



**LE RÉSEAU DE CRÉATION  
ET D'ACCOMPAGNEMENT PÉDAGOGIQUES**

**Ce document a été numérisé par le Canopé de l'académie de Bordeaux  
pour la Base nationale des sujets d'Examens de l'enseignement professionnel.**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

# BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE

## CHIMIE

SESSION 2014

Durée : 4 heures

Coefficient : 7

**Matériel autorisé :**

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (circulaire n° 99-186 du 16/11/99).

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1 page 7/18
- Annexe 2 page 14/18
- Annexe 3 page 15/18
- Annexe 4 page 15/18
- Annexe 5 page 16/18

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 18 pages, numérotées de 1/18 à 18/18.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 14-CHCHI-P	Session 2014
CHIMIE		Page 1 sur 18

# CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE

## AUTOUR DU DIOXYDE DE CARBONE

### DONNÉES

$$\frac{R.T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \lg(x) \text{ exprimé en Volt, à } 298 \text{ K}$$

#### Constantes

Pression standard  $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

#### Atomistique

Élément	C	O	Ce
Numéro atomique Z	6	8	58
Masse molaire $M / \text{g.mol}^{-1}$	12,0	16,0	140

#### Rayons ioniques dans la cérite $\text{CeO}_2$

Cation  $\text{Ce}^{4+}$  :  $r_+ = 94 \text{ pm}$

Anion  $\text{O}^{2-}$  :  $r_- = 140 \text{ pm}$

#### Données thermodynamiques à 298 K

Espèces chimiques	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	- 393,5	0	- 74,9	- 241,8
Entropie molaire standard $S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	213,7	130,6	186,2	188,7

#### Potentiels standards

$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$

$$E_1^\circ = - 0,49 \text{ V}$$

$\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

$$E_2^\circ = 1,51 \text{ V}$$

En raison de l'utilisation massive de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), les concentrations en gaz à effet de serre augmentent depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle, en particulier celles en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) considère qu'il faut, à l'horizon 2050, diminuer les émissions mondiales de dioxyde de carbone de 50 à 85 %, par rapport aux niveaux de 2000, pour limiter l'augmentation des températures moyennes mondiales à long terme à un niveau compris entre 2 °C et 2,4 °C par rapport à l'ère préindustrielle, seuil considéré comme critique.

Les chimistes sont donc aujourd'hui confrontés à des enjeux de taille, liés aux nécessaires économies d'énergie fossile et à la réduction de l'émission de gaz à effets de serre, notamment du dioxyde de carbone.

Le sujet proposé porte sur un problème crucial : comment capter, stocker ce gaz, mais aussi comment le recycler ?

## 1. LES GAZ À EFFET DE SERRE : STRUCTURES DE LEWIS ET GÉOMÉTRIE

Les émissions mondiales de gaz à effet de serre ont progressé de 24 % depuis 1990. Dans le même temps, les émissions européennes ont diminué de 17,4 %.

Cette évolution est mesurée sur les trois principaux gaz à effet de serre : le méthane, le dioxyde de carbone et le protoxyde d'azote (ou oxyde de diazote N<sub>2</sub>O).

1.1. Représenter le schéma de Lewis du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

1.2. En déduire, grâce au modèle V.S.E.P.R., la géométrie de cette molécule.

1.3. Le **Tableau 1** donne les distances interatomiques dans N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, et NO<sub>2</sub><sup>+</sup> :

Espèce	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Schéma de Lewis	$\text{N} \equiv \overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{O}}$	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\langle \overset{\oplus}{\text{O}} = \text{N} = \text{O} \rangle$
$d_{\text{N-N}} / \text{pm}$	113	110	
$d_{\text{N-O}} / \text{pm}$	119		115

**Tableau 1.** Distances interatomiques

Proposer une explication pour interpréter les différences observées sur les valeurs mesurées pour  $d_{\text{N-N}}$  et  $d_{\text{N-O}}$  dans les espèces N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## 2. COMMENT CAPTER ET STOCKER LE DIOXYDE DE CARBONE ÉMIS ?

La réduction des émissions de dioxyde de carbone peut passer par un captage puis un stockage de celui produit par l'industrie chimique.

### 2.1. Captage

Actuellement, le dioxyde de carbone industriel est capté grâce à des solvants, en phase liquide. Mais le procédé utilisé nécessite une énergie très importante, ce qui le rend trop coûteux. Afin de diminuer ces coûts de captage, des recherches sont menées pour piéger le dioxyde de carbone émis dans des solides poreux, comme certains oxydes métalliques tels que la cérine ou oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>, qui sert actuellement comme capteur de gaz.

2.1.1. L'oxyde de cérium solide possède la même structure cristalline que la fluorine CaF<sub>2</sub>. On peut considérer CeO<sub>2</sub> comme indiqué ci-après : les ions Ce<sup>4+</sup> forment une structure cubique à faces centrées, les ions O<sup>2-</sup> occupent la totalité des sites tétraédriques de cette structure.

Compléter la maille conventionnelle de l'oxyde de cérium sur l'**annexe 1, page 7/18**, à rendre avec la copie, en respectant les représentations imposées pour les éléments Ce et O.

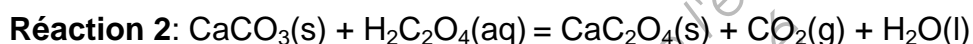
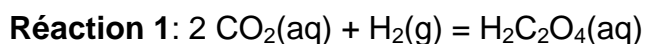
**2.1.2.** Écrire la relation de tangence entre anion et cation dans cette structure, en fonction de  $r_+$  (rayon ionique de  $\text{Ce}^{4+}$ ),  $r_-$  (rayon ionique de  $\text{O}^{2-}$ ) et  $a$ , paramètre de maille. Déterminer la valeur numérique du paramètre de maille  $a$ .

