

مركز مسابقة التكوين في الطور الثالث دكتوراه (ل.م.د) 2023/2022

مسابقة التكوين في الطور الثالث دكتوراه

28 جانفي 2023

| | | |
|------------------|--|---------------------|
| Filière : | Chimie | الشعبة: |
| Spécialité : | Chimie de l'Environnement | التخصص: |
| Épreuve 2 : | Echantillonnage, extraction et analyse des polluants | الامتحان الثاني: |
| Variante : 02 | | الموضوع : الثاني |
| Coefficient : 03 | | المعامل: ثلاثة (03) |

Exercice 01 (06 points) :

A- Un bon échantillon doit être fidèlement représentative de la population retenue ; on peut avoir recours à plusieurs plans d'échantillonnages, qui diffèrent entre eux par le nombre et la fréquence d'échantillonnage et que l'on regroupe en trois catégories (représentées par la Figure 01). Laquelle de ces propositions est correcte ?

- 1- Le plan d'échantillonnage (A) est systématique, (B) est stratifié et (C) est au hasard.
- 2- Le plan d'échantillonnage (A) est au hasard, (B) est stratifié et (C) est systématique.
- 3- Le plan d'échantillonnage (A) est au hasard, (B) est systématique et (C) est stratifié.
- 4- Le plan d'échantillonnage (A) est systématique, (B) est au hasard et (C) est stratifié.
- 5- Le plan d'échantillonnage (A) est stratifié, (B) est systématique et (C) est au hasard.
- 6- Le plan d'échantillonnage (A) est stratifié, (B) est au hasard et (C) est systématique.

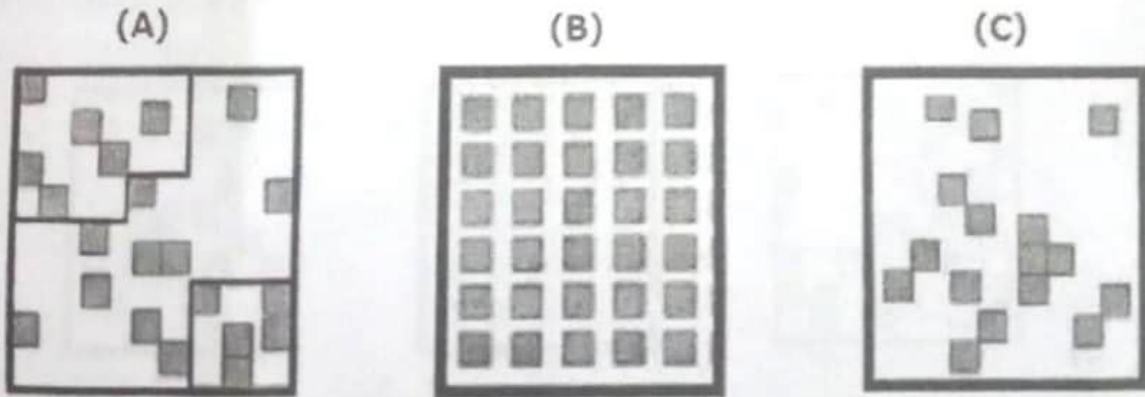


Figure 01 : Différents plans d'échantillonnage

B- L'ensemble des techniques d'échantillonnage de l'air ambiant se subdivise en quatre grandes techniques, parmi ces techniques citées ci-dessous, indiquer lesquelles ?

1. Échantillonnage passif.
2. Micro-extraction sur phase solide (SPME).
3. Échantillonnage actif.
4. Technique miniaturisée.
5. Station de surveillance en mode on-line.

