

L3 Physique et Chimie

Examen du Module C522 : Spectroscopies appliquées

SPECTROSCOPIES MOLECULAIRES

[A. Tabariès]

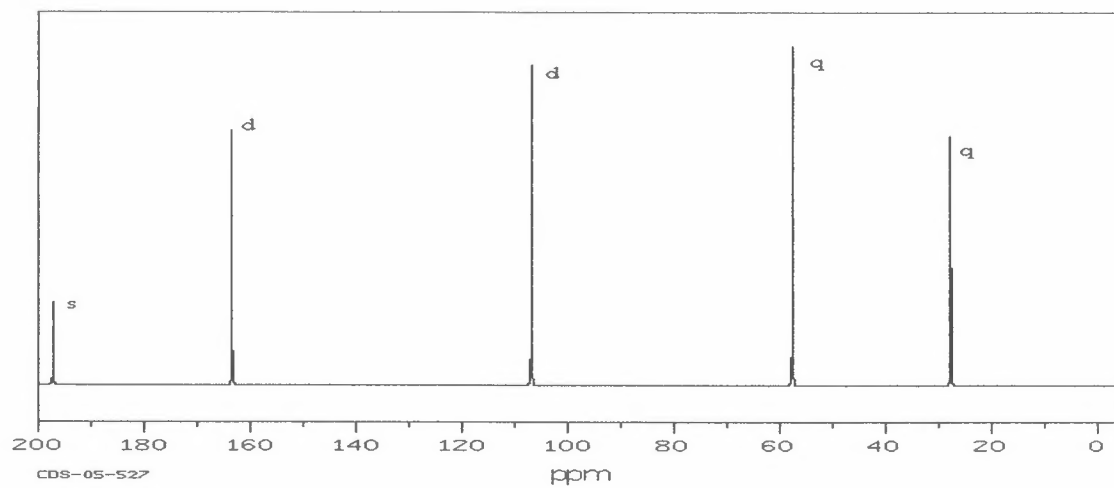
*Déterminez la structure des molécules A, B et C d'après leur spectre.*

*Pour la molécule A : déterminez également sa configuration*

*Ne pas oublier les justifications !*

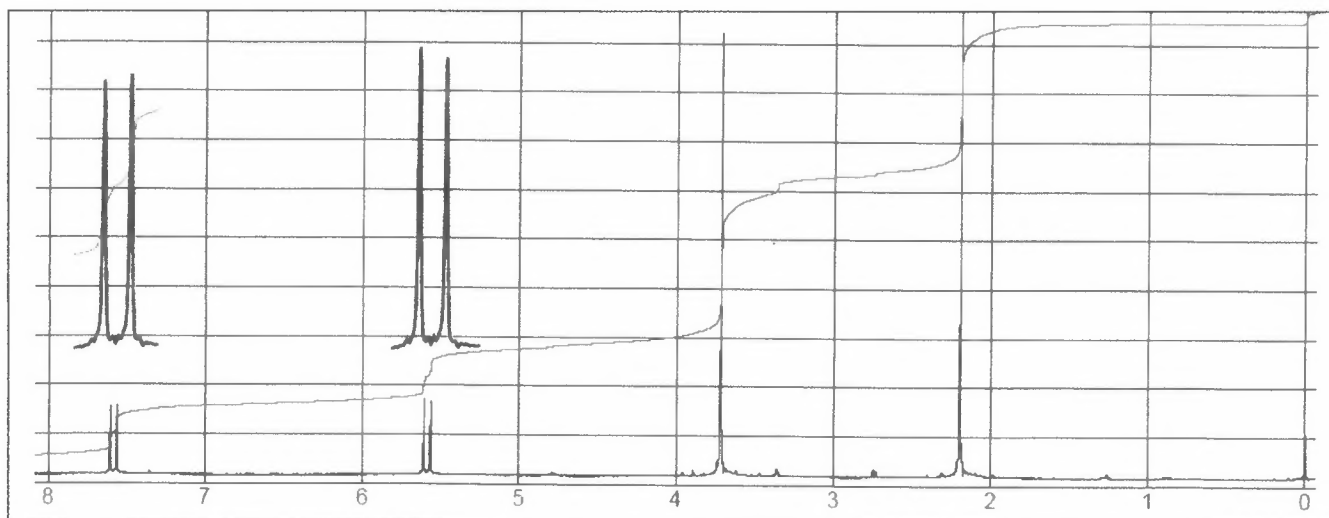
**MOLECULE A : C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>**

RMN C13 [Enregistré à 16 MHz dans CDCl<sub>3</sub>]