**2.1.3.** Définir la compacité  $C$  d'un cristal. On trouve que la compacité  $C$  de la cérine est égale à 0,67 : commenter la valeur obtenue compte tenu de l'utilisation envisagée de la cérine.

## 2.2. Stockage géologique

*Le dioxyde de carbone capté peut ensuite être stocké par minéralisation sous forme de carbonate de calcium.*

*Des études sont également menées vers une minéralisation sous forme d'oxalate de calcium : après hydrogénation du dioxyde de carbone en acide oxalique (**réaction 1**), il serait possible d'injecter la solution aqueuse d'acide oxalique dans un sol calcaire riche en carbonate de calcium, ce qui conduirait à la formation d'oxalate de calcium (**réaction 2**). Le dioxyde de carbone libéré pourrait être piégé dans les pores du solide formé.*



**2.2.1.** Donner la relation liant la constante d'équilibre  $K_2$  de la **réaction (2)** aux concentrations molaires et aux pressions partielles des réactifs et des produits.

**2.2.2.** La valeur de  $K_2$  est de  $2,5 \times 10^{11}$  à 298 K. Commenter ce résultat.

**2.2.3.** L'acide oxalique en solution peut être dosé par une solution de permanganate de potassium.

Un échantillon de volume  $E = 10,00$  mL de solution d'acide oxalique est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_{\text{KMnO}_4} = 0,0100$  mol.L<sup>-1</sup>, en milieu acide sulfurique, après addition d'un peu de sulfate de manganèse.

2.2.3.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

2.2.3.2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique et celui du sulfate de manganèse.

2.2.3.3. Expliquer comment on peut repérer visuellement l'équivalence.

2.2.3.4. Le volume versé à l'équivalence,  $V_1$ , est égal à 13,0 mL. Déterminer l'expression de la concentration d'acide oxalique  $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  dans la solution étudiée, puis calculer cette concentration.

### 3. COMMENT VALORISER LE DIOXYDE DE CARBONE EN TANT QUE MATIÈRE PREMIÈRE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE ?

#### 3.1. Utilisation du dioxyde de carbone comme solvant d'extraction

Les documents suivants présentent une utilisation déjà répandue du dioxyde de carbone.

**Document 1 :** *Qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?*

Au-delà d'une pression et d'une température dites 'critiques', un fluide donné se trouve en phase 'supercritique' (figure 1).

Il présente alors un comportement intermédiaire entre celui de l'état liquide et de l'état gazeux.

Cela lui confère des propriétés particulières : une masse volumique élevée comparable à celle des liquides, [...] et une faible viscosité proche de celle des gaz.

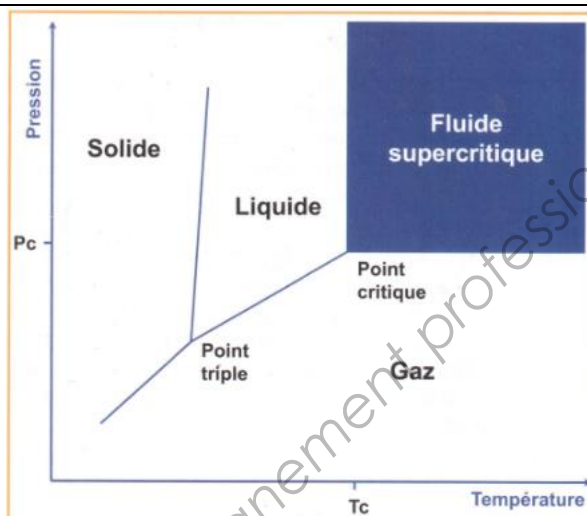


Figure 1 : diagramme des phases d'un corps pur

**Document 2 :** *Utilisation de CO<sub>2</sub> SC (SuperCritique)*

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé car il présente des avantages notables : il est non toxique, non polluant, non inflammable, et est largement disponible à haute pureté et à des coûts modérés. De plus, ses coordonnées critiques sont modérées (température critique  $T_c = 31\text{ °C}$ , pression critique  $P_c = 73,8\text{ bar}$ ), ce qui en fait un solvant 'vert' ayant des applications industrielles tout à fait innovantes. [...]

Une fois le composé désiré dissous dans le milieu CO<sub>2</sub> SC, il sera aisé d'obtenir l'extrait pur par simple diminution de pression, ce qui entraîne alors la séparation du CO<sub>2</sub>, redevenu gazeux, et de l'extrait, récupéré sous forme liquide ou solide. Les procédés supercritiques s'acquittent des opérations d'élimination des résidus de solvant [...], opérations indispensables lorsque ce solvant est un composé organique.

**Document 3 :** *Extraction des lipides*

Le CO<sub>2</sub> SC s'avère un allié de la diététique [...], par exemple lorsqu'il s'agit de retirer les lipides des jaunes d'œufs ou pour obtenir des fractions de matière grasse du lait sans cholestérol. La combinaison de l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique pour ses propriétés de stérilisation et pour l'extraction des lipides a d'ailleurs été exploitée par une équipe de recherche universitaire et fait l'objet d'une commercialisation de boissons et céréales « biodiététiques » en Corée du Sud.

