

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIER DE LA CHIMIE

E4 PHYSIQUE-CHIMIE - SOUS-ÉPREUVE U41

ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE

SESSION 2023

Durée : 4 heures
Coefficient : 4

Matériel autorisé :

L'usage de calculatrice avec mode examen **actif** est autorisé.

L'usage de calculatrice **sans mémoire**, « type collègue » est autorisé.

Tout autre matériel est interdit.

Le sujet se compose :

- d'un énoncé de 12 pages (les questions sont numérotées de 1 à 36)
- de documents et données regroupés dans une annexe (13 pages)
- de deux documents réponses **à rendre avec la copie** (2 pages)

Aucun autre document n'est autorisé.

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR MÉTIERS DE LA CHIMIE	Code sujet :	Session 2023
U41 ÉTUDE DE PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET D'ANALYSE	23-MH41EPS-P	Page de garde

Le trans-resvératrol

Le trans-resvératrol est un polyphénol présent dans certains fruits comme le raisin ou la mûre, et dont propriétés anti-oxydantes sont très prisées dans le secteur des compléments alimentaires et de la cosmétologie.

Selon une étude italienne¹, le trans-resvératrol aurait des propriétés cardioprotectrices. On lui prête également des propriétés anti-inflammatoires intéressantes dans la lutte contre le cancer grâce à son action sur certains radicaux libres.



Source <https://ca.supersmart.com/fr>

Ce sujet propose d'étudier trois méthodes d'obtention du trans-resvératrol ainsi que son mode d'action dans l'organisme :

- méthode 1 : extraction à partir de sarments de vigne (partie A) ;
- méthode 2 : synthèse au laboratoire (partie B) ;
- méthode 3 : production à l'aide des biotechnologies végétales (partie C) ;
- mode d'action dans l'organisme pour lutter contre les radicaux libres (partie D).

Hormis la question 29 qui dresse le bilan des trois méthodes, les quatre parties sont indépendantes.

¹ *Cardiovascular protective effects of resveratrol*, Bradamante S, Barenghi L, Villa A, *Cardiovasc Drug Rev.* 2004 ; 22(3) :169-88.

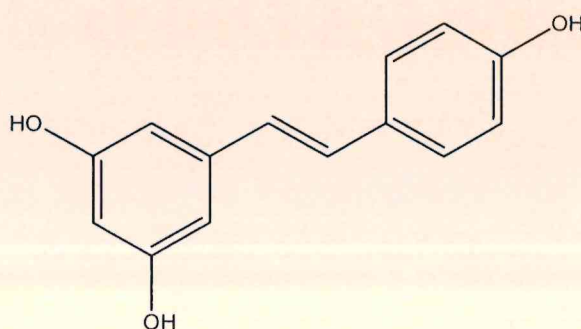
Partie A. Méthode 1 : extraction à partir de sarments de vigne

Le trans-resvératrol est présent en quantité appréciable dans de nombreuses plantes telles que la vigne. Son extraction par solvant représente une voie de production conventionnelle privilégiée.



Image extraite de <https://www.jardinier-pro.com/taille-de-la-vigne/>

La représentation topologique du trans-resvératrol, de descripteur stéréochimique E, est :



1. Nommer le ou les groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans la molécule de trans-resvératrol.
2. Donner la représentation topologique du cis-resvératrol, de descripteur stéréochimique Z, et préciser le lien de stéréoisomérie avec le trans-resvératrol.

Un travail de recherche², visant à évaluer le rendement d'extraction par différents types de solvant, a montré que les solvants protiques sont 22 fois plus efficaces que les solvants aprotiques et que l'on peut atteindre des taux d'extraction à partir des sarments de vigne de l'ordre de quelques pourcents en masse sèche (entre 1 et 5 %).

3. Décrire les interactions entre les solvants aprotiques et le trans-resvératrol. Faire de même pour les interactions entre les solvants protiques et le trans-resvératrol, puis déduire des résultats des travaux de recherche les interactions prépondérantes à l'origine de la solubilité du trans-resvératrol.

Le protocole ci-dessous présente le cas d'une extraction du trans-resvératrol réalisée à l'aide d'éthanol à 95 %.

Un kilogramme de sarments de vigne séché à l'air libre pendant quatre mois et ayant un taux d'humidité de 4 % est broyé à une granulométrie de 4 mm. Le solide broyé obtenu est mélangé avec sept litres d'éthanol à 95 %. L'extraction est opérée

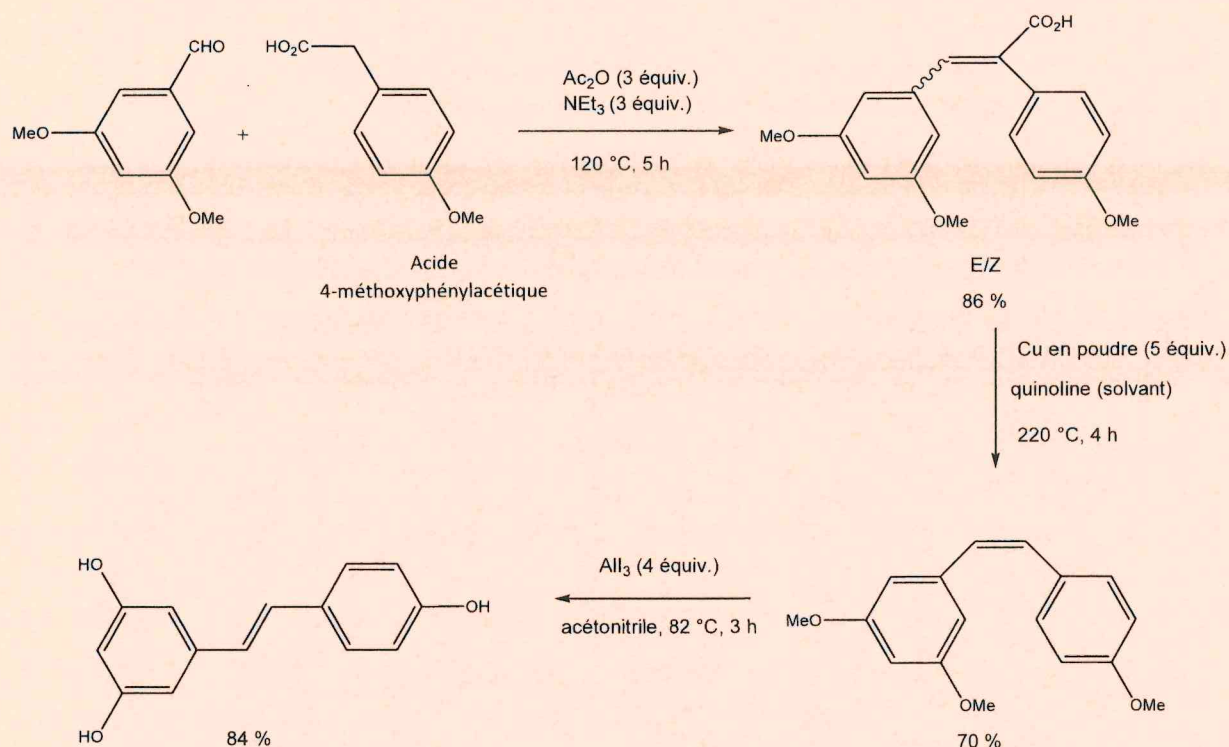
² Rayne et al. *Industrial Crops and Products* May 2008

pendant 20 heures à une température de 30 °C avec une agitation modérée. Le solide et le surnageant sont séparés par filtration. Après évaporation de l'éthanol, on obtient 280 g d'extrait brut ayant une couleur verdâtre et un aspect gommeux, avec une teneur en trans-resvératrol de 3 %.

