

## Épreuve de Chimie PC

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

087

**L'usage de calculatrices est autorisé.**

**AVERTISSEMENT**

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un nombre écrit entre crochets et en caractères gras : [7], par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- dans les calculs, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits et les liquides sont supposés non miscibles ;
- les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres IR et aux spectres R.M.N. sont répertoriées en fin d'épreuve ;
- **le document-réponse (recto-verso) devra être complété puis remis avec la copie.**

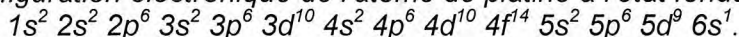
**Tournez la page S.V.P.**

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Le **platine** est un métal malléable connu depuis l'antiquité. Sa couleur grise a souvent entraîné la confusion avec l'argent terni d'où son nom, car en espagnol, *plata* signifie argent.

## PREMIÈRE PARTIE PLATINE EN SOLUTION

La configuration électronique de l'atome de platine à l'état fondamental s'écrit :



**A1.** Dédurre de cette configuration la position du platine dans la classification périodique. Quelle est la règle de remplissage que ne respecte pas cette configuration ? Justifier la réponse.

**A2.** Une solution aqueuse d'acide nitrique peut-elle oxyder quantitativement le platine ? (*une réponse qualitative est suffisante*)

*En présence d'ions chlorures, le platine peut être oxydé en  $[PtCl_4]^{2-}$  et en  $[PtCl_6]^{2-}$ .*

*Un fil de platine est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique dégazée.*

**A3.** Déterminer les nouveaux couples rédox du platine qui devront être considérés, ainsi que leurs potentiels rédox standard, notés respectivement  $E_1^{\circ}$  et  $E_2^{\circ}$ . Cette solution d'acide chlorhydrique peut-elle oxyder quantitativement le platine ? (*une réponse qualitative est suffisante*)

*Le même fil de platine est maintenant plongé dans de l'« eau régale », mélange contenant 2/3 d'acide nitrique concentré et 1/3 d'acide chlorhydrique concentré.*

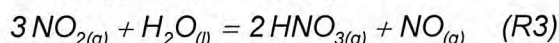
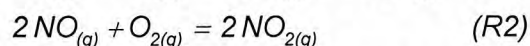
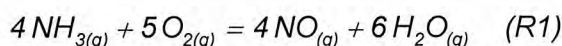
**A4.** Quelles sont les deux propriétés de la solution qui justifient l'oxydation du platine ? Écrire les réactions correspondantes rapportées à trois moles de platine. Calculer leurs constantes d'équilibre respectives.

*Les ions du platine donnent de nombreux complexes ; certains sont aujourd'hui parmi les médicaments les plus utilisés en chimiothérapie.*

**A5.** Quel est le degré d'oxydation du platine dans le complexe  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  ? Sachant que les quatre ligands occupent les sommets d'un carré, représenter les deux configurations de ce complexe, nommées cis-platine et trans-platine ; indiquer leur relation de stéréoisomérisation.

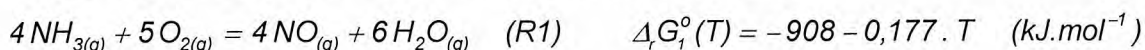
### SYNTHÈSE DE L'ACIDE NITRIQUE

La synthèse de l'acide nitrique à partir de l'ammoniac comprend trois étapes d'oxydation :



**B1.** Donner le schéma de Lewis de  $HNO_3$  et de  $NO_2$ . Justifier la possibilité de dimérisation de  $NO_2$ . Quelle est la forme géométrique de  $N_2O_4$ , compte tenu de l'existence d'une liaison N-N ? Préciser les angles de liaison.

L'oxydation de l'ammoniac donne deux réactions compétitives :



- B2.** Quelle est la réaction prépondérante à 1100 K ?  
 Quel est l'effet d'une diminution de température à pression constante sur ces deux équilibres dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ?

