



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

**Ce document a été mis en ligne par le Canopé de l'académie de Montpellier  
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 2016

**Durée : 4 heures**  
**Coefficient : 7**

**Matériel autorisé :**

Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique sous réserve 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 8/16
- Annexe 2 page 9/16
- Annexe 3 page 10/16
- Annexe 4 page 16/16
- Annexe 5 page 16/16

**Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 16 pages, numérotées de 1/16 à 16/16.**

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 1 sur 16

**Données physico-chimiques à 298 K**

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

• **Constantes**

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**

Numéros atomiques :  $Z_{Pb} = 82$  ;  $Z_O = 8$  ;  $Z_S = 16$

Configuration électronique de Pb :  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Masses molaires :  $M_{PbS} = 239,3 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayons ioniques :  $r_{Pb^{2+}} = 120 \text{ pm}$  ;  $r_{S^{2-}} = 180 \text{ pm}$

Masse volumique du sulfure de plomb :  $\rho = 7,6 \text{ g.cm}^{-3}$

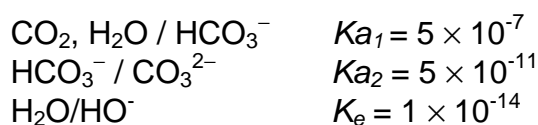
• **Enthalpies et entropies standard**

Espèces	Pb(l)	PbO(s)	C(graphite)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	5,10	-220		-394
$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	81,9	66,5	5,70	214

• **Potentiels redox standard**

Couple redox	Pb <sup>2+</sup> (aq)/Pb(s)	PbO <sub>2</sub> (s)/Pb <sup>2+</sup> (aq)
$E^\circ / \text{V}$	-0,15	1,45

• **Constantes d'acidité**



• **Produit de solubilité**



**Données relatives à la sécurité et à l'analyse**

**Pictogrammes**



**Document 1** : D'après le texte du Sénat - Les normes de plomb dans l'eau potable  
Rapport de l'OPECST n° 2152 (2002-2003), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, déposé le 18 mars 2003.  
<http://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-263.html>

La teneur limite autorisée du plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine a été fixée par la directive du 3 novembre 1998, reprise en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001.

La teneur autorisée en 2003 était de 50 microgrammes par litre ( $\mu\text{g/L}$ ). Elle a été abaissée en deux temps : une valeur transitoire de 25  $\mu\text{g/L}$  à respecter à partir du 24 décembre 2003, et une valeur limite de 10  $\mu\text{g/L}$  à respecter à partir du 24 décembre 2013.

**Document 2** : Extrait Fiche Toxicologique INRS FT59 – Plomb et composés minéraux – 2006.  
<http://www.inrs.fr/publications/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>

### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (VLEP)

Une valeur limite contraignante de moyenne d'exposition professionnelle dans l'air des locaux de travail a été établie en France pour le plomb métallique et ses composés (art. R. 231-58 du Code du travail) : 0,10  $\text{mg.m}^{-3}$  (en Pb).

**Document 3** : Extrait Fiche 3 : Métaux – Métalloïdes – Prélèvement et analyse d'aérosols contenant des métaux et métalloïdes.

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>

### PRÉLÈVEMENT

#### Échantillonneur

Cassette porte-filtre,  $\varnothing$  37 mm contenant un filtre en fibre de quartz.

#### Conditions usuelles d'utilisation

Comparaison à la VME (Valeur moyenne d'exposition) : débit : 2 L/min, volume recommandé : de 120 à 480 L.

### ANALYSE

#### Méthodes envisageables

- Spectrophotométrie d'absorption atomique flamme : SAA flamme (air - acétylène ou oxyde nitreux - acétylène).
- Spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (four graphite) : SAA-AET.
- Spectrométrie d'émission à plasma (ICP/DCP).

#### Mises en solution possibles

- Mise en solution de l'aérosol et des filtres par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3 volumes + 2 volumes), avec ou sans jaugeage de la solution pour la recherche des éléments totaux.
- Extraction des composés solubles dans l'eau, suivie ou non d'une attaque fluo-nitrique pour la détermination des éléments insolubles.

#### Étalonnage

Étalonnage externe réalisé à partir de solutions étalons 1g/L ou 100 mg/L.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 3 sur 16

## AUTOUR DU PLOMB

Le plomb constitue 0,014 % en masse de la croûte terrestre, ce qui le place parmi les métaux les plus anciennement connus et travaillés. Sa métallurgie est importante du fait de la grande variété d'utilisation de ce métal ou de ses dérivés.

Ce problème aborde la méthode industrielle d'élaboration du plomb par voie sèche, puis une étude de deux applications importantes du plomb et de ses dérivés, avec une attention particulière portée aux aspects liés à la toxicité des espèces dérivées du plomb.

Ce problème est constitué de plusieurs parties indépendantes.

