

إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2022-2021

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

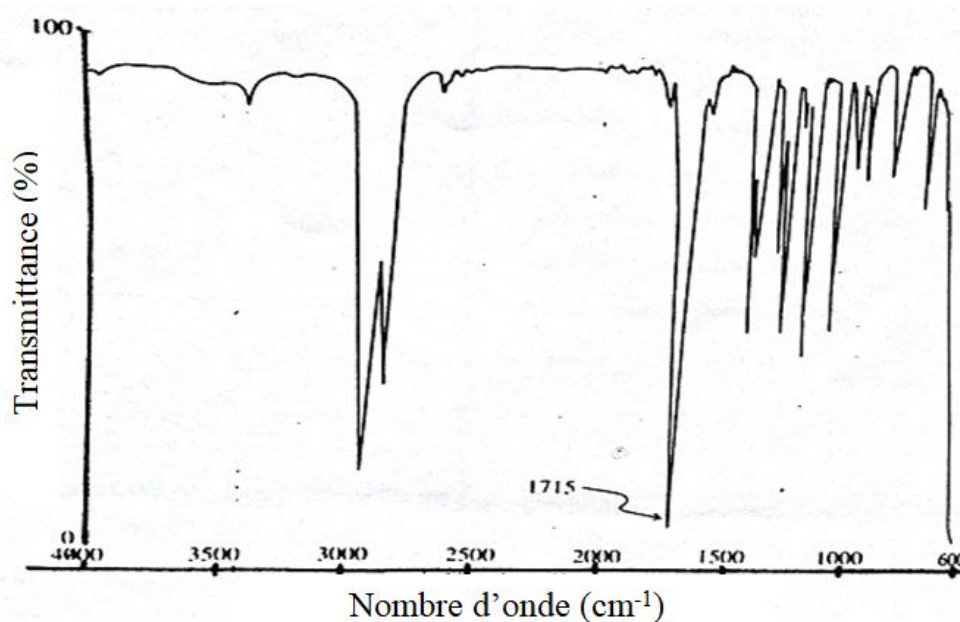
الموضوع الأول

Exercice 1: (9pts)

A/ Suggérer une structure pour un composé de formule C_7H_8O 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)



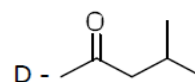
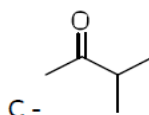
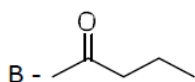
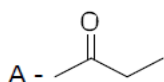
Suggérer une structure développée pour ce composé.

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).



إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

الموضوع الأول

Exercice 1: (9pts)

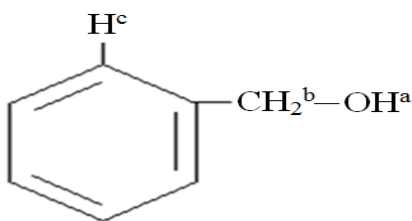
A/Spectroscopie RMN

$ni(C_7H_8O)=4$ **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	2	5
	0.25pt	0.25pt	0.25pt
	-OH	-CH ₂	H de cycle
	0.25pt	0.25pt	0.25pt

Structure **1pt**



B/

• Analyse élémentaire

Calcul de x, y et z

$$\begin{array}{l} 98 \rightarrow 100\% \quad \left. \begin{array}{l} \Rightarrow x=6 \end{array} \right\} \text{0.5pt} \quad 98 \rightarrow 100\% \quad \left. \begin{array}{l} \Rightarrow y=10 \end{array} \right\} \text{0.5pt} \quad 98 \rightarrow 100\% \quad \left. \begin{array}{l} \Rightarrow z=1 \end{array} \right\} \text{0.5pt} \quad C_6H_{10}O \\ 12x \rightarrow 73.47\% \quad \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \quad 1y \rightarrow 10.02\% \quad \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \quad 16z \rightarrow 16.32\% \quad \left. \begin{array}{l} \end{array} \right\} \end{array}$$

