

## DEBUT DE L'ENONCE

*Des données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.  
Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes.*

### I.T.O.

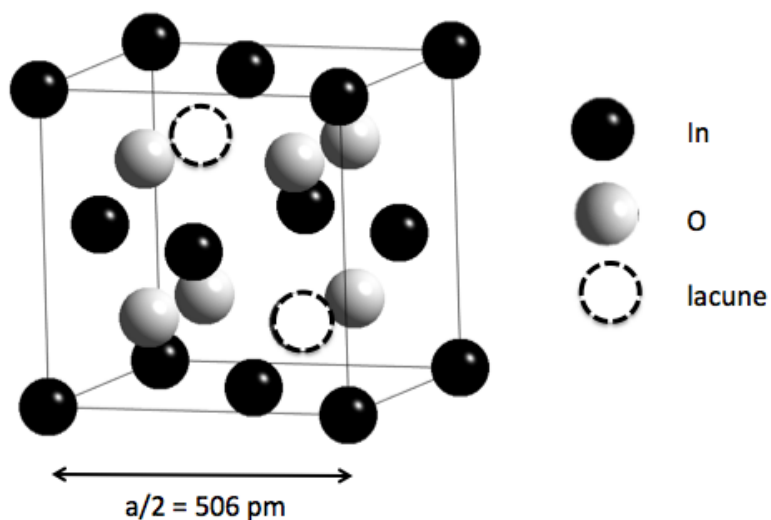
*L'indium est le 49ème élément de la classification périodique des éléments, découvert en 1863 par F. Reich et H.T. Richter. Sa production a progressivement augmenté tout au long du 20ème siècle. De nos jours, la demande en indium est très forte en raison de son utilisation massive pour l'élaboration de couches minces d'I.T.O. (Indium Tin Oxide, oxyde d'indium dopé à l'étain) qui assurent la fonction d'électrode transparente dans des dispositifs tels que les écrans LCD.*

*L'I.T.O. est typiquement composé de 90% en masse d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  et 10% d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ .*

*Ce sujet se propose d'aborder la chimie de l'indium et des I.T.O. ainsi que l'aspect essentiel du recyclage des déchets électroniques, sachant que les ressources primaires en indium seront selon plusieurs estimations épuisées d'ici 50 ans.*

#### A- Structure

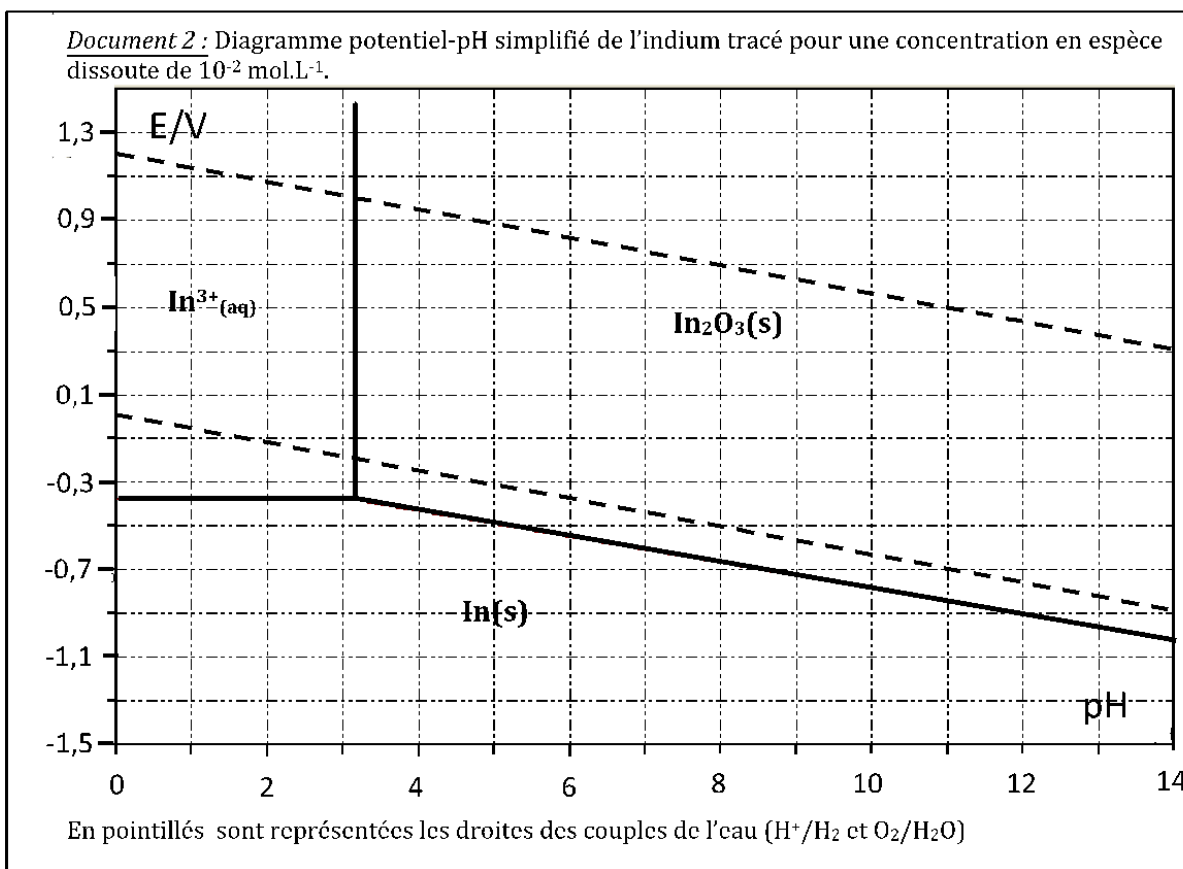
- 1- En expliquant la démarche, donner les numéros des période et colonne de la classification périodique auxquelles appartient l'élément indium.
- 2- Déterminer la teneur massique en indium dans l'I.T.O. .
- 3- Déterminer la coordinence des atomes d'oxygène dans la structure représentée dans le Document n°1 donné à la fin de cette partie.
- 4- Déterminer le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille complète. En déduire la population en indium dans cette même maille.
- 5- Calculer la distance entre un atome d'oxygène et un atome d'indium.
- 6- Les rayons ioniques de l'indium et de l'oxygène valent respectivement 80 pm et 140 pm. Qu'en concluez-vous ?



