

**Licence Sciences et Techniques – L2**  
**Techniques spectroscopiques (ChOr42)**

**CC – durée : 1h – Mardi 24 avril 2018**

*La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.*  
*Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN  $^1\text{H}$  – Répondre sur le sujet*

<b>Nom :</b>	<b>Prénom :</b>
--------------	-----------------

**Exercice 1 (4 points)**

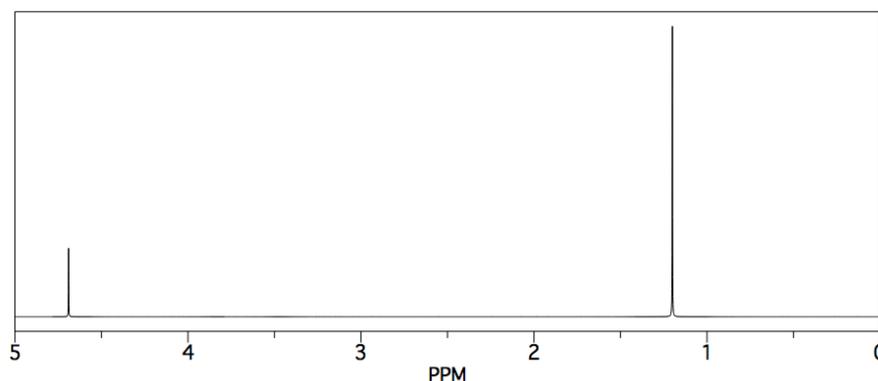
Indiquer par une croix la bonne réponse.

	VRAI	FAUX
Le butène ne présente aucune bande d'absorption en UV-visible.		
La transition $n \rightarrow \pi^*$ de la propanone est caractérisée par une bande d'absorption à 280 nm. La but-3-èn-2-one est caractérisée par une bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ à une longueur d'onde $< 280$ nm.		
La spectroscopie infrarouge ne permet pas de faire des analyses quantitatives.		
Il est possible d'observer les liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge.		
Le $^{14}\text{C}$ est un des 2 isotopes stables du carbone.		
Le spectre RMN $^{13}\text{C}$ découplé du proton du 2-méthyl propane est caractérisé par la présence de 2 singulets.		
Si l'amas isotopique du pic moléculaire d'un composé halogéné a comme intensités relatives (1-1) alors le composé contient deux atomes de brome.		
En spectrométrie de masse, les espèces observées sont uniquement des espèces chargées.		

**Exercice 2 (2 points)**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la 1-hydroxy-3,3-diméthylbutan-2-one a été réalisé dans  $\text{CDCl}_3$ , après addition d'une goutte d'eau lourde dans le tube RMN. Le spectre ainsi obtenu est donné ci-dessous.

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$ )



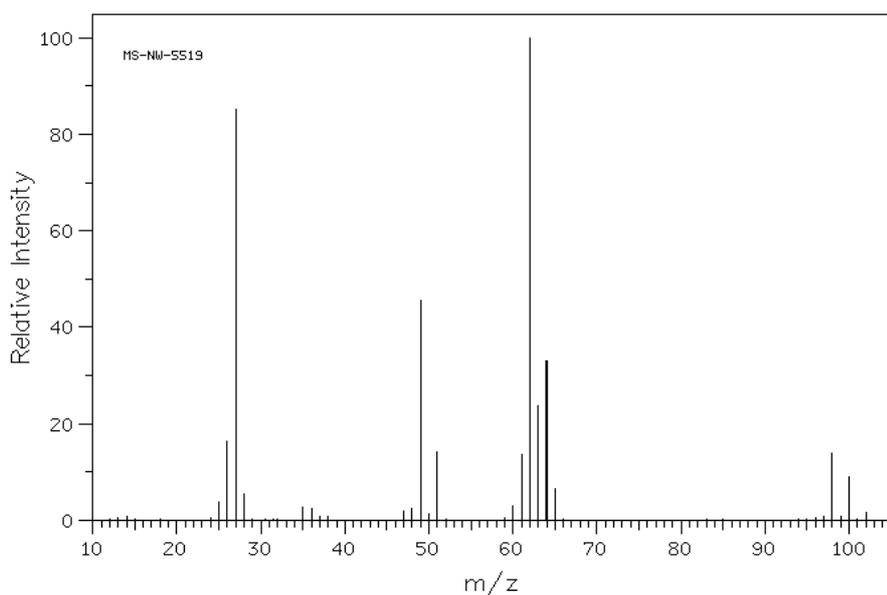
A quel produit correspond ce spectre ? Justifier votre réponse en écrivant l'équation de la réaction bilan qui a eu lieu dans le tube RMN. Utiliser les formules semi-développées.

## Exercice 2 (5 points)

Soit un composé dihalogéné de formule brute  $C_xH_yX_2$ .

En RMN  $^{13}C$  non découplé du proton, le composé est caractérisé par un doublet et un quadruplet.

En spectrométrie de masse on obtient le spectre suivant :



m/z	intensité relative
25.0	3.8
26.0	16.4
27.0	85.3
28.0	5.5
35.0	2.6
36.0	2.3
47.0	2.0
48.0	2.4
49.0	45.6
50.0	1.3
51.0	14.1
60.0	3.0
61.0	13.7
62.0	100.0
63.0	23.7
64.0	33.0
65.0	6.6
98.0	13.8
100.0	9.0
102.0	1.5

Masses molaires atomiques en  $g.mol^{-1}$  : F : 19 ; Cl : 35,453 (2 isotopes 100/32,5) ; Br : 80 (2 isotopes 100/98) ; I : 127

- Au regard du spectre de masse, quel est l'halogène présent dans cette molécule ?  F  Cl  Br  I

- Equation générale de la réaction d'ionisation :

- Valeur m/z du pic de base :

- Valeur m/z du pic moléculaire M :

- Allure de l'amas isotopique (nombre de pics, rapports m/z, intensité relative) du composé ?

- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 63 ?

- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 65 ?

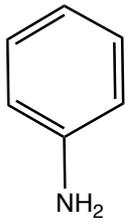
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 98 ?

- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 100 ?

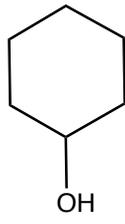
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 102 ?

**Exercice 4** (4 points)

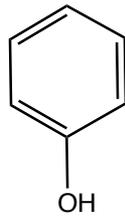
Attribuer à **quatre** des cinq composés suivants son spectre infrarouge en indiquant par une croix sur chaque spectre la(les) bande(s) caractéristique(s) en précisant la vibration correspondante.



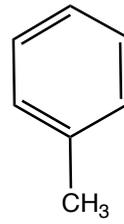
**A**



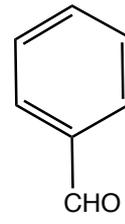
**B**



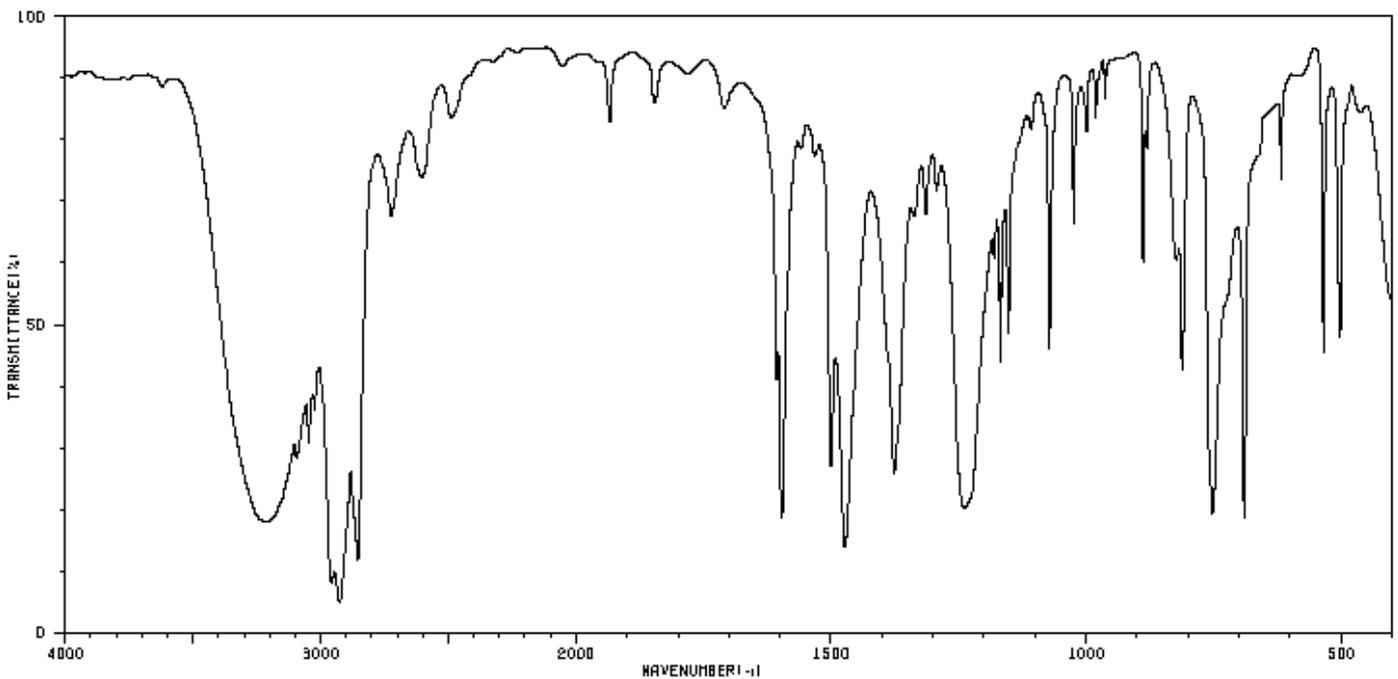
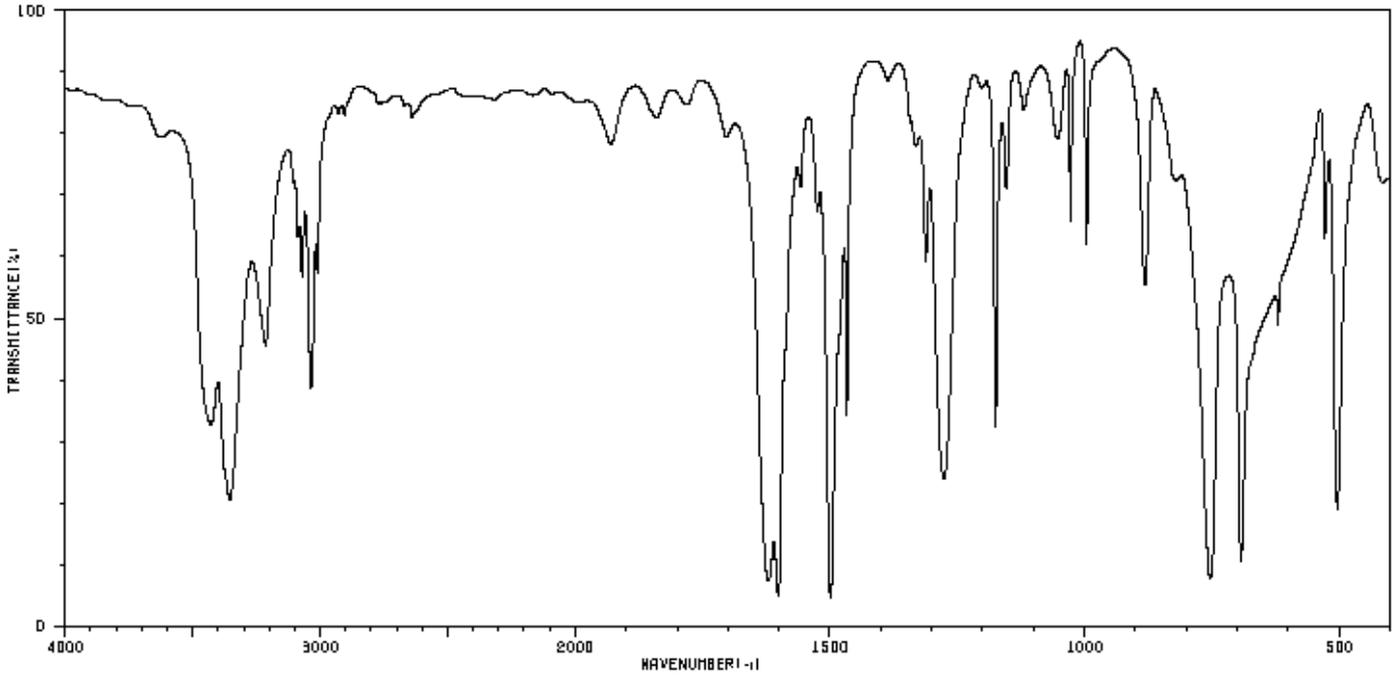
**C**

