

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom : _____

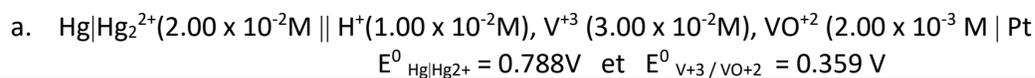
Date : Mercredi 11 décembre 2018
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D3-2029
Heure : 13h30 à 16h30

Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, **écrits à la main**, sont permis.
- Tous les types de calculatrices sont acceptés.
- L'annexe se trouve aux pages 14,15 et 16.
- Écrivez clairement vos réponses dans les cases appropriées.

-
- 1. (8 points)** Selon la chaîne électrochimique décrite des cellules suivantes, calculez les potentiels des cellules. Spécifiez aussi si les réactions sont spontanées comme décrite dans la chaîne ou selon la direction inverse. Écrivez chacune des demi-réactions d'oxydation et de réduction balancées.



b. $\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}(1.00 \times 10^{-4}\text{M}), \text{Cr}^{2+}(2.00 \times 10^{-3}\text{M}) || \text{Pb}^{2+}(5.60 \times 10^{-2}\text{M}) | \text{Pb}$

$$E^0_{\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}} = -0.126\text{V} \text{ et } E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0.408\text{V}$$

c. Écrivez l'équation de Nernst globale de la réaction en b) en fonction des activités?

d. Quelle est la définition d'activité?

Nom et prénom : _____

2. (7 points) a. Nommez deux des trois critères pour qu'une demie-cellule soit choisie comme électrode de référence?

- b. Dans la table de potentiel, on a les demi-réactions:



Comment ces deux demi-réactions sont-elles reliées?

3. (15 points) En pratique sur une électrode non-idéalement polarisée quand on passe un courant il se passe des phénomènes de polarisations.

a. Nommez différentes sources de polarisation



b. Sur le voltampérogramme suivant, que se passe-t-il aux points B, D et K ?

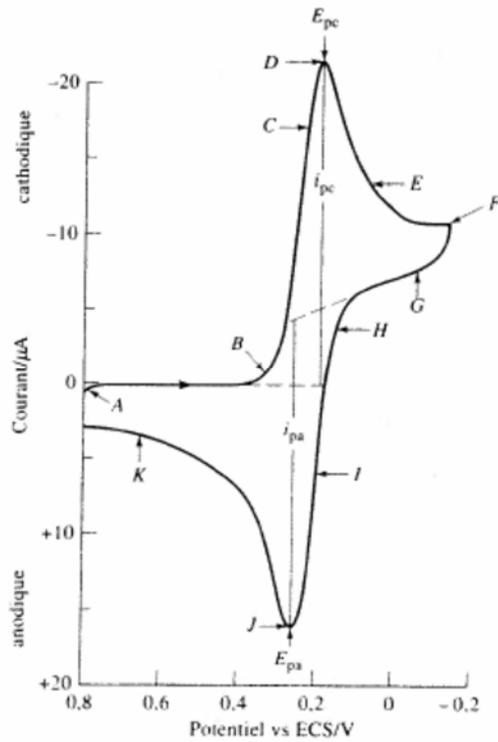
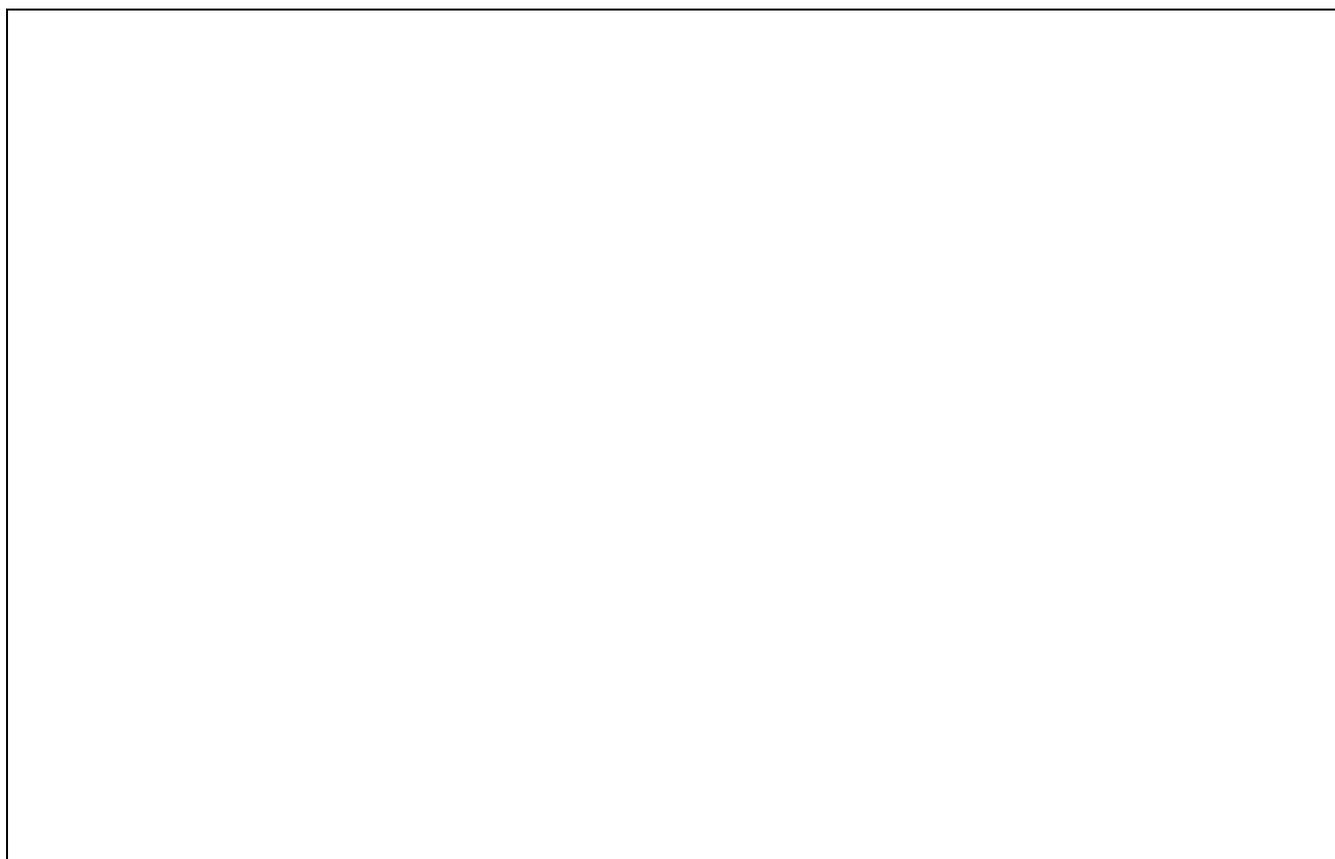