- Vérifier que le taux d'extraction en trans-resvératrol par rapport à la masse sèche de sarments de vigne est cohérent avec celui obtenu lors des travaux de recherche.
- Sachant qu'un hectare de vigne génère environ deux tonnes de sarments broyés, estimer le volume de solvant nécessaire pour l'exploitation d'une telle surface selon ce protocole, ainsi que le coût en solvant correspondant.

Partie B. Méthode 2 : synthèse au laboratoire

En 2009, Nicks et al. ont mis au point la voie de synthèse multi-étapes du trans-resvératrol à partir d'acide 4-méthoxyphénylacétique, décrite ci-dessous.



D'après Nicks et al., 2009

Étude de la synthèse multi-étapes

- Préciser la sélectivité observée au cours de la deuxième étape de la synthèse.
- Préciser la nature de la réaction modélisant la transformation ayant lieu au cours de cette deuxième étape. Justifier la réponse.

La dernière étape de la synthèse fait intervenir un acide de Lewis : le triiodure d'aluminium, AlI_3 . Le laboratoire ne dispose pas de ce produit mais par contre on y trouve du trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) et du triiodure de phosphore (PI_3).

8. Indiquer quel réactif de substitution peut être employé en lieu et place du triiodure d'aluminium et justifier la réponse en précisant notamment les structures de Lewis de ces différents composés.
9. Identifier les deux rôles de la dernière étape permettant l'obtention du trans-resvératrol.
10. Calculer le rendement global de la synthèse.

En fin de synthèse, le trans-resvératrol doit être mis en flacon et stocké.

11. Préciser les précautions particulières à prendre lors du flaconnage et pour le stockage du trans-resvératrol.

Analyse de l'acide 4-méthoxyphénylacétique disponible au laboratoire

Avant utilisation pour la première étape de la synthèse, l'acide 4-méthoxyphénylacétique du laboratoire est titré par une solution d'hydroxyde de sodium à environ $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ afin de vérifier que sa pureté, définie comme la fraction massique d'acide 4-méthoxyphénylacétique dans le produit disponible, est supérieure ou égale à 99% comme indiqué sur l'étiquetage.

12. Proposer un protocole détaillé pour étalonner la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à environ $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon un titrage par détection visuelle en précisant notamment : l'étalon à utiliser, la masse d'étalon à prélever ainsi que l'indicateur coloré adéquat et le changement de couleur observé à l'équivalence.

Des essais inter-laboratoires, dont les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous, ont été réalisés pour cet étalonnage.

	C ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Moyenne ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			
Labo 1	0,1796	0,1792	Labo 8	0,1751	0,1748
	0,1787			0,1745	
Labo 2	0,1808	0,1770	Labo 9	0,1820	0,1813
	0,1733			0,1805	
Labo 3	0,1824	0,1808	Labo 10	0,1749	0,1760
	0,1792			0,1771	
Labo 4	0,1780	0,1780	Labo 11	0,1725	0,1776
	0,1779			0,1826	
Labo 5	0,1763	0,1800	Labo 12	0,1725	0,1721
	0,1837			0,1718	
Labo 6	0,1805	0,1800	Labo 13	0,1791	0,1808
	0,1795			0,1825	
Labo 7	0,1785	0,1787	Labo 14	0,1767	0,1770
	0,1790			0,1772	
			Labo 15	0,1816	0,1818
				0,1820	

13. Vérifier si, selon le test de Grubbs, l'ensemble des résultats fournis par les laboratoires peut être validé.

Préalablement au test de Grubbs, un autre test (test de Cochran) avait été réalisé et avait permis d'écarter les résultats d'un laboratoire :

	C (mol·L ⁻¹)	Moyenne (mol·L ⁻¹)
Labo 16	0,1526	0,1676
	0,1825	

14. Citer deux sources d'erreur pouvant expliquer la différence entre les deux valeurs de concentrations obtenues par ce laboratoire.

Le dosage de la solution obtenue par dissolution de 0,5068 g d'acide 4-méthoxyphénylacétique du laboratoire dans de l'eau avec la solution d'hydroxyde de sodium étalonnée précédemment est réalisé à l'aide d'un titrateur automatique. Le volume relevé à l'équivalence est de 14,32 mL.

15. Compléter les différents paramètres nécessaires au bon déroulement du titrage dans le document réponse fourni.

16. Déterminer la pureté de l'acide 4-méthoxyphénylacétique du laboratoire. Comparer avec la donnée du fournisseur.

17. Déterminer la masse d'« acide 4-méthoxyphénylacétique du laboratoire » à peser pour réellement mettre en jeu une masse d'un gramme d'acide 4-méthoxyphénylacétique dans la première étape de synthèse.

Étude de la mise en œuvre de la synthèse multi-étapes

Pour réaliser la synthèse multi-étapes du trans-resvératrol de Nicks et al., le laboratoire souhaite s'appuyer sur la réaction de Perkin, mise au point par Sir Perkin en 1868 pour préparer l'acide cinnamique, qui met en jeu un aldéhyde aromatique, un anhydride d'acide et une base.

18. Identifier l'étape de la synthèse multi-étapes fournie page 3 utilisant une stratégie analogue à celle de Perkin. Justifier la réponse.

Avant de mettre en œuvre cette stratégie dans la synthèse du trans-resvératrol, le laboratoire décide de tester une synthèse équivalente aboutissant à l'acide furylacrylique dont le protocole est le suivant.

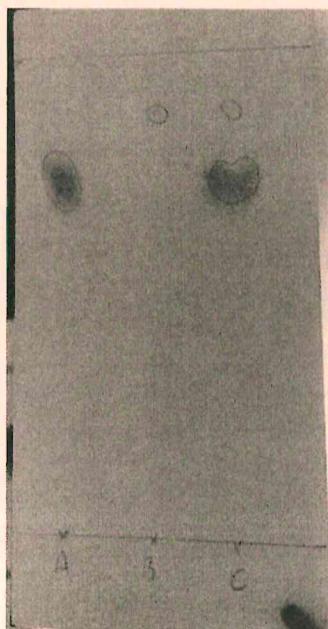
- Dans un ballon de 100 mL correctement équipé, introduire 6 g d'éthanoate de potassium anhydre et 6 g d'anhydride éthanoïque. Sous agitation magnétique, introduire goutte à goutte 2 g de furfural.
- Porter le mélange à reflux pendant quatre heures.
- Au terme des quatre heures, ajouter de l'acide chlorhydrique à 6 mol·L⁻¹ dans le milieu réactionnel jusqu'à atteindre une valeur de pH égale à 3.
- Filtrer le solide obtenu et le laver à l'eau froide.