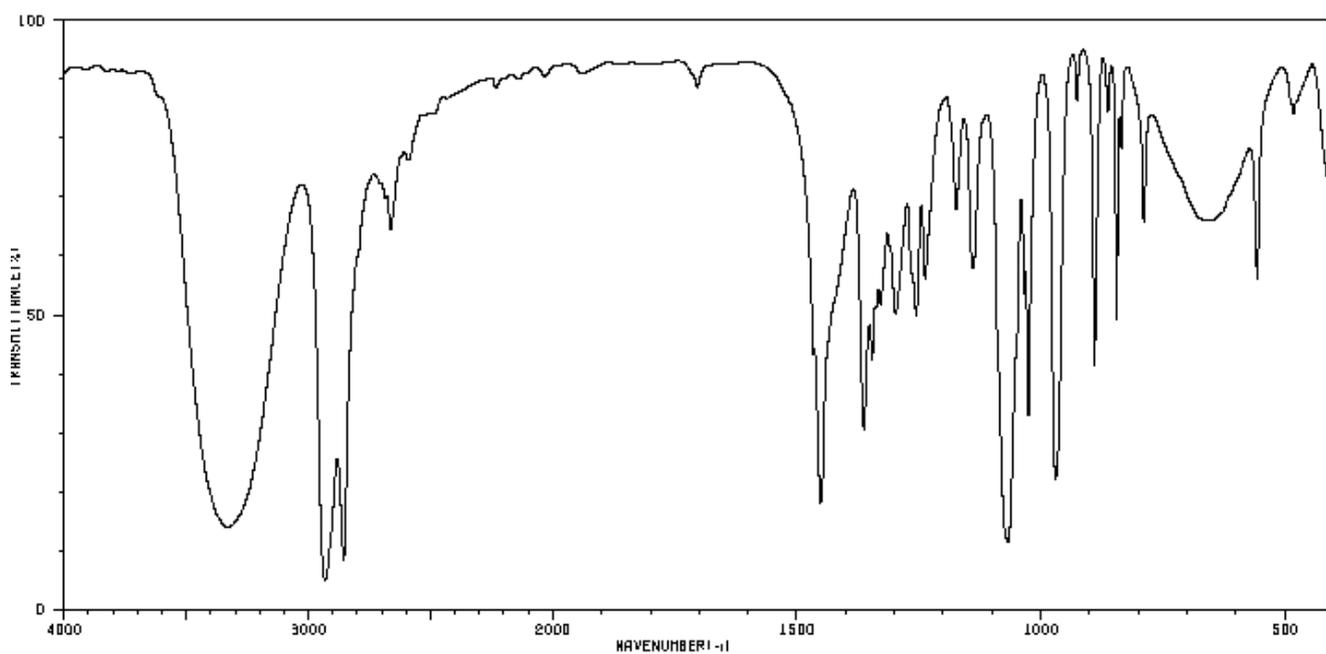
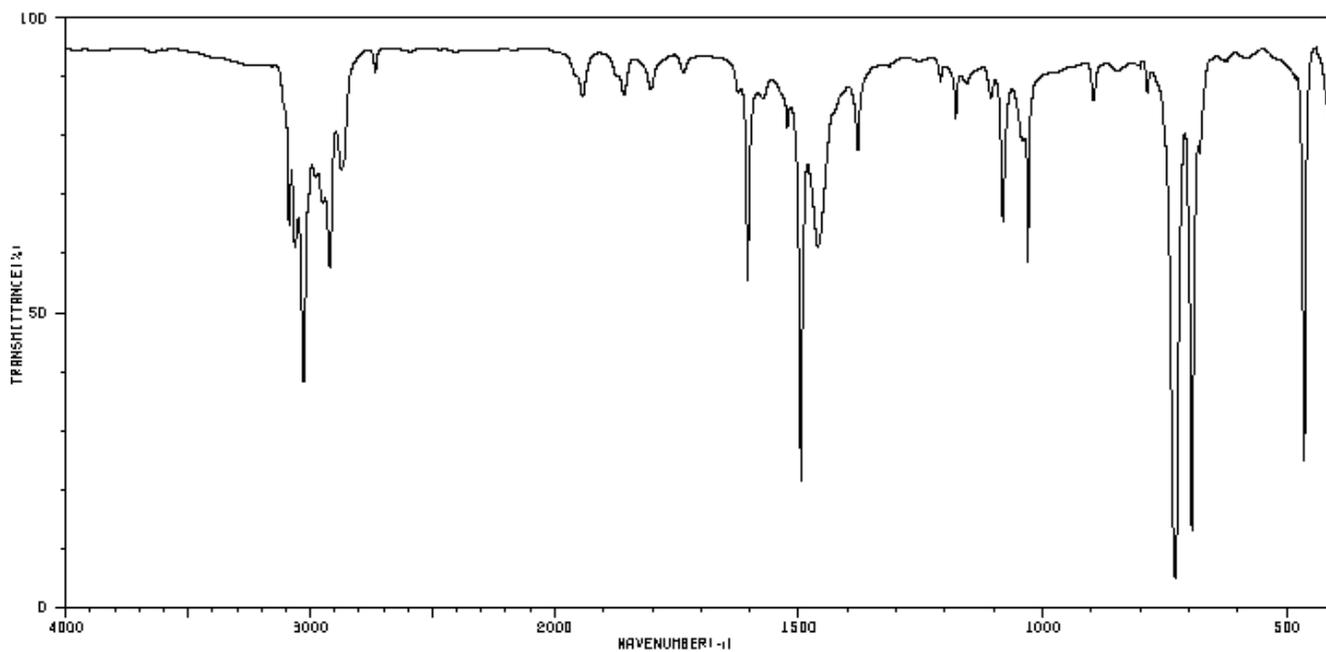