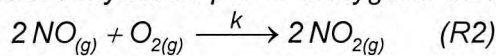
*Les conditions retenues pour cette étape sont les suivantes : température T comprise entre 800 et 900 °C, pression P variant entre 2 et 5 bar.*

*Le mélange réactionnel constitué d'air et d'ammoniac renferme 10 % (en volume) d'ammoniac. Il est mis en contact pendant quelques millisecondes avec des toiles de platine à 10 % de rhodium. L'ammoniac est entièrement consommé et le rendement s'élève à 96 % en monoxyde d'azote.*

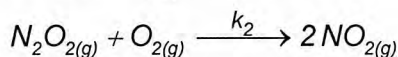
- B3.** Expliquer le rôle joué par le platine rhodié ?  
 Déterminer, puis calculer, à température et pression fixées, la chaleur libérée par ces réactions, par kilogramme d'ammoniac transformé.

*Cette chaleur sert en partie à préchauffer les gaz qui pénètrent dans le réacteur.*

*Le mélange gazeux passe ensuite dans des échangeurs en série où un refroidissement progressif permet l'oxydation par le dioxygène du monoxyde d'azote selon l'équation de réaction :*



*Le mécanisme proposé est le suivant :*



- B4.** A partir du mécanisme réactionnel, exprimer la vitesse de disparition du dioxygène ; en déduire les ordres partiels de la réaction (R2) d'oxydation de NO ainsi que son ordre global. Exprimer k, constante de vitesse de la réaction, en fonction de  $k_1$ ,  $k_{-1}$  et  $k_2$ .

*NO<sub>(g)</sub> et O<sub>2(g)</sub> sont mélangés initialement dans une enceinte de volume constant, maintenue à 170 K, avec [NO<sub>(g)</sub>]<sub>t=0</sub> = 1,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> et [O<sub>2(g)</sub>]<sub>t=0</sub> = 1,0.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour concentrations initiales.*

*Le tableau suivant donne les valeurs des concentrations [O<sub>2(g)</sub>] à différents instants :*

t(s)	50	60	150	300	600	900
[O <sub>2(g)</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	8,6.10 <sup>-6</sup>	8,0.10 <sup>-6</sup>	6,4.10 <sup>-6</sup>	4,1.10 <sup>-6</sup>	1,7.10 <sup>-6</sup>	0,7.10 <sup>-6</sup>

- B5.** Définir l'expression « dégénérescence de l'ordre ».  
 Déduire, à partir des résultats expérimentaux, la valeur numérique de la constante de vitesse k à 170 K.

*L'expérience montre que la vitesse de la réaction diminue si la température augmente.*

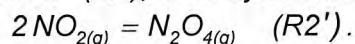
- B6.** Ce résultat est-il compatible avec un mécanisme en une seule étape ? Proposer, sinon, une explication.  
 Conclure sur le caractère endo- ou exothermique de l'équilibre rapidement établi.

*Le tableau suivant donne les valeurs de la constante de vitesse de la réaction à différentes températures :*

T(K)	150	180	210	230
k (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,44.10 <sup>4</sup>	1,33.10 <sup>3</sup>	253	105

- B7.** En déduire la valeur de l'énergie d'activation de cette réaction.

*A la suite de (R2), le dioxyde d'azote est en équilibre avec son dimère :*



- B8.** Calculer, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, les enthalpie et entropie standard de réaction de la réaction (R2'). Commenter le signe de  $\Delta_r S_2^\circ$ .

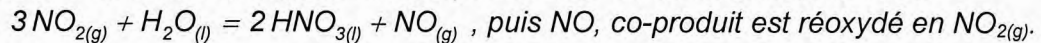
Cet équilibre est réalisé à 298 K, sous une pression maintenue constante égale à 4 bar.  
La pression standard est notée  $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ .

- B9.** Calculer sa constante d'équilibre à cette température.  
Déterminer et calculer les pressions partielles de chaque gaz à l'équilibre.

*Du diazote est ajouté en maintenant la pression et la température constantes.*

- B10.** Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre. (*Raisonner à partir de l'affinité chimique*)

*La dernière étape est l'absorption du dioxyde d'azote ou du dimère dans l'eau :*



- B11.** Comment agir sur la pression, à température constante, pour favoriser l'absorption du dioxyde d'azote ?

## DEUXIÈME PARTIE ÉTUDE STRUCTURALE DU PLATINE

*Le platine cristallise dans le système cubique à faces centrées, jusqu'à sa température de fusion ( $T_{F(\text{Pt})} = 1768 \text{ }^\circ\text{C}$ ), avec pour paramètre de maille  $a_{\text{Pt}} = 392 \text{ pm}$ .*

- C1.** Représenter la maille élémentaire du platine en perspective, puis en projection cotée sur un plan de face en utilisant la trame dessinée sur le document-réponse A.  
Préciser le nombre d'atomes de platine par maille élémentaire.