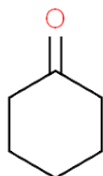
• Spectroscopie IR

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

ni(C₆H₁₀O)=2 insaturations **1pt**

1 liaison "≡" **0.25pt** → mais pas de pic entre 2100-2260cm⁻¹ **0.25pt**
ou 2 "=" { C=O **0.25pt** → Il existe un pic à 1715cm⁻¹ **0.25pt**
ou C=C **0.25pt** → pas de pic entre 1630-1800 **0.25pt**
ou 1"=" + 1 cycle **0.25pt** → Il existe un pic à 2900cm⁻¹ **0.25pt**

Structure **1.5pt**



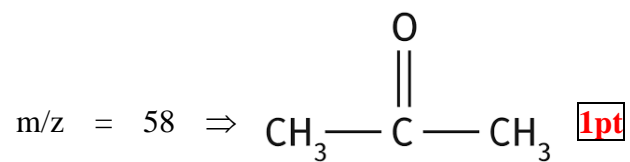
Exercice 2: (5pts)

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**

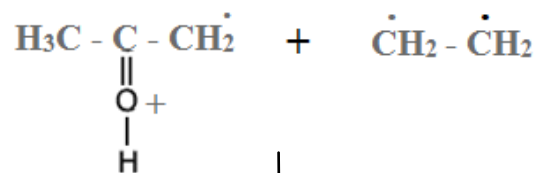
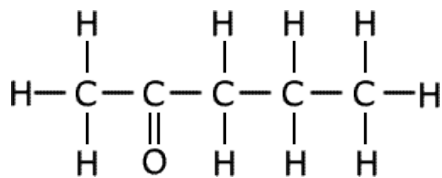
2- Butadiène-1,3 (217nm) C=C-C=C } λ_{\max} augmente due à l'ajout des
diméthyl- 2,3butadiene1,3 (260 nm) C=C(CH₃)-C=C(CH₃) } **radicaux (Effet bathochrome)** **1.5pt**

CH₃Cl (173nm) et CH₃Br (204nm) ⇒ λ_{\max} augmente due à la variation de l'électronégativité **1.5pt**

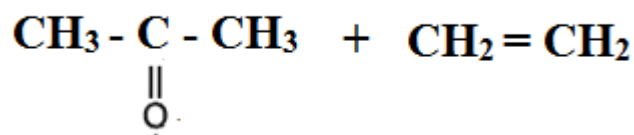
Exercice 3: (6pts)



C'est le composé B 1*5 pt



$m/z = 58$





إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

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: $\delta = 0.90\text{ ppm}$ (triplet, 3H), $\delta = 1.0 - 1.6\text{ ppm}$ (multiplet, 8H),
 $\delta = 2.05\text{ ppm}$ (singulet, 3H), $\delta = 2.25\text{ ppm}$ (trip, 2H).

Quelle est la structure développée de cette molécule ? Justifier.

إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

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 0.5 350-800nm 0.5	Transition électronique 0.5
IR	Présence des groupes 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)

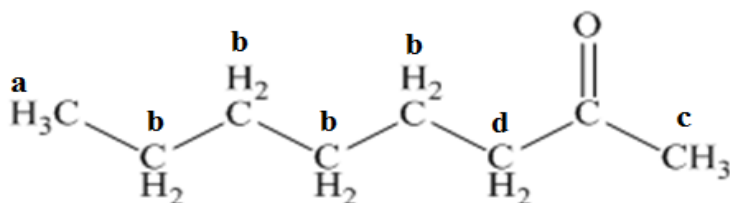
Nombre d'insaturation = $[2 \times N(C) - N(H) + 2]/2 = 1$

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	$\delta = 2.05 \Rightarrow O = \overset{\overset{H}{ }}{C} - \underset{\underset{H}{ }}{C} - H$	0.5
Triplet, 2H $\Rightarrow CH_2^d$	0.5	$\delta = 2.25 \Rightarrow R - CH_2 - CO - R'$	0.5
<u>IR</u>			
Bande à $1715\text{ cm}^{-1} \Rightarrow C = O$	1		

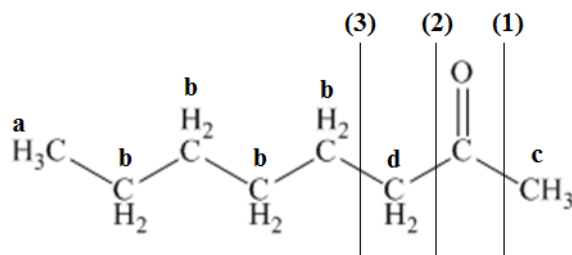
Donc la structure développée de la molécule **C₈H₁₆O** est :