**Document 4 :** *Coordonnées du point critique de l'eau : température critique  $T_c = 374\text{ °C}$ , pression critique  $P_c = 221\text{ bar}$*

**Document 5 :** *sécurité*

Composé	Dioxyde de carbone réfrigéré (gaz liquéfié)	Cyclohexane
Pictogrammes de sécurité		

Les documents 1, 2 et 3 sont issus de l'Actualité Chimique, N°371-372.

**3.1.1.** À l'aide des documents précédents, dégager l'intérêt de l'utilisation du fluide CO<sub>2</sub> supercritique d'un point de vue :

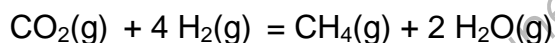
- énergétique, par rapport à l'utilisation de l'eau supercritique,
- de la qualité des produits extraits, par rapport à l'utilisation d'un solvant organique comme le cyclohexane, sachant que le CO<sub>2</sub> supercritique est un solvant non polaire.

**3.1.2.** Pourquoi le CO<sub>2</sub> supercritique est-il un meilleur solvant d'extraction que l'eau liquide pour les lipides des jaunes d'œufs ou du lait ? Justifier.

**3.2. Utilisation du dioxyde de carbone comme réactif pour l'industrie chimique : l'exemple de la réaction de Sabatier**

*Et si les énormes quantités de dioxyde de carbone émises par les centrales thermiques, mais aussi les cimenteries ou encore les gisements de gaz naturel étaient récupérées pour fabriquer des carburants synthétiques ?*

*Les études de la réactivité du dioxyde de carbone ne sont pas nouvelles. Paul Sabatier a reçu le prix Nobel de Chimie en 1912 pour l'étude de la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane et en eau, dont l'équation est la suivante :*



*Cette réaction, appelée réaction de Sabatier, est actuellement utilisée pour produire de l'eau à bord de la station spatiale internationale. Le catalyseur utilisé par Paul Sabatier était le nickel ; d'autres catalyseurs comme le ruthénium peuvent être utilisés.*

**3.2.1.** Exprimer, puis calculer, à 298 K, l'enthalpie molaire standard et l'entropie molaire standard de la réaction de Sabatier.

**3.2.2.** En justifiant la réponse, préciser l'influence sur cet équilibre :

- d'une variation de la température à pression totale constante ;
- d'une variation de la pression totale à température constante.

**3.2.3.** Lorsque la température augmente à partir de 300 K, à pression constante, on constate que le taux de conversion du dihydrogène à la sortie du réacteur augmente lui aussi. Commenter et interpréter ce résultat.

**3.2.4.** On considère que les grandeurs standard de réaction ne dépendent pas de la température. Déterminer alors, à 573 K, l'enthalpie libre molaire standard de la réaction de Sabatier.

**3.2.5.** Vérifier que la valeur de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction de Sabatier est de l'ordre de 10<sup>6</sup> à 573 K.

**3.2.6.** Expérimentalement, la réaction de Sabatier est effectuée à 573 K, sous une pression totale  $P_{\text{tot}}$  fixée à 2,1 bar, sur catalyseur à base de ruthénium, à partir d'une mole de CO<sub>2</sub> et quatre moles de H<sub>2</sub>.

Après passage sur le catalyseur, on mesure une pression de dihydrogène,  $p_{\text{H}_2}$ , égale à 0,12 bar.

**3.2.6.1.** Déterminer les pressions partielles  $p_{\text{CH}_4}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$  et  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  après passage sur le catalyseur.

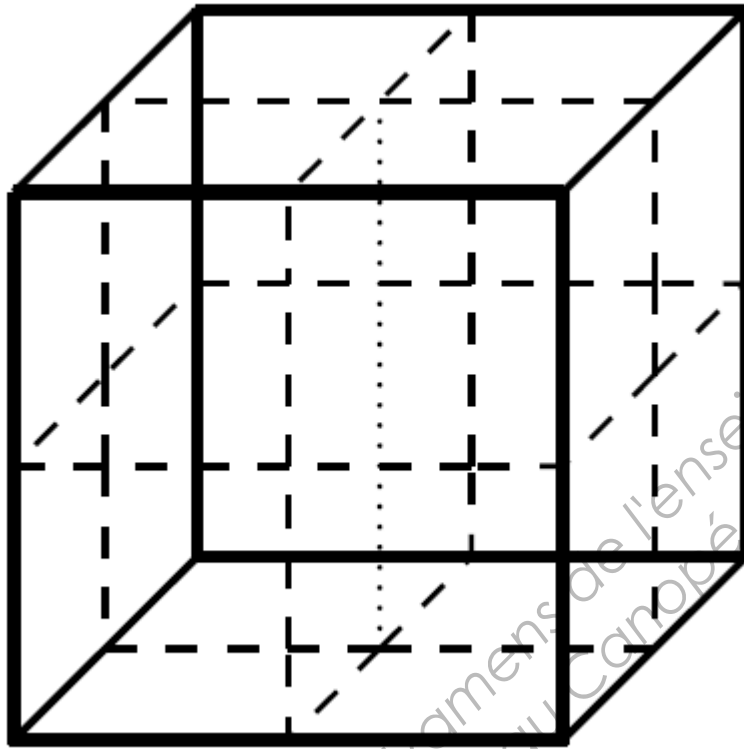
**3.2.6.2.** Exprimer, puis calculer le quotient de la réaction,  $Q_r$ , pour le système gazeux à la sortie du réacteur catalytique.