D'après Introduction à la chimie organique, Jacques Drouin

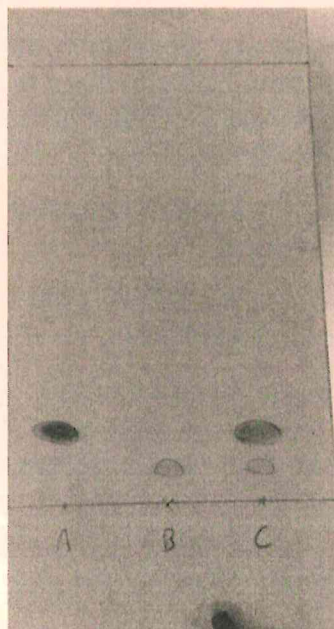
19. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental permettant la réalisation de la transformation chimique.

20. Indiquer le rôle de l'ajout d'acide chlorhydrique suite au reflux et justifier ce rôle en écrivant l'équation de la réaction ayant lieu. On pourra s'appuyer sur un diagramme de prédominance.

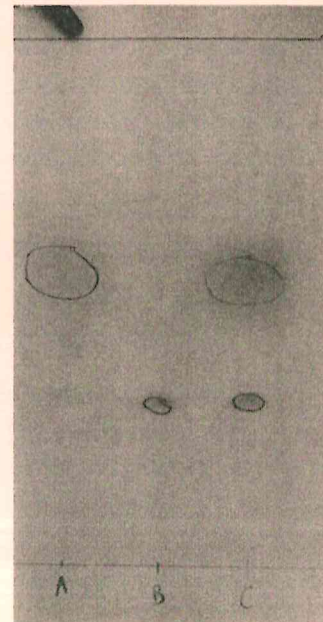
Afin de déterminer l'éluant adapté pour un suivi cinétique par chromatographie sur couche mince, des tests sont mis en œuvre et les résultats sont regroupés dans un cahier de laboratoire.



Éluant 1



Éluant 2



Éluant 3

Légende :

- A : furfural de référence
- B : acide furylacrylique de référence
- C : mélange furfural de référence et acide furylacrylique de référence

Solvant : éther diéthylique

Conditions d'élution :

éluant 1	acétone
éluant 2	cyclohexane
éluant 3	cyclohexane/acétate d'éthyle (80/20)

21. Identifier l'éluant le plus adapté pour réaliser le suivi cinétique de la transformation par chromatographie sur couche mince et justifier le choix effectué.

22. Représenter l'allure de la plaque CCM attendue après prélèvement du milieu réactionnel à la fin du reflux dans le cas d'une transformation totale.

23. Identifier l'inconvénient majeur d'avoir testé le protocole de la réaction de Perkin avec le furfural.

Le produit est analysé par spectroscopie IR et RMN du proton.

24. Identifier les signaux qui permettent de valider le bon déroulement de la réaction et les associer aux modifications structurales observées lors de la transformation.

Partie C. Méthode 3 : Production du trans-resvératrol à l'aide des biotechnologies végétales

Les biotechnologies permettent de reproduire les conditions de croissance rencontrées naturellement dans une plante en cultivant les cellules dans des milieux qui optimisent leur développement.

La culture de cellules de sarments de vigne permet la bioproduction de trans-resvératrol : le milieu est filtré et extrait à l'aide d'acétate d'éthyle. Après isolement de la phase organique, le solvant est évaporé afin d'obtenir un extrait sec.

Le dosage par étalonnage du trans-resvératrol dans l'extrait sec obtenu se fait en mettant en œuvre une analyse par chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP). Le modèle d'une droite de calibration a été établi sur 50 points, le coefficient de corrélation correspondant est $R^2 = 0,99994$ et l'équation de la droite modèle obtenue est :

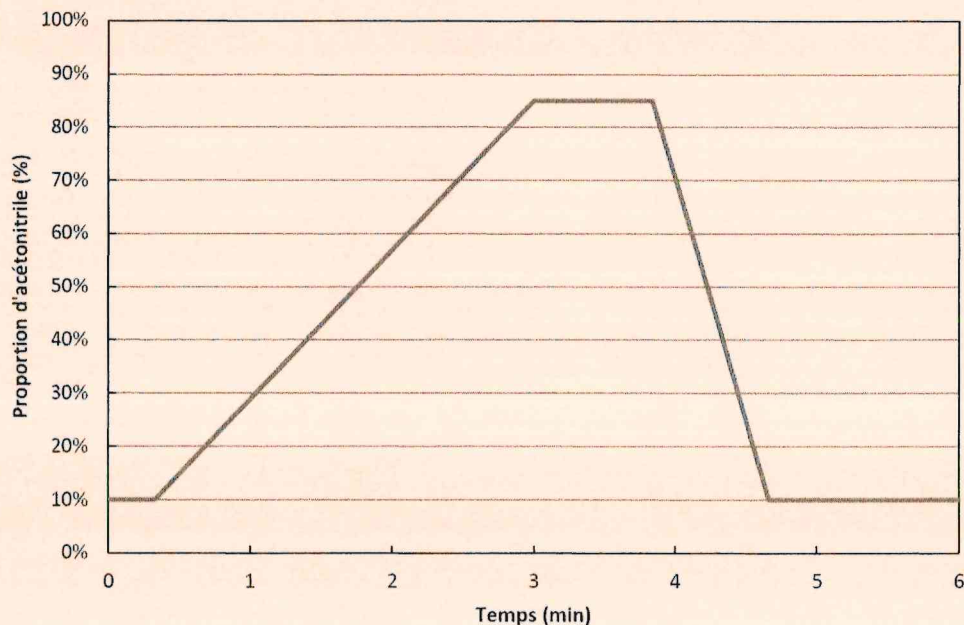
$$A = 2,67 \times [\text{resvératrol}]$$

dans laquelle A représente l'aire du pic de l'analyse CLHP, en unité arbitraire, et $[\text{resvératrol}]$ la concentration en trans-resvératrol en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