6. Pompes à faible débit (LVS), moyen débit (MVS) et haut débit (HVS).

7. Télédétection par satellites.

8. Extraction sur phase solide (SPE).

C- Afin d'élargir les familles des polluants à piéger, le choix de l'adsorbant est primordial et sa sélection nécessite de prendre certains facteurs déterminant, parmi ceux listés ci-dessous, lesquels sont ces quatre facteurs déterminant :

1. Le moment dipolaire

2. La surface spécifique

3. Le pH

4. L'hydrophobicité

5. La stabilité thermique

6. La nature chimique (organique ou inorganique)

7. L'inertie chimique

Exercice 02 (07 points) :

A- Les techniques d'extraction sans ou peu consommatrices de solvant, sont utilisées pour la récupération des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Parmi les techniques citées ci-dessous, indiquer quelles sont les techniques d'extraction miniaturisées basées sur la sorption des analytes sur un support : (choisissez quatre propositions)

1. Extraction par solvant sur barreau magnétique (SBSE)

2. Extraction assistée par micro-onde (MAE)

3. Micro-extraction par solide compacté (MEPS)

4. Extraction sur phase solide (SPE)

5. Micro-extraction en phase solide (SPME)

6. Extraction assistée par ultrasons

7. Extraction dynamique en phase solide (SPDE)

8. Extraction par fluide supercritique (SFE)

B- Comparer les performances de deux méthodes d'extraction des analytes (compléter le Tableau 01) dans le domaine de l'analyse de la qualité de l'air de point de vue :

1- Extraction : Automatique ; Manuelle et chronophage

2- Coût de l'investissement: Elevé; Faible

3- Coût des accessoires et consommables : Elevé; Faible

4- Aspect de Chimie verte : Oui ; Non

5- Reproductibilité : Oui ; Non

6- Impact négatif sur santé/Environnement : Oui ; Non

Tableau 01 : Comparaison entre l'extraction par solvant et la thermodésorption

| N° | Désignation | Technique d'extraction | |
|----|--|------------------------|------------------------|
| | | Thermodésorption | Extraction par solvant |
| 01 | Extraction | | |
| 02 | Coût de l'investissement | | |
| 03 | Coût des accessoires et consommables | | |
| 04 | Aspect de Chimie verte | | |
| 05 | Reproductibilité | | |
| 06 | Impact négatif sur santé/Environnement | | |

Exercice N°03 : (07 points)

A- La Figure (02) représente un chromatogramme GC/MS d'un mélange étalon d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), voir le Tableau 02. Le but est d'effectuer une analyse quantitative d'un

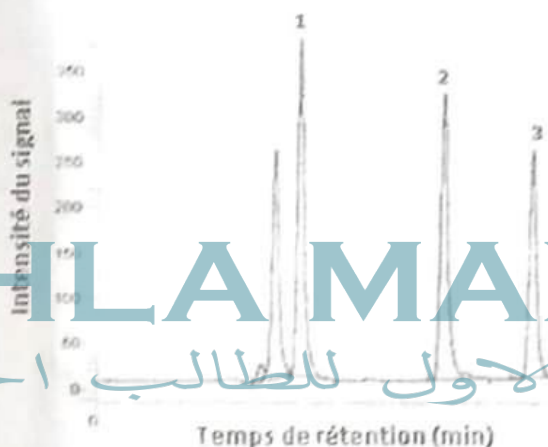
mélange étalon de 2 HAPs en l'occurrence : le Fluoranthène (Fluo) et le Benzo(a)pyrène (BaP) dans l'eau, pour réaliser cette analyse on ajoute le chrysène deutéré (Chry-D₁₂) comme étalon interne et on injecte 0,1 µL dans l'injecteur splitless pour réaliser une analyse quantitative. Le but de l'ajout de l'étalon interne est pour :

1- Effectuer une analyse qualitative avec : (choisissez seulement deux propositions)

- Etalonnage interne.
- Etalonnage externe.
- Etalonnage interne/externe.
- Calcul du taux de recouvrement (recovery).