Figure 1. Voltampérogramme cyclique d'une solution de 6.0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ et 1.0 M en KNO_3 .

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :



- c. Pour la courbe de i - E en régime stationnaire de la figure ci-dessous, différents profils de concentration peuvent être dessinés selon le potentiel appliqué pour la réaction de $A + ne^- \leftrightarrow P$. Tracez les profils de concentration pour aux potentiels aux points X, Y et Z pour l'espèce A et pour l'espèce P

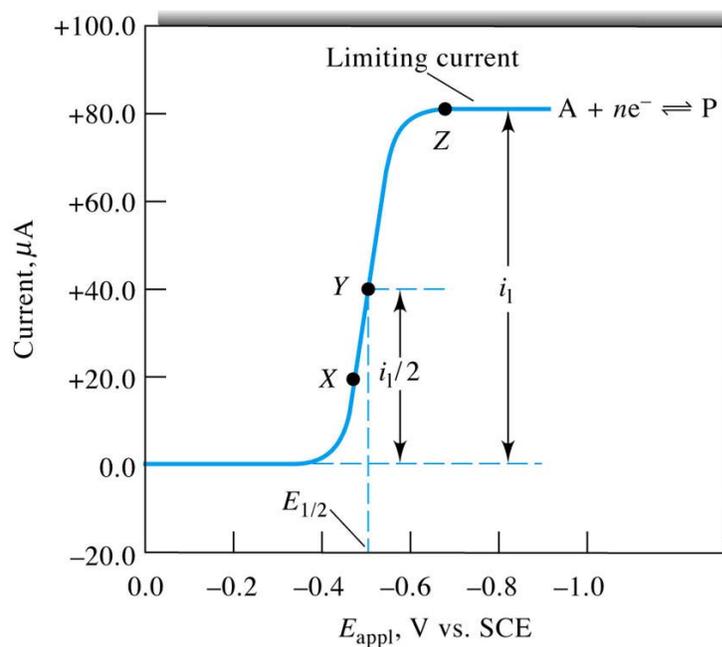
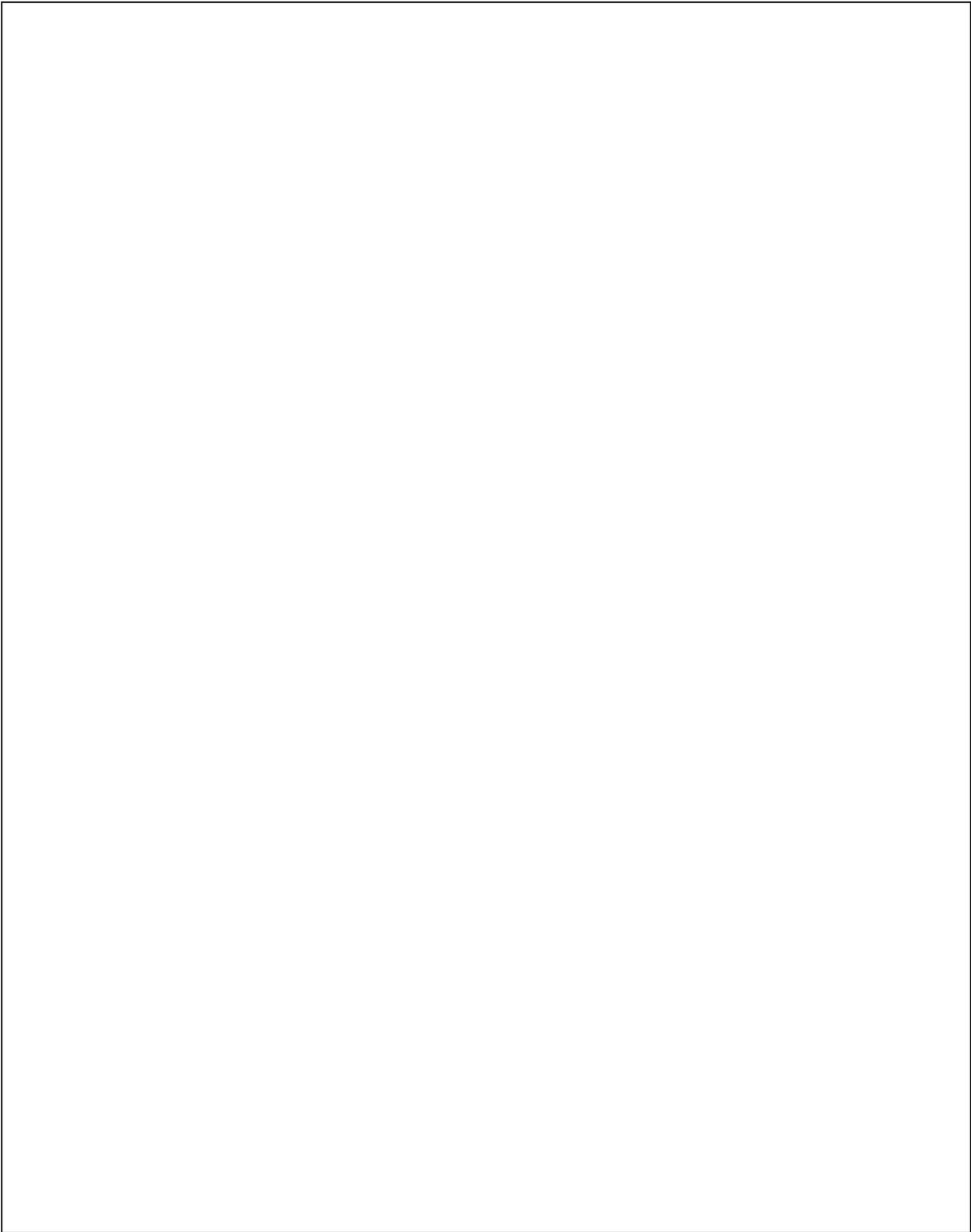