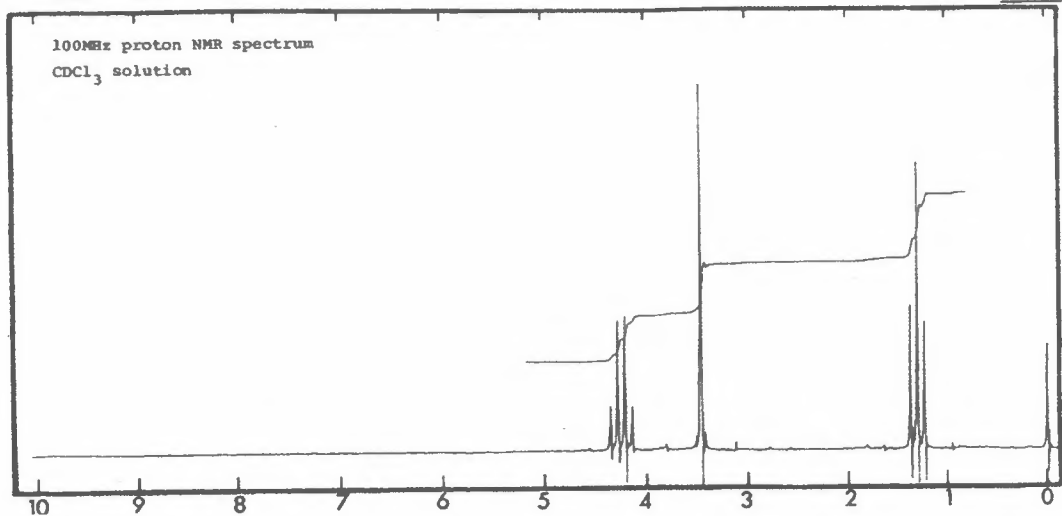
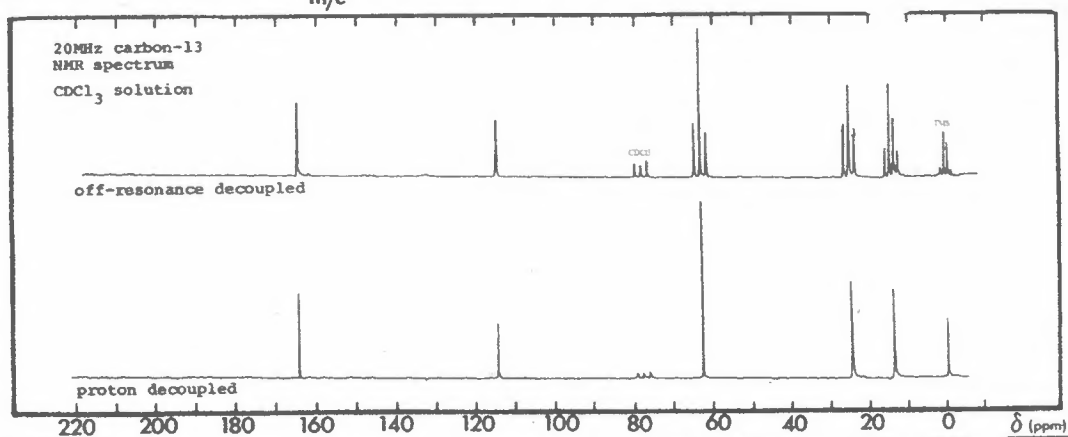
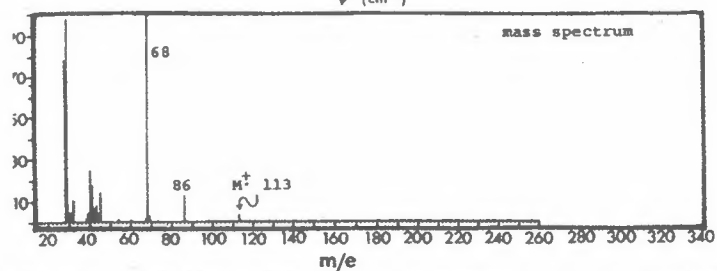
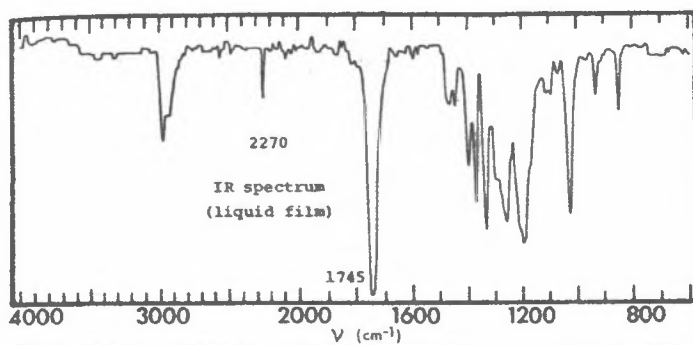