- C2.** Exprimer, puis calculer le rayon métallique  $R_{\text{Pt}}$  du platine, sachant que la structure est compacte et que le modèle de sphères dures indéformables est applicable.

*Le platine est souvent associé à d'autres métaux nobles pour réaliser des alliages. Étudions dans un premier temps la possibilité de réaliser, entre le platine et un métal M, une solution solide interstitielle.*

- C3.** Repérer et dénombrer les sites tétraédriques de la maille du platine.  
Déterminer, puis calculer le rayon métallique maximal  $R_{\text{MT}}$  d'un métal pouvant s'insérer dans ces sites.

- C4.** Procéder de même dans l'hypothèse d'une insertion potentielle dans les sites octaédriques de la maille du platine, puis calculer le rayon maximal  $R_{\text{MO}}$  correspondant.

## ALLIAGE PLATINE–RHODIUM

*Les alliages platine-rhodium sont élaborés dans le but de réaliser des thermocouples permettant des mesures de températures élevées (jusqu'à 1800 °C). Parmi ceux-ci, étudions l'alliage  $\text{Pt}_{75}\text{Rh}_{25}$  (où 75 et 25 représentent des pourcentages massiques) utilisé notamment pour les thermocouples utilisés dans les verreries industrielles.*

*Le rhodium cristallise dans le système cubique à faces centrées, jusqu'à sa température de fusion ( $T_{F(\text{Rh})} = 1964 \text{ }^\circ\text{C}$ ), avec un paramètre de maille  $a_{\text{Rh}} = 380 \text{ pm}$ . Le rayon métallique du rhodium vaut  $R_{\text{Rh}} = 134 \text{ pm}$ .*

- C5.** Démontrer, en justifiant votre réponse, que l'hypothèse de solution solide d'insertion du rhodium dans la maille de platine est absurde. En déduire le type de solution solide seulement envisageable.

Le diagramme binaire (partiel) isobare solide-liquide platine-rhodium est représenté sur le document-réponse B, sous une pression  $P^{\circ} = 1,00 \text{ bar}$ , avec en abscisse la fraction massique en rhodium,  $w_{Rh}$  et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius. La partie intéressante pour l'alliage  $Pt_{75}Rh_{25}$  a été agrandie.

**C6.** Quel enseignement tire-t-on de l'observation de ce diagramme ?

**C7.** Identifier les deux courbes, les trois domaines qu'elles définissent ; déterminer la variance du système dans chacun d'eux.

Etudions un mélange contenant 25 kg de rhodium et 75 kg de platine ; ce mélange est fondu, homogénéisé vers  $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis refroidi lentement.

**C8.** Déterminer :

- la fraction massique  $w_{Rh}$  de cet alliage ;
- la température de début de solidification du mélange ;
- la teneur approximative en rhodium du premier cristal formé ;
- la composition en fraction massique de la dernière goutte qui disparaît ;
- la température de fin de solidification ;
- les masses et la composition des phases à  $1900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

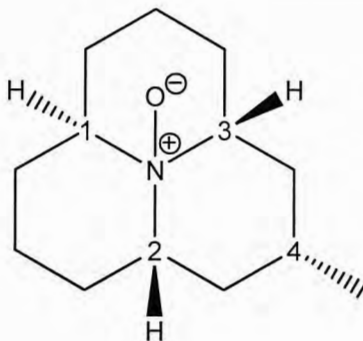
**C9.** Tracer l'allure de la courbe de refroidissement de cet alliage en mentionnant les températures de rupture de pente et la nature des phases en présence durant chaque étape du processus de solidification jusqu'à la température ambiante.

### TROISIÈME PARTIE

## SYNTHÈSE DE LA COCCINELLINE

Il existe environ 4300 espèces de coccinelles et beaucoup sont connues pour jouer un rôle bénéfique sur le contrôle de populations d'insectes nuisibles comme celles des pucerons, des cochenilles, ... . A la fin des années 1800, en Californie, l'introduction de coccinelles rouges a permis d'éradiquer à moindre coût toute une population d'*Icerya purchasi* qui menaçait les orangers. En effet, les coccinelles possèdent un remarquable mécanisme de défense : en cas de danger, elles émettent un fluide dont la constitution chimique a été établie en 1971. Cette substance blanche cristalline a été isolée sur plus de 1600 espèces de coccinelles européennes et fut nommée la coccinelline. Depuis, d'autres alcaloïdes ont également pu être isolés.

