



## Concours d'accès au Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle LMD : « Chimie physique »

Epreuve 1 : Méthodes Physico chimique d'analyse

Durée : 1h30 min

### Exercice 1 (5 pts):

Une série de composés homologues de formule générale  $(CH_3)_2CH(CH_2)_n CH_2OSi(CH_3)_3$  est séparée par chromatographie en phase gazeuse en mode **isotherme**. Une droite de Kovats est le tracé de  $\log t'_r$  en fonction du nombre d'atomes de carbone. Le temps de rétention du méthane dans les mêmes conditions chromatographiques est 1,1 min.

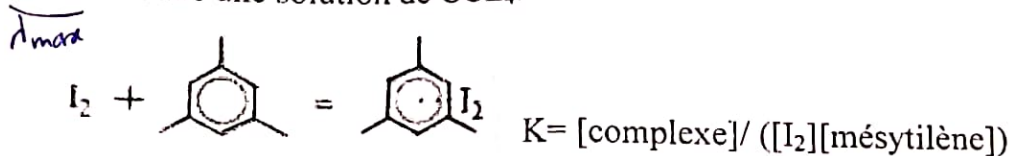
- À partir des temps de rétention relevés du chromatogramme issue de la séparation ci-dessus, tracer la droite de Kovats

Nombre de CH <sub>2</sub> (n)	n = 7	n = 8	n = 14
Temps de rétention (min)	4,0	6,5	86,9

- Estimer la valeur de n d'un composé inconnu appartenant à la série susmentionnée, dont le temps de rétention est 42,5 min
- Calculez le facteur de rétention K' pour le composé inconnu, interprétez le résultat
- Pensez-vous que cette séparation est optimale ? Sinon, quelles modifications proposeriez-vous pour améliorer cette séparation ?

### Exercice 2 (5 pts):

L'iode réagit avec le mésitylène pour former un complexe avec un maximum d'absorption à 332 nm dans une solution de CCl<sub>4</sub>.



Iode MésitylèneComplexe

- Sachant que le produit (le complexe) absorbe à 332 nm, mais aucun des réactifs ne possède une absorbance significative à cette longueur d'onde, utiliser la constante d'équilibre, K, et la loi de Beer-Lambert pour montrer que :

$$\frac{A}{[\text{Mesitylene}][I_2]_{tot}} = K_e - \frac{KA}{[I_2]_{tot}}$$

$$K_e [I_2]_{tot} - \frac{K \cdot A}{[I_2]_{tot}}$$

Où  $A$  est l'absorbance à 332 nm,  $\epsilon$  est l'absorptivité molaire du complexe à 332 nm, [mésitylène] est la concentration du mésitylène non complexé,  $[I_2]_{tot}$  est la concentration totale (=  $[I_2] + [\text{complexe}]$ ) de l'iode dans la solution. La largeur de la cuve est 1.0 cm.

b) Les données spectrophotométriques de cette réaction sont représentées sur le tableau ci-dessous. Puisque  $[mésitylène]_{tot} \gg [I_2]$ , on peut dire que  $[mésitylène] \approx [mésitylène]_{tot}$ . Tracer le graphe de  $A/([mésitylène][I_2]_{tot})$  en fonction de  $A/[I_2]_{tot}$  et trouver la constante d'équilibre et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  du complexe.