RMN H1 [Enregistré à 400 MHz dans CDCl<sub>3</sub>]

**Echelle pour les agrandissements : 10 cm ↔ 1 ppm**

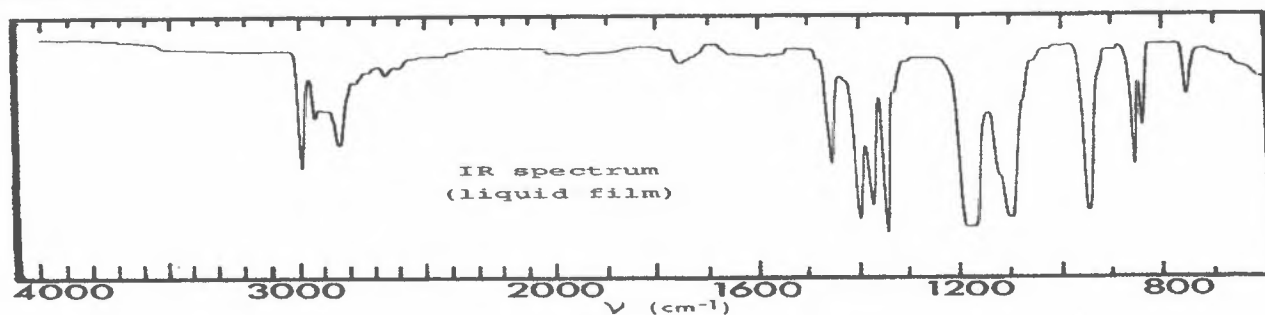


**MOLECULE B:  $M^+ = 113$**

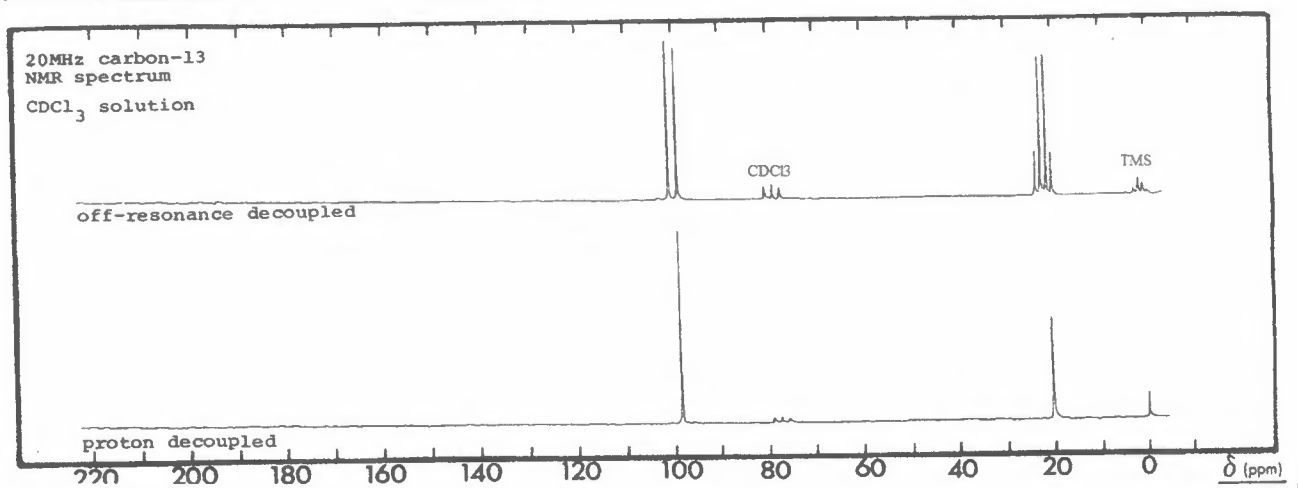


MOLECULE C : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

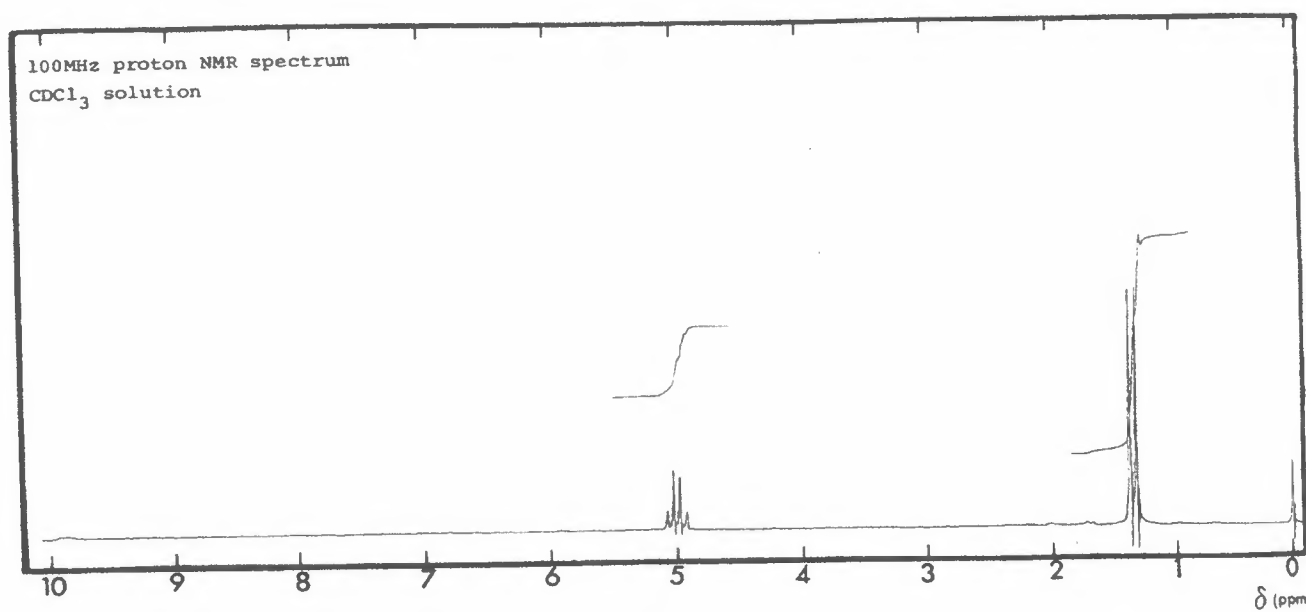
Spectre IR



Spectre RMN C13



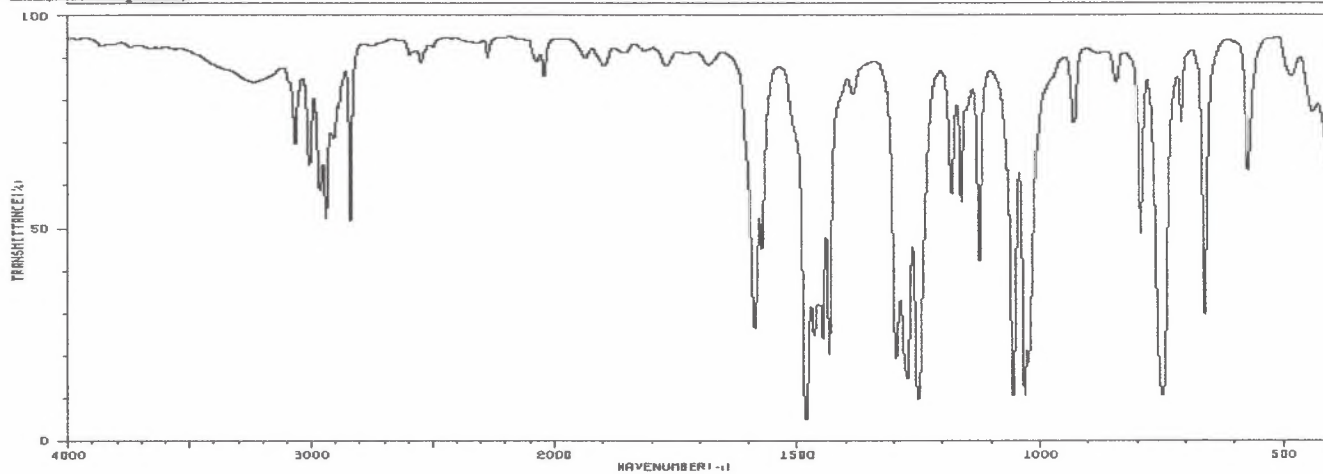