**D**



**E**

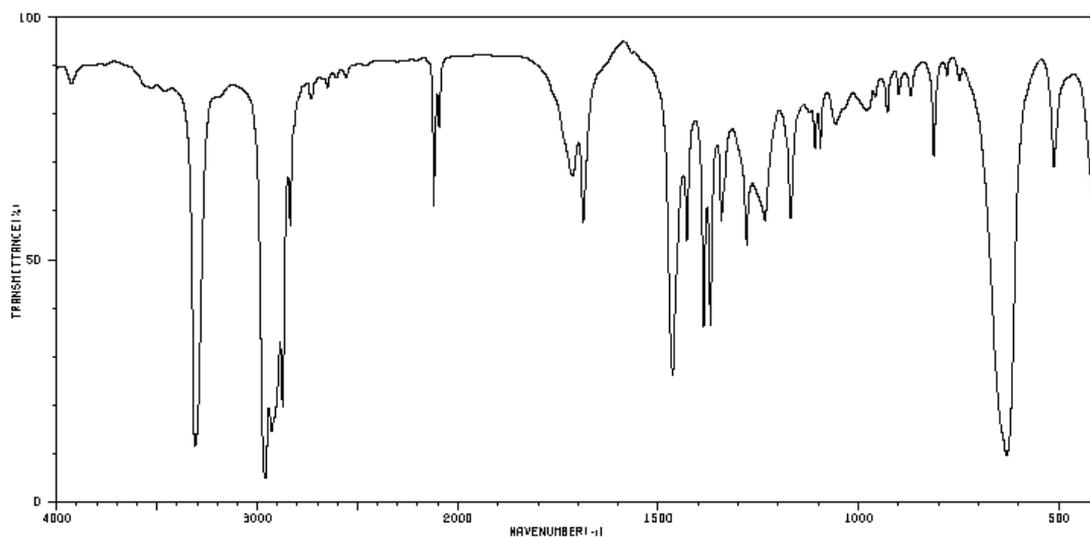




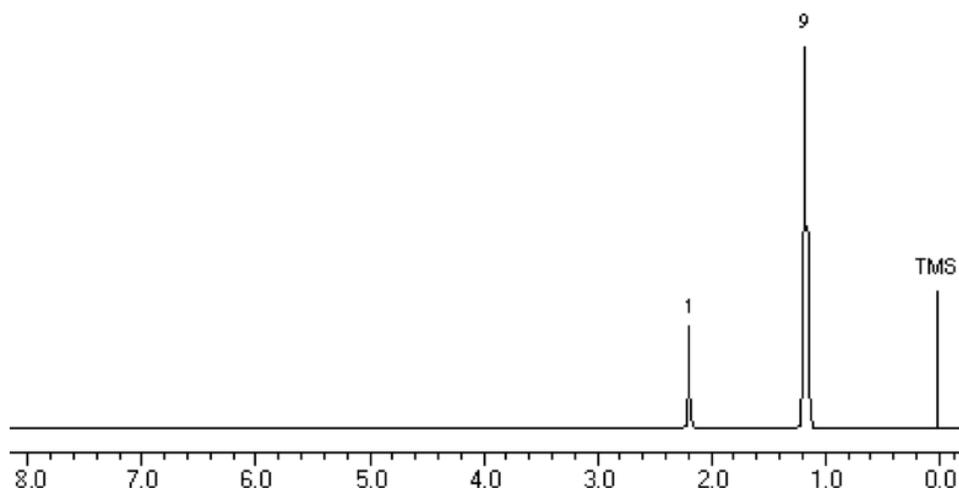
**Exercice 5** (5 points)

Soit un composé **A** de formule brute  $C_6H_{10}$ .

Spectre infrarouge  
de **A**



RMN  $^1\text{H}$   
de **A**



- Donner la formule semi-développée du TMS :
- Calculer le nombre d'insaturation (DBE) (détailler le calcul) de **A** :
- Interpréter les données infrarouge de **A** :
- Interpréter le spectre RMN  $^1\text{H}$  (attribution et multiplicité des signaux) et, à partir de l'ensemble des données, donner la formule semi-développée et le nom de **A**.
- Soit le composé **B** isomère de **A**.  
Il est caractérisé par un spectre infrarouge qui présente les mêmes bandes caractéristiques que **A**.  
En RMN  $^{13}\text{C}$  non découplé du proton, on observe 1 singulet, 2 doublets, 1 triplet et 1 quadruplet.  
Donner la formule semi-développée et le nom de **B**. Justifier.

