

1- On utilise un tampon acide borique/borate de sodium (pH = 8,5) et on mesure le temps de migration de l'acide p-hydroxy benzoïque (pHB), de l'acide acétique phydroxyphenyl (pHP) et de l'oxyde de mésityl. L'ordre de sortie des produits est le suivant :

1- Oxyde de mésityl (espèce neutre)

2- Acide pHP (anion)

3- Acide pHB (anion)

Avec une tension $U = 20000 \text{ V}$, une longueur de capillaire $L = 60 \text{ cm}$, et une longueur effective $l = 50 \text{ cm}$, on obtient les résultats suivants :

Espèce	Oxyde de mésityl	Acide pHP	Acide pHB
t_m (min)	3,79	5,91	6,23

-Déterminer la valeur de la vitesse du flux électroosmotique « V_{eo} ».

- A. $V_{eo} = 14,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ B. $V_{eo} = 21,98 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$
 C. $V_{eo} = 13,19 \text{ cm.min}^{-1}$ D. $V_{eo} = 15,83 \text{ cm.min}^{-1}$
 E. $V_{eo} = 26,38 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$

2- A partir de la question 1, en déduire la valeur de la mobilité électro-osmotique μ_{eo} ?

- A. $\mu_{eo} = 3,96 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ B. $\mu_{eo} = 1,099 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 C. $\mu_{eo} = 6,59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ D. $\mu_{eo} = 4,74 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
 E. $\mu_{eo} = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

3- Parmi les propositions suivantes concernant la loi de Beer-Lambert, indiquer la ou les proposition(s) exacte(s):

- A. Elle s'applique aux dosages chromatographiques.
 B. Elle s'applique aux dosages spectrophotométriques.
 C. Elle est valable quelle que soit la concentration de la solution.
 D. Ce n'est pas une loi additive.
 E. Elle n'est applicable qu'en lumière polychromatique.

4- Soit une solution aqueuse à pH = 10,7 d'un phénol dont la concentration est égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Quelle est l'absorbance de cette solution à 324 nm dans une cuve de 1 cm, sachant qu'à cette longueur d'onde le coefficient d'absorption molaire de ce phénol est égal à $850 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la forme ionisée et à $320 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la forme moléculaire.

On donne pK_a du phénol = 10

- A. $A = 0,16$ B. $A = 0,425$ C. $A = 0,292$
 D. $A = 0,328$ E. $A = 0,380$

5- La constante d'acidité d'un indicateur acide-base a été déterminée en préparant trois solutions, chacune ayant une concentration totale en indicateur de $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. première solution a été rendue fortement acide avec du HCl et présente une absorbance de 0,250. La deuxième solution a été rendue fortement basique et a une absorbance de 1,40. Le pH de la troisième solution a été mesuré à 2,91, avec une absorbance de 0,662. Quelle est la valeur de K_a pour l'indicateur?

- A. $K_a = 3,56 \cdot 10^{-4}$ B. $K_a = 3,78 \cdot 10^{-4}$ C. $K_a = 4,90 \cdot 10^{-4}$
 D. $K_a = 5,12 \cdot 10^{-4}$ E. $K_a = 6,87 \cdot 10^{-4}$

6- On détermine l'absorption d'un composé X à caractère faiblement acide à différents pH, le trajet optique = 1 cm (figure 1). A la longueur d'onde λ_0 , les résultats sont les suivants :

pH = 13,0 : Absorbance = 1,000. / pH = 2,0 : Absorbance = 0,000.

Dans un tampon ammoniacal :

pH = 9,2 Absorbance = 0,614.

Quel est le pK_a du composé X ?

- A. $pK_a = 7,2$
 B. $pK_a = 9,2$
 C. $pK_a = 8,99$
 D. $pK_a = 1,79$
 E. $pK_a = 8,3$

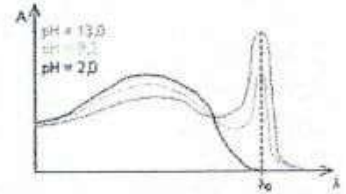


Figure 1 : absorption du composé X

7- Les spectres d'absorption de la butan-2-one et de la but-3-èn-2-one déterminés dans le cyclohexane. Le spectre de chaque composé donne deux bandes d'absorption (figure 2) :

$\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ pour l'un.

$\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 219 \text{ nm}$ pour l'autre.

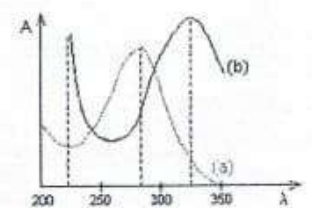


Figure 2 : Les spectres d'absorption dans le cyclohexane

Attribuer à chacun des composés le spectre qui lui correspond et donner l'origine des bandes ?