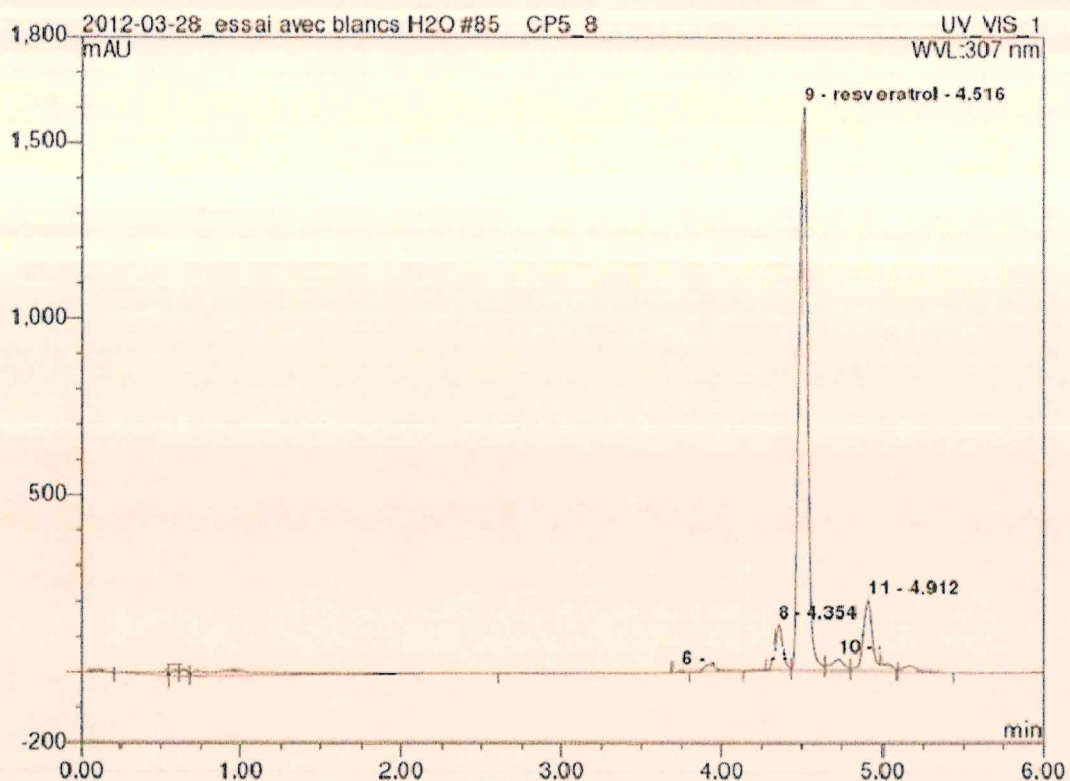
Les conditions d'analyse sont :

colonne	colonne spécifique des stilbènes 2,1 mm × 100 mm contenant des particules de silice greffée C18 de 2,2 μm, diamètre moyen des pores 120 Å
phase mobile	eau ultra-pure (millipore) / acétonitrile gradient évolutif en fonction du temps.
débit	0,5 mL/min
température du four	30 °C
détecteur	307 nm
volume injecté	10 μL

L'évolution du gradient d'élution utilisé pour l'analyse du trans-resvératrol est détaillée sur le graphique suivant :



Un échantillon d'1 mL contenant 0,1 g d'extrait sec dissous dans le méthanol est analysé. Le chromatogramme obtenu est fourni ci-dessous.

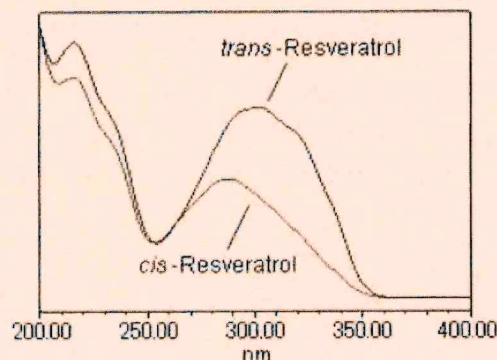


D'après <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01037913>

Numéro du pic	8	9 (trans-resvératrol)	11
t_R / min	4,354	4,516	4,912
A (unité arbitraire)	653,1	7225,6	982,4

Le spectre d'absorption UV-visible du trans-resvératrol et du cis-resvératrol est le suivant :

(Source <https://www.hitachi-hightech.com>)



25. Expliquer le choix de la longueur d'onde de travail choisie dans la méthode proposée.
26. Donner la composition de l'éluant au moment de la détection du trans-resvératrol.

Afin de confirmer que le composant principal du produit final est bien du trans-resvératrol, le produit est purifié sur une CLHP préparative et sa structure est déterminée par couplage avec un spectromètre de masse (CLHP/SM).

27. Compléter les deux schémas des appareils CLHP et SM présentés dans le document réponse à rendre avec la copie en choisissant les termes appropriés dans la liste suivante : colonne, détecteur, analyseur, seringue, chambre d'ionisation, éluant, gaz vecteur, pompe, cuve, injecteur, chromatogramme. Un même mot peut être utilisé plusieurs fois.
28. Déterminer la masse de trans-resvératrol contenue dans l'échantillon analysé et le rendement de cette extraction.

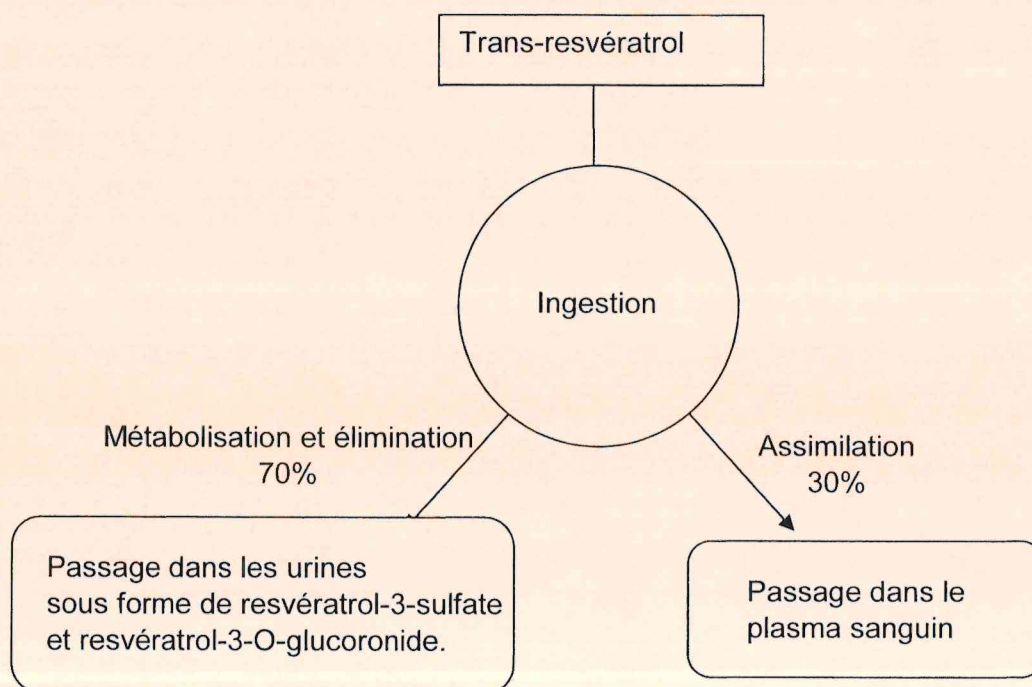
Bilan des parties A, B et C

29. Construire un tableau qui recense les avantages et les inconvénients des trois méthodes d'obtention du trans-resvératrol puis conclure.

Pour cette question, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter correctement la démarche suivie. Elle sera valorisée même si elle n'a pas abouti.