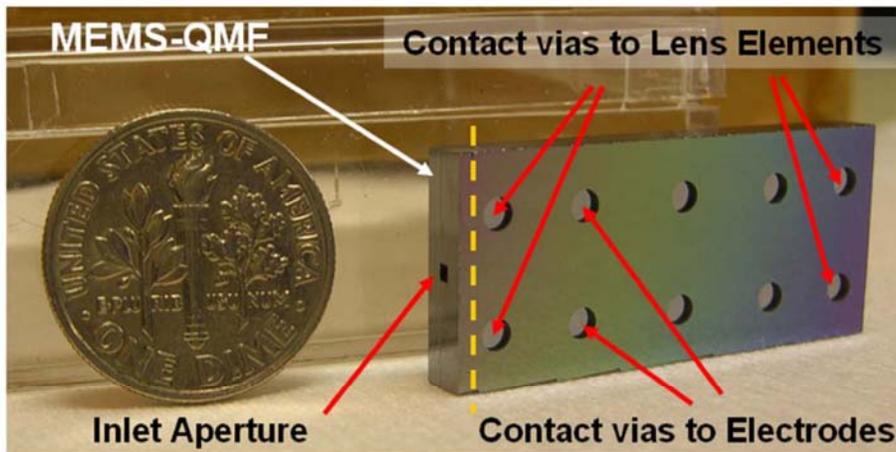
Figure 2. Courbe de i - E en régime stationnaire.



Nom et prénom : _____

4. (20 points) Le développement des systèmes microélectromécaniques (*Micromechanical systems* ou MEMS) depuis les années 1980 a révolutionné l'industrie électronique. Les MEMS sont des machines de taille microscopique capables réagir à des stimuli. Par exemple, un des premiers MEMS développés a été un accéléromètre, un dispositif capable de détecter les changements soudains de vitesse. Aujourd'hui les MEMS sont omniprésents dans les sociétés modernes : les automobiles, les téléphones intelligents et les nombreux appareils de technologie portable tels que les montres intelligentes utilisent des MEMS. En 2010, une équipe du MIT aux États-Unis a développé un micro-quadrupôle utilisant la technologie de fabrication des MEMS (Figure 3). [K. Cheung et al. (2010) *Journal of Microelectromechanical Systems*, (19): 3, 469.

A)



B)