- A. Spectre(b) correspond à la but-3-èn-2-one et le spectre(a) correspond à la butan-2-one.
 B. Spectre(a) : $\lambda_{\max} = 185 \text{ nm}$ correspond à la bande R, $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ correspond à la bande K.
 C. Spectre(b) : $\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$ correspond à la bande R, $\lambda_{\max} = 219 \text{ nm}$ correspond la bande K.
 D. La bande K correspond à l'énergie la plus faible donc $\lambda_{\max}$ la plus élevée par rapport à la bande R.
 E. Le spectre (b) présente des $\lambda_{\max}$ plus grandes que celles du spectre (a) causées par la présence de fonction $c=O$ (effet bathochrome par conjugaison).

8-D'après la question7, On réalise le spectre de ces composés dans l'éthanol. Quelles sont les modifications des spectres(a)et (b).

- A. Pas de changement car le solvant polaire n'influence pas l'absorption.
 B. Il y a modifications des deux spectres lors du passage à un solvant polaire (éthanol).
 C. Les bandes R se déplacent vers la droite « red-shift » et les bandes K subissent un effet « bleu-shift ».
 D. Les bandes R subissent un effet hypsochrome « bleu-shift » : déplacement vers la gauche.
 E. Les bandes K subissent un effet hyperchrome « red-shift » : déplacement vers la droite.

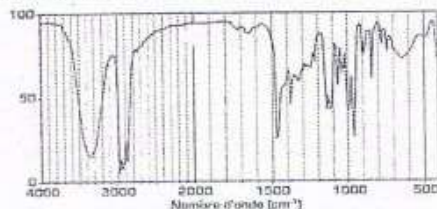
9- La concentration du phénol dans un échantillon d'eau est déterminée en séparant le phénol des impuretés non volatiles par distillation, puis par réaction avec la 4-aminoantipyrine et du $K_3Fe(CN)_6$ à pH 7,9 pour former un complexe d'antipyrine coloré. Un étalon de phénol d'une concentration de 4,00 ppm a une absorbance de 0,424 à une longueur d'onde de 460 nm en utilisant une cellule de 1,00 cm.

Un échantillon d'eau est distillé et une aliquote de 50,00 mL du distillat est placée dans une fiole jaugée de 100 mL et diluée au volume avec de l'eau distillée. L'absorption de cette solution est de 0,394. Quelle est la concentration du phénol (en parties par million) dans l'échantillon d'eau ?

- A. 4.48 ppm
- B. 6.60 ppm
- C. 7.44 ppm
- D. 8.93 ppm
- E. 10.76 ppm

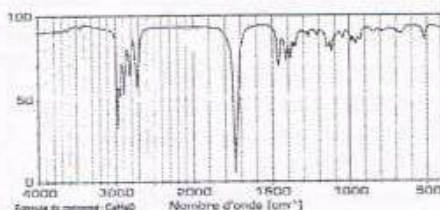
10- Le spectre suivant correspond à :

- A. L'hexane
- B. L'hexan-3-ol
- C. 2-Hexanone
- D. L'hexanal
- E. Hexane-2,5-dione



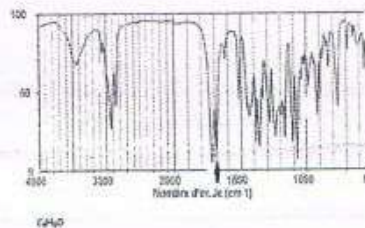
11- Le spectre suivant correspond à :

- A. Acide
- B. Cétone
- C. Aldéhyde
- D. Anhydride
- E. Amine



12- A quelle fonction correspond la bande citée dans le spectre du C_4H_6O :

- A. Bande d'élongation $>C=O$
- B. Bande d'élongation $>C=C<$
- C. Bande d'élongation $=C-H$
- D. Bande d'élongation $O-H$
- E. Bande d'élongation $C-N$



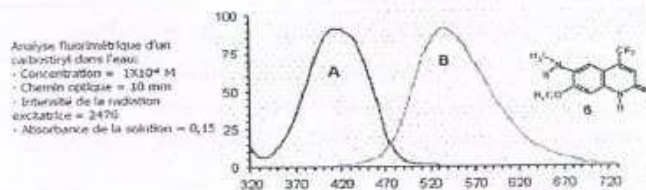
13- Dans la spectroscopie Raman :

- A. La Raie de Rayleigh correspond à une diffusion élastique.
- B. Si la molécule ne possède pas de centre de symétrie, quelques vibrations seront à la fois active en IR et en Raman.
- C. Si l'observation d'un spectre IR et Raman ne montre aucune bande commune, la molécule est non symétrique.
- D. Si des bandes communes sont observées dans les spectres IR Raman, la molécule possède un centre de symétrie.
- E. Si des bandes communes sont observées dans les spectres IR Raman, la molécule n'a pas de centre de symétrie.