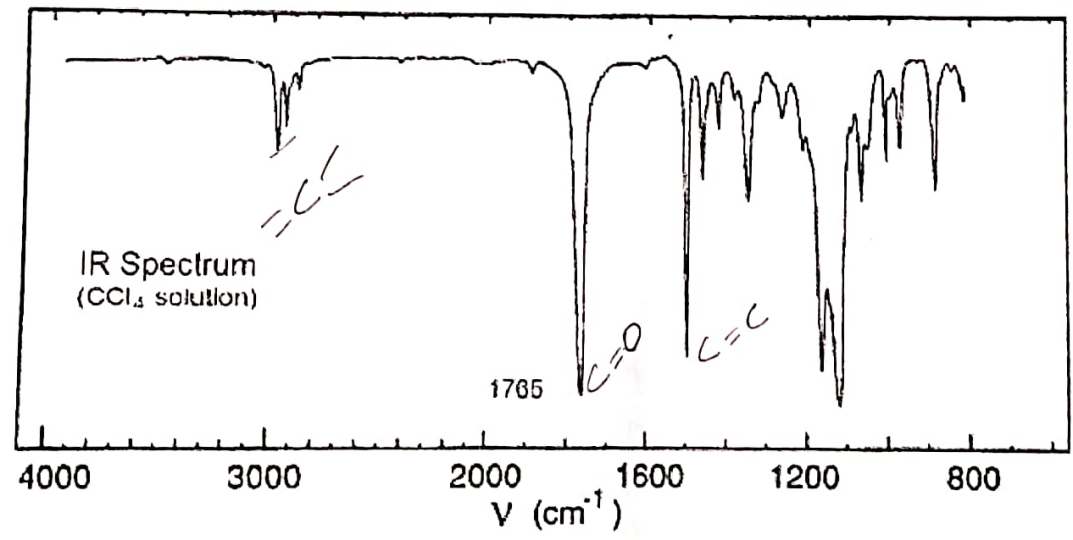
[mésitylène] <sub>tot</sub> (M)	$[I_2]_{tot}$ (M)	A à 332 nm
1.690	$7.817 \times 10^{-5}$	0.369
0.9218	$2.558 \times 10^{-4}$	0.822
0.633 8	$3.224 \times 10^{-4}$	0.787
0.482 9	$3.573 \times 10^{-4}$	0.703
0.390 0	$3.788 \times 10^{-4}$	0.624
0.327 1	$3.934 \times 10^{-4}$	0.556

A

**Exercice 3 (10 pts):**

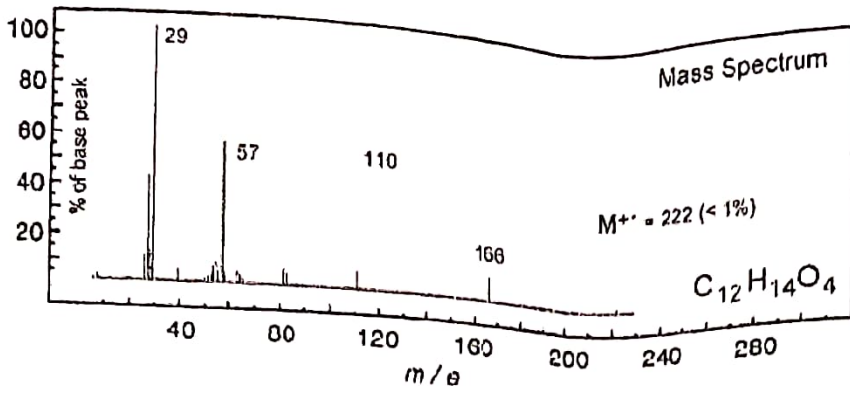
En utilisant les informations obtenues à partir des spectres ci-dessous, déterminer la structure du composé dont la structure brute est  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Le candidat doit citer au moins 4 bandes infrarouges, 4 pics du spectre de masse et interpréter tous les pics de l'RMN du carbone 13 avec couplage hors-résonance et du proton.