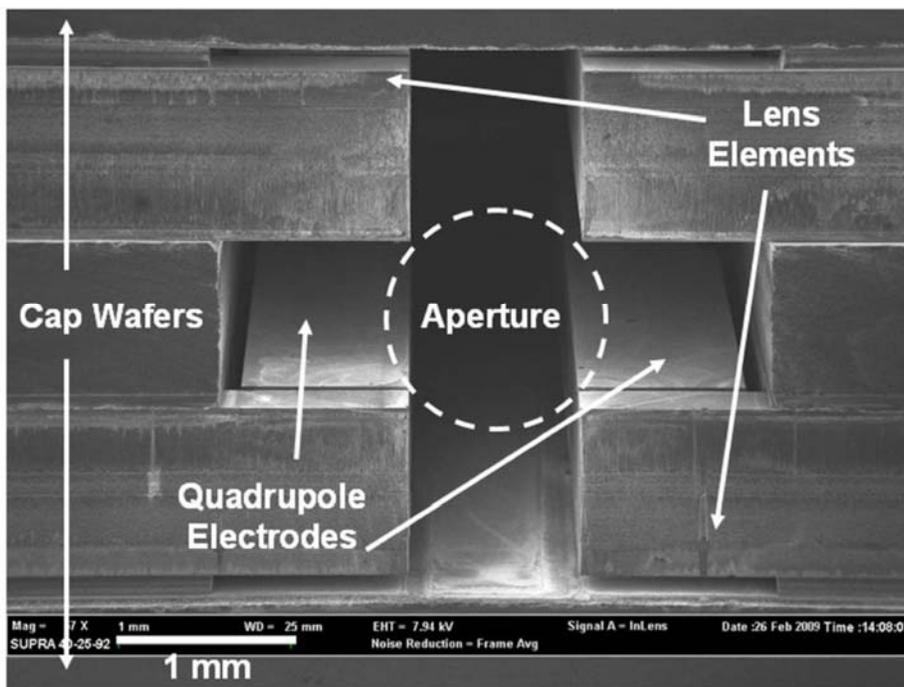


Figure 3. A) Photographie du quadrupôle MEMS. B) Image obtenue par microscopie électronique de balayage de la coupe transversale du quadrupôle indiquée par la ligne pointillée de l'image supérieure.

- a. Expliquez à l'aide du diagramme de stabilité pour un quadripôle pourquoi les valeurs des paramètres a et q doivent être respectivement 0.237 et 0.706 pour qu'un ion de m/z donné soit détecté avec un maximum de résolution. De quels paramètres dépendent a et q ?

- b. Les auteurs indiquent que dans ce type de système, la résolution est déterminée par l'équation suivante :

$$R_{(FWHM)} \approx \frac{1}{h} \left(f \frac{L}{v_z} \right)^2$$

où h indique une constante de performance ($h=15$ pour ce système), L indique la longueur du quadripôle, f la fréquence linéaire d'opération et v_z la vitesse de l'ion. Quelle devrait être la longueur minimale du quadripôle MEMS afin d'avoir la résolution indiquée sur la figure 4?

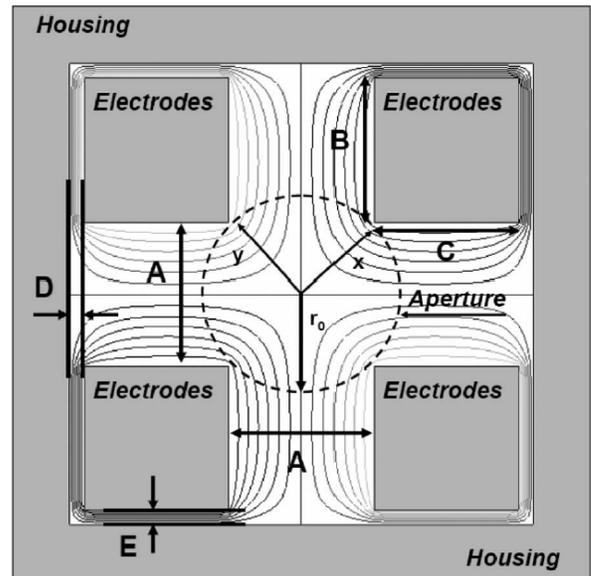
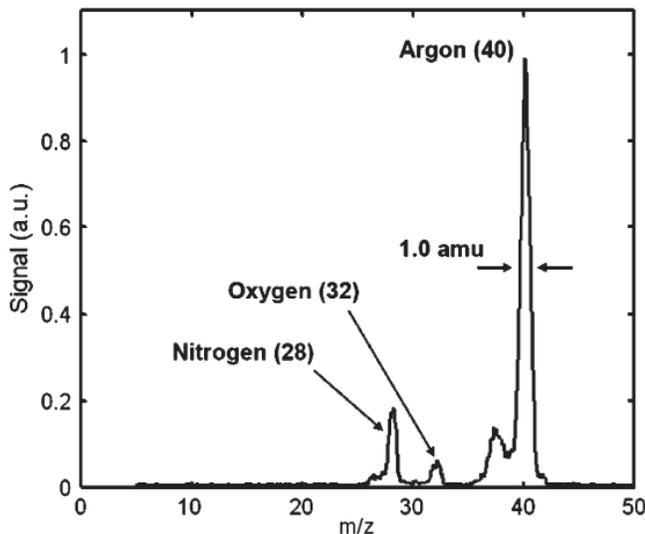


Figure 4. Gauche : Spectre de masse obtenu avec le quadripôle MEMS de l'argon contaminé par une fuite d'air mesuré à une fréquence linéaire f de 4 MHz. L'énergie cinétique des ions était de 3 eV. La largeur à mi-hauteur du pic de l'ion Ar^+ est de $\Delta m/z=1$. Droite : Schéma d'une coupe transversale du quadripôle MEMS montrant la distance maximale entre les électrodes ($2 \times r_0$).

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

- c. Quelle devrait être la distance maximale ($2 \times r_0$) entre les électrodes du quadripôle si l'on désire pouvoir transmettre des ions de m/z 400 en utilisant un potentiel alternatif maximal de 150 V à une fréquence linéaire f de 4 MHz?

- d. Expliquez comment le spectre de la Figure 4 a été obtenu (balayage entre m/z 5 et 50) avec le quadripôle MEMS.