### Partie A. Élaboration industrielle du métal plomb par voie sèche

#### 1. L'élément plomb

Donner la structure électronique de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Indiquer quel autre degré d'oxydation du plomb est envisageable.

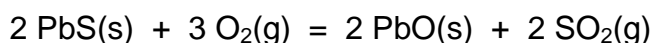
#### 2. Le minerai – Étude cristallographique de la galène

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb  $\text{PbS}$ , ou galène. Ce dernier possède une structure du type  $\text{NaCl}$  (les ions sulfure  $\text{S}^{2-}$  constituent un réseau cubique faces centrées et les ions  $\text{Pb}^{2+}$  en occupent tous les sites octaédriques).

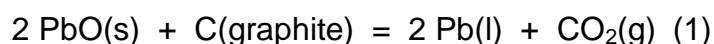
- 2.1. Représenter la maille élémentaire du réseau cristallin de la galène en complétant le schéma figurant en **annexe 1, page 8/16 (à rendre avec la copie)**.
- 2.2. Déterminer le nombre d'unité(s)  $\text{PbS}$  dans cette maille.
- 2.3. Donner la valeur du paramètre  $a$  de la maille en utilisant les valeurs des rayons ioniques et en supposant ce cristal ionique parfait.
- 2.4. En déduire la valeur de la masse volumique théorique du sulfure de plomb. Commenter.

#### 3. Oxydation de la galène – Obtention du plomb

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène, effectuée à 700 °C, selon la réaction d'équation :



L'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  est ensuite réduit en plomb dans un haut-fourneau en présence de coke (carbone) à 1000 K, suivant la réaction (1) d'équation :



BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 4 sur 16

- 3.1. Déterminer, à 298 K, l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction (1).
- 3.2. L'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction (1), en fonction de la température, peut s'exprimer sous la forme :  $\Delta_r G^\circ = 56,2 - 0,239 T$ , en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Justifier cette expression et préciser l'approximation faite.
- 3.3. Comparer les valeurs des constantes d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction (1) à 298 K et à 1000 K. Ce résultat était-il prévisible ? Donner deux arguments justifiant la température choisie dans le procédé industriel.
- 3.4. Pour optimiser l'obtention du plomb liquide, faut-il opérer à basse ou haute pression ? Justifier.

## Partie B. Utilisations du plomb

### 1. Les canalisations en plomb

Le plomb sous forme de métal a été employé depuis l'antiquité en raison de sa grande malléabilité et ductilité ainsi que d'une relative résistance à la corrosion, en milieu non acide dans l'air et le sol, notamment pour la réalisation de conduites d'eau potable, de plaques de toiture et de gouttières.

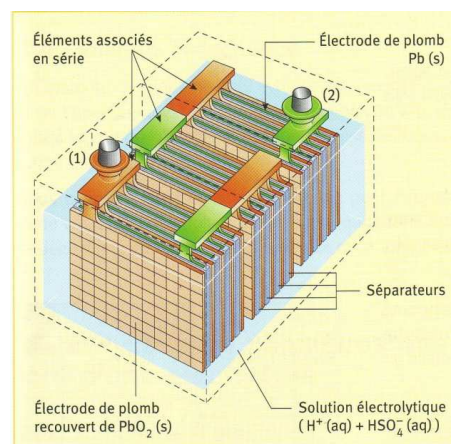
Cependant, l'eau en contact avec le plomb peut contenir des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dont la toxicité est reconnue. Or, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  issus de la corrosion d'une paroi de canalisation en plomb peuvent réagir avec les anions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et former du carbonate de plomb solide. La solubilité du carbonate de plomb  $\text{PbCO}_3$  formé dépend du pH de l'eau qui circule dans la canalisation. On se propose de prévoir le caractère potable ou non d'une eau en contact avec une canalisation en plomb.

- 1.1. Donner le diagramme de prédominance, en fonction du pH, des différentes espèces acido-basiques dérivées du dioxyde de carbone.
- 1.2. Écrire l'équation de la réaction prépondérante de dissolution du carbonate de plomb dans une eau de pH constant et égal à 7,5.
- 1.3. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction prépondérante  $K_{RP}$  en fonction du produit de solubilité  $K_s$  du carbonate de plomb et du (ou des) constante(s) d'acidité. Calculer sa valeur numérique.
- 1.4. En déduire la valeur de la solubilité  $s$  du carbonate de plomb à ce pH.
- 1.5. Calculer la teneur en plomb  $T_{Pb}$  (en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et conclure sur la problématique étudiée, en se référant aux normes relatives à l'eau potable.

### 2. L'accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Il a été en effet le premier à avoir mis au point une batterie rechargeable. À l'origine, les accumulateurs étaient situés dans des cuves en verre. Par la suite, on a systématisé l'emploi des cuves en plastique, qui résistent mieux aux chocs.

