

Date : 13 décembre 2016

Local : D3-2033

Responsables: Pedro A. Segura et

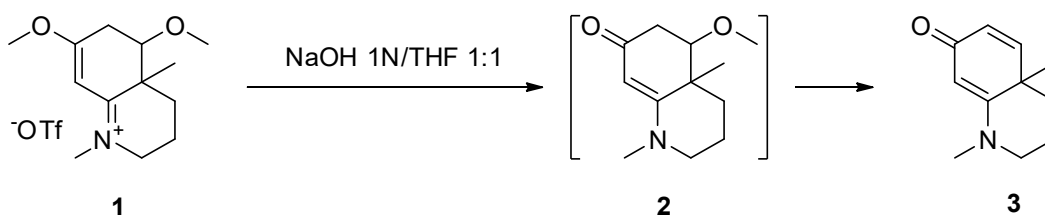
Heure : 9h-12h

Olivier R. Bolduc

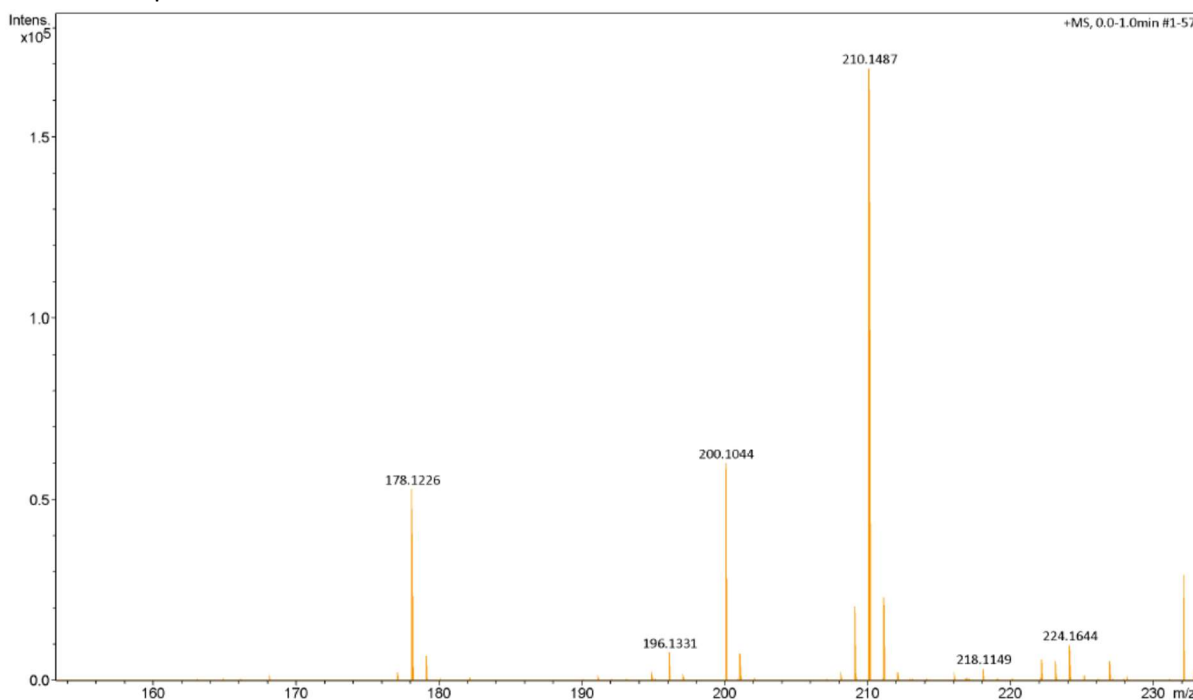
Consignes :

- Seulement les résumés écrits à la main sont permis.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve aux page 7 à 9.
- Écrire vos réponses dans les pages 10-16.