Spectre RMN H1



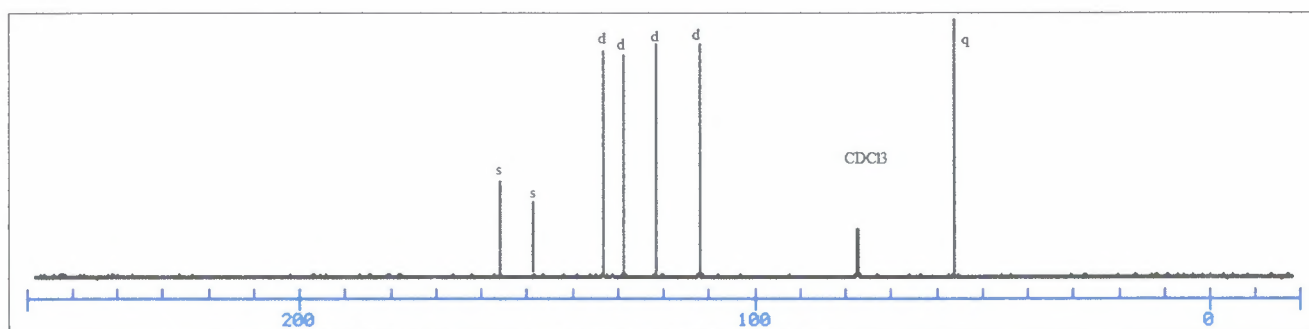
**MOLECULE D : C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OBr**

- Attribuez tous les signaux en RMN H<sup>1</sup> -

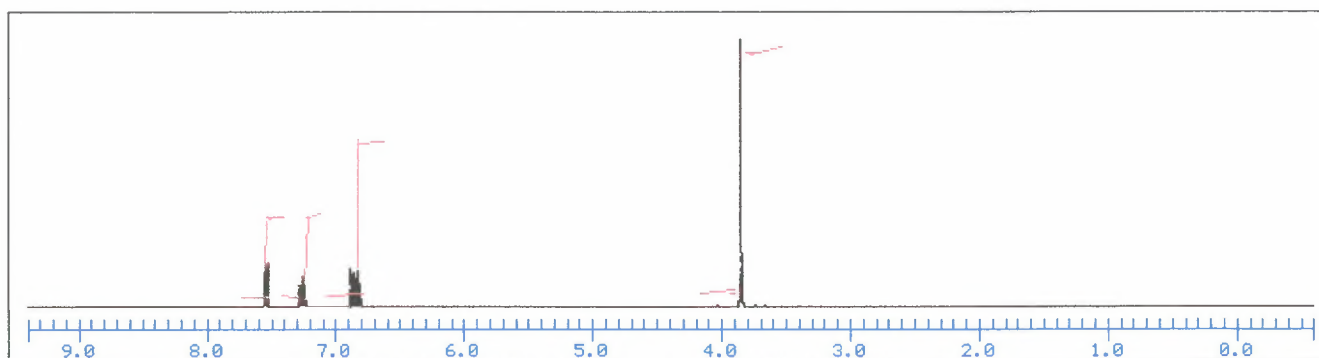
IR (film liquide)



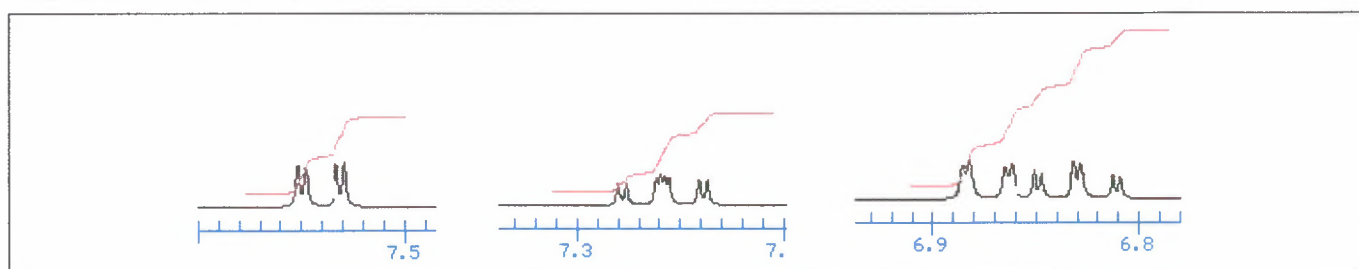
RMN C<sup>13</sup> (100 MHz ; CDCl<sub>3</sub>)



RMN H<sup>1</sup> (400 MHz)



Agrandissements des signaux entre 6 et 8 ppm



**L3 Licence Physique chimie, Université de Toulon**  
**O531 outils mathématiques**  
**vendredi 25 juin 2015**

( durée 2h, barème donné à titre indicatif, calculatrice, téléphone et documents non autorisés)

**Questions de cours (2 points)**

Comment est définie la distribution de Dirac ? Montrer que la Transformée de Fourier de la distribution de Dirac est la distribution 1.