Cette partie est consacrée à l'étude de la synthèse de cette molécule, le platine intervenant dans l'une des étapes.

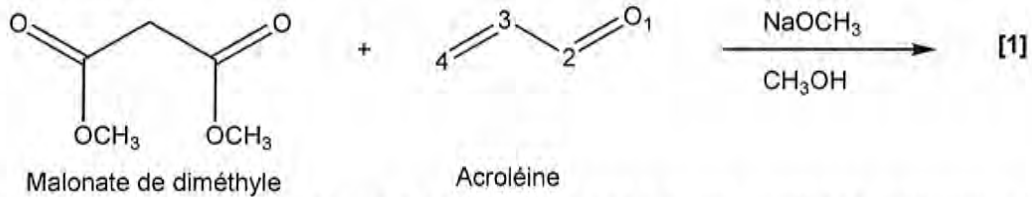


**D1.** Le carbone n°2 de la coccinelline est asymétrique. Donner le descripteur stéréochimique de cet atome en précisant succinctement le nom des règles utilisées et le critère de classement.

**D2.** La molécule de coccinelline est-elle chirale ? Justifier la réponse.

La voie de synthèse proposée ci-après permet d'obtenir de manière stéréospécifique l'alcaloïde de défense des coccinelles.

Première étape :



Le mécanisme de cette réaction s'apparente à celui d'une synthèse malonique suivi d'une addition 1,4 sur l'acroléine.

Le spectre RMN du proton du composé **[1]** présente les signaux suivants :

- un singulet à 9,25 ppm, d'intensité relative 1 ;
- un singulet à 3,7 ppm, d'intensité relative 6 ;
- un triplet à 3,4 ppm, d'intensité relative 1 ;
- un multiplet entre 2 et 2,6 ppm, d'intensité relative 4.

Le spectre IR donne, entre autres, les pics d'absorption suivants : 2840, 1730 et 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

- D3.** Mettre en évidence les deux sites électrophiles de l'acroléine en représentant des formes mésomères.
- D4.** Déterminer la structure du composé **[1]** et interpréter toutes les données spectroscopiques fournies, relatives à **[1]**.
- D5.** Expliciter le mécanisme réactionnel permettant d'obtenir le composé **[1]**.
- D6.** Quel est le rôle du méthanolate de sodium ? Celui du méthanol ? Pourquoi n'était-il pas possible d'utiliser l'hydroxyde de sodium ?

A partir du modèle de Hückel, il est possible de déterminer le diagramme énergétique de l'acroléine. L'intégrale de Coulomb du carbone est  $\alpha$  et l'intégrale d'échange  $\beta$ . Pour l'oxygène, posons par ailleurs :  $\alpha_o = \alpha + \beta$  et  $\beta_{co} = \beta$ .

La résolution du déterminant relatif à l'acroléine conduit aux énergies orbitales suivantes :  $E_1 = \alpha + 1,879 \beta$  ;  $E_2 = \alpha + \beta$  ;  $E_3 = \alpha - 0,347 \beta$  ;  $E_4 = \alpha - 1,532 \beta$ .

La résolution du déterminant relatif à l'éthène conduit aux énergies orbitales suivantes :  $E_{1e} = \alpha + \beta$  ;  $E_{2e} = \alpha - \beta$ . De même, celle relatif au méthanal conduit aux énergies orbitales suivantes :  $E_{1m} = \alpha + 1,618 \beta$  ;  $E_{2m} = \alpha - 0,618 \beta$ .

L'énergie de résonance  $E_R$  est donnée par la relation suivante :

$$E_R = E_{\Pi}(\text{sans délocalisation}) - E_{\Pi}(\text{avec délocalisation})$$

- D7.** Calculer l'énergie de résonance de l'acroléine après avoir tracé le diagramme d'orbitales moléculaires du système  $\Pi$ . Interpréter cette valeur.