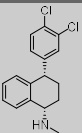
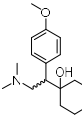
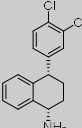
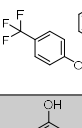
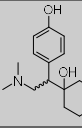
1. (20 points) Vous travaillez dans un laboratoire de synthèse organique dans une entreprise privée et on vous a assigné un projet sur l'hydrolyse d'un iminium dans le but de former un squelette présent dans différentes classes d'alcaloïdes. Vous avez observé qu'une des seules conditions qui fonctionne est en un milieu aqueux basique. Dans ces conditions, l'amide vinylogue **2** formée peut également réagir pour former la molécule **3**. Cependant, la molécule **3** est sensible et se dégrade assez rapidement dans ces conditions :



Afin de faire un suivi de la réaction, vous analysez votre mélange réactionnel par ESI-QqTOF et vous observez le spectre de masse suivant :



- a. Le responsable de la plateforme de spectrométrie de masse de votre entreprise vous a suggéré d'utiliser ESI comme source d'ionisation. Est-ce que la source d'impact électronique (EI) serait aussi un bon choix pour faire le suivi de votre réaction ? Expliquez.
 - b. En ionisation par électronébulisation (ESI), des ions adduits sont souvent observables. Expliquez la formation de ce type d'ion et déterminez s'ils sont présents dans votre spectre.
 - c. À l'aide du spectre de masse, déterminez l'erreur sur la masse pour la molécule **2**.
 - d. Le patron isotopique théorique de la molécule **3** correspond-il bien au patron isotopique expérimental ? Expliquez.
2. (15 points) La détermination des impuretés dans les composés d'uranium utilisés pour la production d'électricité dans les réacteurs nucléaires est importante pour le contrôle de la qualité et la sécurité dans les centrales nucléaires. Par exemple, des concentrations inférieures aux parties par million (ppm) de certaines impuretés peuvent diminuer le rendement de production d'énergie. Un des problèmes dans la détermination de ces impuretés, dont les plus importantes sont les terres rares telles que samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd) et dysprosium (Dy), par spectroscopie d'émission atomique est la multitude des raies d'émission produites par l'uranium (U). En 2014, Mithlesh Kumar et ses collaborateurs (*Atomic Spectroscopy*, **35** :134-140) ont décrit l'utilisation d'un instrument de spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) de haute résolution ($\Delta\lambda_{1/2}=0.005$ nm) pour quantifier Sm, Eu, Gd et Dy dans des solutions de 0.5 M d'acide nitrique contenant l'U.
- a. À l'aide d'un schéma, indiquez les parties les plus importantes d'un ICP-AES et décrivez leur rôle.
 - b. Les auteurs affirment que la résolution élevée de leur instrument est due à un réseau de diffraction plus performant. Expliquez.
 - c. Quel type d'interférence génère l'U pour l'analyse de ces terres rares ? Pourquoi un instrument de haute résolution peut résoudre ce type d'interférence ? Expliquez.
 - d. Quel genre d'erreur (aléatoire, systématique ou grossière) va produire la présence d'U pour la quantification des terres rares ? Expliquez.
3. (15 points) Le « cross-talk » en spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) est défini comme le phénomène dans lequel les ions présents dans la cellule de collision durant une expérience de suivi de réactions sélectionnées (SRM) pour un ion précurseur donné sont analysés durant l'expérience SRM d'un autre ion précurseur. Ce phénomène se produit parce que les ions formés par fragmentation induite par collision (CID) ne sont pas évacués assez rapidement de la cellule de collision entre deux expériences SRM. Lors d'un stage T1 à Environnement Canada, vous devez quantifier par chromatographie liquide-spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) en utilisant le mode SRM, un ensemble d'antidépresseurs et ses métabolites dans des moules du fleuve Saint-Laurent (voir tableau de la page suivante).

Antidépresseur	Ion précurseur (m/z)	Ions produits* (m/z)	Transition SRM • → • (m/z)	Temps de rétention (min)
 Sertraline	306	306 (5%) 275 (100%) 159 (10%)	306 → 275	22.5
 Venlafaxine	278	278 (30%) 260 (100%) 215 (10%)	278 → 260	14.5
 Desméthylsertraline	292	292 (40%) 277 (65%) 275 (100%) 159 (5%)	292 → 275	22.5
 Fluoxétine	310	310 (5%) 290 (10%) 231 (100%)	310 → 231	17.1
 Desméthylvenlafaxine	264	264 (30%) 246 (100%) 201 (5%)	264 → 246	11.1

*La valeur entre parenthèses indique l'abondance relative de chaque ion produit avec l'énergie de collision utilisée.