**3.2.6.3.** Comparer les valeurs de  $Q_r$  et  $K$ . Que peut-on en conclure ?

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 14-CHCHI-P	Session 2014
CHIMIE		Page 6 sur 18

**ANNEXE 1 (À RENDRE AVEC LA COPIE) :**

Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde de cérium (cérine)



● : anion  $O^{2-}$   
\* : cation  $Ce^{4+}$

Base Nationale des Sujets d'Examens de l'Enseignement Professionnel  
Réseau Camobé



## ÉTUDE DE LA VITAMINE D

La **vitamine D** est connue depuis longtemps pour son rôle primordial dans la lutte contre le rachitisme. En effet, elle joue un rôle déterminant dans la minéralisation des os, en facilitant l'absorption du calcium et du phosphore.

L'étude de la vitamine D est décomposée en trois parties indépendantes :

Partie 1 : étude structurale

Partie 2 : analyse spectroscopique de la 25-hydroxy-vitamine D<sub>3</sub>

Partie 3 : synthèse de la 25-hydroxy-vitamine D<sub>3</sub>


Le candidat trouvera en **annexe page 17/18** une table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons en spectroscopie infrarouge et en **annexe page 18/18** les domaines de déplacement chimique des protons en spectroscopie RMN.

### Abréviations utilisées dans la partie 3

Me	groupe méthyle
<sup>t</sup> Bu	groupe tertibutyle
APTS	acide para-toluènesulfonique
Ac	groupe acétyle CH <sub>3</sub> CO-
DIBALH	Hydruide de diisobutylaluminium Al(CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H
m-CPBA	Acide m-chloroperbenzoïque
MsCl	Chlorure de mésyle CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Cl
Bn	groupe benzyle Ph-CH <sub>2</sub> -

### Données

m-CPBA Il peut aussi oxyder la fonction sulfure R-S-R' en groupe sulfoxyde  
RSO<sub>2</sub>R'

Pyrrolidine pK<sub>A</sub> = 11,27 de structure 

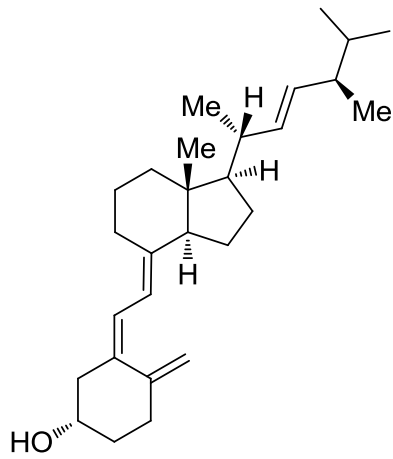
---

## PARTIE 1 : ÉTUDE STRUCTURALE

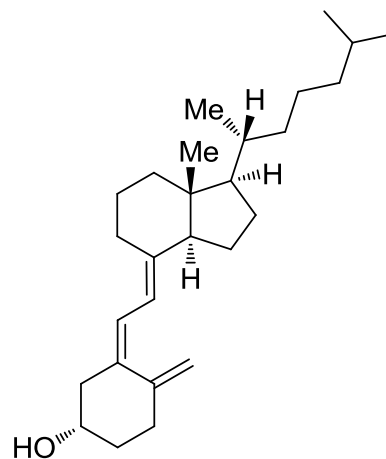
---

La vitamine D est désignée comme une vitamine liposoluble. C'est aussi une hormone synthétisée par l'organisme humain. Elle est à l'origine du **calcitriol**, hormone qui joue un rôle essentiel dans la fixation du calcium par l'organisme.

Deux des formes de la vitamine D ont une activité biologique importante : **la vitamine D<sub>2</sub>** (ergocalciférol) et **la vitamine D<sub>3</sub>** (cholécalfiérol).



**Vitamine D2**

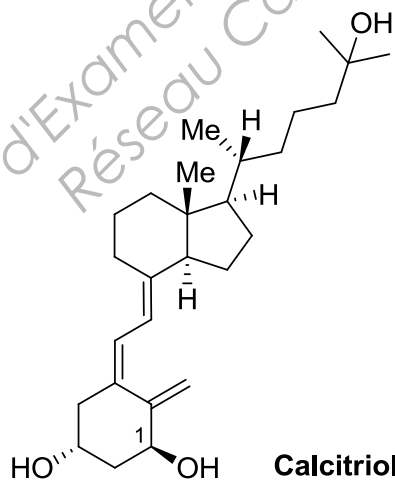


**Vitamine D3**

La vitamine D<sub>3</sub> a une origine exogène et endogène :

- elle peut être apportée, comme toute vitamine, par l'alimentation (origine exogène) ;
- elle peut être synthétisée par la peau sous l'influence des rayons ultra-violet UVB à partir du cholestérol (origine endogène).

Le **calcitriol** est obtenu par transformation biologique de la vitamine D dans le corps humain en deux étapes. La vitamine D<sub>3</sub> est d'abord hydroxylée par le foie en calcifédiol ou 25-hydroxyvitamine D<sub>3</sub> qui est dosable communément dans le sang. Cette dernière est ensuite hydroxylée par le rein en calcitriol :



**Calcitriol**

Une quantité suffisante de vitamine D est nécessaire tout au long de la vie, afin d'éviter les carences et donc des déséquilibres pouvant entraîner une maladie. Étant donné qu'il existe peu d'aliments riches en vitamine D, et que l'exposition au soleil, en France, fait souvent défaut en automne-hiver, une supplémentation est parfois envisagée.