**Licence Sciences et Techniques – L2**  
**Techniques spectroscopiques (ChOr42)**

**CC – durée : 1h – Mardi 24 avril 2018**

*La calculatrice n'est pas autorisée. L'utilisation du téléphone portable est interdite.*  
*Document fourni : les tables de spectroscopie infrarouge et RMN <sup>1</sup>H – Répondre sur le sujet*

<u>Nom :</u>	<u>Prénom :</u>
--------------	-----------------

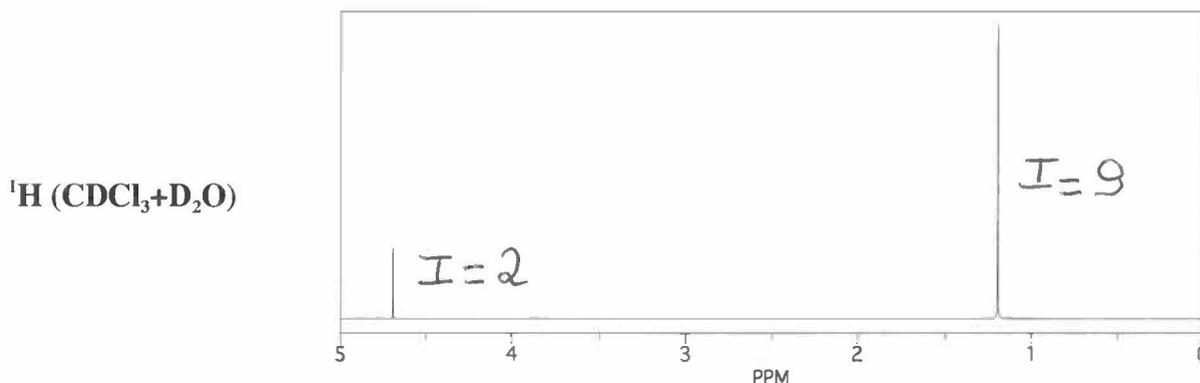
**Exercice 1 (4 points)**

Indiquer par une croix la bonne réponse.

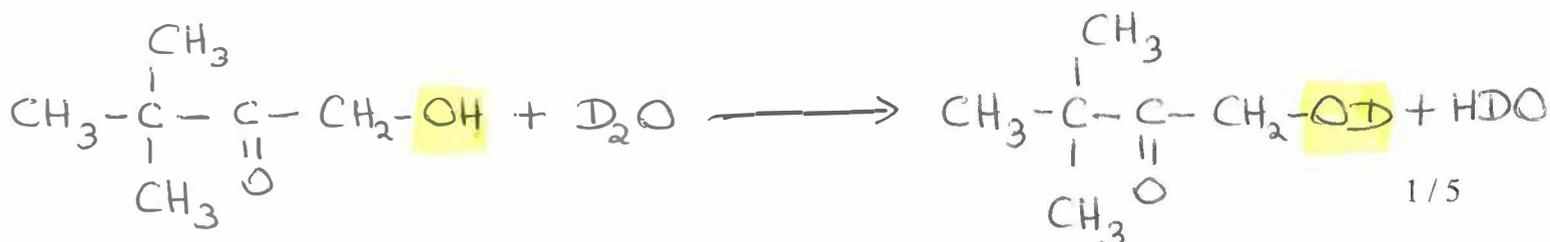
	VRAI	FAUX
Le butène ne présente aucune bande d'absorption en UV-visible.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
La transition n→π* de la propanone est caractérisée par une bande d'absorption à 280 nm. La but-3-èn-2-one est caractérisée par une bande d'absorption n→π* à une longueur d'onde < 280 nm.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
La spectroscopie infrarouge ne permet pas de faire des analyses quantitatives.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Il est possible d'observer les liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Le <sup>14</sup> C est un des 2 isotopes stables du carbone.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Le spectre RMN <sup>13</sup> C découplé du proton du 2-méthyl propane est caractérisé par la présence de 2 singulets.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Si l'amas isotopique du pic moléculaire d'un composé halogéné a comme intensités relatives (1-1) alors le composé contient deux atomes de brome.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
En spectrométrie de masse, les espèces observées sont uniquement des espèces chargées.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**Exercice 2 (2 points)**

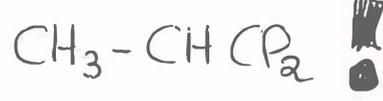
Le spectre RMN <sup>1</sup>H de la 1-hydroxy-3,3-diméthylbutan-2-one a été réalisé dans CDCl<sub>3</sub> après addition d'une goutte d'eau lourde dans le tube RMN. Le spectre ainsi obtenu est donné ci-dessous.



A quel produit correspond ce spectre ? Justifier votre réponse en écrivant l'équation de la réaction bilan qui a eu lieu dans le tube RMN. Utiliser les formules semi-développées.



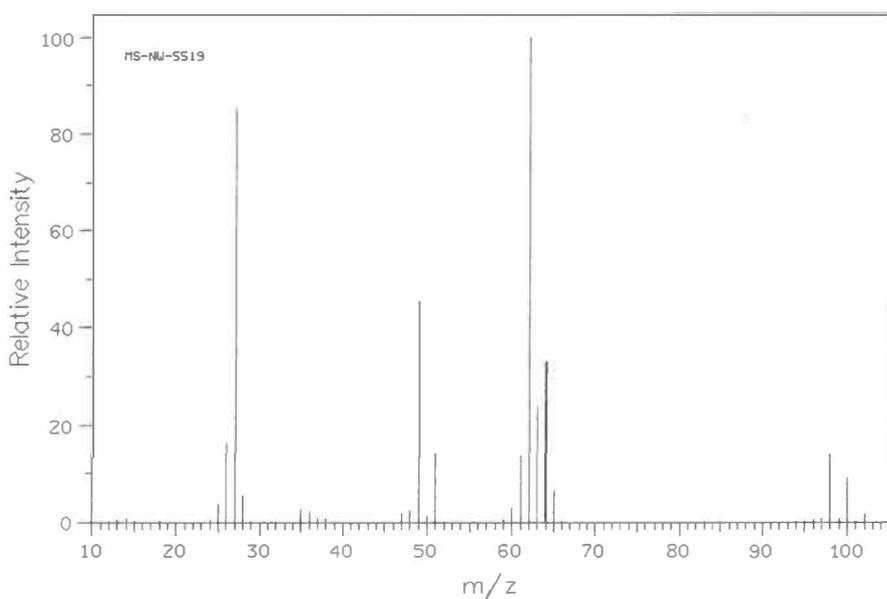
**Exercice 2 (5 points)**



Soit un composé dihalogéné de formule brute  $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_2$ .