**Exercice 1 : distribution (4 points)**

Montrer que pour une distribution régulière  $T$ ,  $\langle xT, \varphi \rangle = \langle T, x\varphi \rangle$ . Appliquer ce résultat à la distribution de Dirac et montrer que  $\langle x\delta, \varphi \rangle = 0$ ,  $\langle x\delta', \varphi \rangle = -\langle \delta, \varphi \rangle$ ,  $\langle x\delta'', \varphi \rangle = -2\langle \delta', \varphi \rangle$

**Exercice 2 : série de Fourier (4 points)**

Représenter puis développer en série de Fourier la fonction périodique définie par  $f(x) = x^2$  sur l'intervalle  $[-\pi, \pi]$

**Exercice 3: Convolution de fonctions et de distributions (5 points)**

Déterminer puis représenter les fonctions suivantes :

- a)  $H \otimes H(t)$  où  $H$  désigne la fonction de Heaviside
- b)  $\Pi \otimes H(x)$  où  $\Pi$  désigne la fonction porte

**Vous traiterez l'un des exercices "4" au choix**

**Exercice 4: Transformée de Fourier (5 points)**

Une onde se propage le long de l'axe  $x$ . Cette onde subit un déphasage  $2\pi\alpha(x)$  qui dépend de  $x$ , lors de sa traversée d'une lame d'épaisseur totale  $d$ . On admettra que l'onde à la sortie de la lame peut s'écrire, avec  $A = \text{constante}$ ,  $\Phi(s) = A \int_{-d/2}^{d/2} \exp(-2i\pi\alpha(x)) \exp(-2\pi isx) dx$

a) En utilisant le formalisme des transformées de Fourier, montrer que

$$\Phi(s) = A \text{TF}[\exp(-i2\pi\alpha(x))] \otimes \frac{\sin \pi s d}{\pi s}, \text{ où } \otimes \text{ désigne le produit de convolution}$$

b) dans le cas où le déphasage est linéaire, c'est-à-dire  $\alpha(x) = \alpha_0 x$ , exprimer  $\Phi(s)$  en fonction d'un sinus cardinal et d'une distribution de Dirac translattée.

**Exercice 4 : transformée de Fourier de fonctions gaussiennes (5 points)**

On note  $\tilde{f}(s)$  la transformée de Fourier de  $f(x)$ .

a) Donner la définition de  $\tilde{f}(s)$ . Exprimer la dérivée  $\tilde{f}'(s) = \frac{df(s)}{ds}$ .

b) Montrer que  $\tilde{f}(s)$  et  $\tilde{f}'(s)$  sont liées par l'équation différentielle  $\tilde{f}'(s) + 2\pi i s \tilde{f}(s) = 0$ .

Quelles sont les solutions générales de cette équation ?

c) En déduire de la transformée de Fourier de  $e^{-\pi x^2}$  est  $e^{-\pi s^2}$ . (indication  $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx = 1$ ).

**Faculté des Sciences de l'Université de Toulon**  
**L3 Physique Chimie, parcours Physique-Chimie**  
**25 juin 2015, P661: diffraction, durée 2h**  
**(Barème donné à titre indicatif, calculatrice autorisée)**

**Exercice (6 points) : diffraction par association d'ouvertures**

Un écran plan opaque est percé de quatre ouvertures carrées, de côté  $a$ , disposées en une croix centrée en  $O(0,0)$ , dont les bras ont une longueur  $d$ . Les positions sur l'écran sont repérées par  $(x,y)$ . Cet écran est éclairé en incidence normale par un faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ . On observe la figure de diffraction due aux ouvertures dans le plan focal d'une lentille convergente, de distance focale image  $f$ . Un point  $M$  sur l'écran d'observation est repéré par ses coordonnées  $(X, Y)$ .

- 1) Exprimez la fonction transparence de l'écran, à l'aide de distributions de Dirac.
- 2) Rappelez l'expression de la transformée de Fourier d'une fonction porte de largeur  $a$ . Exprimer la transformée de Fourier de la fonction transparence de l'écran, en appelant  $\mu$  la variable conjuguée de  $x$  et de  $\nu$  la variable conjuguée de  $y$ . En déduire l'amplitude diffractée en fonction de  $\mu$  et  $\nu$ .
- 3) Exprimer  $\mu$  et  $\nu$  en fonction de  $X$  et  $Y$ . Quelle est l'expression de l'intensité en un point  $M(X, Y)$  de l'écran ? Représenter schématiquement la figure de diffraction dans le cas où  $d = 4a$  et décrire cette figure en une ou deux phrases.