1.1. Définir les termes suivants : vitamine ; liposoluble.

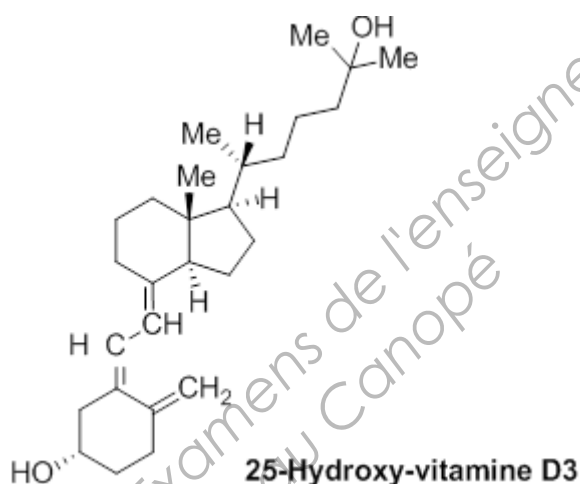
1.2. Dans la phrase soulignée ci-dessus (Étant donné.....envisagée), justifier la nécessité d'une exposition au soleil.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 14-CHCHI-P	Session 2014
CHIMIE		Page 9 sur 18

- 1.3. Existe-t-il une relation d'isomérisie quelconque entre la vitamine D<sub>2</sub> et la vitamine D<sub>3</sub> ? Justifier en donnant au moins un argument.
- 1.4. Indiquer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique numéroté 1 du calcitriol (**voir annexe 2 page 14/18**). La réponse sera clairement explicitée à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.
- 1.5. Indiquer, sur la représentation de la molécule en **annexe 2 page 14/18**, la configuration des doubles liaisons C=C du calcitriol.

## PARTIE 2 : ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE LA 25-HYDROXY-VITAMINE D<sub>3</sub>

Dans cette partie, on s'intéresse à la 25-hydroxy-vitamine D<sub>3</sub> dont la structure est donnée ci-dessous :



**Données sur la 25-hydroxy-vitamine D<sub>3</sub> :**

Formule brute	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	400,64 g.mol <sup>-1</sup>
Température de fusion	95-106 °C
Spectre UV	λ <sub>max</sub> = 265 nm
Spectre Infra-Rouge (KBr) (données utiles)	3500, 3360 cm <sup>-1</sup> 3080, 3030 cm <sup>-1</sup> 1650, 1635 cm <sup>-1</sup> 1050 cm <sup>-1</sup> 900, 880, 860 et 765 cm <sup>-1</sup>
Spectre RMN du <sup>1</sup> H (δ, CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz) (données utiles)	0,54 ppm (3H, s) 0,90 ppm (3H, d, J = 8 Hz) 1,22 ppm (6H, s) 4,80 ppm (1H, s) et 5,00 ppm (1H, s) 5,97 ppm (1H, d, J = 12 Hz) et 6,25 ppm (1H, d, J = 12 Hz)

Source : <http://lipidbank.jp/cgi-bin/detail.cgi?id=VVD0273>

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 14-CHCHI-P	Session 2014
CHIMIE		Page 10 sur 18

## 2.1. Étude du spectre UV

Proposer une interprétation à propos de la longueur d'onde maximale observée, sachant que l'éthène (éthylène) absorbe à 171 nm. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

## 2.2. Étude du spectre IR

- 2.2.1. Identifier la(les) bande(s) de vibration(s) d'élongation mettant en évidence la fonction alcool.
- 2.2.2. Quelles sont les bandes de vibrations d'élongation mettant en évidence les différentes liaisons C=C présentes dans la molécule ?

## 2.3. Étude du spectre RMN $^1\text{H}$

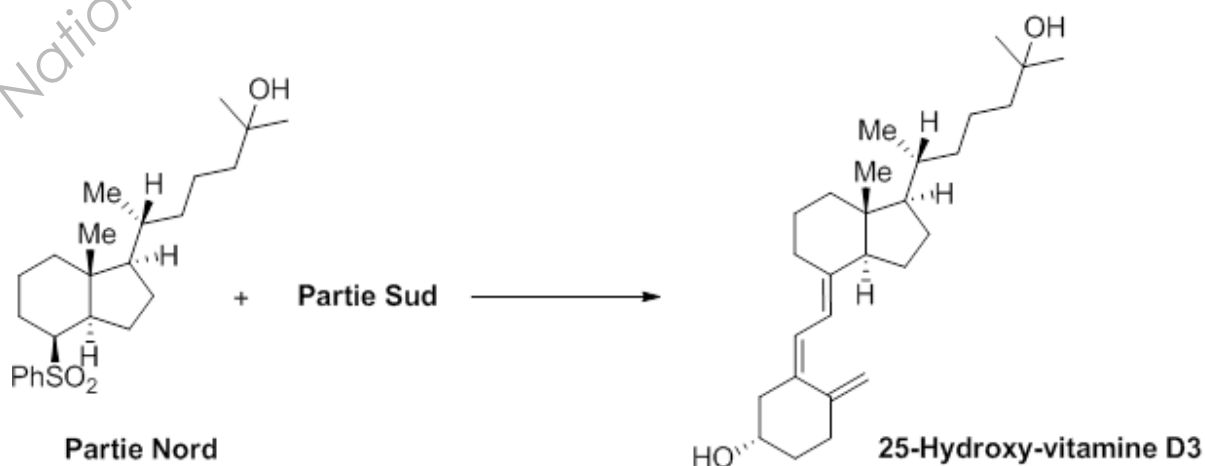
- 2.3.1. Que représentent  $\delta$  et 100 MHz dans les données du spectre RMN ?
- 2.3.2. Préciser le rôle du chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Pourquoi le chloroforme (trichlorométhane) doit-il être deutéré ?
- 2.3.3. En analysant la structure de la molécule donnée en **annexe 3, page 15/18**, identifier les protons responsables des signaux à 0,54 ppm, 0,90 ppm et 1,22 ppm, en les repérant clairement sur l'**annexe 3, page 15/18, à rendre avec la copie.**
- 2.3.4. Identifier, de manière générale, quels protons sont responsables des signaux à 4,80 ppm et 5,00 ppm. Justifier avec précision.
- 2.3.5. En utilisant la table d'incrément fournie en **annexe 4, page 15/18**, calculer le déplacement chimique des protons éthyléniques  $\text{H}_B$  et  $\text{H}_C$ . Conclure en attribuant les signaux à 5,97 ppm et 6,25 ppm.