Les batteries constituent aujourd'hui la principale utilisation du plomb (72 % de la consommation mondiale de plomb). Cette technique, simple et robuste, est également très compétitive et reste à ce jour la principale technique pour les batteries de démarrage des véhicules.



BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 5 sur 16

Ainsi, en 2010, les batteries au plomb représentaient plus de 99 % en tonnage des batteries utilisées dans l'automobile.

## 2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb est assimilé à un ensemble de piles électrochimiques « réversibles » délivrant au total une tension de 12 V.

Chaque pile comporte :

- une électrode constituée d'une lame de plomb ;
- une électrode constituée d'une couche de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2(\text{s})$  déposée sur un support inerte ;
- un électrolyte constitué d'une solution d'acide sulfurique concentré.

Chaque pile peut être modélisée par la chaîne électrochimique suivante :



- 2.1.1. Exprimer les potentiels des deux électrodes, puis la tension à vide aux bornes de la pile ainsi constituée. Si dans la solution, la concentration en ion plomb (II) est  $[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  et si la valeur du pH est  $\text{pH} = 0$ , vérifier que la valeur de cette tension à vide est de l'ordre de 2 volts.
- 2.1.2. Associer à chaque électrode sa polarité, son nom et la réaction électrochimique qui s'y déroule lors du fonctionnement de la pile en générateur (décharge).
- 2.1.3. Écrire l'équation de la réaction (*D*) modélisant la décharge de la pile.
- 2.1.4. Justifier l'emploi d'un électrolyte constitué d'une solution acide.
- 2.1.5. Expliquer comment faire en pratique pour que l'accumulateur au plomb délivre une tension de l'ordre de 12 volts.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 6 sur 16

## 2.2. Dosage du plomb dans l'air d'une entreprise de recyclage de batterie au plomb

Dans les usines recyclant les accumulateurs au plomb, les opérateurs sont au contact de poussières de plomb. On prélève régulièrement des échantillons d'atmosphère, afin de vérifier que la VLEP (Valeur Limite d'Exposition Professionnelle) n'est pas atteinte.

La technique la plus utilisée pour doser le plomb dans l'atmosphère est la spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme : (SAA flamme). Cette technique est précise à 5 % près.

Afin d'effectuer la gamme d'étalonnage en six points, on dispose :

- d'une solution étalon de concentration massique 100 mg/L en plomb ;
- d'une pipette automatique à volume variable de : 200  $\mu\text{L}$  - 1000  $\mu\text{L}$ .

Pour réaliser cette gamme, les volumes prélevés vont de 0 à 1000  $\mu\text{L}$  comme indiqué dans le tableau en **annexe 2, page 9/16**.

**2.2.1.** Déterminer la valeur de la concentration en plomb de chaque solution de la gamme d'étalonnage. Expliciter au moins un calcul et compléter le tableau en **annexe 2, page 9/16 (à rendre avec la copie)**.

**2.2.2.** Indiquer les précautions à prendre, du point de vue de la sécurité, pour préparer cette gamme d'étalonnage.

Deux échantillons d'air sont prélevés à l'aide d'une pompe étalonnée et équipée d'un porte-filtre et d'un filtre, à poste fixe dans une entreprise de recyclage des batteries au plomb. Le premier échantillon est prélevé sur le poste de fours de réduction, le second sur le poste de broyage.

<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202194>

Conditions opératoires des deux prélèvements et absorbances mesurées en spectroscopie d'absorption atomique de flamme :

Échantillon	1	2
Durée du prélèvement	240 min	240 min
Débit de la pompe utilisée	2 L.min <sup>-1</sup>	
Mise en solution	Acide nitrique à 5 %	
Volume des fioles jaugées	100 mL	
Absorbance	0,170	0,210

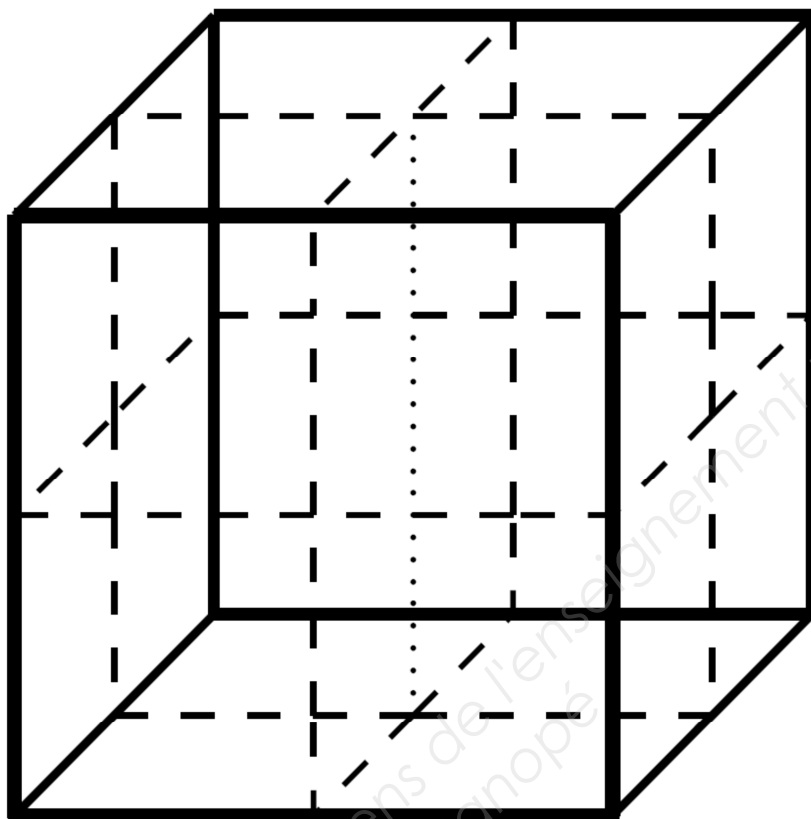
**2.2.3.** Déterminer la valeur de la concentration en plomb (en mg.m<sup>-3</sup>) de chacun des deux échantillons prélevés et compléter le tableau situé en **annexe 3, page 10/16 (à rendre avec la copie)**.