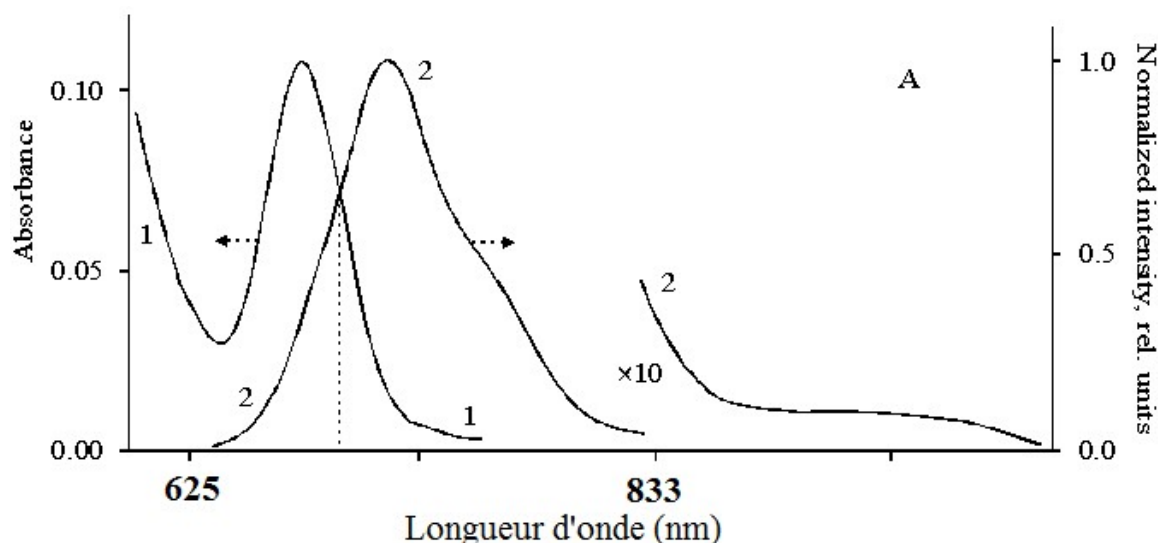
- À l'aide du diagramme de stabilité, expliquez le fonctionnement d'une expérience SRM et suggérez un instrument qui peut être utilisé pour faire ce type d'expérience MS/MS.
 - Parmi les composés que vous devez étudier, lesquels pourraient être affectés par du cross-talk d'après vos conditions expérimentales ? Lesquels ne pourraient pas être affectés ? Expliquez.
 - Proposez un moyen pour éliminer les effets du cross-talk durant vos analyses par LC-MS/MS.
4. (15 points) Dans l'article Viguerie et al. (2010) « Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy » que nous avons lu en classe, les auteurs ont détecté des raies K caractéristiques de Ca, Fe, Mn et des raies L caractéristiques du Pb dans plusieurs tableaux de Leonardo Da Vinci en utilisant un instrument de fluorescence de rayons X dispersif en énergie (EDXRF) équipé d'une source de rayons X à anode d'Ag.
- Expliquez, à l'aide d'un diagramme de couches atomiques, les étapes de la formation de raies caractéristiques K et L par fluorescence de rayons X.
 - Pourquoi est-il difficile d'observer des raies caractéristiques pour C, N et O en XRF ?
 - Les auteurs affirment avoir utilisé un jet d'hélium parallèle au détecteur pour permettre la détection de la radiation X de faible énergie. L'hélium pourrait-il générer une interférence spectrale lors de l'analyse ? Expliquez.

5. Spectroscopie moléculaire (15 points)

Choix de réponse (1 point par bonne réponse)