2- Il doit remplir les conditions suivantes : (choisissez cinq propositions)

- Il ne doit pas réagir avec les solutés à doser.
- Son facteur de réponse est supérieur à 1.
- Son temps de rétention doit être proche de celui des composés à analyser.
- Existe dans la matrice de départ.
- Son pic doit être bien distinct des autres pics.
- Il doit être le 1^{er} composé qui sera élué.
- De nature chimique différente par rapport aux composés étudiés.
- Préférentiellement marqué au deutérium.



SAHLA MAHLA

المصدر الأول للطالب الجزائري



Figure 02 : Chromatogramme GC/MS de 03 HAPs :Fluoranthène ; Chrysène-D₁₂ et Benzo(a)pyrène

Tableau 02 : Ordre d'élué d'un mélange de 03 HAPs

| N° | Composé | Temps de rétention (min) |
|----|--------------------------|--------------------------|
| 01 | Fluoranthène | 03,63 |
| 02 | Chrysène-D ₁₂ | 06,57 |
| 03 | Benzo(a)pyrène | 08,16 |

B- Pour préparer la courbe de calibration externe, 03 solutions étalons ont été préparées, en pesant des quantités de chacun des composés et en les diluant dans 100 mL de toluène, comme il est indiqué dans le Tableau 03. Le Tableau 04 regroupe les aires des pics relatifs à chaque masse de trois HAPs.

Tableau 03 : Masse de chaque composé dans 100 mL de Toluène

| Composés | Masse ₁ (g) | Masse ₂ (g) | Masse ₃ (g) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Benzo(a)pyrène | 0,05 | 0,125 | 0,2 |
| Fluoranthène | 0,03 | 0,065 | 0,1 |
| Chrysène-D ₁₂ | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Tableau 04 : Aire de pic de chaque masse des composés

| Composés | Aire ₁ | Aire ₂ | Aire ₃ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Benzo(a)pyrène | 151 | 387 | 622 |
| Fluoranthène | 470 | 1035 | 1553 |
| Chrysène-D ₁₂ | 1685 | 1660 | 1668 |

1- Pour une solution de 0,1 g de Chrysène-D₁₂ dans 100 mL de toluène, on ajoute une masse inconnue composée de deux HAPs, en l'occurrence : le Fluoranthène et le Benzo(a)pyrène, et on injecte 0,1 µL de la solution finale dans un injecteur splitless, pour déterminer la masse inconnue de deux HAPs.

- Quel est le nom de cette méthode de calibration?

2- Pourquoi on a utilisé un injecteur splitless, donner la formule théorique de calcul de coefficient de réponse $K_{i/E}$ pour chaque HAPs ; avec $K_{i/E}$: coefficient de réponse du composé i par rapport à l'étalon interne E.

- Compléter le Tableau 05 en déterminant le Coefficient de réponse et la masse inconnue de chaque HAPs

Tableau 05 : Facteur de réponse et masse de deux HAPs

| Paramètre | Composé | |
|-----------|----------------|--------------|
| | Benzo(a)pyrène | Fluoranthène |
| $K_{i/E}$ | | |
| Masse (g) | | |

SAHLA MAHLA

المصدر الاول للطالب الجزائري



مركز مسابقة الدخول للتكوين في الطور الثالث دكتوراه 2023/2022

مسابقة التكوين في الطور الثالث دكتوراه

ليوم السبت 28 جانفي 2023

| | | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Filière : / | * Chimie * كيمياء* | الشعبة: |
| Spécialité : | كل التخصصات | التخصص: |
| Épreuve 1 : | الكيمياء العامة Chimie général | الامتحان الاول |
| Variante 3 | | الموضوع الثالث |
| Coefficient : 01 | | المعامل: واحد (01) |
| Horaire : à 13 : 00 | | التوقيت: على الواحدة زوالاً |
| Durée : 01 h 30 | | المدة: ساعة ونصف |

التمرين 1

Une mole de gaz parfait subit les transformations suivantes :

| | Etat1 | Etat2 | Etat3 |
|------------|-------|-------|-------|
| PV (atm.L) | 28 | 28 | 56 |
| P (atm) | 2 | 4 | 4 |

$$C_p = 7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, R = 0.082 \text{ atm. L.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, R = 2 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I. Pour la transformation : Etat(1) \longrightarrow Etat(2)