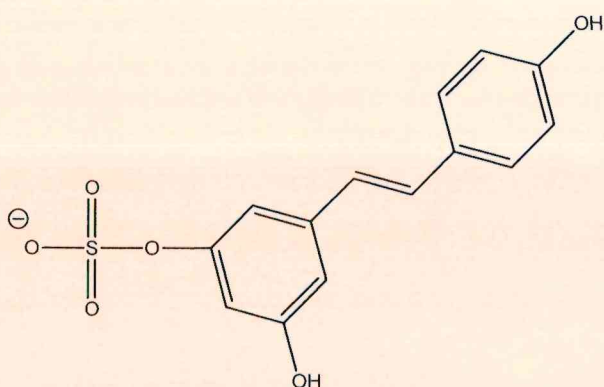
Partie D. Mode d'action dans l'organisme pour lutter contre les radicaux libres

Bien que les propriétés bénéfiques pour le métabolisme du trans-resvératrol n'aient pas été explicitement prouvées, la principale difficulté reste l'assimilation de ce composé par l'organisme. Ce dernier est très rapidement métabolisé :

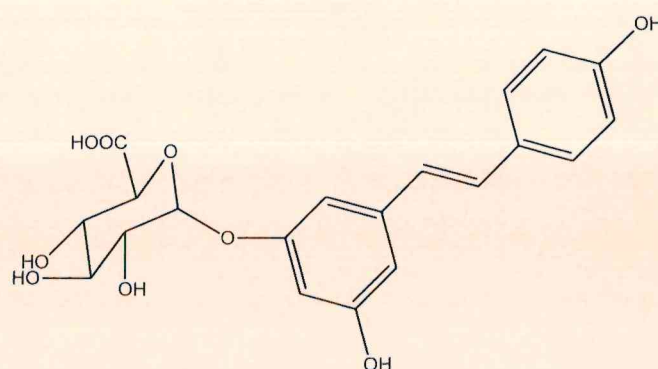


D'après Wikipédia

Seule une faible partie du trans-resvératrol passe dans le plasma sanguin et une grande majorité se retrouve rapidement dans les urines sous forme de resvératrol-3-sulfate ou de resvératrol-3-O-glucuronide.



Représentation topologique du resvératrol-3-sulfate

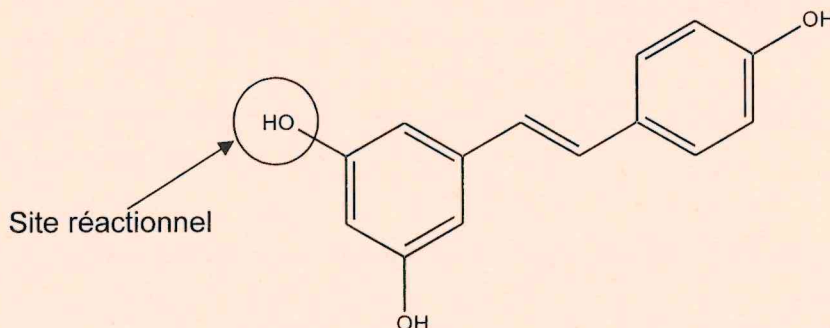


Représentation topologique resvératrol-3-O-glucuronide

30. Préciser le type de sélectivité observée au cours de la métabolisation du trans-resvératrol dans l'organisme.
31. Justifier la grande solubilité des deux métabolites (le resvératrol-3-sulfate et le resvératrol-3-O-glucuronide) dans les urines.

La principale activité des polyphénols tels que le trans-resvératrol, notés Ar-OH, dans l'organisme est de jouer le rôle d'antioxydant, capable de détruire les radicaux libres formés intempestivement dans l'organisme. En effet les polyphénols peuvent fournir des atomes d'hydrogène de leur groupe hydroxyle aux radicaux peroxy (noté L-OO[•]) issus du stress oxydant des dépôts lipidiques. Le radical Ar-O[•] obtenu est assez stable et donc beaucoup moins réactif.

Le site réactionnel a été identifié par une étude théorique et confirmé expérimentalement :



Les réactions biochimiques sont modélisées par la réaction du trans-resvératrol avec le radical L-OO[•] dans le toluène à 37 °C. L'objectif est d'identifier un mécanisme possible parmi deux possibilités.

Les mécanismes envisagés sont :

Hypothèse (a) :

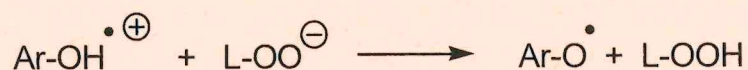


Hypothèse (b):

Étape 1 (cinétiquement déterminante) :



Étape 2 :



D'après Étude théorique thermochimique et cinétique des antioxydants phénoliques et polyphénoliques, El-Hadj

32. Donner l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans le cas de l'hypothèse (b).
33. Identifier dans le cas de l'hypothèse (b), en justifiant, le ou les intermédiaire(s) réactionnel(s).

Une modélisation théorique a permis d'associer les énergies d'activation de certains des actes élémentaires envisagés aux valeurs présentées dans le tableau suivant, dans le cas d'une réaction avec le radical peroxy H-OO^\cdot :

	Énergie d'activation, E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Mécanisme (a)	55,6
Étape 1 du mécanisme (b)	395,8

D'après Étude théorique thermochimique et cinétique des antioxydants phénoliques et polyphénoliques, El-Hadj

34. Justifier que la donnée de l'énergie d'activation de l'étape 2 du mécanisme (b) n'est pas nécessaire.
35. Tracer les profils énergétiques des deux mécanismes envisagés sur deux diagrammes distincts sans souci d'échelle.
36. Déterminer le mécanisme qui semble le plus probable, en expliquant le raisonnement.




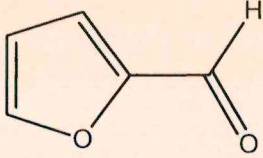

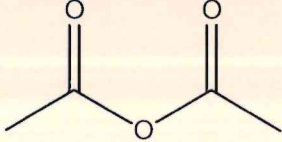

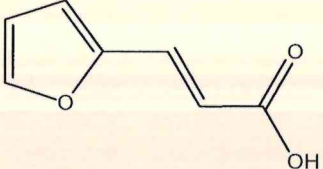
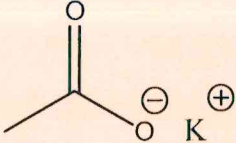

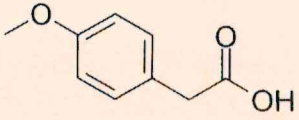
ANNEXE

Informations utiles sur les composés étudiés	2
Données physico-chimiques et coût	2
Extrait de la fiche INRS du resvératrol	3
Glossaire	4
Données spectroscopiques	5
Spectre infrarouge de l'acide furylacrylique	5
Spectre RMN ¹ H de l'acide furylacrylique	5
Spectre infrarouge du furfural	6
Spectre RMN ¹ H du furfural	6
Table des déplacements chimiques	7
Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation	8
Etalons et indicateurs colorés	10
Etalons	10
Indicateurs colorés acido-basiques	10
Indicateurs colorés d'oxydoréduction	11
Indicateurs colorés complexométriques	11
Test de Grubbs	12
Classification périodique	13