5. (50 points). La fossilisation est un processus complexe durant lequel la composition des os (constitués principalement d'hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$], la protéine collagène et l'eau) est modifiée par les minéraux présents dans le sol et l'eau souterraine (p. ex. carbonates, métaux, etc.). Ce processus n'est pas encore bien compris et la caractérisation des os fossilisés par des techniques spectroscopiques nous permet d'améliorer notre compréhension de ce processus. Aussi, une meilleure connaissance de la composition des os fossilisés nous permet de choisir les meilleures stratégies pour leur préservation et conservation. En 2011, une équipe européenne a publié une étude sur application de la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF), la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie Raman pour caractériser des os de dinosaure âgés de 65 à 150 millions d'années [*Piga et al. (2011) Paleogeo. Paleoclim. Paleoeco. 310, 92-107*]. Dans cette étude, les auteurs ont comparé un os non fossilisé et l'hydroxyapatite synthétique à trois os de dinosaure répertoriés sous les noms *Escapula ANA*, *4ANA75* et *Patiras*.

- a. Le spectre XRF des échantillons (Figure 5) montre la présence d'une raie spectrale du Fe à 6.4 keV dans les os de dinosaure. De quelle raie spectrale s'agit-il? Expliquez la génération de cette raie à l'aide d'un diagramme de niveaux d'énergie. La résolution (R_{FWHM}) de l'instrument XRF est de 200 eV à 5.9 keV.

Nom et prénom : _____

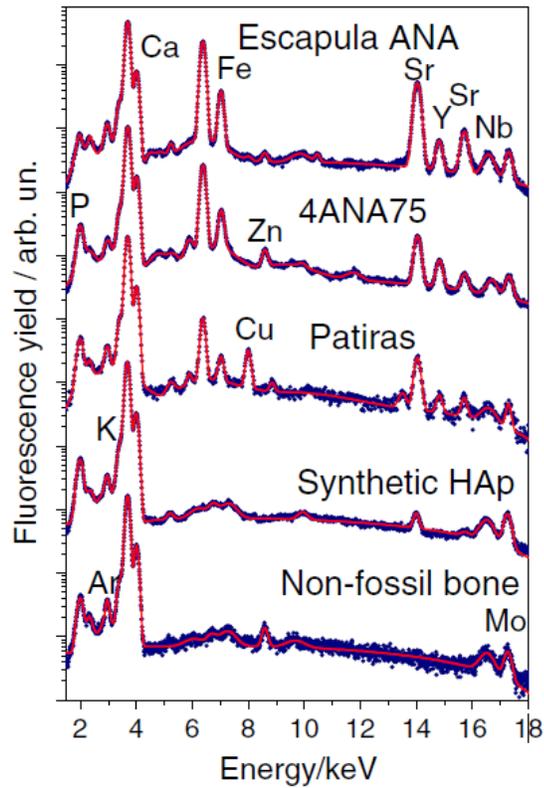


Figure 5. Comparaison des spectres XRF d'un os animal moderne (*Non-fossil bone*), de l'hydroxyapatite synthétique (*Synthetic HAp*), et trois os de dinosaure répertoriés sous les noms *Escapula ANA*, *4ANA75*, *Patiras*). En plus de Fe, les os de dinosaures présentent, à différents niveaux, une présence remarquable de Sr ainsi que d'autres éléments trace (Zn, Cu, Y, Nb).

- b. Les os fossilisés contiennent des quantités importantes de C et O. Expliquez pourquoi les raies caractéristiques de C et O sont difficilement observables par XRF.

- c. Expliquez le phénomène d'absorption IR à l'aide du diagramme d'énergie potentielle de l'oscillateur anharmonique et indiquez quels niveaux vibrationnels sont impliqués dans une transition fondamentale.



- d. Le spectre IR des échantillons (Figure 6) montre la présence des raies d'absorption dues aux modes de vibration normaux de PO_4^{3-} et CO_3^{2-} . Expliquez pourquoi le mode normal de vibration ν_3 de PO_4^{3-} et CO_3^{2-} est observable en IR, mais pas ν_1 .