- a) Quel type de source lumineuse permet d'obtenir un rayonnement de type gaussien avec une largeur de bande relativement limitée ?
1. Halogène 2. Deutérium 3. Diode lumineuse 4. LASER
- b) Quelle propriété s'applique à la spectroscopie d'absorption UV-vis ?
1. L'absorbance est caractérisée par la propriété d'Additivité.
2. Les mesures d'Absorbance sont typiquement limitées à $[c] < 1\text{mM}$.
3. Implique le passage de l'électron vers un état triplet.
4. L'absorbance est un phénomène principalement caractérisé par le rendement quantique.
- c) Lequel des processus suivants est généralement le plus rapide ?
1. Fluorescence 2. Conversion interne 3. Relaxation vibrationnelle 4. Absorption
- d) Quel énoncé ne correspond pas à un montage de type « réflexion totale atténuée » ?
1. Nécessite le passage du faisceau incident directement au travers de l'échantillon analysé.
2. Nécessite typiquement des pièces optiques dispendieuses.
3. Permet d'accumuler aisément de multiples interactions avec l'analyte.
4. Permet d'analyser aisément la composition de couches minces.
- e) Quel énoncé ne correspond pas à la spectroscopie Raman traditionnelle ?
1. La bande Stokes est moins énergétique que la bande Anti-Stokes.
2. Implique l'analyse des photons de la bande de Rayleigh.
3. Implique la diffusion des photons analytiques.
4. Implique un niveau virtuel d'énergie.
- f) (2.5 points) Dessinez les schémas simples des instrumentations en **absorbance et en fluorescence**, respectivement. Pourquoi une de ces méthodes permet une **limite de détection plus basse** que l'autre ? Expliquez brièvement.
- g) (1 point) Complétez la phrase suivante : Les modes vibrationnels actifs en spectroscopie d'absorption infrarouge traditionnelle induisent un changement de « **1.** » de la molécule, alors que celles actives en spectroscopie Raman induisent un changement de « **2.** » de la molécule.
- h) (1 point) Quel est l'**inconvenient** majeur de la spectroscopie d'absorption infrarouge traditionnelle par rapport à la spectroscopie Raman ?

- i) (3 pts) À l'aide de l'équation dérivée du modèle de l'oscillateur harmonique, **calculez la position en nombre d'onde** pour la bande correspondant à l'étirement du lien $C \equiv O$ du monoxyde de carbone, si $k = 1748 \text{ N/m}$. Note : $m_C = 2,0 \times 10^{-26} \text{ kg}$, $m_O = 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$
- j) Soit le spectre d'absorption et d'émission de la porphyrine II dans le DMF sur la figure suivante :



- (0.5 point) Identifiez les spectres (1 et 2) en **assignant** les termes **excitation** et **émission** ?
 - (0.5 point) Comment se nomme le **type de déplacement** de la bande correspondant à la fluorescence par rapport à la bande correspondant à l'excitation ?
 - (4 points) **Expliquez** en détail ce déplacement en utilisant le diagramme de Jablonski.
6. Spectroscopie moléculaire (15 points)

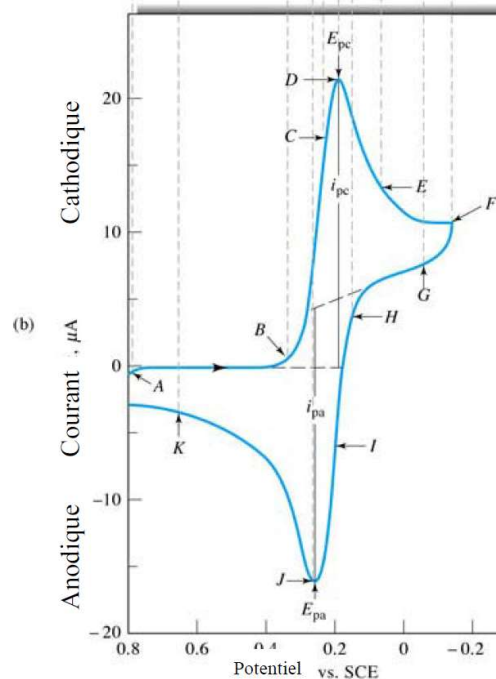
Soit la cellule électrochimique théorique suivante :