1



m/e = 128

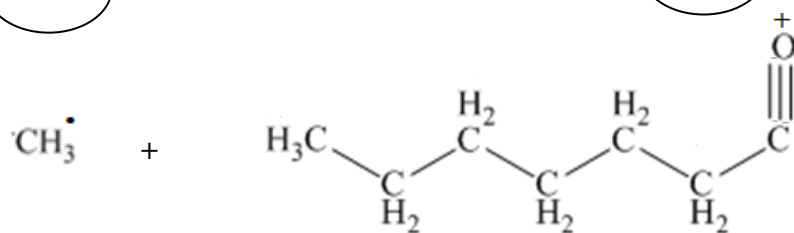
0.5



(1)

0.25

0.25



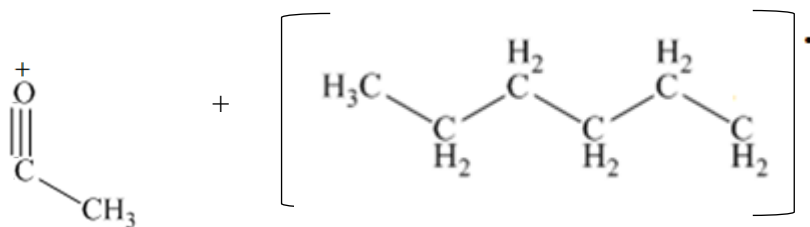
m/e = 15

m/e = 113

(2)

0.25

0.25



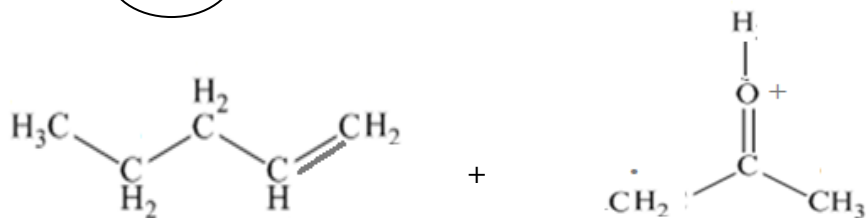
m/e = 43

m/e = 85

(3)

0.25

0.25



m/e = 70

m/e = 58



إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

الموضوع الثالث

Exercice 1: (6pts)

- 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.
- Citer toutes les transitions électroniques possibles des molécules suivantes : CH_4 , CH_3Br et CH_3COOH .
- Parmi les noyaux suivants, quels sont ceux qui ne présentent pas de résonance magnétique nucléaire ? Justifier.

$$^{35}_{17}\text{Cl}, ^{24}_{12}\text{Mg}, ^{14}_7\text{N}, ^{98}_{42}\text{Mo}, ^{39}_{19}\text{K}, ^{28}_{14}\text{Si}, ^{31}_{15}\text{P}, ^{32}_{16}\text{S}$$
- Quel est le nombre des signaux que comporte un spectre RMN des molécules suivantes : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$, CH_3COCH_3

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

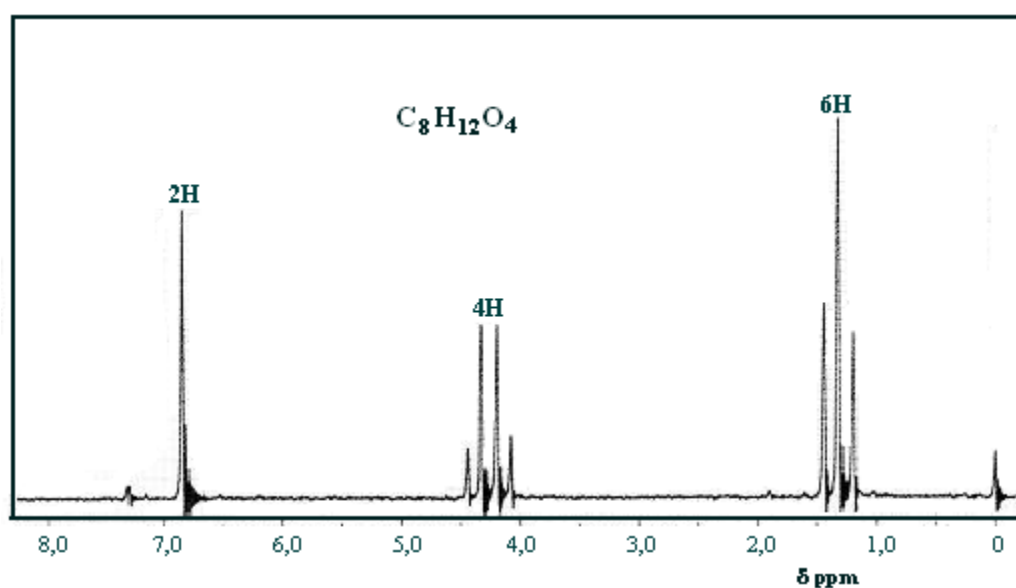
Exercice 3: (9pts)