**2.2.4.** Conclure sur le respect de la législation de ces deux postes de travail.



**Annexe 1 : maille élémentaire de la galène**

**À rendre avec la copie**



Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel  
Réseau Canopé

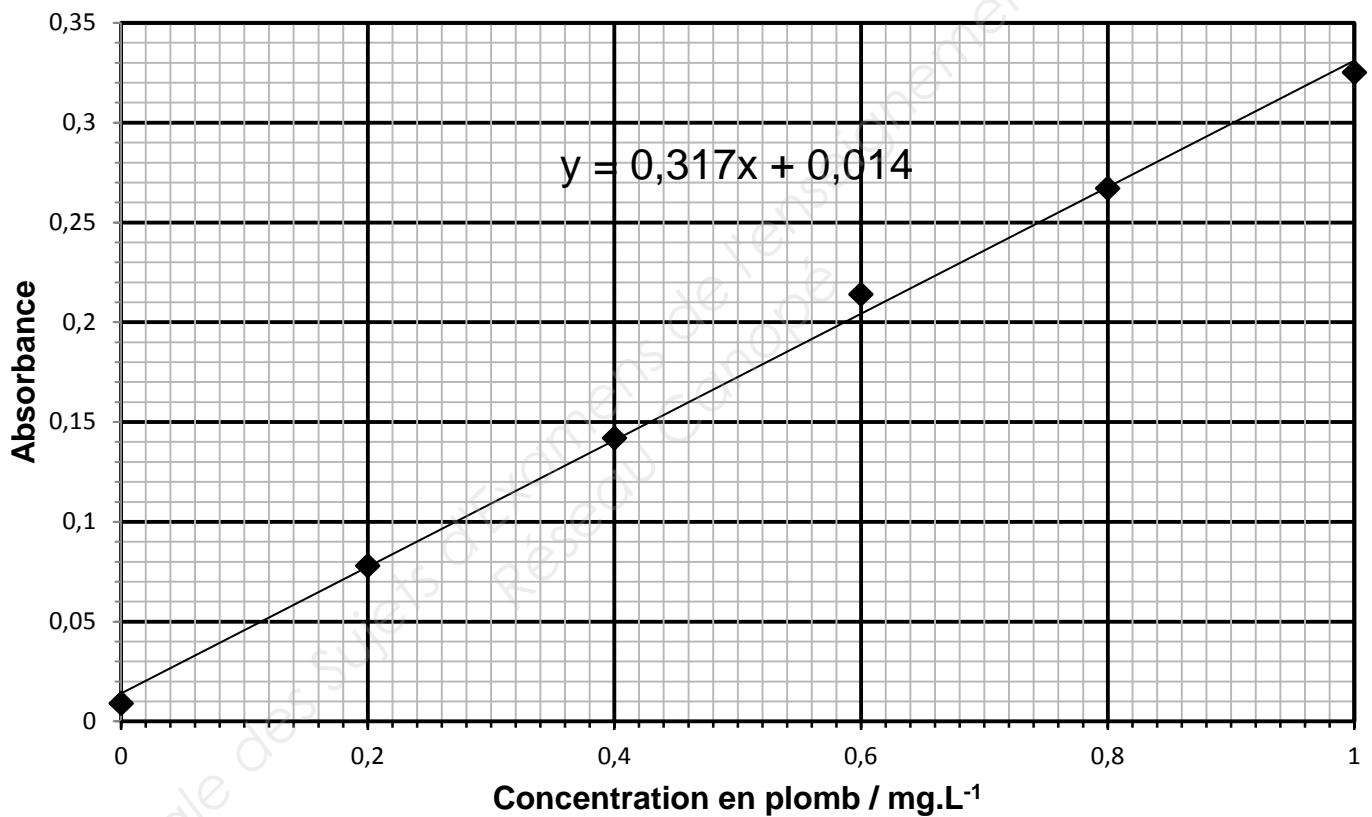
BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 8 sur 16