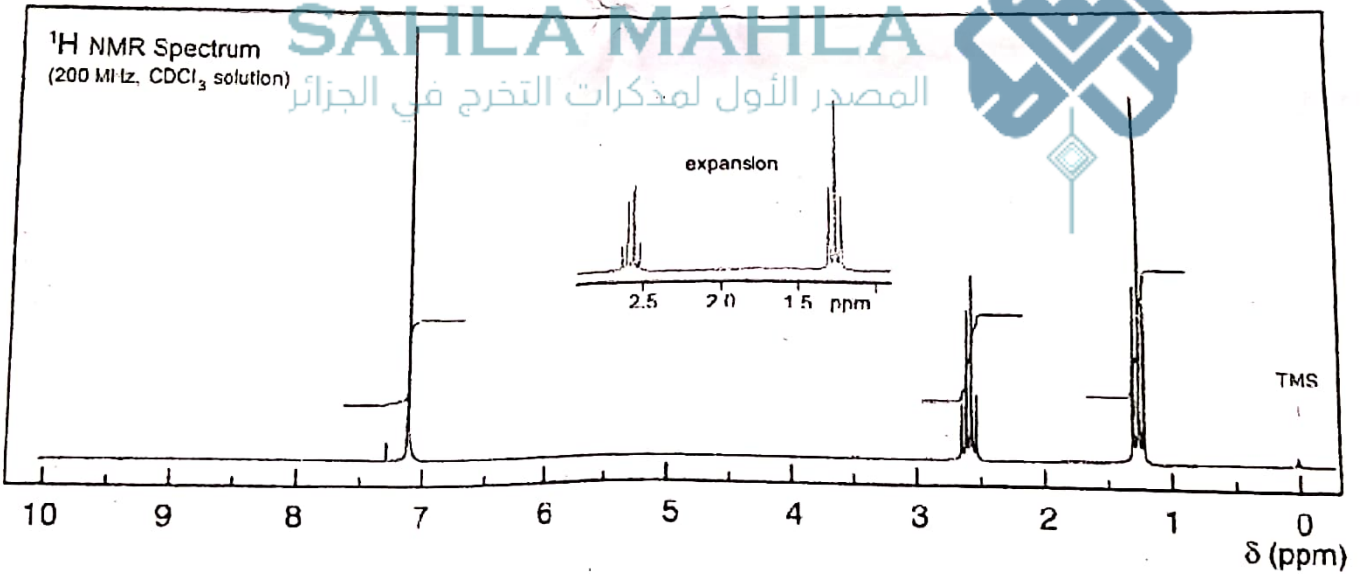
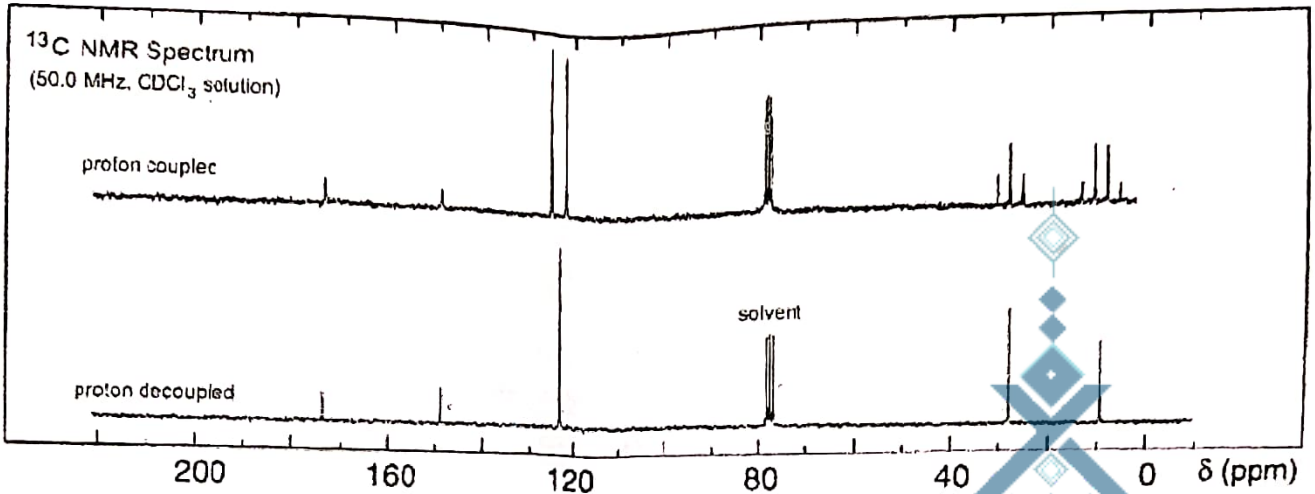
2C\*2

2C+2



UV Spectrum  
 $\lambda_{max} 239 \text{ nm } (\log_{10} \epsilon 2.7)$   
 $\lambda_{max} 263 \text{ nm } (\log_{10} \epsilon 2.7)$   
 solvent : methanol

$[ ]^{1*}$





Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
Université 8 mai 1945 Guelma  
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique  
et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة 8 ماي 1945 قالمة  
كلية الرياضيات والإعلام الآلي وعلوم المادة  
قسم علوم المادة

Concours d'accès au doctorat 3<sup>ème</sup> cycle LMD, spécialité chimie physique.  
Epreuve 2 : Cinétique chimique et étude des complexes.  
Durée : 2h.