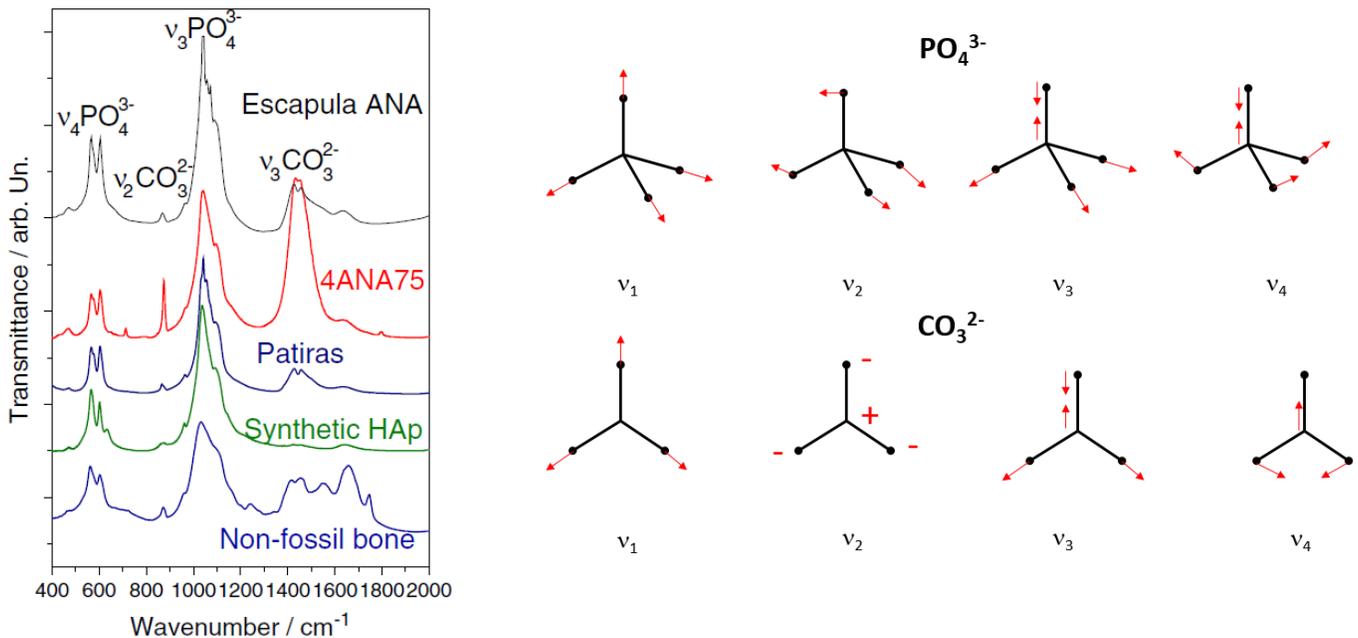
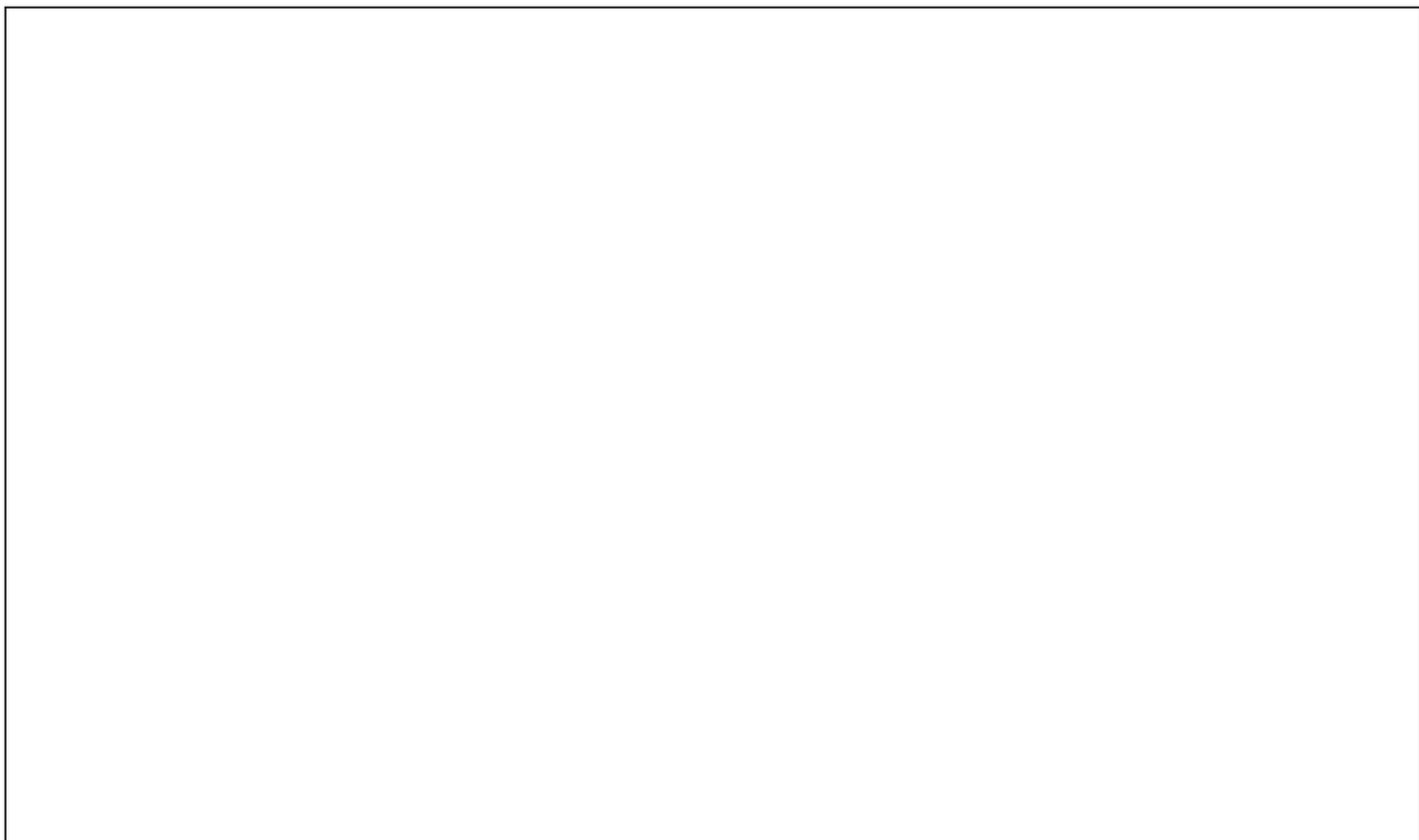


Figure 6. Comparaison des spectres IR des échantillons. Les modes normaux de vibration ν_3 et ν_4 correspondent à l'élongation asymétrique et la déformation angulaire asymétrique, respectivement, de l'ion orthophosphate (PO_4^{3-}). Les modes modes de vibration normaux ν_2 et ν_3 correspondent à la déformation angulaire hors plan et l'élongation asymétrique, respectivement, de l'ion carbonate (CO_3^{2-}). L'os non fossilisé montre une bande d'absorption complexe dans la plage 1300-1800 cm^{-1} en raison de la présence de collagène et d'eau.