**Diffraction par la matière (10 points):**

Le nitrure de gallium GaN est un composé qui peut cristalliser sous deux formes, une forme hexagonale (A) et une forme cubique (B). La maille hexagonale a pour paramètres  $a = 0.32$  nm,  $c = 0.52$  nm, les positions atomiques sont : Ga  $(0,0,0)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/2)$  N  $(0,0, 3/8)$   $(1/3, 2/3, 1/2 + 3/8)$

La maille cubique a pour paramètres  $a = 0.45$  nm, les positions atomiques sont : Ga  $(0, 0, 0)$ , N  $(1/4, 1/4, 1/4)$  + translations du c.f.c

- 1) Rappelez l'expression littérale du facteur de structure de plans  $(hkl)$ . Exprimer les facteurs de structure de la forme hexagonale  $F_{hkl}^A$  et cubique  $F_{hkl}^B$ . On notera  $f_{Ga}$  et  $f_N$  les facteurs de diffusion du gallium et de l'azote. Déterminer les règles d'extinction pour GaN (A) puis (B).

- 2) Calculer pour la forme cubique, les trois plus grandes distances réticulaires des plans diffractants. Le tableau donne les plus grandes distances de plans diffractants dans la maille hexagonale.

- 3) On réalise une expérience de diffraction de rayons X ( $\lambda = 0.154$  nm) sur une couche de GaN, et l'on obtient entre  $2\theta = 30^\circ$  et  $2\theta = 50^\circ$  uniquement 2 pics. En déduire la phase cristalline présente dans la couche. Expliquez votre raisonnement.

| (hkl)        | d (nm) |
|--------------|--------|
| (100), (010) | 0.277  |
| (002)        | 0.276  |
| (101), (011) | 0.248  |
| (012), (102) | 0.195  |
| (110)        | 0.16   |
| (103), (013) | 0.153  |

- 4) Une méthode différente d'élaboration permet d'obtenir une couche composée de grains ayant tous comme direction de croissance une direction  $[001]$ , qu'il s'agisse de la forme hexagonale, ou de la forme cubique. On parle de film mince texturé.

Le film mince est observé en microscopie électronique, les électrons se propagent dans une direction // direction de croissance. On réalise un cliché de diffraction. A quelle relation doivent satisfaire les indices des plans  $(h,k,l)$  qui vont diffracter ? Représenter le plan du réseau réciproque que l'on devrait observer s'il s'agissait de la diffraction d'un grain cubique du film mince texturé, en indexant les nœuds de ce plan.

# Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Toulon

## L3 Licence Physique Chimie

### P662 Imageries

25 juin 2015 2h

(téléphone portable et documents non autorisés, calculatrice autorisée)

#### Questions de cours : Microscopie optique (4 points)

Rappeler le principe de la microscopie optique en champ noir. Dans quels cas le champ noir est-il utilisé ?

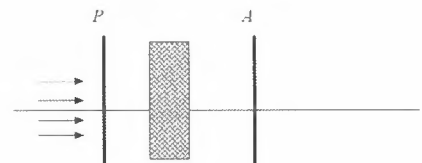
#### Exercice 1 : Association miroir plan et lentille (6 points)

Monter l'équivalence de l'association d'une lentille convergente de centre optique O et d'un miroir plan de sommet S avec un miroir sphérique de centre C' et de sommet S'. On appellera D la distance OS.

**Indication :** représenter l'association et tracer l'évolution d'un rayon incident passant par le foyer objet de la lentille. En déduire C'. Déterminer la position de S', puis le rayon du miroir sphérique

#### Problème (10 points): spectre cannelé

On place une lame de quartz d'épaisseur  $e$  entre deux polariseurs croisés P et A ; la lumière incidente est un faisceau parallèle de lumière blanche, de direction de propagation perpendiculaire aux faces de la lame de quartz (voir schéma).



1) Les axes neutres de la lame (Ox et Oy) sont parallèles (perpendiculaires) aux directions des deux polariseurs ; qu'observe-t-on ?

2) Les axes neutres de la lame ne sont pas parallèles aux directions des deux polariseurs. De la lumière apparemment blanche sort de l'analyseur, mais il manque certaines longueurs d'onde (bandes noires dans le spectre de la lumière sortante, d'où le nom de spectre cannelé). Quelle était, avant l'analyseur, la direction des champs électriques associés à ces longueurs d'ondes absentes ? Montrer que cela correspond à un déphasage entre composante ordinaire et extraordinaire du champ électrique à la sortie de lame de  $\Delta\phi = p2\pi$  où  $p$  est un entier relatif. Sachant qu'on observe 25 cannelures dans le spectre de la lumière sortante entre  $\lambda_R$  et  $\lambda_V$  (ces 2 longueurs d'ondes étant éteintes), estimer la biréfringence de la lame de quartz. A.N.  $e=3$  mm,  $\lambda_R=750$  nm et  $\lambda_V=450$  nm.