Les coefficients des deux orbitales moléculaires (OM) occupées dans leur état fondamental sont :  $\varphi_1 = 0,67 \chi_1 + 0,58 \chi_2 + 0,43 \chi_3 + 0,23 \chi_4$  et  $\varphi_2 = 0,58 \chi_1 + 0,00 \chi_2 - 0,58 \chi_3 - 0,58 \chi_4$ , les  $\chi_i$  représentant les orbitales atomiques (OA) de chaque atome.

La charge nette de l'atome  $r$  est donnée par la relation suivante :  $Q_r = 1 - \sum_i N_i C_{ir}^2$ , où  $N_i$  est le nombre d'électrons dans l'OM  $\varphi_i$  et  $C_{ir}$  le coefficient de l'OA  $\chi_r$  dans l'OM  $\varphi_i$ .

- D8.** Déterminer les charges nettes portées par chaque atome de l'acroléine.
- D9.** Comparer le résultat du **D8** aux formes mésomères obtenues à la question **D3**.

Deuxième étape :

Le composé **[1]** est traité par du méthanol anhydre en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS). Le mélange est agité pendant 12 h à température ambiante. Puis la solution est traitée par de l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ . Du sulfate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est ensuite ajouté à la phase organique. Après distillation simple, le solvant est éliminé et un liquide jaune pâle est isolé, le composé **[2]**.

Le spectre RMN du proton du composé **[2]** présente les signaux suivants :

- un triplet à 4,4 ppm, d'intensité relative 1 ;
- un singulet à 3,7 ppm, d'intensité relative 6 ;
- un multiplet à 3,4 ppm, d'intensité relative 1 ;
- un singulet à 3,3 ppm, d'intensité relative 6 ;
- un multiplet entre 1,4 et 2,2 ppm, d'intensité relative 4.

Le spectre IR donne, entre autres, un pic d'absorption à  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

**D10** Déterminer la structure du composé **[2]** et interpréter toutes les données spectroscopiques fournies, relatives à **[2]**.

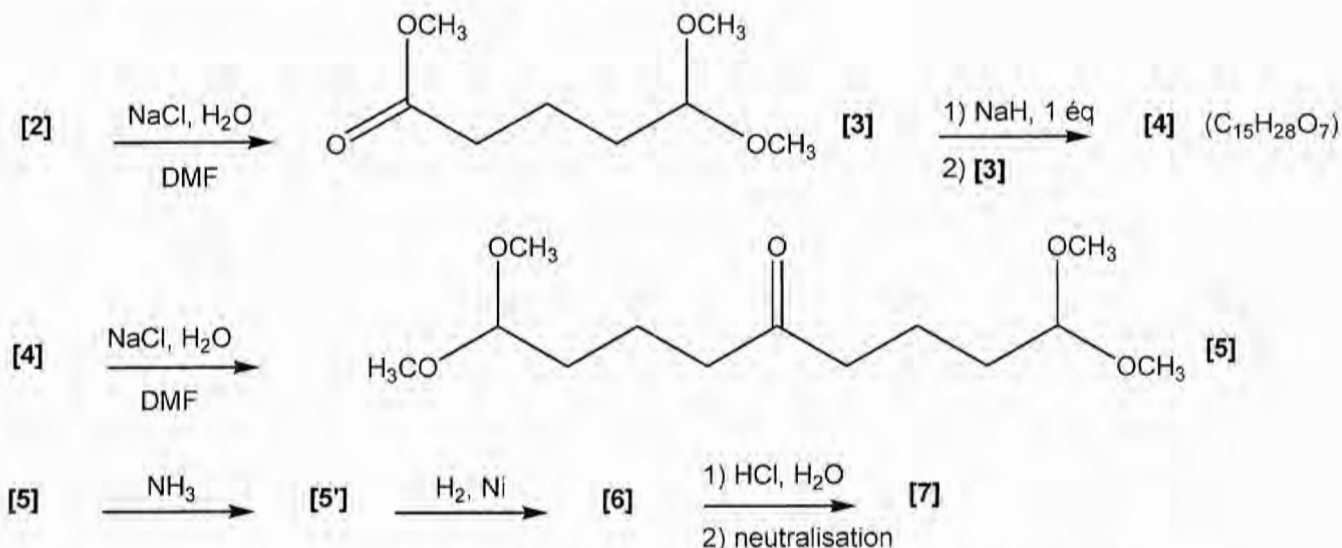
**D11.** Préciser le rôle de l'APTS. Justifier le choix de cette molécule. Quel est le nom de la fonction ainsi créée ? Pourquoi les conditions opératoires doivent-elles être anhydrides ?