---

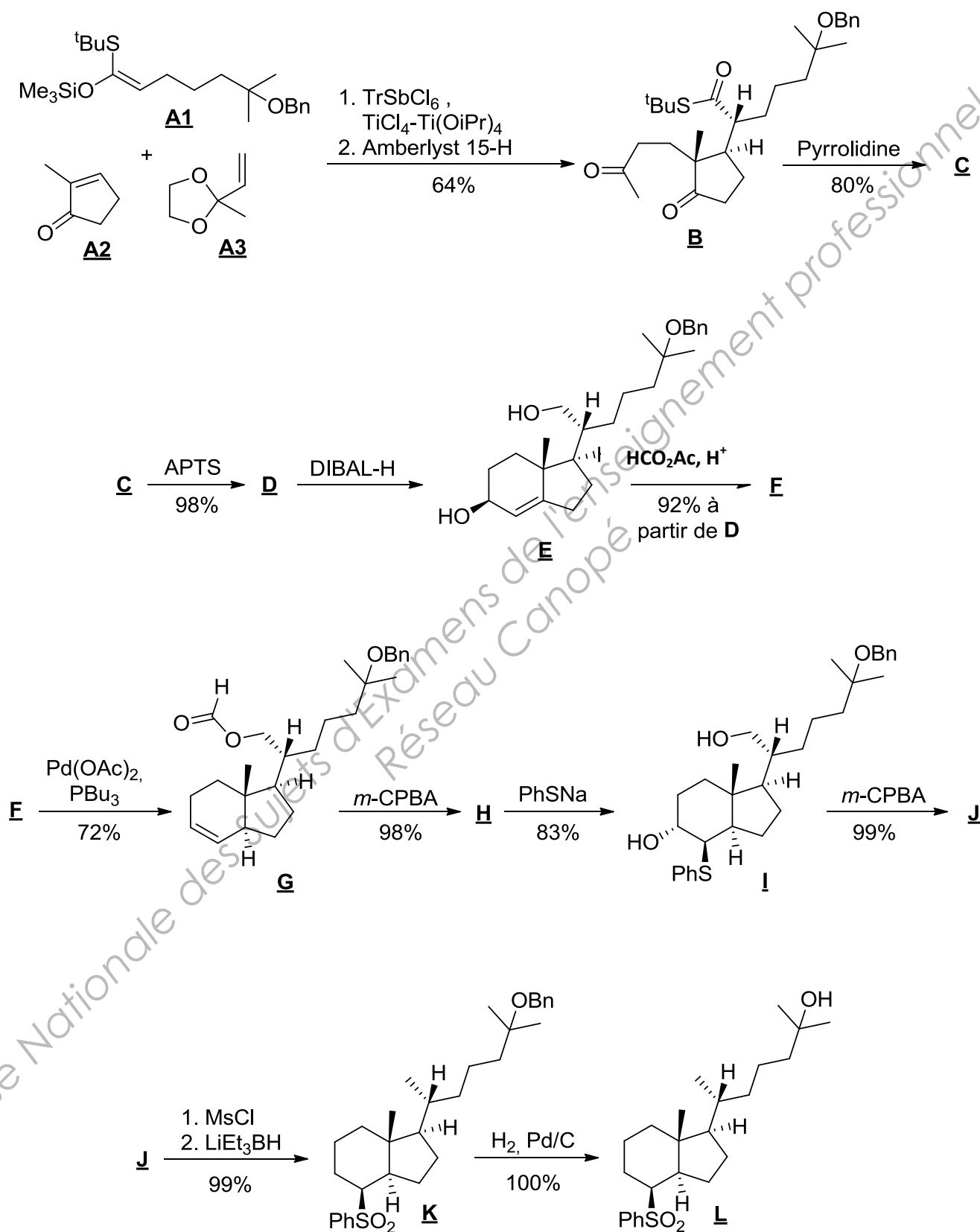
## PARTIE 3 : SYNTHÈSE DE LA 25-HYDROXY-VITAMINE D<sub>3</sub>

---

La synthèse de la 25-hydroxy-vitamine D<sub>3</sub> étant très complexe, les chimistes l'ont décomposée en deux parties : on appelle « partie Nord » la partie supérieure de la molécule et « partie Sud » la partie inférieure.