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom : _____



- e. Expliquez le phénomène de diffusion Raman à l'aide d'un diagramme d'énergie et expliquez pourquoi la raie Raman correspondant au mode de vibration ν_3 du PO_4^{3-} (Figure 7) est observée au même nombre d'onde qu'en IR (Figure 6).

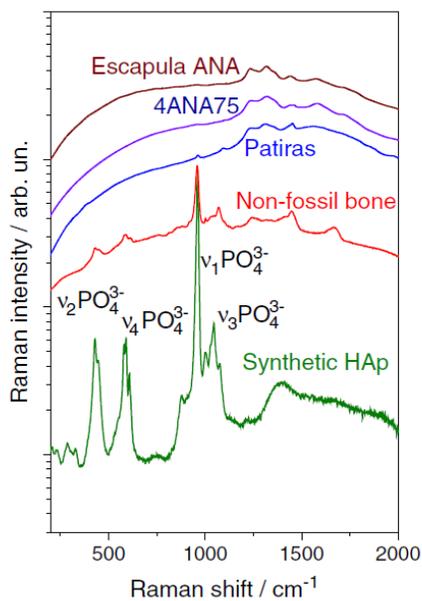


Figure 7. Comparaison des spectres Raman des échantillons.

Annexe

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273.15$$

$$m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ Da} = 1.66055 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$1 \text{ C} \times \text{V} = 1 \text{ J}$$

ω : fréquence angulaire (en rad s^{-1}) = $2\pi f$ où f est la fréquence linéaire en s^{-1}

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
	Phytogènes Chalcogènes Halogènes																							
	273																							
1	H Hydrogène 1,008																	He Hélium 4,0026						
2	Li Lithium 6,94	Be Béryllium 9,0122																	B Bore 10,81	C Carbone 12,011	N Azote 14,007	O Oxygène 15,999	F Fluor 18,998	Ne Neon 20,180
3	Na Sodium 22,990	Mg Magnésium 24,305																	Al Aluminium 26,982	Si Silicium 28,086	P Phosphore 30,974	S Soufre 32,06	Cl Chlore 35,45	Ar Argon 39,948
4	K Potassium 39,098	Ca Calcium 40,078	Sc Scandium 44,956	Ti Titane 47,867	V Vanadium 50,942	Cr Chrome 51,996	Mn Manganèse 54,938	Fe Fer 55,845	Co Cobalt 58,933	Ni Nickel 58,693	Cu Cuivre 63,546	Zn Zinc 65,38	Ga Gallium 69,723	Ge Germanium 72,630	As Arsenic 74,922	Se Sélénium 78,971	Br Brome 79,904	Kr Krypton 83,798						
5	Rb Rubidium 85,468	Sr Strontium 87,62	Y Yttrium 88,906	Zr Zirconium 91,224	Nb Niobium 92,906	Mo Molybdène 95,95	Tc Technétium (98)	Ru Ruthénium 101,07	Rh Rhodium 102,91	Pd Palladium 106,42	Ag Argent 107,87	Cd Cadmium 112,41	In Indium 114,82	Sn Étain 118,71	Sb Antimoine 121,76	Te Tellure 127,60	I Iode 126,90	Xe Xénon 131,29						
6	Cs Césium 132,91	Ba Baryum 137,33	57-71	Hf Hafnium 178,49	Ta Tantale 180,95	W Tungstène 183,84	Re Rhenium 186,21	Os Osmium 190,23	Ir Iridium 192,22	Pt Platine 195,08	Au Or 196,97	Hg Mercure 200,59	Tl Thallium 204,38	Pb Plomb 207,2	Bi Bismuth 208,98	Po Polonium (209)	At Astaté (210)	Rn Radon (222)						
7	Fr Francium (223)	Ra Radium (226)	89-103	Rf Rutherfordium (261)	Db Dubnium (268)	Sg Seaborgium (269)	Bh Bohrum (270)	Hs Hassium (277)	Mt Meitnium (276)	Ds Darmstadtium (281)	Rg Roentgenium (282)	Cn Copernicium (285)	Nh Nihonium (286)	Fl Flerovium (289)	Mc Moscovium (290)	Lv Livermorium (293)	Ts Tennessine (294)	Og Oganesson (294)						

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Tableau Périodique Copyright du design et interface © 1997 Michael Dayan. Table.com Dernière mise à jour 16 juin 2017

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La Lanthane 138,91	Ce Cérium 140,12	Pr Praseodyme 140,91	Nd Neodyme 144,24	Pm Prométhée (145)	Sm Samarium 150,36	Eu Europium 151,96	Gd Gadolinium 157,25	Tb Terbium 158,93	Dy Dysprosium 162,50	Ho Holmium 164,93	Er Erbium 167,26	Tm Thulium 168,93	Yb Ytterbium 173,05	Lu Lutécium 174,97
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac Actinium (227)	Th Thorium 232,04	Pa Protactinium 231,04	U Uranium 238,03	Np Neptunium (237)	Pu Plutonium (244)	Am Americium (243)	Cm Curium (247)	Bk Berkélium (247)	Cf Californium (251)	Es Einsteinium (252)	Fm Fermium (257)	Md Mendélévium (258)	No Nobelium (259)	Lr Lawrencium (260)