**D12.** Expliciter le mécanisme réactionnel permettant d'obtenir le composé **[2]**.

**D13.** Quel est le rôle de la solution d'hydrogénocarbonate ? Écrire la réaction chimique se produisant lors de l'ajout de cette solution à la phase organique.

**D14.** Quel est le rôle du sulfate de sodium anhydre ?

Schéma réactionnel de la troisième à la septième étape :



Le spectre RMN du proton du composé **[6]** présente, entre autres, les signaux suivants :

- un singulet à 5,1 ppm, d'intensité relative 2 ;
- un singulet à 3,3 ppm, d'intensité relative 12.

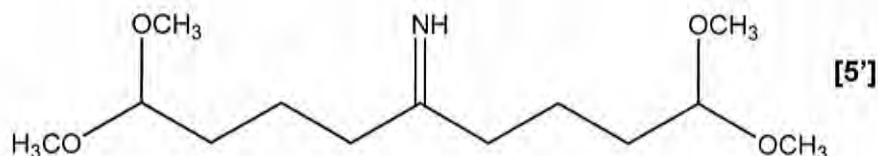
Le spectre IR du composé **[6]** présente deux bandes d'absorption vers  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre IR du composé **[7]** montre l'apparition d'une bande intense vers  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

**D15** Donner le nom de  $\text{NaH}$  et préciser son rôle. Écrire la réaction entre le composé **[3]** et  $\text{NaH}$ .

**D16.** Expliciter le mécanisme réactionnel permettant d'obtenir le composé **[4]**.

La structure du composé **[5']** est représentée ci-dessous :



**D17.** Préciser le nombre d'insaturations présentes dans cette molécule.

**D18.** Déterminer la structure du composé **[6]**. Attribuer les données spectroscopiques.

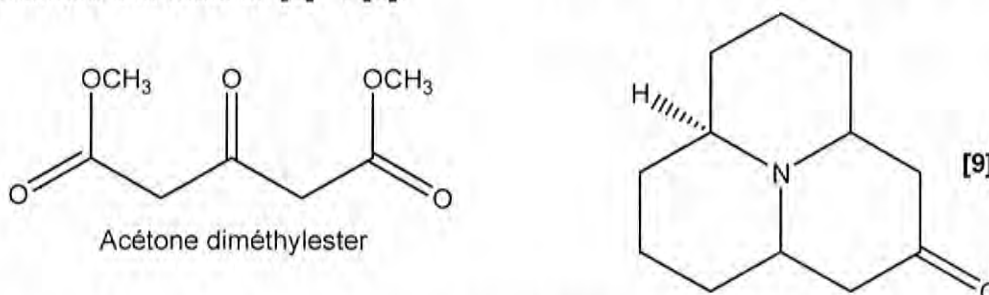
**D19.** Déterminer la structure du composé **[7]**. Quel est l'intérêt de cette septième étape ?

Le composé **[7]** est un solide jaune qui peut être purifié par recristallisation.

**D20.** Décrire succinctement la technique de recristallisation.

Huitième étape :

Une masse de 17 g du composé **[7]** ( $M = 171 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est diluée dans une solution d'acide chlorhydrique pendant 1 h, puis le pH est ajusté à 5,5 à l'aide d'une solution de soude et d'une solution tampon citrate-phosphate. L'acétone diméthylester (11,8 g) ( $M = 174 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est ensuite additionnée et le mélange est agité pendant 24 h. Ainsi est obtenu le composé **[8]** qui, traité par un mélange NaCl, H<sub>2</sub>O, DMF conduit au composé tricyclique **[9]** (4,9 g) ( $M = 193 \text{ g.mol}^{-1}$ ) par une réaction semblable à la réaction **[2] → [3]**.



**D21.** Calculer, en explicitant les calculs, le rendement de la synthèse du composé **[9]**.

Le composé **[9]** est analysé par chromatographie sur couche mince sur un support neutre. La plaque est placée dans une cuve contenant un mélange acétate d'éthyle-hexane (1/1).