En RMN  $^{13}\text{C}$  non découplé du proton, le composé est caractérisé par un doublet et un quadruplet.

En spectrométrie de masse on obtient le spectre suivant :



m/z	intensité relative
25.0	3.8
26.0	16.4
27.0	85.3
28.0	5.5
35.0	2.6
36.0	2.3
47.0	2.0
48.0	2.4
49.0	45.6
50.0	1.3
51.0	14.1
60.0	3.0
61.0	13.7
62.0	100.0
63.0	23.7
64.0	33.0
65.0	6.6
98.0	13.8
100.0	9.0
102.0	1.5

Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : F : 19 ; Cl : 35,453 (2 isotopes 100/32,5) ; Br : 80 (2 isotopes 100/98) ; I : 127

- Au regard du spectre de masse, quel est l'halogène présent dans cette molécule ?  F  Cl  Br  I
- Equation générale de la réaction d'ionisation :  $\text{M} + 1 e^- \rightarrow \text{M}^{+\bullet} + 2 e^-$
- Valeur m/z du pic de base : 62,0
- Valeur m/z du pic moléculaire M : 98,0
- Allure de l'amas isotopique (nombre de pics, rapports m/z, intensité relative) du composé ?

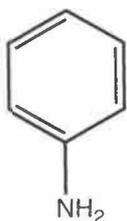


	Intensités théoriques	Intensités expérimentales
(M)	9	$1,5 \times 9 = 13,5 \neq 13,8$ (mesurée)
(M+2)	6	$1,5 \times 6 = 9 = 9$ (mesurée)
(M+4)	1	1,5 (mesurée)

- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 63 ?  $[\text{CH}_3\text{CH}^{35}\text{CP}]^+$
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 65 ?  $[\text{CH}_3\text{CH}^{37}\text{CP}]^+$
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 98 ?  $[\text{CH}_3\text{CH}^{35}\text{CP}^{35}\text{CP}]^{+\bullet}$
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 100 ?  $[\text{CH}_3\text{CH}^{35}\text{CP}^{37}\text{CP}]^{+\bullet}$
- A quelle espèce correspond le pic à m/z = 102 ?  $[\text{CH}_3\text{CH}^{37}\text{CP}^{37}\text{CP}]^{+\bullet}$

**Exercice 4** (4 points)

Attribuer à **quatre** des cinq composés suivants son spectre infrarouge en indiquant par une croix sur chaque spectre la(les) bande(s) caractéristique(s) en précisant la vibration correspondante.