## Annexe 2 : gamme d'étalonnage du plomb

À rendre avec la copie

N° fiole	1	2	3	4	5	6
Volume solution étalon / $\mu\text{L}$	0	200	400	600	800	1000
Concentration des solutions / $\text{mg.L}^{-1}$						
Volume	qsp acide nitrique 5 % 100 mL					

### Droite d'étalonnage pour le dosage du plomb



### Annexe 3 : calcul des concentrations des échantillons

À rendre avec la copie

Échantillon	1	2
Durée du prélèvement	240 min	240 min
Débit de la pompe utilisée	2,0 L.min <sup>-1</sup>	
Volume prélevé / m <sup>3</sup>		
Absorbance échantillons	0,170	0,210
Concentration des solutions d'échantillons / mg.L <sup>-1</sup>		
Masse de plomb dans l'échantillon / mg		
Concentration dans l'atmosphère / mg.m <sup>-3</sup>		

Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra, s'il le souhaite, utiliser des représentations simplifiées des espèces mises en jeu.

### **SYNTHÈSES DE L'ACÉBUTOLOL®**

L'acébutolol® est un bêta-bloquant. Ce type de médicament agit au niveau des récepteurs bêta-adrénergiques, notamment du cœur, des vaisseaux et des bronches, comme antagoniste des récepteurs  $\beta_1$  de l'adrénaline.

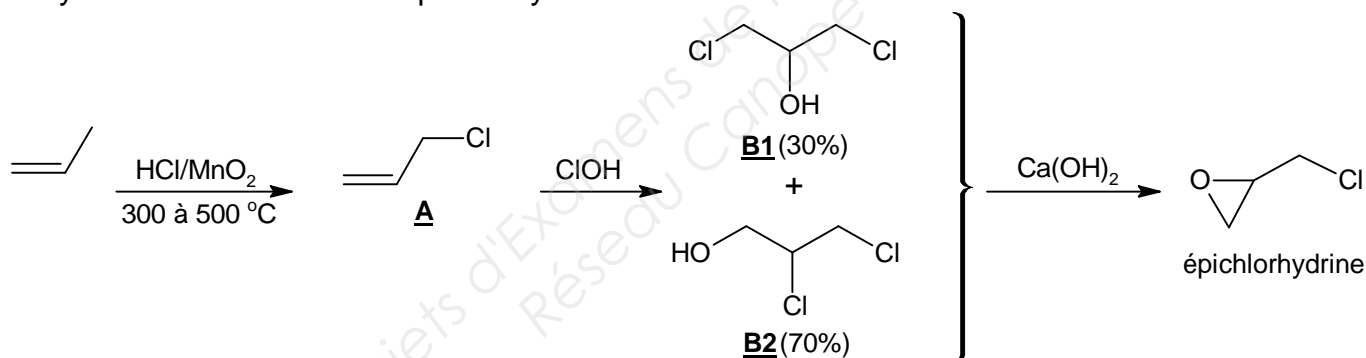
L'acébutolol®, en général sous forme racémique, est utilisé dans la prise en charge de l'hypertension artérielle et de l'infarctus du myocarde ; par ailleurs l'isomère S possède l'activité bêta-bloquante la plus importante.

Deux voies de synthèse de l'acébutolol® sont étudiées dans ce sujet (parties II et III) ; ces deux voies font intervenir l'épichlorhydrine, intermédiaire important dont la synthèse fait l'objet de la partie I.

**Les trois parties du sujet sont indépendantes.**

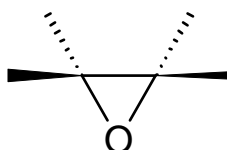
#### **Partie I : synthèse de l'épichlorhydrine**

La synthèse industrielle de l'épichlorhydrine est décrite ci-dessous :



Remarque : les réactifs HCl et  $\text{MnO}_2$  permettent de former du dichlore *in situ* lors de la première étape. Le dichlore réagit ensuite avec le propène pour conduire au produit **A**.