14- En Fluorescence :

- A. Seules les transitions $n \rightarrow \pi^*$ donnent lieu à une fluorescence
- B. Le spectre d'émission correspond aux longueurs d'ondes pour lesquelles un fluorochrome excité réémet une partie de cette énergie sous forme de lumière.
- C. Le spectre d'émission donne la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée.
- D. Le spectre d'émission est en général décalé vers les basses énergies par rapport au spectre d'excitation
- E. La fluorescence est intense si la molécule est rigide

15- A partir de ce spectre :



- A. le spectre d'excitation est le spectre A
- B. le spectre d'excitation est le spectre B
- C. le spectre d'émission est le spectre A
- D. le spectre d'émission est le spectre B
- E. La longueur d'onde max d'excitation : $\lambda = 410$ nm

16- La constante de couplage J dépend :

- A. De la position relative des protons dans la molécule
- B. De sa géométrie
- C. De l'environnement chimique des protons
- D. Du champ magnétique appliqué
- E. De la fréquence du matériel utilisé

17- Le TMS est une :

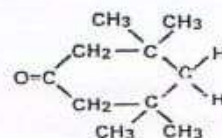
- A. Référence en RMN 1H
- B. Molécule non symétrique
- C. Molécule qui résonne à 1 ppm
- D. Molécule avec 9 protons équivalents chimiquement
- E. Molécule qui résonne à 0 ppm

18- Le spin du proton isolé dans un champ est égal :

- A. $(\frac{1}{2})$
- B. $\frac{1}{2}$ avec un état de spin
- C. $\frac{1}{2}$ avec deux état de spin ($m_I = 1/2, m_I = -1/2$)
- D. $\frac{1}{2}$ avec deux niveaux d'énergies
- E. $(-\frac{1}{2})$

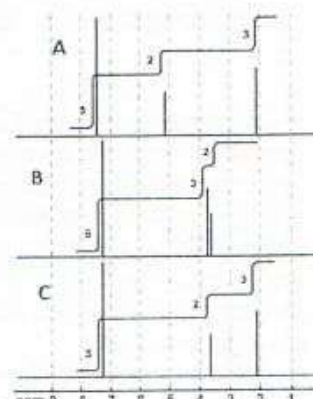
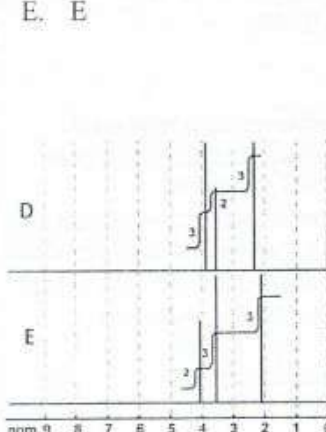
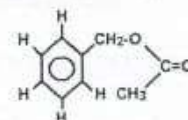
19- Combien de signaux peut-on attendre pour le spectre de ce composé ?

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
- E. 5

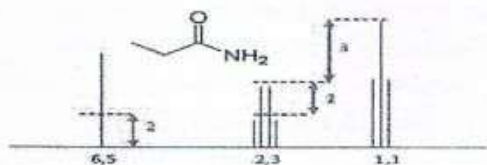


20- A quel spectre correspond ce composé ?

- A. A
- B. B
- C. C
- D. D
- E. E



n donne le spectre RMN du propanamide



Le singulet à 6,5 ppm correspond :

- A. Aux deux protons de l'azote
- B. A un proton de l'azote
- C. A un proton du méthyle CH_3
- D. Aux deux protons du groupe CH_2
- E. Aux deux protons de CH_2 non couplés

22- A partir du spectre de la question 21, le triplet à 1,1 ppm correspond aux :

- A. Deux protons du groupe CH_2
- B. Trois protons du méthyle CH_3
- C. Deux protons de l'azote
- D. Deux protons de l'azote couplés avec deux protons de CH_2
- E. Trois protons du méthyle CH_3 couplés avec deux protons de CH_2

23- A partir du spectre de la question 21, le quadruplet à 2,3 ppm correspond :

- A. Aux deux protons du groupe CH_2
- B. Aux deux protons du groupe CH_2 couplés avec les trois protons du méthyle.
- C. Aux deux protons dédoublés
- D. Aux deux protons du groupe CH_2 couplés avec deux protons de l'azote
- E. Aux deux protons du groupe CH_2 couplés avec un proton de CH_3

24- Pour effectuer une analyse par émission le mélange combustible/comburant préconisé est : acétylène/protoxyde d'azote alors que pour l'absorption on utilise le mélange : acétylène/air. Pourquoi ?