2022/2023

### EXERCICE I (5 pts)

On mélange un litre de solution de cyanure de sodium de concentration  $C_1=0,01 \text{ M}$  à un litre de solution de sulfate de fer II de concentration  $C_2=0,50 \text{ M}$ .

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  forme avec les coordinats  $\text{CN}^-$  un complexe de coordination 6.

1/

- Ecrire l'équation de formation de ce complexe
- Donner le nom de ce complexe selon les règles de l'UICPA.
- Etudier l'hybridation de l'ion central sachant que  $Z(\text{Fe})=26$ ,  $\text{CN}^-$  : champs fort.
- En déduire la structure géométrique du complexe.

2/

- Ecrire l'expression de la constante de formation du complexe  $K_f$ .
- En déduire sa valeur. Que peut-on dire de cette réaction ?
- Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

On donne  $K_{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}=1,0 \cdot 10^{-37}$

### EXERCICE II (7 pts)

les orbitales d des ions  $\text{Co}^{3+}(d^6)$  et  $\text{Co}^{2+}(d^7)$  ont un même niveau énergétique. En faisant appel à la théorie du champ cristallin, que se passera-t-il avec ces orbitales d sont placées dans un champ sphérique hypothétique?

2- Les ions sont replacés dans un champ cristallin octaédrique (nombre de coordination est égal à 6).

Expliquer le comportement des différentes orbitales d, sachant que les lobes des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont pointés vers les ligands alors que  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  sont pointés entre les ligands. Présenter un schéma explicatif et discuter la différence entre les stabilités des orbitales par rapport au niveau du cas 1.

3- Chacun des ions ( $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) est placé dans un environnement octaédrique de  $\text{H}_2\text{O}$  (champ faible) et une autre fois de  $\text{CN}^-$  (champ fort). Présenter schématiquement les distributions électroniques correspond à chaque cas et déduire les propriétés magnétiques.

4- Comment expliquer selon le champ cristallin que la solution aqueuse de  $\text{Co}^{3+}$  est colorée (même si la couleur est faible) alors que pour  $\text{Cu}^+$  ( $d^{10}$ ) la solution est incolore ?

5- En faisant appel, dans cette partie à la théorie de valence (Pauling) des complexes, présenter par un schéma la distribution des électrons dans chacun des complexes de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) :

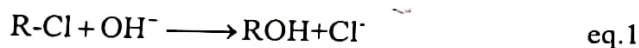
a)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Expérimentalement on a trouvé que le nombre des électrons célibataires est  $n_{\text{eff}} = 5.92$

b)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Le nombre expérimental des électrons célibataires est  $n_{\text{eff}} = 1.73$

Déduire les structures et les propriétés magnétiques.

### EXERCICE III (8 pts)

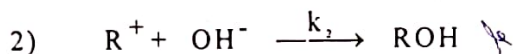
L'action du nucléophile  $\text{OH}^-$  sur le chlorodiphénylméthane  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$  donne l'hydroxydiphénylamine  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ . En remplaçant le radical  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$  par R, la réaction sera représentée comme suit :



L'expérience a montré que la vitesse de cette réaction est du pseudo premier ordre :

$$v = k [\text{Cl}^-] \quad \text{eq.2}$$

Le mécanisme proposé est le suivant



a) Donner l'expression de la vitesse de la réaction globale

b) Sur quelle espèce chimique applique-t-on le principe l'Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (AEQS) ? Donner l'expression de cette relation (ou de ces relations).

c) En exprimant la vitesse de formation de ROH dans l'étape 2 du mécanisme, déduire la nouvelle expression de la vitesse globale de la réaction (eq.1) à partir du mécanisme.

d) Comparer cette dernière expression à l'expression expérimentale (eq.2) aux conditions suivantes :

$$k_{-1} \ll k_2 \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-] = \text{constante.}$$

Quelle est votre conclusion ?