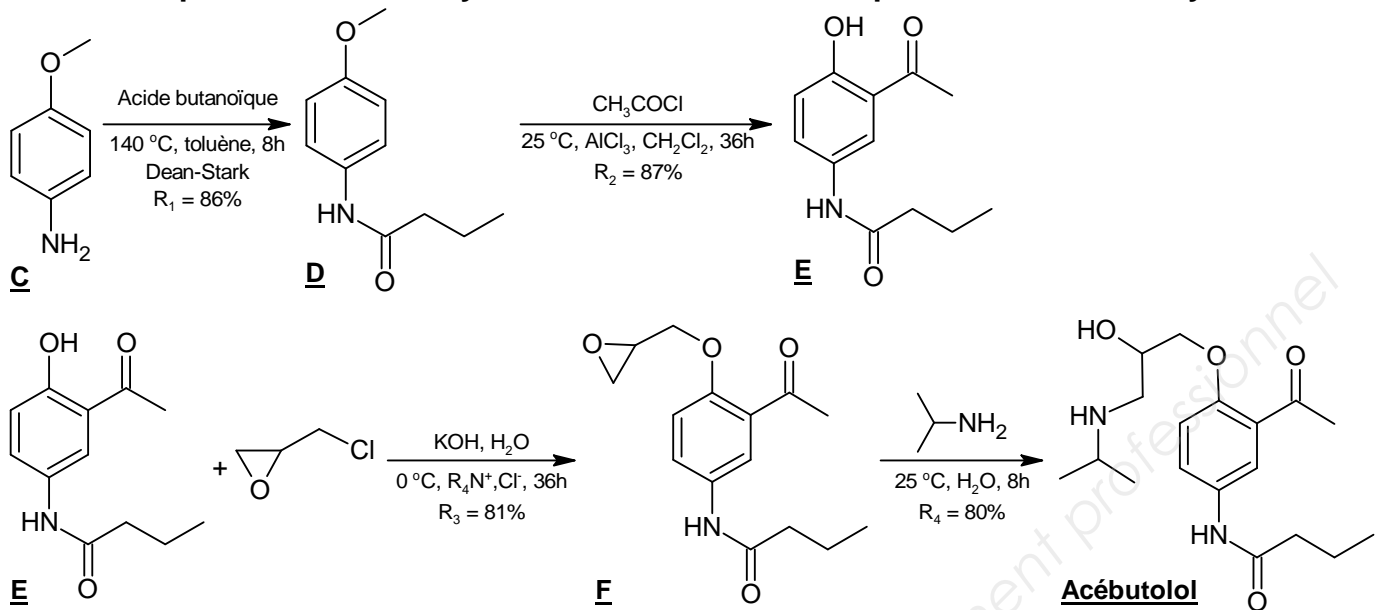
- 1.1. Donner le nom des espèces **B1** et **B2** en nomenclature systématique.
- 1.2. Préciser le nombre de stéréo-isomères que possède l'épichlorhydrine. Justifier la réponse.
- 1.3. Représenter chaque stéréo-isomère de l'épichlorhydrine en utilisant la représentation de Cram ci-dessous. Indiquer le (ou les) descripteur(s) R ou S associé(s).



- 1.4. Écrire l'équation de la réaction de formation de **A** à partir de dichlore et de propène.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE	Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P
	Page 11 sur 16

## Partie II : première voie de synthèse de l'acébutolol® à partir de la 4-méthoxyaniline



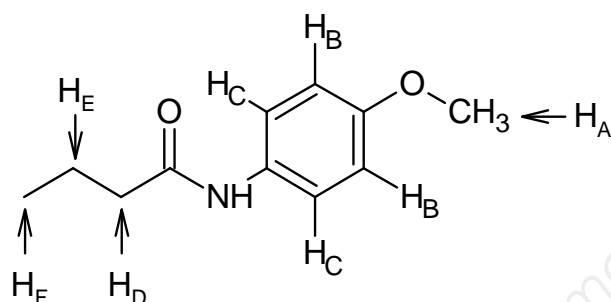
Lors de l'étape **D** → **E**, il y a simultanément acylation du noyau benzénique et « déprotection » du groupe caractéristique du phénol.

- 2.1. Recopier la formule topologique de l'acébutolol® ; repérer précisément sur cette formule tous les groupes caractéristiques et nommer les différentes familles (fonctions) organiques correspondantes.
- 2.2. Proposer une suite réactionnelle permettant d'obtenir **C** à partir du 4-aminophénol.
- 2.3. Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique du 4-aminophénol en formant **C** au début de cette synthèse. Écrire l'équation de la réaction « parasite » susceptible de se produire en l'absence de protection.
- 2.4. Justifier l'utilisation du Dean-Stark lors de l'étape **C** → **D**.
- 2.5. Lors de l'étape **D** → **E**, le catalyseur  $\text{AlCl}_3$  est introduit en large excès (2,6 équivalents de  $\text{AlCl}_3$  pour 1 équivalent de **D**) ; expliquer.
- 2.6. La vitesse de l'étape de formation de l'Acébutolol® à partir du composé **F** a un ordre global égal à deux. En déduire le type de réaction mis en jeu au cours de cette étape.
- 2.7. Détailler le mécanisme de l'étape de formation de l'Acébutolol® en partant du stéréo-isomère *S* de **F**. Donner la stéréochimie de l'isomère obtenu et justifier la régiosélectivité de la réaction.
- 2.8. Le stéréo-isomère *S* de l'acébutolol® a un pouvoir rotatoire en solution dans le méthanol égal à :  $[\alpha]_D^{20} = +2,7^\circ$ . Indiquer si ce stéréo-isomère est lévogyre ou dextrogyre.