**D22.** Quel nom donne-t-on à ce mélange lors de cette analyse ? Ce mélange est-il polaire ou apolaire ? Justifier la réponse.

Neuvième étape : Réalisons maintenant la synthèse suivante :





Le composé [9] est traité par une solution de sel de phosphonium en présence d'hydrure de sodium. Après extraction, le composé [10] est isolé.

- D23.** Proposer des réactifs et un mécanisme permettant d'obtenir le sel de phosphonium.
- D24.** Donner le produit obtenu après l'action de NaH sur le sel de phosphonium et justifier sa stabilité.
- D25.** Écrire la formule topologique du composé [10].

Dixième étape :

L'addition de dihydrogène en présence de platine (Pt) permet d'obtenir la précoccinelline. L'ajout final d'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA) transforme la précoccinelline en coccinelline.

- D26.** Donner le nom des différentes étapes lors de cette réaction. Quel autre catalyseur aurait pu être utilisé à la place du platine ?
- D27.** Écrire la formule topologique de la précoccinelline.
- D28.** L'acide métachloroperbenzoïque réagit plus classiquement sur des alcènes. Donner le(s) produit(s) obtenu(s) en le faisant réagir sur du (E) but-2-ène. Quelle est la fonction ainsi formée ? Le mélange obtenu est-il optiquement actif ? Justifier votre réponse.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

### Données numériques générales

Numéro atomique Z : H : 1 ; C : 6 ; N : 7 ; O : 8  
 Masses molaires atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0  
 Cl : 35,5 ; Pt : 195 ; Rh : 103  
 Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>  
 Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### Données électrochimiques

Constante de Faraday :  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$        $\frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$  (à 25 °C)

Potentils standard d'oxydoréduction (à 25 °C et pH = 0)

Couple	Potentiel E°(V)
Pt <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub> /Pt	E <sub>1</sub> <sup>0</sup> = 1,19
Pt <sup>4+</sup> <sub>(aq)</sub> /Pt	E <sub>2</sub> <sup>0</sup> = 1,15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub> /NO <sub>(g)</sub>	E <sub>3</sub> <sup>0</sup> = 0,96
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> (g)	E <sub>4</sub> <sup>0</sup> = 0,00

### Données thermodynamiques

Constantes globales de formation :  $\beta_1([\text{PtCl}_4]^{2-}) = 10^{15}$  ;  $\beta_2([\text{PtCl}_6]^{2-}) = 10^{28}$

	$\text{NO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})}$
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	33,9	9,60
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	240	304

$\text{pK}_{\text{A}1}$  de couples acido-basiques :  $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,40$

$\text{pK}_{\text{A}2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

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

$\text{C}_{\text{tet}}$  : C tétraogonal

$\text{C}_{\text{tri}}$  : C trigonal >C=

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité F : fort ; m : moyen f : faible
N-H amine primaire	Élongation	3300-3500 2 bandes	m
$\text{C}_{\text{tet}}\text{-H}$	Élongation	2850-2970	F
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	F

### Spectroscopie RMN du proton

**Domaines de déplacements chimiques des protons  
des groupes M (méthyle CH<sub>3</sub>, méthylène CH<sub>2</sub> et méthyne CH)  
en  $\alpha$  ou en  $\beta$  de groupes caractéristiques**

type de proton	$\delta$ en ppm	type de proton	$\delta$ en ppm
M-OH et M-OR	3,2-3,6	M-CO-OR	1,8-2,6
M-O-CO-R	3,6-5,0	M-C-CHO	1,1-1,7
M-CHO	2,1-2,6	M-C-CO-OR	1,1-1,9

**Domaines de déplacements chimiques de divers protons.**

type de proton	$\delta$ en ppm	type de proton	$\delta$ en ppm
R-NH-	0,5-5,2	R-CHO	9,9