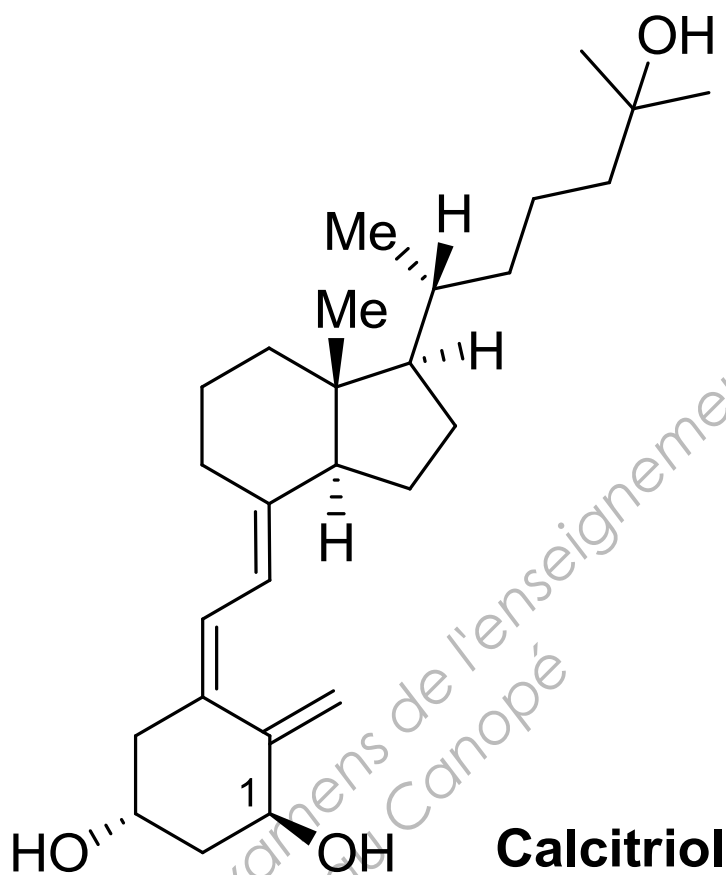


On se limite à la « partie Nord » dont le schéma de synthèse est fourni ci-dessous :

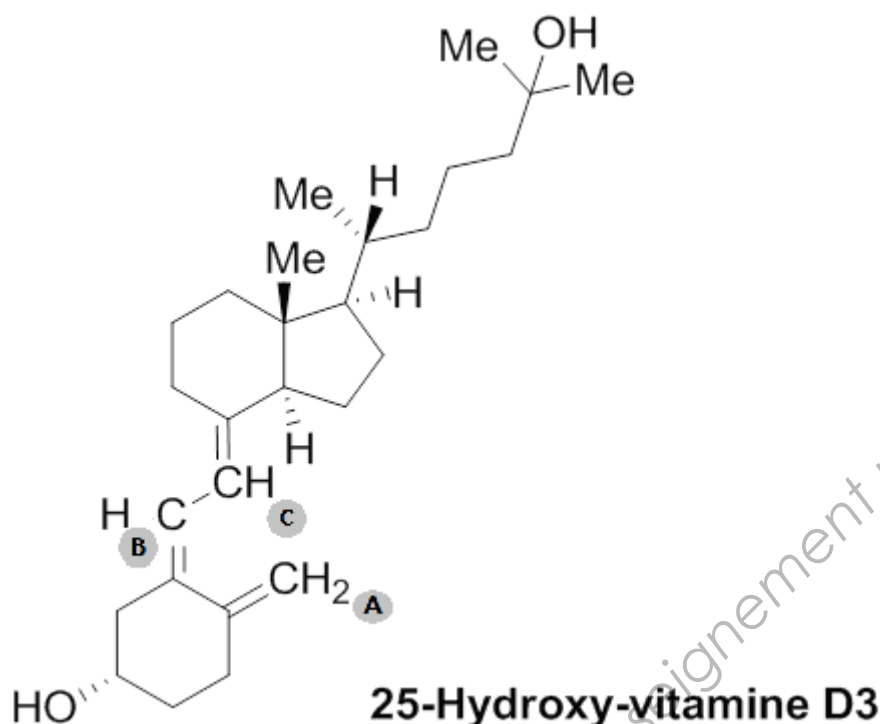


- 3.1.1. Compléter, au fur et à mesure du traitement des questions, le tableau de l'annexe 5 page 16/18, en donnant les formules semi-développées ou topologiques des molécules manquantes (**C**, **D**, **H** et **J**), sans tenir compte de la stéréochimie.
- 3.1.2. La molécule **A3** est obtenue à partir d'une molécule **A4** dont on a protégé une fonction. Donner la formule semi-développée de **A4** et indiquer les réactifs nécessaires pour obtenir **A3** à partir de **A4**.
- 3.1.3. Écrire le mécanisme de la réaction d'aldolisation **B** → **C**. Préciser le rôle de la pyrrolidine.
- 3.1.4. Parmi les termes suivants, lequel caractérise la transformation **D** → **E** : substitution, oxydation, élimination ou réduction ? Justifier.
- 3.1.5. Écrire le mécanisme de formation de **F** à partir de **E** sachant que le sous-produit est l'acide éthanoïque. Pour alléger l'écriture, la molécule **E** sera notée de façon simplifiée RCH<sub>2</sub>OH.
- 3.1.6. Dans la transformation **H** → **I**, quel est le rôle de l'ion thiophénolate PhS<sup>-</sup> ? En observant la stéréochimie du produit **I**, indiquer de façon précise le type de mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'ouverture de l'époxyde.
- 3.1.7. La dernière étape consiste à déprotéger la fonction alcool. Justifier la nécessité de l'avoir protégée en donnant au minimum un argument.
- 3.1.8. Calculer le rendement global de la synthèse.