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 12 sur 16

2.9. Déterminer le rendement global  $R_{s_1}$  de la première voie de synthèse de l'acébutolol®.

2.10. Les détails du spectre de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de **D** sont donnés dans le tableau ci-dessous. Attribuer les signaux observés aux protons  $\text{H}_A$  à  $\text{H}_F$ . Compléter le tableau en **annexe 4, page 16/16, à rendre avec la copie**. On utilisera les données figurant en page 15/16.

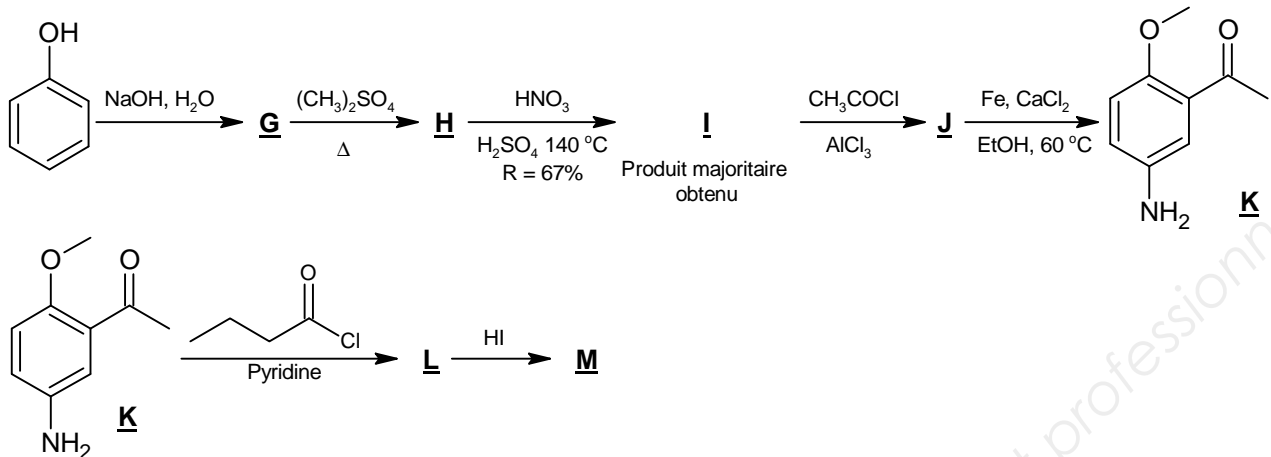


$\delta$ en ppm	multiplicité	intégration	Constante de couplage
1,02	t	3 H	$J = 7,36$ Hz
1,77	m	2 H	
2,33	t	2 H	$J = 7,36$ Hz
3,79	s	3 H	
6,86	d	2 H	$J = 8,92$ Hz
7,05	s	1 H	
7,42	d	2 H	$J = 8,92$ Hz

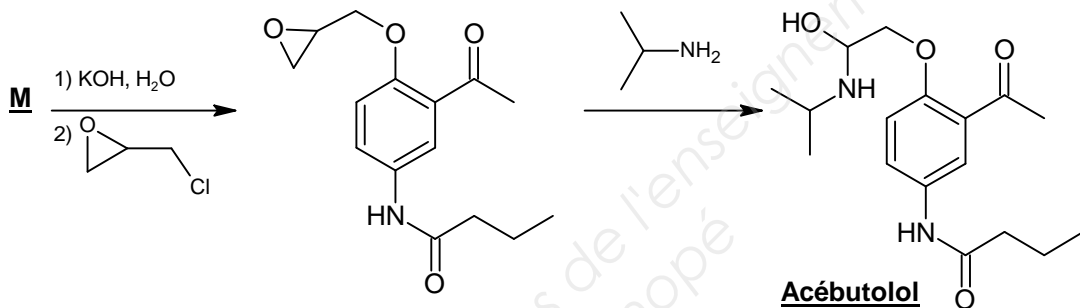
s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m : multiplet

### Partie III : deuxième voie de synthèse de l'acébutolol® à partir du phénol

La deuxième voie de synthèse est décrite ci-dessous :



Les deux dernières étapes de cette voie se déroulent dans des conditions identiques à la voie 1 décrite précédemment.



- le sulfate de diméthyle  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  est un agent méthylant analogue à un halogénure de méthyle comme  $\text{CH}_3\text{I}$  ;
- le rendement de formation de **H** est de 72-75% en partant du phénol ;
- **M** est obtenu à partir de **I** de façon pratiquement quantitative.