- A. Pour obtenir une température moins élevée nécessaire pour atomiser l'atome
- B. Pour obtenir une température plus élevée nécessaire pour exciter l'atome
- C. Pour obtenir une température moins élevée nécessaire pour ioniser l'atome
- D. Pour obtenir une température plus élevée nécessaire pour atomiser l'atome
- E. Pour obtenir une température plus élevée nécessaire pour ioniser l'atome

25- Pour pallier à l'interférence du Ni lors du dosage du Co par absorption atomique, on propose de diluer la solution pour abaisser la concentration de l'interfèrent, et d'utiliser une flamme protoxyde d'azote/acétylène. Quel est l'objectif du changement de flamme ?

- A. Augmenter la T° pour favoriser la volatilité et l'atomisation du Co
- B. Augmenter la T° pour favoriser la volatilité et l'excitation du Co
- C. Augmenter la T° pour favoriser la volatilité et l'ionisation du Co
- D. Augmenter la T° pour favoriser la volatilité et l'atomisation du Ni
- E. Augmenter la T° pour favoriser la volatilité et l'excitation du Ni

26- Calculez le rapport des populations des niveaux de résonance et fondamental de l'atome de Ba à 2000K. La longueur d'onde de la transition correspondante est de 553,5nm et le rapport des poids statistiques est $g_r/g_0=3$

- A. $5,67 \cdot 10^{-6}$
- B. $6,78 \cdot 10^{-6}$
- C. $7,89 \cdot 10^{-6}$
- D. $8,12 \cdot 10^{-6}$
- E. $8,54 \cdot 10^{-6}$

27- En absorption atomique et émission de flamme :

- A. L'atomiseur transforme l'échantillon à analyser en une population d'atomes excités
- B. Le modulateur élimine les lumières parasites (atomes excités, flamme)
- C. Le rôle de la source lumineuse est de produire une radiation lumineuse à la λ caractéristique de l'élément à doser.
- D. Les phosphates forment avec le calcium un composé stable $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ réfractaire
- E. L'ICP-AES et L'ICP-MS constituent un outil universel pour le dosage simultané de plusieurs éléments

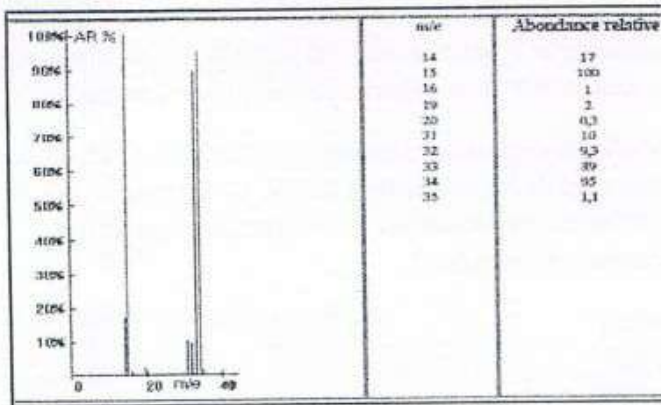
28- En absorption atomique et émission de flamme :

- A. La SAA four présente des interférences très marquées si la matrice est complexe
- B. La SAA four présente interférences chimiques et physiques moins importantes que la SAA flamme
- C. La SAA four est plus rapide que la SAA flamme
- D. Les interférences spectrales peuvent être corrigées par application de l'effet Zeeman
- E. les interférences en ICP sont essentiellement chimiques

29- Cocher la ou les réponses justes concernant la spectrophotométrie de masse :

- A. Tous les analyseurs mesurent des valeurs m/z .
- B. La détection des ions dans FTICR est basée sur la mesure de leur fréquence de rotation dans un champ magnétique intense.
- C. Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, dont les barres opposées portent un potentiel différent.
- D. Dans l'ionisation dure les Ions moléculaires, sont à nombre impair d'électrons.
- E. La spectrométrie de masse tandem, comportant au moins trois analyseurs en série.

30- Le spectre suivant a été obtenu par bombardement électronique (EI), indiquer la ou les proposition(s) exacte(s):



- A. Le pic moléculaire à $m/z=34$
- B. Le pic de base est le même pic moléculaire
- C. Le pic moléculaire regroupe les isotopes les moins abondants dans la nature.
- D. Les spectromètres de masse fonctionnent à de très basse pression afin de réduire la probabilité de collisions entre ions et autres molécules dans l'analyseur.
- E. L'ionisation par bombardement électronique donne des informations structurales précieuses.



Date de l'épreuve : 03/07/2019

Corrigé Type

Barème par question : 0,666667

N°	Rép.
1	BC
2	AC
3	B
4	E
5	E
6	C
7	ACE
8	BDE
9	C
10	B
11	C
12	B
13	ABE
14	DE
15	ADE
16	ABC
17	AD
18	ACD
19	C
20	A
21	A
22	BE
23	AB
24	B
25	A
26	B
27	BCDE
28	AD
29	ABD
30	ADE