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

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		CH ₂	CH ₃	
	1.55		1.20	0.87	
Cas 2	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	
	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.



إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

الموضوع الثالث

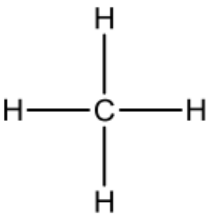
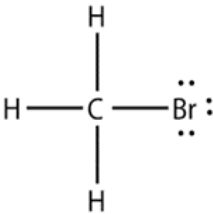
Exercice 1: (6pts)

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

(0.5) x4

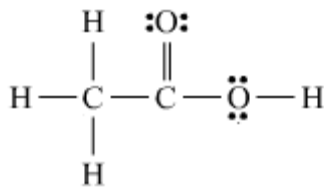
- | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| - Résonance Magnétique Nucléaire | - Force de la liaison chimique. |
| - Infrarouge | - Energie électronique. |
| - UV-Visible | - Environnement chimique de l'atome |
| - Spectroscopie de masse | - Mécanisme de rupture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

2) Citer toutes les transitions électroniques possibles des molécules suivantes : CH_4 , CH_3Br et CH_3COOH .

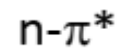
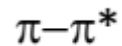
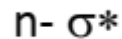
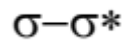
Molécule	Différentes transitions
CH_4 	(0.5) Transition : $\sigma - \sigma^*$
CH_3Br 	(0.5) Transition : $\sigma - \sigma^*$ $n - \sigma^*$



(0.5)



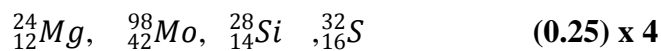
Transition :



- 3) Parmi les noyaux suivants, quels sont ceux qui ne présentent pas de résonance magnétique nucléaire ? Justifier. $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{98}_{42}\text{Mo}$, $^{39}_{19}\text{K}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{32}_{16}\text{S}$.

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

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



- 4) Quel est le nombre des signaux que comporte un spectre RMN des molécules suivantes : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$, CH_3COCH_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

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

$$12x \rightarrow 63.16\%$$

$$1y \rightarrow 5.27\%$$

$$16z \rightarrow 31.58\%$$

• Spectroscopie IR

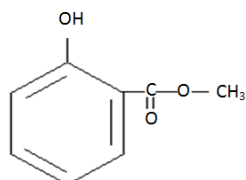
Calcul de nombre d'insaturation (n_i) : $n_i = (2n_c + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$

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

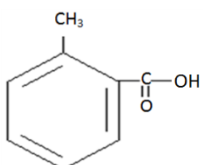
⇒ **1 cycle aromatique (4inst) 0.25pt**
 + **1insaturation :soit 1 liaison"=" 0.25pt ou 1 "C=O" 0.25pt**

λ (cm ⁻¹)	3300	3050	2990	1700	1540-1590
Groupelement 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

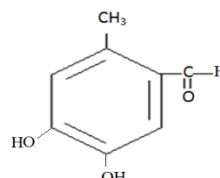
Structure **1pt**



Ou



Ou



Exercice 3: (9pts)

1/

$$\delta = \frac{\nu_{\text{échantillon}} - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6 = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \cdot 10^6$$

D'où $\Delta \nu = \frac{\delta \cdot \nu_0}{10^6}$

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

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	CH3I	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	2.16	

3/ l'existence de 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.