Informations utiles sur les composés étudiés

D'après www.sigmaaldrich.com

Données physico-chimiques et coût

Éthanol à 95%		$M = 46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $d = 0,789$ (à 20°C) $T_{\text{éb}} = 78^\circ\text{C}$ (sous un 1 bar) 88€ pour 5 L
Éthanolate de potassium		$M = 84,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_{\text{A}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-) = 15,9$
Furfural		 $M = 96,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Anhydride acétique ou anhydride éthanoïque		 $M = 102,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Acide furylacrylique		 $M = 138,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_{\text{A}} \approx 4,3$ (théorique)
Acétate de potassium anhydre ou éthanoate de potassium anhydre		 $M = 98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Acide 4- méthoxyphénylacétique		 99 % $M = 166,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solubilité dans l'eau : $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Identification de la substance : Resvératrol

Numéro CAS : 501-36-0

Classification SGH : H319, lésion oculaire grave/sévère irritation des yeux

Pictogramme : GHS07



Conseils de prudence : P 280, porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux

Formule moléculaire : $C_{14}H_{12}O_3$

Masse molaire : $228,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Description des premiers secours :

Enlever les vêtements contaminés, fournir de l'air frais, rincer la peau à l'eau/se doucher, tenir les paupières ouvertes et rincer abondamment les yeux pendant 10 minutes à l'eau courante, rincer la bouche.

Manipulation et stockage :

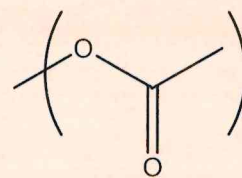
Stocker dans un endroit sec et frais ($4 - 8 \text{ }^\circ\text{C}$), utiliser un système de ventilation conforme, stockage incompatible avec les comburants.

Considérations relatives à l'élimination :

Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux, ne pas jeter les résidus à l'égout.

Glossaire

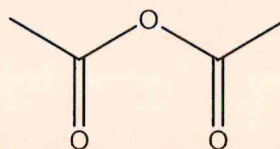
- OAc : groupe acétate



-OMe : groupe méthoxy

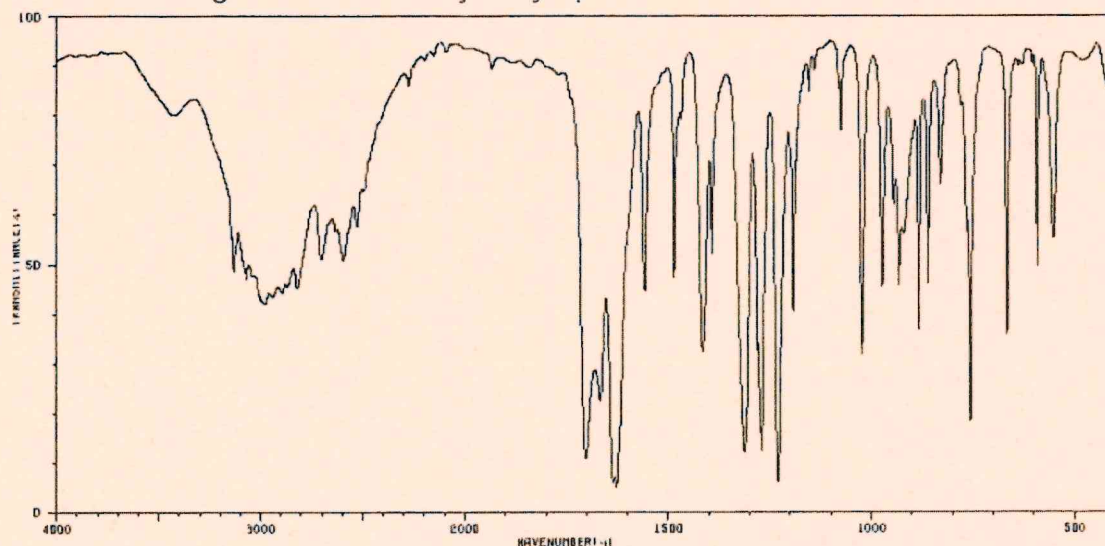


Ac_2O : anhydride acétique



Données spectroscopiques

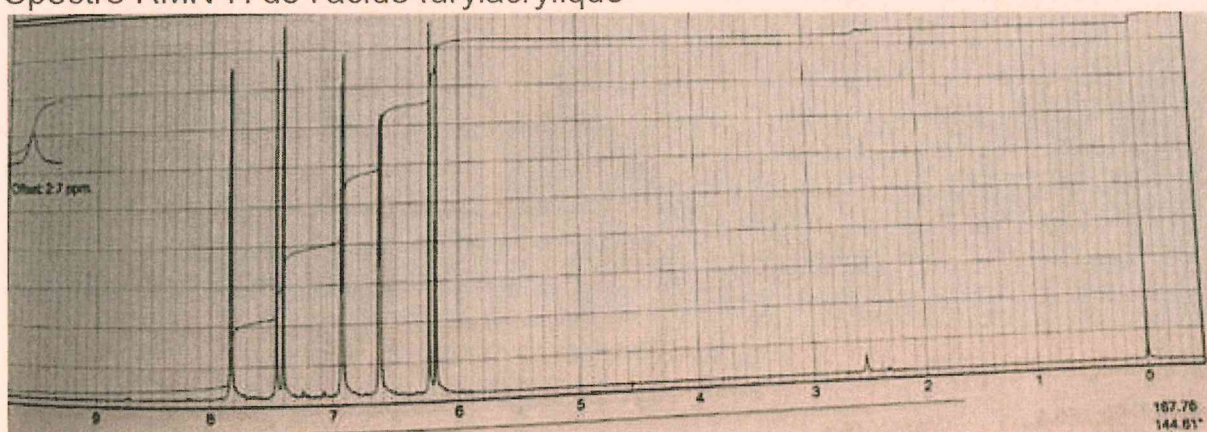
Spectre infrarouge de l'acide furylacrylique



3146	63	2717	59	1627	4	1271	12	920	63
3132	47	2702	49	1557	42	1264	42	883	35
3070	44	2678	53	1486	46	1231	6	860	44
2984	41	2694	49	1416	31	1193	38	766	63
2974	41	1701	10	1393	50	1023	30	756	17
2890	42	1668	21	1314	11	973	49	665	34
2818	43	1636	6	1281	31	932	44	692	47