document n°1: structure de l'oxyde d'indium. Seul un huitième de la maille cubique est représenté par souci de lisibilité. Les atomes d'indium occupent les centres des faces et les sommets du cube, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques en laissant 1/4 vacant. La structure de l'I.T.O. découle de celle-ci en substituant des atomes d'indium par des atomes d'étain.

### B- Lixiviat de "e-déchets".

Le traitement des e-déchets est une source potentielle importante d'indium. Après un démontage manuel, les écrans LCD sont séparés puis broyés. Des procédés de séparation (aimants, séparateurs à hautes capacité, tamis) permettent d'obtenir diverses fractions qui sont recyclées séparément. Pour les métaux, le procédé hydrométallurgique est le plus étudié et repose sur la lixiviation acide des matériaux solides.



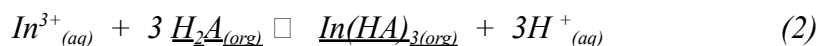
- 7- Rappeler la valeur de la pente des courbes en pointillés. Déterminer la pente de la frontière entre les espèces  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$  et  $\text{In}(\text{s})$  et vérifier la cohérence avec le diagramme.
- 8- Discuter de la stabilité de l'indium métallique dans l'eau en fonction du pH.
- 9- Ecrire l'équation (1) de la réaction qui se produit quand l'oxyde d'indium est en milieu acide. On normalisera l'écriture de l'équation en considérant 1 (seul) atome d'indium impliqué.
- 10- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique (à 298 K) de la réaction (1) à l'aide du diagramme.
- 11- En utilisant les données, montrer qu'on peut séparer l'indium et l'étain au degré d'oxydation +IV lors de la lixiviation de l'I.T.O.. Choisiriez-vous plutôt l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique (justifier) ?
- 12- Montrer à l'aide des données que la lixiviation n'est pas sélective si l'étain est réduit au degré d'oxydation +II.

### C- Extraction par solvant

Comme la matière première est rarement de l'I.T.O. pur mais contient d'autres parties des écrans LCD, et qu'en outre l'étain de l'I.T.O. est partiellement réduit, les solutions obtenues après lixiviation contiennent de nombreux éléments métalliques autres que l'indium (Zn, Fe, Pb, Cu, As, Sb, Sn, Tl, Ga, ...). Ces lixiviats peuvent subir divers traitements mais les voies actuelles privilégient l'utilisation de techniques d'extraction par solvant qui sont adaptées aux solutions diluées et qui permettent une meilleure sélectivité. Nous reprenons ici une étude tirée de la publication de J. Yang et al., *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, Article ID 186768.