L3 Physique et Chimie, Parcours CHIMIE

**EXAMEN DU MODULE C681 : CHIMIE ORGANIQUE [A. Tabariès]**

*Durée de l'examen : 2 heures*

*L'usage d'une calculatrice, d'un téléphone portable ou d'une montre connectée sont interdits.*

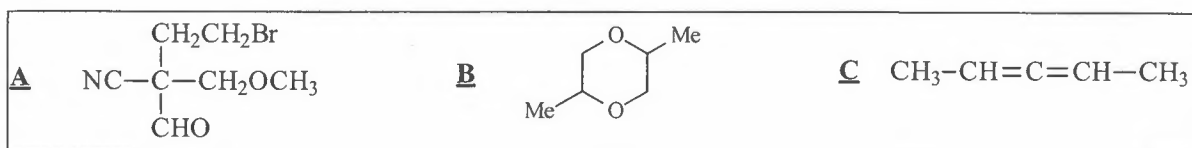
**Attention : Pas d'affolement, l'énoncé peut paraître long mais les réponses aux exercices ne le sont pas !**

**STEREOCHIMIE**

**Exercice 1.**

Déterminer la nature et le nombre de stéréoisomères pour les composés suivants en les distinguant à l'aide des termes habituellement utilisés (R/S, Ra/Sa, r/s, Z/E, Cis/Trans, ...).

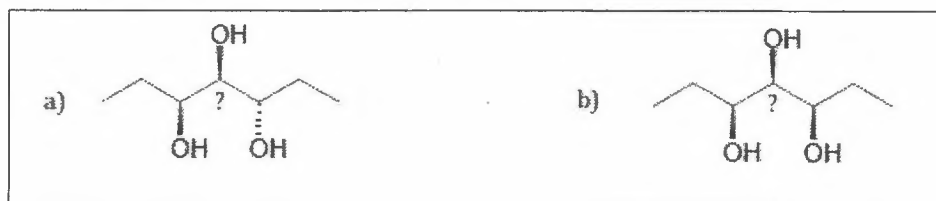
Pour chaque cas, représenter 1 des stéréoisomères et donner sa **configuration absolue**. Justifier.



**Exercice 2.**

Préciser si, dans les molécules suivantes, l'atome marqué « ? » est asymétrique ou non. S'il est asymétrique, donner sa configuration absolue.

Indiquer également si la molécule proposée est chirale ou achirale.



**Exercice 3.**

Quels sont les % d'énantiomères (+) et (-) d'un échantillon de 2-bromobutane(+) qui est optiquement pur à raison de 60 % ?

**Exercice 4.**

Le bilan de la réduction par le NADH de l'éthanal coordonné avec le cation  $\text{Zn}^{2+}$  au site enzymatique de l'alcool déshydrogénase peut s'écrire :

### Exercice 7.

On réalise les 2 réactions suivantes, à chaque fois sur l'isomère Z de l'alcène de départ



Pour chacune des réactions, donner le(s) produit(s) obtenu(s) en indiquant la configuration des atomes de carbone asymétriques s'il y a lieu.

Justifier la stéréochimie du(des) produit(s) obtenu(s) [ *Le détail du mécanisme n'est pas demandé*].

Rappel : *Le mécanisme de l'addition d'un dihalogène [X<sub>2</sub>] sur un alcène dépend, entre autre, de la nature de l'alcène !*

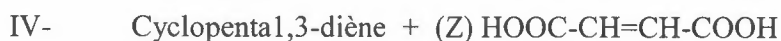
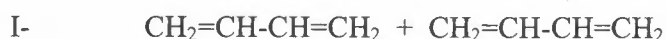
## REACTIONS PERICYCLIQUES

### Exercice 8 .

a) Définir la réaction de Diels Alder.

Décrire à l'aide de la théorie des orbitales frontières.

b) Donner la structure des produits majoritaires obtenus par cycloaddition de Diels Alder pour les réactions suivantes :



Pour la dernière réaction, donner la structure des deux régioisomères possibles et indiquer lequel prédomine et **Justifier** (Soit à l'aide du tableau ci-dessous, soit à l'aide des effets électroniques).

| R substituant électrodonneur |      |  | R substituant électroattracteur |      |      |  |
|------------------------------|------|--|---------------------------------|------|------|--|
| $\uparrow E \text{ ev}$      |      |  | $\uparrow E \text{ ev}$         |      |      |  |
| LUMO                         | 3.0  |  | 0.0                             |      | -0.3 |  |
|                              | 2.5  |  |                                 | -0.5 |      |  |
|                              | 2.3  |  |                                 |      |      |  |
| HOMO                         | -9.0 |  | -10.9                           |      | -9.5 |  |
|                              | -8.5 |  |                                 | -9.3 |      |  |
|                              | -8.7 |  |                                 |      |      |  |