- Déterminer les formules topologiques des espèces **G**, **H**, **I**, **J**, **L** et **M** et compléter le tableau de l'annexe 5 page 16/16, à rendre avec la copie.
- Donner la formule de l'électrophile intervenant dans la nitration de **H**. Écrire l'équation de la réaction conduisant à sa formation.
- Détailler le mécanisme de la réaction : **I**  $\rightarrow$  **J**. Donner le type et le nom de cette réaction. Justifier l'orientation observée.
- Indiquer le type de réaction correspond à chacune des étapes : **phénol**  $\rightarrow$  **G** et **J**  $\rightarrow$  **K**.
- Calculer le rendement maximal  $R_{s2}$  que peut atteindre cette deuxième voie de synthèse de l'acébutolol®.

### Partie IV : Choix de la voie de synthèse de l'acébutolol®

- Rédiger un court argumentaire proposant la voie de synthèse de l'acébutolol® à choisir, compte tenu des informations disponibles. Indiquer les informations complémentaires qui pourraient conforter ce choix. (10 lignes maximum)

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR CHIMISTE		Session 2016
CHIMIE	Code Sujet : 16-CHCHI-P	Page 14 sur 16

## SPECTROSCOPIE DE RMN <sup>1</sup>H

### Règles de Shoolery

**Cas des protons du groupe méthylène : X-CH<sub>2</sub>-Y**

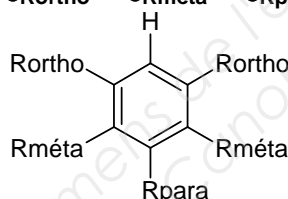
$$\delta_H \text{ (du groupe CH}_2\text{)} = 0,23 + \delta_X + \delta_Y \text{ (en ppm)}$$

*Valable dans 92 % des cas avec un écart d'environ 0,2 ppm*

X ou Y	Incrément $\delta_X$ (ou $\delta_Y$ )	X ou Y	Incrément $\delta_X$ (ou $\delta_Y$ )
H	0,34	OC(=O)OR	3,01
CH <sub>3</sub>	0,68	OC(=O)Ph	3,27
C=C	1,32	C(=O)R	1,50
C≡C	1,44	C(=O)Ph	1,90
Ph	1,83	C(=O)OR	1,46
F	3,30	C(=O)NR <sub>2</sub> ou H <sub>2</sub>	1,47
Cl	2,53	C≡N	1,59
Br	2,33	NR <sub>2</sub> ou NH <sub>2</sub>	1,57
I	2,19	NHPh	2,04
OH	2,56	NHC(=O)R	2,27
OR	2,36	CF <sub>3</sub>	1,14
OPh	2,94	NO <sub>2</sub>	3,36

**Cas des protons aromatiques :**

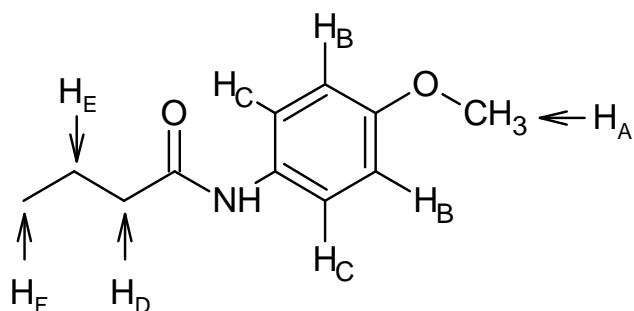
$$\delta_H = 7,28 + \delta_{Rortho} + \delta_{Rméta} + \delta_{Rpara} \text{ (en ppm)}$$



Substituant	Incrément $\delta_{Rortho}$	Incrément $\delta_{Rméta}$	Incrément $\delta_{Rpara}$
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	-0,18	-0,10	-0,20
-Ph	0,30	0,12	0,10
-Cl	0,03	-0,02	-0,09
-Br	0,18	-0,08	-0,04
-I	0,39	-0,21	-0,03
-OH	-0,56	-0,12	-0,45
-OR	-0,47	-0,09	-0,44
-OPh	-0,29	-0,05	-0,23
-NHC(=O)CH <sub>3</sub>	0,12	-0,07	-0,28
-NHC(=O)R	0,40	-0,20	-0,30
-C(=O)NH <sub>2</sub>	0,61	0,10	0,17
-OC(=O)Ph	-0,09	0,09	-0,08
-C(=O)H	0,56	0,22	0,29
-C(=O)R	0,63	0,13	0,20
-C(=O)Ph	0,47	0,13	0,22
-C(=O)OCH <sub>3</sub>	0,71	0,11	0,21
-NH <sub>2</sub>	-0,75	-0,25	-0,65
-NO <sub>2</sub>	0,95	0,26	0,38



**Annexe 4 (à rendre avec la copie)**



Protons	$\delta$ en ppm calculé si nécessaire pour identifier les signaux	$\delta$ en ppm expérimental	multiplicité	intégration
H <sub>A</sub>				
H <sub>B</sub>				
H <sub>C</sub>				
H <sub>D</sub>				
H <sub>E</sub>				
H <sub>F</sub>				
N-H				

**Annexe 5 (à rendre avec la copie)**

<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
<u>J</u>	<u>L</u>	<u>M</u>