- (5 points) **Dessinez** graphiquement cette cellule en **indiquant les différentes composantes** et désignez clairement **l'anode et la cathode**. Où ont lieu l'**oxydation** et la **réduction** ?
 - (2 points) S'agit-il d'une cellule galvanique (voltaïque) ou d'une cellule électrolytique ? **Donnez** brièvement les applications principales de **cette dernière**.
 - (3 points) Vous travaillez pour une compagnie produisant des solutions de sulfate de cuivre. Vous êtes responsable de vous assurer que vous respectez les normes environnementales concernant le pH des effluents liquides, **dessinez l'instrumentation** vous permettant de déterminer aisément le pH d'une solution. **Identifiez** les éléments clés. À quoi est due la **sélectivité** de cette instrumentation ?
 - (4 points) L'un de vos clients nécessite la production d'une solution de sulfate de cuivre à une concentration très précise (tolérance : $\approx 0,1\%$). Vous êtes responsable de développer une approche pour contrôler la teneur en cuivre de cette solution. Votre collègue vous fait remarquer que vous disposez d'un vieux **potentiostat** inutilisé disposant d'une grande variété d'électrodes, ce qui vous permettrait peut-être de développer une méthode à un coût presque nul.
- i. **Quelle technique** électroanalytique vous permettrait d'atteindre ce niveau de précision ?

- ii. Quelles sont les différentes **variantes** de cette technique (3) ?
- iii. Selon les variantes, comment feriez-vous pour déterminer la **concentration** de cuivre en solution ?
- iv. Votre client très exigeant vous demande maintenant une solution diluée de sulfate de cuivre de l'ordre de $10^{-9}M$, votre collègue vous suggère l'utilisation d'une **électrode de mercure(Hg)** afin de quantifier le Cu dans cette solution. De quelle **technique** parle-t-il précisément ? En quoi cela consiste-t-il, très brièvement ?

e) (6 points) Soit le voltampérogramme cyclique suivant :



- i. Quel **type d'électrode** et **quel type de montage** sont normalement employés pour obtenir ce type de résultat ? Donnez explicitement les électrodes entre lesquelles la différence de potentiel **est appliquée** et les électrodes entre lesquelles cette différence de potentiel **est mesurée** ?
- ii. Quelles approches vous permettraient de déterminer la **réversibilité** du système à l'aide d'un voltampérogramme cyclique représentant un système de type :

$$O + R \rightleftharpoons O^+ + R^+$$
- iii. Comment pourriez-vous utiliser la voltampérométrie cyclique pour **déterminer l'aire de l'électrode principale** ? Donnez le **lien mathématique** permettant cette détermination et **expliquez** les différents paramètres impliqués.

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	1.1	
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	
Br	Bromine	35	79	78.918338	100	79.904
			81	80.916291	97.28	

Formules

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ky$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_m^2 A \cos(2\pi \nu_m t)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\int_0^E dE = \int_0^y kyd$$

$$F = -ky \quad F = ma \quad E = \frac{1}{2}ky^2$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$c = 299792 \text{ km/s}$$

$$R = 8.316 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ C} = 6.241 \times 10^{18} \text{ électrons}$$

$$\alpha_X = \gamma_X [X]$$

$$A_{tot} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$1F = 96485 \frac{C}{mol e^-}$$

$$i_p = 2,686 * 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}}$$

$$Q = \int_0^t i(t) dt$$

$$Q = nFN$$

$$U' = U + iR$$

$$\eta = E - E_{eq}$$

$$Si \frac{d(i(t))}{dt} = 0, i(t) = I, tq: Q = It$$

$$\text{Soit } Cd^{2+}/Cd : E = E_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{\alpha_{Cd^{2+}}}$$

$$\text{Pour: } 2AgCl(s) + H_2(g) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2Cl^-(aq) + 2H^+(aq) \quad U_{cell} = U_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{H^+}^2 \alpha_{Cl^-}^2}{p_{H_2}}$$

$$U_{(B)} = E_C - E_B$$

$$U_{appliqué} = E_c - E_a + (\eta_{cc} + \eta_{ck}) + (\eta_{ac} + \eta_{ak}) + iR$$

Potentels standards des électrodes

Reaction	E° at 25°C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.337
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+0.222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+0.010
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.000
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	-0.151
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.763

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen final

Nom, Prénom :

Question 1	/20
Question 2	/15
Question 3	/15
Question 4	/15
Question 5	/15
Question 6	/20
Total	/100

Réponses aux questions

CAN 400
Examen final
Réponses aux questions

Nom, Prénom :

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen final

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen final
Réponses aux questions

Nom, Prénom :

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen final

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen final
Réponses aux questions

Nom, Prénom :

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen final

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen final
Réponses aux questions

Nom, Prénom :