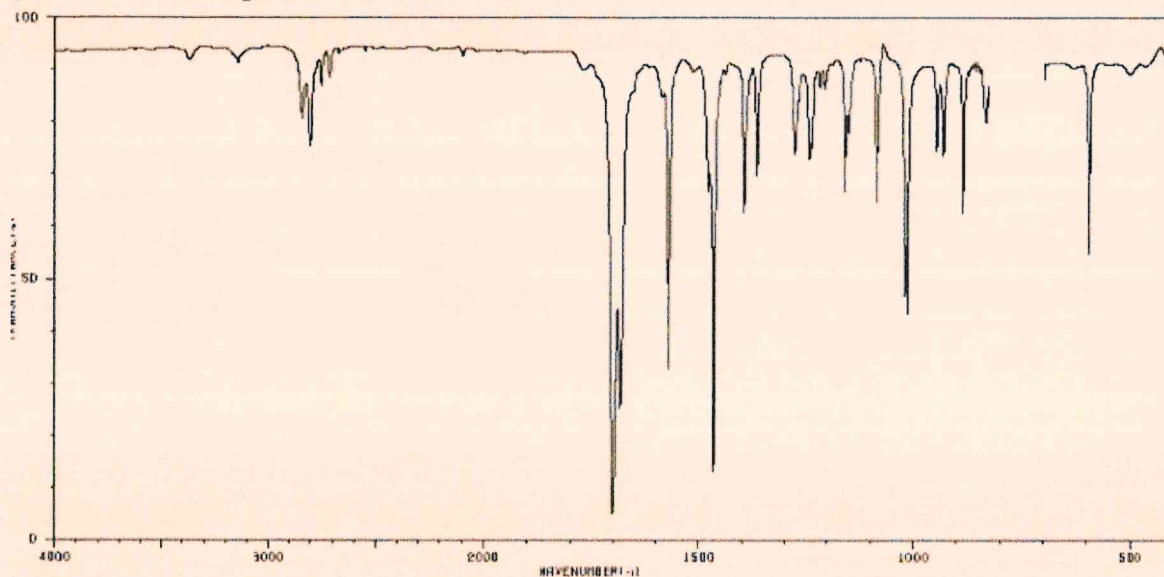
D'après : https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Spectre RMN¹H de l'acide furylacrylique



D'après : *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR spectra ; Charles J. Pouchert and Jacqlyn Behnke*

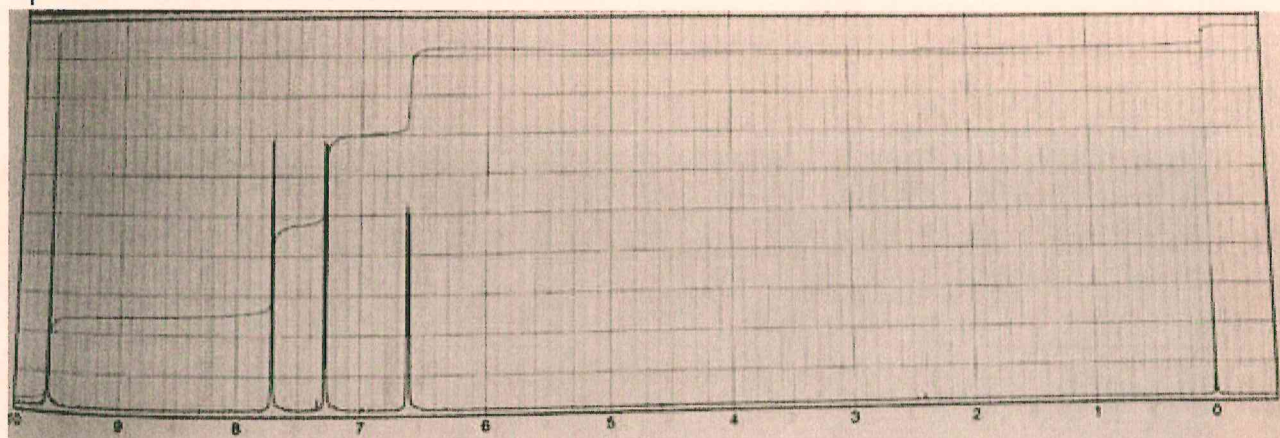
Spectre infrarouge du furfural



2841	77	1686	81	1243	70	1018	44	632	77
2824	84	1571	31	1237	72	1013	42	594	52
2803	72	1479	64	1219	84	946	72	500	66
2763	84	1467	12	1207	84	931	70		
2712	84	1395	60	1180	64	886	60		
1702	4	1365	68	1151	74	872	66		
1683	23	1278	70	1034	62	866	86		

D'après : https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Spectre RMN¹H du furfural



D'après : *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR spectra ; Charles J. Pouchert and Jacqlyn Behnke*

Table des déplacements chimiques

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C \equiv C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	\approx 5,0
H-CO-N<	8,0		

Domaines de déplacements chimiques des protons des groupes M (méthyle CH₃, méthylène CH₂ et méthyne CH) en α ou en β de groupes caractéristiques.

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
M-CH ₂ R	0,8-1,6	M-C-CH ₂ R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C \equiv C	1,7-2,8	M-C-C \equiv C	1,2-1,8
M-Ph	2,2-2,8	M-C-Ph	1,1-1,8
M-F	4,2-4,8	M-C-F	1,5-2,2
M-Cl	3,0-4,0	M-C-Cl	1,5-2,0
M-Br	3,4-4,1	M-C-Br	1,8-1,9
M-I	3,1-4,2	M-C-I	1,7-2,1
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-C-OH et M-C-OR	1,2-1,8
M-OPh	3,8-4,6	M-C-OPh	1,3-2,0
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-O-CO-R	1,3-1,8
M-O-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-O-CO-Ph	1,6-2,0
M-CHO et M-CO-R	2,1-2,6	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CO-Ph	3,8-5,0	M-C-CO-R	1,1-1,8
M-CO-OH et M-CO-OR	1,8-2,6	M-C-CO-Ph	1,1-1,9
M-CO-NR ₂	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C \equiv N	2,2-3,0	M-C-CO-NR ₂	1,1-1,8
M-NH ₂ et M-NR ₂	2,2-3,0	M-C-C \equiv N	1,2-2,0
M-N ⁺ R ₃	3,0-3,6	M-C-N ⁺ R ₃	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO ₂	4,1-4,4	M-C-NO ₂	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétragonalC_{tri} : C trigonal >C=C_{di} : C digonal -C≡

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Elongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Elongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m

C _{tri} -H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	<i>Déformation</i> <i>Déformation</i> <i>Déformation</i>	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	<i>Déformation</i> <i>Déformation</i> <i>Déformation</i>	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F

Étalons et indicateurs colorés

Étalons

Hydrogénocarbonate de potassium KHCO_3	$M = 100,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$pK_a = 6,3$
Carbonate de sodium Na_2CO_3	$M = 106,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$pK_a = 10,3$
Hydrogénophthalate de potassium noté HPK	$M = 204,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$pK_a = 5,4$
Chlorure de potassium KCl	$M = 74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Sel de Mohr $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$M = 392,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Iodate de potassium (KIO_3)	$M = 214,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Chlorure de magnésium (MgCl_2)	$M = 95,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	

Indicateurs colorés acido-basiques

pH limite de virage	Indicateurs	Coloration
inf. à 0 - environ 0	Bromothymol (bleu de) (1 ^{er} virage)	rouge - jaune
0,2 - 1,8	Crésol (rouge de) (1 ^{er} virage)	rouge - jaune
1,2 - 2,8	Thymol (bleu de) (1 ^{er} virage)	rouge - jaune
2,8 - 4,6	Bromophénol (bleu de)	jaune - bleu
3,8 - 5,4	Bromocrésol (vert de)	jaune - bleu
4,2 - 6,2	Rouge de méthyle	rouge - jaune
5,2 - 6,8	Bromocrésol (pourpre de)	jaune - violet bleuâtre
6,0 - 7,6	Bromothymol (bleu de) (2 ^e virage)	jaune - bleu
6,8 - 8,4	Phénol (rouge de)	jaune - rouge
7,2 - 8,8	Crésol (rouge de) (2 ^e virage)	jaune - rouge
8,0 - 9,6	Thymol (bleu de) (2 ^e virage)	jaune - bleu
9,3 - 10,5	Thymolphtaléine	incoloré - bleu
10,0 - 12,0	Alizarine G (jaune de)	jaune - lilas