Pour simplifier les écritures, pour une espèce  $M$ , on notera  $[M] [M]$  la concentration molaire volumique en  $M$  dans la phase aqueuse et  $\overline{[M]} \overline{[M]}$  la concentration molaire volumique en  $M$  dans la phase organique. Au contact d'une solution organique de D2EHPA (extractant noté  $H_2A$ ) dans le kérosène (non miscible à l'eau), les espèces métalliques dissoutes en solution aqueuse sont susceptibles d'être transférées de la phase aqueuse vers la phase organique ou vice versa. On peut quantifier ce transfert par le rapport noté  $D$  entre la quantité totale de  $M$  en phase organique et celle en phase aqueuse. Nous considérerons dans la suite des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique (rapport  $\theta=1$ ), ce qui permet d'écrire  $D = \overline{[M]} \overline{[M]} / [M] [M]$ .

La réaction notée (2) qui a lieu lors du contact entre la solution organique et la solution aqueuse contenant l'indium acidifiée par de l'acide sulfurique peut s'écrire:



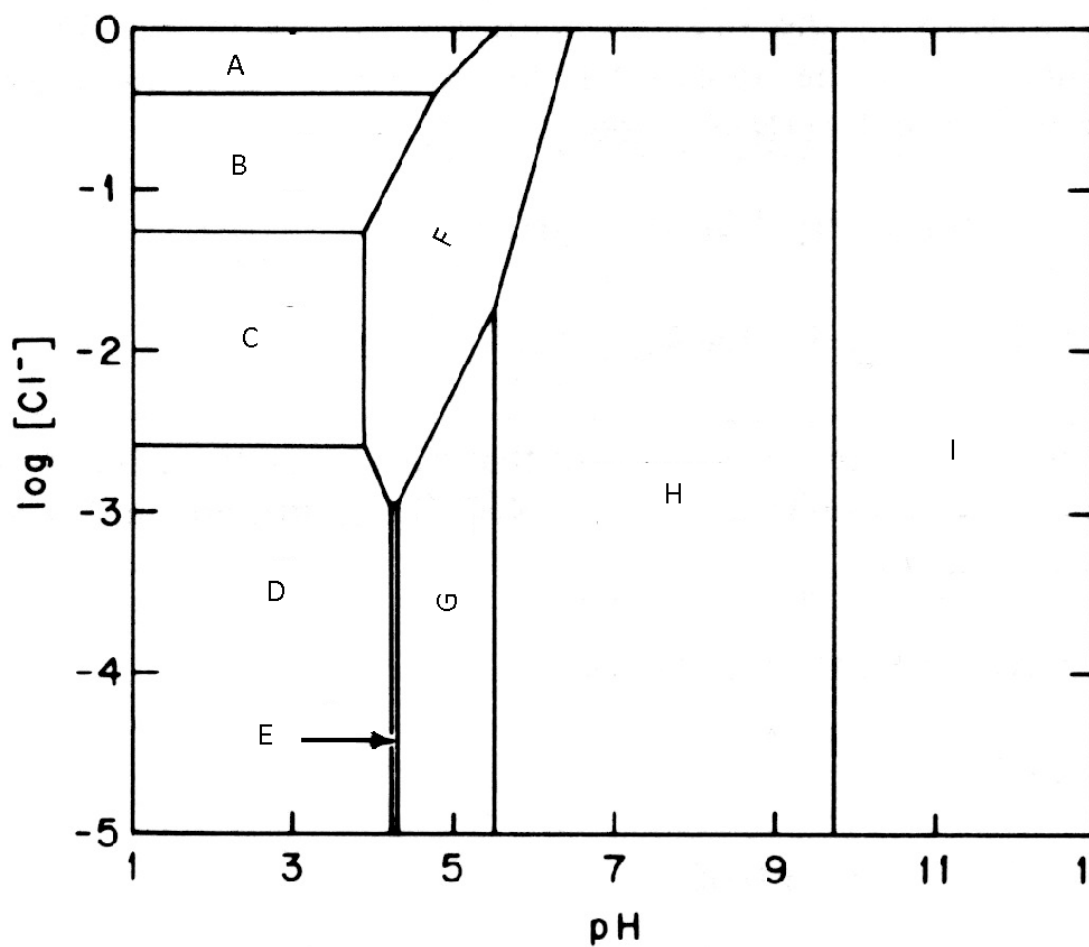
A 300 K :  $\Delta_r H^\circ_2 = -29 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ_2 = -49 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

13- Qualifier la réaction (2) pour l'indium concernant son effet thermique.