ANNEXE 2 (À RENDRE AVEC LA COPIE)



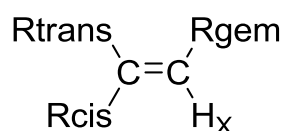
### ANNEXE 3 (À RENDRE AVEC LA COPIE)



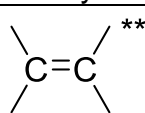
### ANNEXE 4 :

#### CALCUL DE DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE PROTONS ÉTHYLÉNIQUES

Les protons portés par un atome de carbone éthylénique subissent un déplacement chimique d'environ 4 à 6 ppm, mais qui peut atteindre 7,5 ppm dans le cas des conjugaisons intenses qui accroissent le déblindage. Ces déplacements peuvent être prévus par l'application de la relation empirique suivante :



$$\delta H_x(\text{ppm}) = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

Nature de R	Z		
	Gem	Cis	Trans
H	0	0	0
Alkyle	0,45	-0,22	-0,28
	a. 1,00 b. 1,24	-0,09 0,02	-0,23 -0,05

\*\* b. Valeur à utiliser lorsque le substituant ou la double liaison est conjugué avec un autre substituant

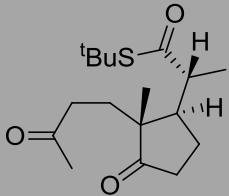
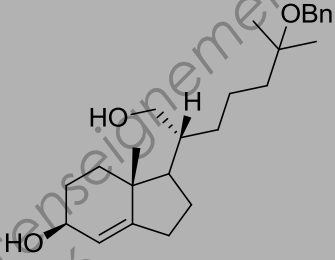
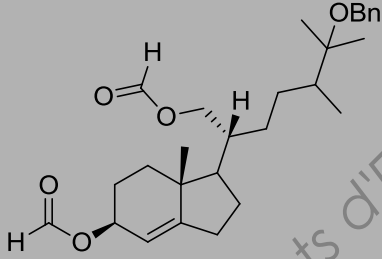
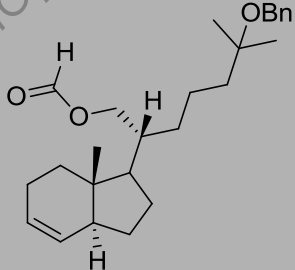
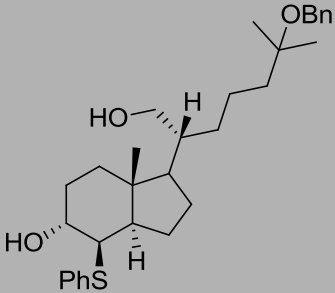
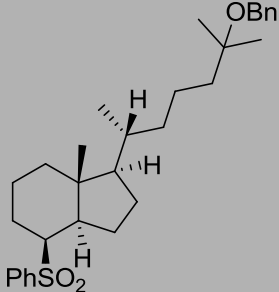
Source : <http://cbps.fr/l2/filemanager/data/Archives%202011/S2/Chimie/tablesL2CBPS.pdf>

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Code : 14-CHCHI-P	Session 2014
CHIMIE		Page 15 sur 18



**ANNEXE 5 (À RENDRE AVEC LA COPIE)  
SYNTHÈSE DE LA « PARTIE NORD » DU 25-HYDROXY-VITAMINE D<sub>3</sub>**

**Feuille de résultats de la partie 3**

<p><b>A</b></p> 	<p><b>C</b></p>
<p><b>D</b></p>	<p><b>E</b></p> 
<p><b>F</b></p> 	<p><b>G</b></p> 
<p><b>H</b></p>	<p><b>I</b></p> 
<p><b>J</b></p>	<p><b>K</b></p> 

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

$C_{tet}$  : C tétragonal

$C_{tri}$  : C trigonal  $>C=$

$C_{di}$  : C digonal  $-C\equiv$

Liaison	Nature	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	M (deux bandes si primaire)
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 ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
$C\equiv C$	Élongation	2100-2260	F
$C\equiv N$ 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 1700-1740	F
$C=O$ aldéhyde et cétone	Élongation	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)	Élongation	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) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F M
$C_{tri}$ -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
$C_{tri}$ -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	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	Déformation Déformation Déformation	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
$C_{tet}$ -I	Élongation	~ 500	F

## SPECTROSCOPIE DE 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 α ou en β de groupes caractéristiques.**

type de proton	δ en ppm	type de proton	δ en ppm
CH <sub>3</sub> -SiR <sub>3</sub>	0,0-1,0		
M-CH <sub>2</sub> R	0,8-1,6	M-C-CH <sub>2</sub> R	0,9-1,6
M-C=C	1,6-2,0	M-C-C=C	1,0-1,8
M-C≡C	1,7-2,8	M-C-C≡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 <sub>2</sub>	1,8-2,2	M-C-CO-OR	1,1-1,9
M-C≡N	2,2-3,0	M-C-CO-NR <sub>2</sub>	1,1-1,8
M-NH <sub>2</sub> et M-NR <sub>2</sub>	2,2-3,0	M-C-C≡N	1,2-2,0
M-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	3,0-3,6	M-C-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1,4-2,0
M-NH-CO-R	3,0-3,8	M-C-NH-CO-R	1,1-1,9
M-NO <sub>2</sub>	4,1-4,4	M-C-NO <sub>2</sub>	1,6-2,5
M-SH et M-SR	2,1-5,1	M-C-SH et M-C-SR	1,3-1,9

### Domaines de déplacements chimiques de divers protons

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	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≡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 <sub>3</sub>	7,2
H-CO-O-	8,0	H <sub>2</sub> O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		