**FIN DE L'ÉPREUVE**





DANS CE CADRE  
NE RIEN ÉCRIRE

Académie : \_\_\_\_\_ Session : \_\_\_\_\_ Modèle EN. \_\_\_\_\_

Examen ou Concours : \_\_\_\_\_ Série\* : \_\_\_\_\_

Spécialité/option : \_\_\_\_\_ Repère de l'épreuve : \_\_\_\_\_

Épreuve/sous-épreuve : \_\_\_\_\_

NOM : \_\_\_\_\_

*(en majuscules, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse)*

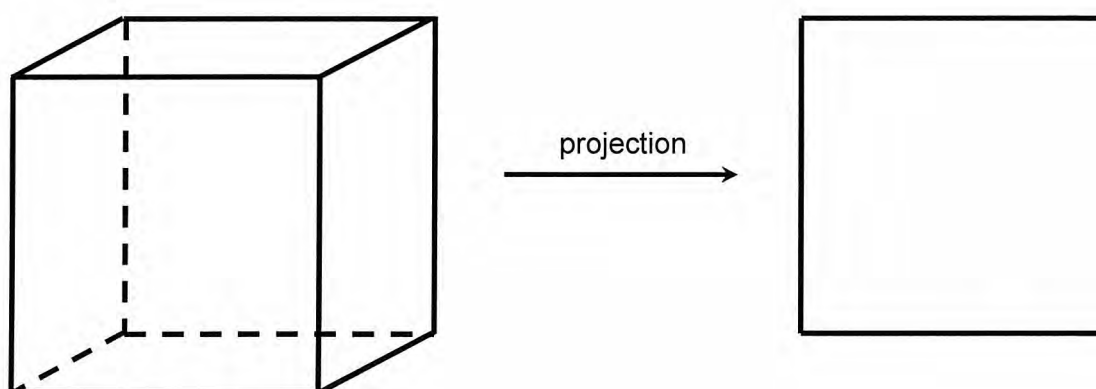
Prénoms : \_\_\_\_\_ N° du candidat

Né(e) le \_\_\_\_\_ *(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)*

087

**Document-réponse A, à compléter et rendre avec la copie**

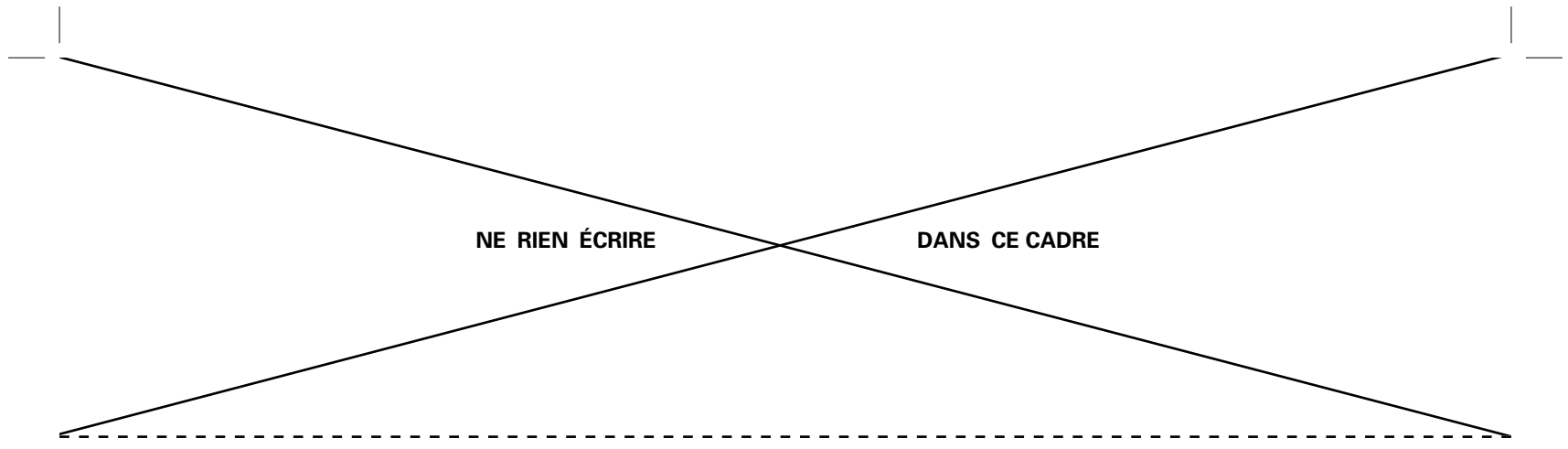
**Structure cristallographique du platine**



**Tournez la page S.V.P.**

(B)

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance



**Document-réponse B, à compléter et rendre avec la copie**

**Diagramme de phases isobare platine – rhodium**