Indicateurs colorés d'oxydoréduction

Nom	Couleur		potentiel de virage (en V ; à pH = 1)
	Forme réduite	Forme oxydée	
O-phénanthroline ferreuse	rouge	bleu pâle	1,1
iodure-empois d'amidon	incolore	bleu	0,6
Diphénylaminosulfonate de baryum	incolore	violet	0,83

Indicateurs colorés complexométriques

Nom	Ion métallique	Couleur		pH
		Forme libre	Forme complexée	
NET	Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺	bleu	rouge foncé	10
Patton et Reeder	Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Bleu franc	Rouge	> 12
Murexide	Cu ²⁺	Rouge pourpre	Jaune orange	< 9

Test de Grubbs

Le test de Grubbs également connu sous le nom de test des résidus normalisés extrêmes est un test statistique utilisé pour détecter les valeurs aberrantes d'une série de données correspondant à un échantillon provenant d'une population qui suit une loi normale.

Ce test utilise :

m_{\max}	Moyenne maximale
m_{\min}	Moyenne minimale
m_{moy}	Moyenne des moyennes
S_m	Ecart-type des moyennes

Les index de Grubbs G_{\max} et G_{\min} sont calculés par les relations :

G_{\max}	$\frac{ m_{\max}-m_{\text{moy}} }{S_m}$
G_{\min}	$\frac{ m_{\min}-m_{\text{moy}} }{S_m}$

Ces index doivent être comparés aux valeurs critiques données par la table de Grubbs.

Si G_{\max} et G_{\min} sont inférieurs aux valeurs critiques, les résultats de tous les laboratoires sont validés.

Sinon, le laboratoire qui a une moyenne aberrante est éliminé.

Table de Grubbs

Nombre de laboratoires	Valeur critique
3	1,155
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,126
9	2,215
10	2,290
11	2,355
12	2,412
13	2,462
14	2,507
15	2,549
16	2,585
17	2,620
18	2,651
19	2,681
20	2,709

Classification périodique

TABEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

18 VIII A
2 4.0026
He
HELIUM

<http://www.periodic.com/fr/>

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C, 101 kPa)

Nb · gazeux	Fe · solide
Hg · liquide	Tl · synthétique

MAASSE ATOMIQUE RELATIVE (A)

SYMBOLI: — B

NOM DE L'ÉLÉMENT

PÉRIODE	GROUPE	GROUPE IUPAC																18																		
		IA	IIA	III A										VIIA	VIIIA																					
		NOMBRE ATOMIQUE (Z)																																		
		GROUPE CAS																																		
1	1	H	2	He																																
2	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																				
3	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6	55	Cs	56	Ba	57	La-Lu	58	Hf	59	Ta	60	W	61	Re	62	Os	63	Ir	64	Pt	65	Au	66	Hg	67	Tl	68	Pb	69	Bi	70	Po	71	At	72	Rn
7	87	Fr	88	Ra	89	Ac-Lr	90	Rf	91	Db	92	Sg	93	Bh	94	Hs	95	Mt	96	Ds	97	Rg	98	Cn	99	Uut	100	Uuq	101	Uup	102	Uuq	103	Uus	104	Uuo
					LANTHANIDES																															
					ACTINIDES																															

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2151-2156 (2009).
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Tl, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 2012, Eri Generative

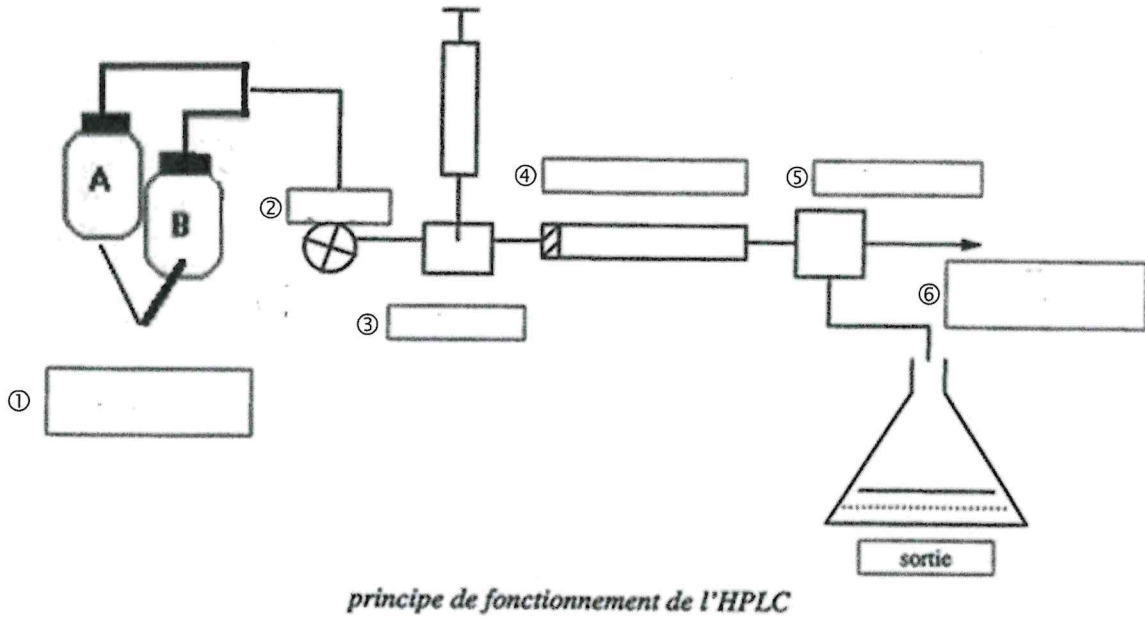
DOCUMENTS REPONSE A RENDRE AVEC LA COPIE

- Programmation du titrateur automatique – question 15

Méthode	
Solution titrante
Concentration de la solution titrante	(0,1783 +/- 0,0036) mol·L ⁻¹
Volume à verser de la burette automatique mL
Solution titrée
Prise d'essai	$m = 0,5068$ g
Capteurs :	<input type="checkbox"/> Electrode de platine <input type="checkbox"/> Sonde pH <input type="checkbox"/> ECS <input type="checkbox"/> ESM <input type="checkbox"/> Cellule conductimétrique <input type="checkbox"/> Electrode d'argent
Fonction tracée = f (.....)
Allure :	<input type="checkbox"/> Ascendante <input type="checkbox"/> Descendante Nombre de points d'inflexion : (noté(s) V_{ei})
Impression de la courbe	
Axes	ordonnée : abscisse :
Titre :	

DOCUMENTS REPONSE A RENDRE AVEC LA COPIE

- Schéma de l'appareil d'analyse CLHP à légender – question 27



- Schéma de l'appareil d'analyse SM à légender – question 27