**A**



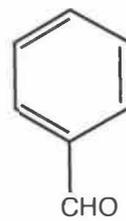
**B**



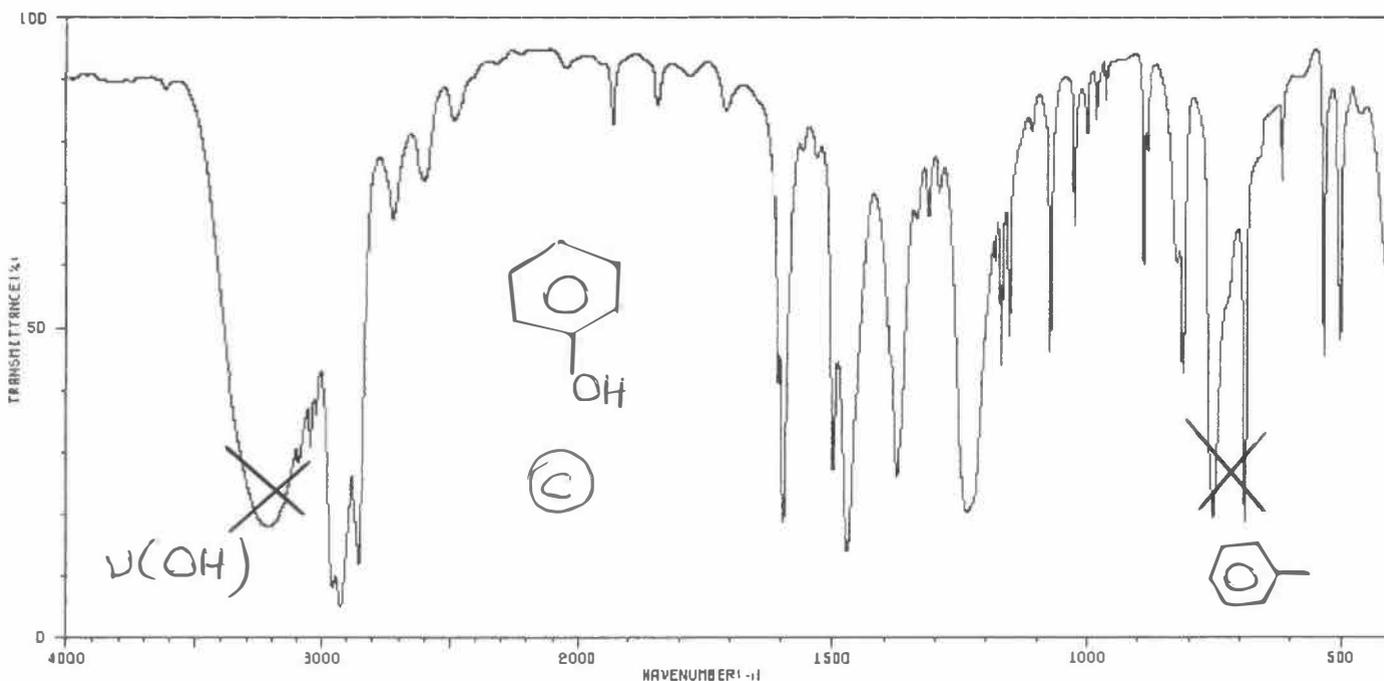
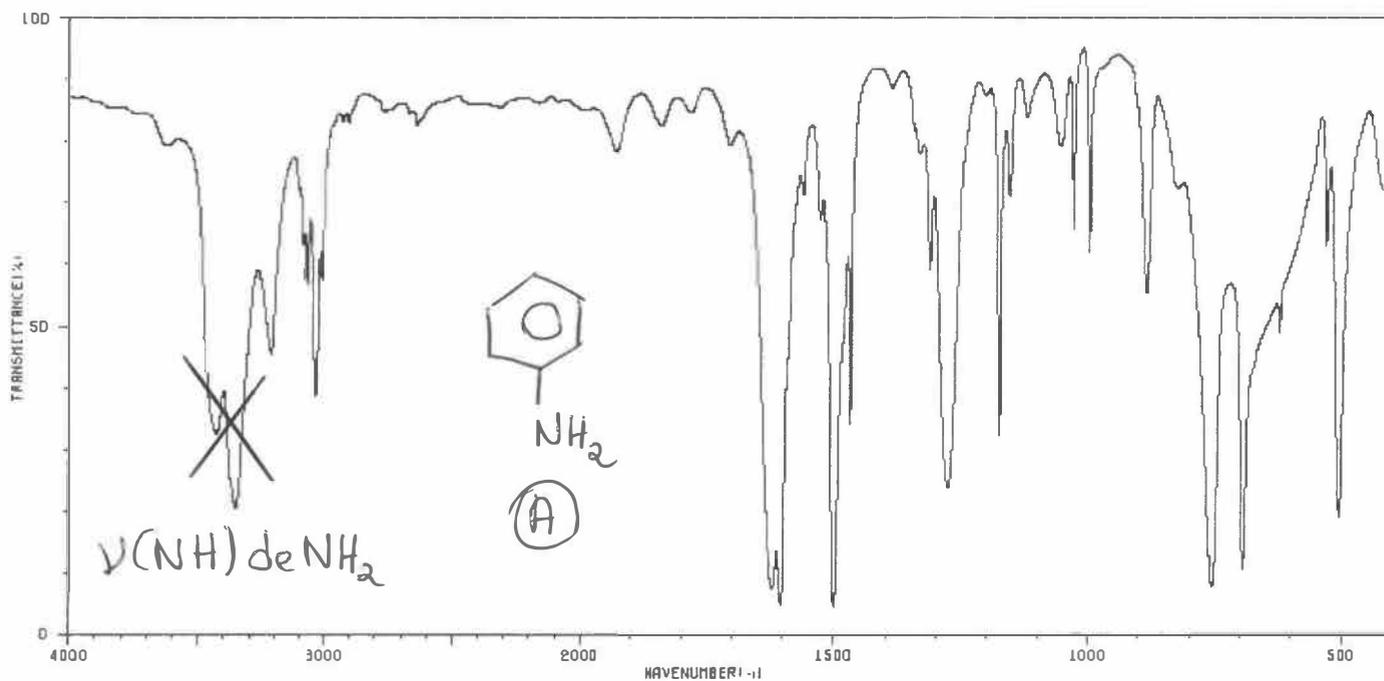
**C**

