)	3300	3050	2990	1700	1540-1590
Groupement correspondant	O-H 0.25pt	C-H de cycle 0.25pt	C-H d'alcane 0.25pt	C=O 0.25pt	(C=C) aromatique 0.25pt

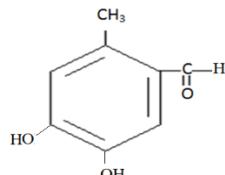
Structure 1pt



Ou



Ou



Exercice 3: (9pts)

1/

$$\delta = \frac{v_{échantillon} - v_0}{v_0} \cdot 10^6 = \frac{\Delta v}{v_0} \cdot 10^6$$

D'où $\Delta v = \frac{\delta \cdot v_0}{10^6}$

A.N $\Delta v = \frac{2 \cdot 10^6 \cdot 100}{10^6} = 200 \text{ Hz}$

2/

	Déplacements chimiques des groupes d'hydrogènes équivalents			Explication
Cas 1	CH	CH₂	CH₃	Plus il y a d'atomes d'hydrogène sur le carbone, plus le noyau observé est blindé. Et plus il y a blindage le déplacement δ diminue
	1.55	1.20	0.87	
Cas 2	CH₄	CH₃Cl	CH₃Br	L'effet électroattracteur fait augmenter le déblindage et par la suite augmenter le déplacement δ . Le classement de l'effet électroattracteur (même ordre que l'électronégativité) : H < I < Br < Cl
	0.23	3.05	2.68	
			CH₃I	2.16

3/ l'existencede 3 signaux ou massifs de pics \Rightarrow il y a 3 groupes d'hydrogènes équivalents.

Signal de : 1 pic (singulet) correspond à un nombre de 2H \Rightarrow pas de H voisins \Rightarrow les 2 groupes CH de la liaison HC=CH

Signal de : 4 pics (quadruplet) correspond à un nombre de 4H \Rightarrow 3 H voisins \Rightarrow les 2 groupes CH₂ adjacent à O de la liaison O=C-O-CH₂

Signal de : 3pics (triplet) correspond à un nombre de 6H \Rightarrow 2 H voisins \Rightarrow les 2 groupes CH₃ adjacent de CH₂.