CAN 400 Analyse instrumentale

Examen final

Nom et prénom : _____

Abondance des isotopes

Atomic symbol	Name	Atomic No.	Mass No.	Isotopic mass	Isotopic comp.	Relative atomic mass
H	Hydrogen	1	1	1.007825	100	1.00795
			2	2.014101	0.0115	
He	Helium	2	3	3.016029	0.000137	4.002602
			4	4.002603	100	
Li	Lithium	3	6	6.015122	8.21	6.941
			7	7.016004	100	
Be	Beryllium	4	9	9.012182	100	9.012182
B	Boron	5	10	10.012937	24.8	10.812
			11	11.009306	100	
C	Carbon	6	12	12.000000	100	12.0108
			13	13.003355	1.08	
N	Nitrogen	7	14	14.003074	100	14.00675
			15	15.000109	0.369	
O	Oxygen	8	16	15.994915	100	15.9994
			17	16.999132	0.038	
			18	17.999116	0.205	
F	Fluorine	9	19	18.998403	100	18.998403
Ne	Neon	10	20	19.992402	100	20.1798
			21	20.993847	0.30	
			22	21.991386	10.22	
Na	Sodium	11	23	22.989769	100	22.989769
Mg	Magnesium	12	24	23.985042	100	24.3051
			25	24.985837	12.66	
			26	25.982593	13.94	
Al	Aluminium	13	27	26.981538	100	26.981538
Si	Silicon	14	28	27.976927	100	28.0855
			29	28.976495	5.0778	
			30	29.973770	3.3473	
P	Phosphorus	15	31	30.973762	100	30.973762
S	Sulfur	16	32	31.972071	100	32.067
			33	32.971459	0.80	
			34	33.967867	4.52	
			36	35.967081	0.02	
Cl	Chlorine	17	35	34.968853	100	35.4528
			37	36.965903	31.96	
Ar	Argon	18	36	35.967546	0.3379	39.948
			38	37.962776	0.0635	
			40	39.962383	100	
Br	Bromine	35	79	78.918338	100	79.904
			81	80.916291	97.28	

Fronts d'absorption (*absorption edges*) et énergie en keV des raies spectrales caractéristiques des éléments sélectionnés.

Atomic number and element	K-series					L-series								M-series													
	K edge	KN _{III}	KM _{III}	KM _{II}	KL _{III}	KL _{II}	L _I edge	L _I N _{III}	L _I M _{III}	L _I M _{II}	L _{II} edge	L _{II} N _{IV}	L _{II} M _{IV}	L _{III} edge	L _{III} N _V	L _{III} M _V	L _{III} M _{IV}	L _{III} M _{III}	M _{II} N _{IV}	M _{III} edge	M _{III} N _V	M _{IV} edge	M _{IV} N _{VI}	M _V edge	M _V N _{VII}	M _V N _{VI}	
		Kβ ₂	Kβ ₁	Kβ ₃	Kα ₁	Kα ₂		Lγ ₃	Lβ ₃	Lβ ₄		Lγ ₁	Lβ ₁		Lβ ₂	Lα ₁	Lα ₂	L _I		M _{III} N _V	M _{IV} edge		Mβ		Mα ₁	Mα ₂	
Intensity	—	2–5	~20	~10	100	50–53	—	~5	50–35	20	—	~5	~50	—	~5	~90	10	20–5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 C	0.282				0.277									0.005													
7 N	0.397				0.393									0.004													
8 O	0.533				0.525									0.008													
13 Al	1.562		1.557		1.487	1.486	0.087				0.076			0.075													
14 Si	1.840		1.836		1.740	1.739	0.118				0.101			0.100													
15 P	2.143		2.139		2.014	2.013	0.153				0.130			0.129													
16 S	2.471		2.464		2.308	2.307	0.193				0.164			0.163													
17 Cl	2.824		2.816		2.622	2.620	0.237				0.204			0.202													
19 K	3.607		3.590		3.314	3.311	0.340				0.296			0.293													
20 Ca	4.034		4.013		3.692	3.688	0.403				0.346			0.342													
24 Cr	5.987		5.947		5.415	5.405	0.694		0.654	0.582		0.583	0.572		0.573	0.500											
25 Mn	6.537		6.490		5.899	5.888	0.768		0.721	0.649		0.649	0.638		0.637	0.556											
26 Fe	7.112		7.058		6.404	6.391	0.846		0.792	0.721		0.719	0.708		0.705	0.615											
27 Co	7.712		7.649		6.930	6.915	0.929		0.870	0.797		0.791	0.782		0.776	0.678											
28 Ni	8.339		8.265		7.478	7.461	1.016		0.941	0.878		0.869	0.861		0.852	0.743											
29 Cu	8.993		8.905	8.903	8.048	8.028	1.109		1.023	1.019	0.965		0.950	0.945		0.930	0.811					0.015					
30 Zn	9.673	9.658	9.572	9.567	8.639	8.616	1.208		1.107	1.102	1.057		1.035	1.034		1.012	0.884					0.022					
80 Hg	83.109	82.532	80.261	79.822	70.819	68.894	14.835	14.258	11.987	11.548	14.215	13.834	11.823	12.290	11.927	9.999	9.898	8.722		2.848	2.485	2.392	2.285	2.291	2.195	2.184	
82 Pb	88.008	87.367	84.936	84.450	74.969	72.804	15.863	15.222	12.791	12.305	15.204	14.769	12.618	13.039	12.625	10.555	10.453	9.185	3.125	3.072	2.658	2.586	2.442	2.484	2.345	2.340	

Source : National Physical Laboratory (2016) X-ray absorption edges, characteristic X-ray lines and fluorescence yields in Absorption of photons. Available at : http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html (Access date 2016-11-07).