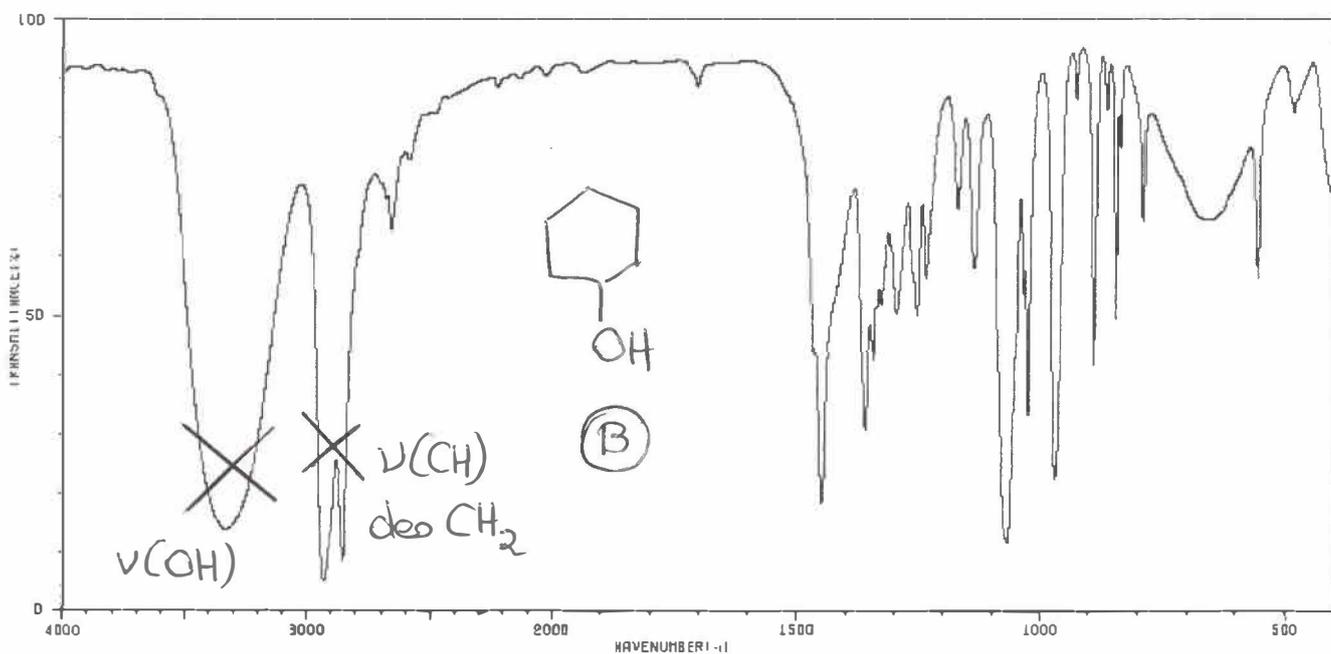
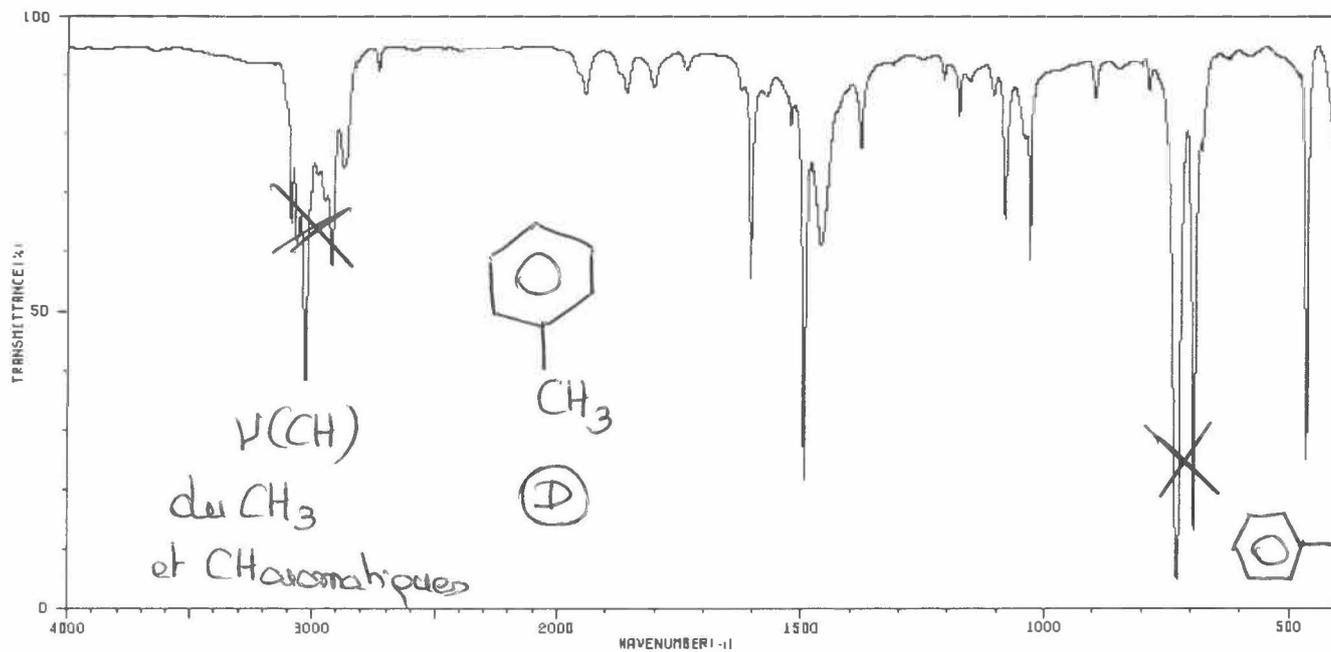


**D**



**E**

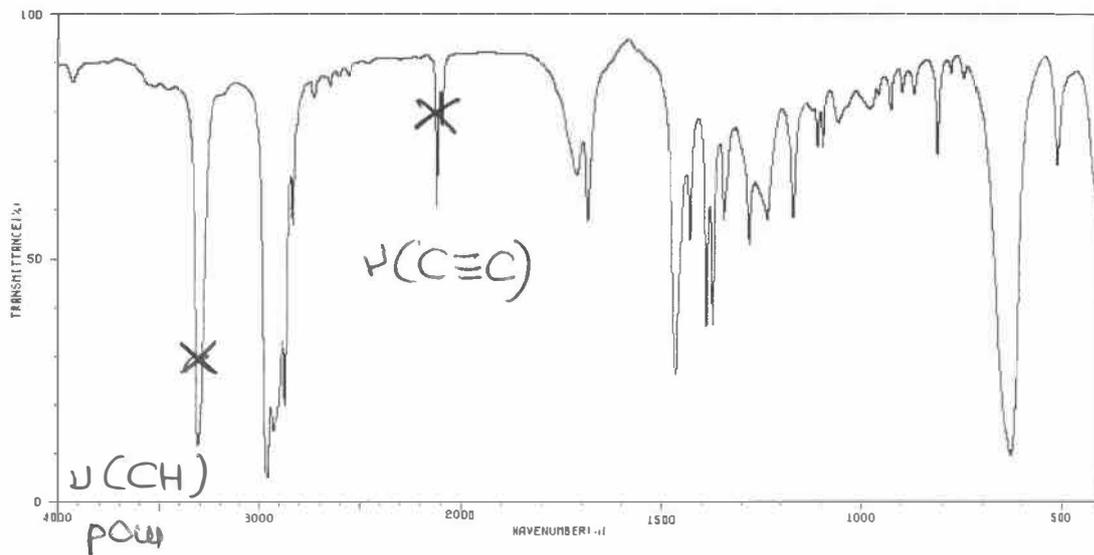




### Exercice 5 (5 points)

Soit un composé A de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .

Spectre infrarouge  
de A



→ Alcyne vrai