- Donner la nature de la transformation et trouver la température des états 1 et 2.
- Trouver la variation de l'énergie interne ΔU en calorie.
- Le système reçoit ou dégage de la chaleur?. justifier

II. Pour la transformation : Etat(2) \longrightarrow Etat(3)

- Donner la nature de la transformation et trouver la température des états 2 et 3.
- Trouver la variation de l'enthalpie ΔH et le travail en calorie.

III. Pour la transformation : Etat(3) \longrightarrow Etat(1)

- Donner la nature de la transformation
Calculer le travail W, la chaleur Q et l'énergie interne ΔU en calorie

التمرين 02 :

I. Donner la configuration électronique A, B, C et D dont les numéros atomiques respectifs sont:

- A³⁺ a la configuration électronique du Néon, gaz rare qui appartient à la 2^{ème} période, B appartient à la même période de A. Il manque 2 électrons à B pour avoir la configuration électronique d'un gaz rare.
- C⁺ a la configuration électronique d'un gaz rare qui appartient à la période B.
- D⁺ a la configuration électronique d'un gaz rare qui appartient à la période C.

1. Donner le numéro atomique, la période et le groupe de chacun de ces éléments.
2. Comparer les énergies d'ionisation et les rayons atomiques des éléments précédents.

التمرين 3

Soit les molécules hétéronucléaire de : CO ; CO⁺ et CO⁻.

1. Dessinez le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires hétéronucléaires, puis concluez : la structure électronique, l'ordre des liaisons.
2. Classer les molécules hétéronucléaire selon leur degré de stabilité croissant.

Préciser les propriétés magnétiques de ces moléculaires hétéronucléaire

التمرين 1

يضع 1 مول من غاز مثالي للتحويلات التالية:

| الحالة 3 | الحالة 2 | الحالة 1 | |
|----------|----------|----------|------------|
| 56 | 28 | 28 | PV (atm.L) |
| 4 | 4 | 2 | P (atm) |

I. بالنسبة للتحويل : الحالة 1 ← الحالة 2

- أ. حدد نوع التحويل لهذه الحالة و احسب درجة الحرارة.
- ب. احسب التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) بوحدة الكالوري.
- ج. هل النظام يمتص أو يفقد حرارة Q ؟ علل.

II. بالنسبة للتحويل : الحالة 2 ← الحالة 3

- أ. حدد نوع التحويل لهذه الحالة و احسب درجة الحرارة.
- ب. احسب التغير في الانتالبية ΔH والعمل (W) بالكالوري

III. بالنسبة للتحويل : الحالة 3 ← الحالة 1

- أ. حدد نوع التحويل لهذه الحالة
- ب. احسب العمل (W)، كمية الحرارة (Q) و التغير في الطاقة الداخلية (ΔU)

يعطى: $C_p = 7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 0.082 \text{ atm. L.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R = 2 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

التمرين 02 :

- I. أعط التوزيع الإلكتروني للعناصر A و B و C و D التي تتميز الأرقام الذرية الخاصة بها كالتالي:
 - A^{+3} له نفس البنية الإلكترونية للغاز النادر النيون Ne، الذي ينتمي إلى الدور الثاني، وينتمي العنصر B إلى نفس الدور، علما أن B^{+2} له نفس البنية الإلكترونية للغاز النادر.
 - C^{+} له نفس البنية الإلكترونية للغاز النادر الذي ينتمي إلى دور عنصر B
 - D^{-} له نفس البنية الإلكترونية للغاز النادر الذي ينتمي إلى دور عنصر C.
1. حدد : العدد الذري، الدور والمجموعة لكل عنصر .
2. قارن طاقات التأين، وأنصاف الأقطار العناصر السابقة