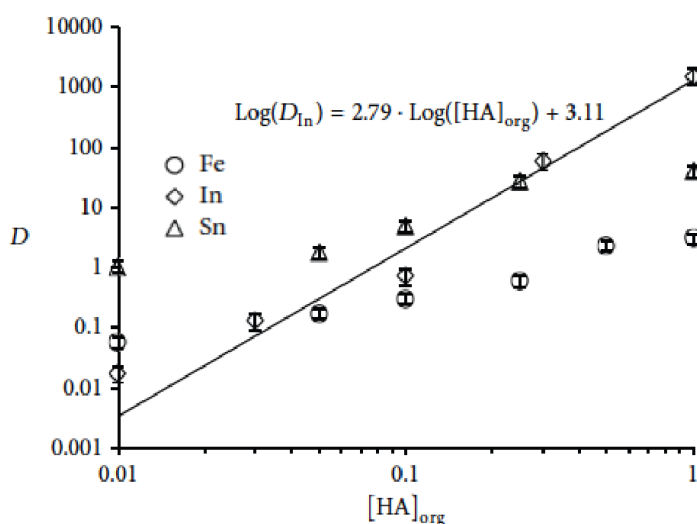
14- Calculer l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_2$  à 300 K de la réaction (2). Commenter la valeur obtenue.

Nous envisageons à présent le cas de solutions d'acide chlorhydrique plutôt que sulfurique.

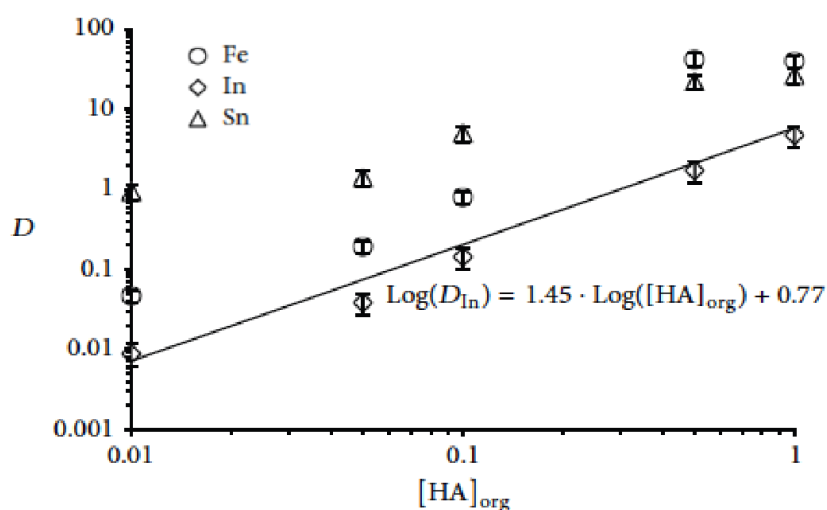
15- En détaillant le raisonnement, affecter aux différents domaines du diagramme suivant les espèces en solution aqueuse:  $In^{3+}$ ,  $In(OH)^{2+}$ ,  $In(OH)_2^{+}$ ,  $In(OH)_3$ ,  $In(OH)_4^{-}$ ,  $In(OH)Cl^{+}$ ,  $InCl^{2+}$ ,  $InCl_2^{+}$  et  $InCl_3$ .



On donne dans les figures suivantes (document 3) l'évolution du coefficient  $D$  en fonction de la concentration en extractant dans le cas de solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.



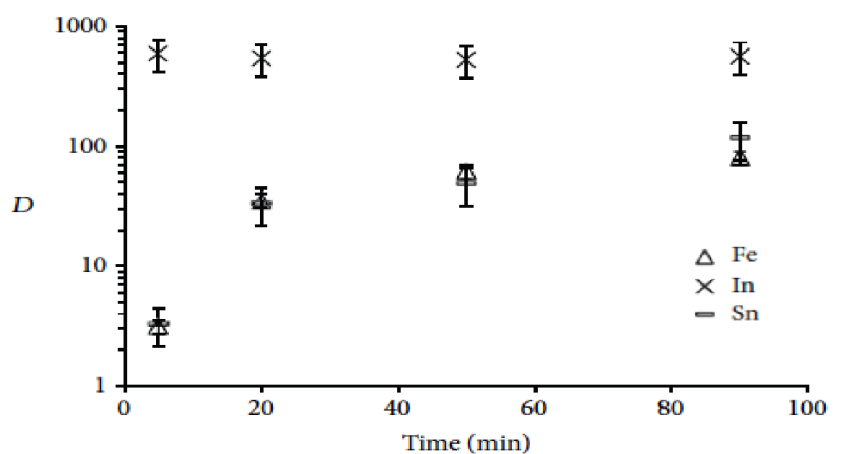
document 3a: effet de la concentration en D2EHPA libre sur l'extraction d'éléments métalliques à partir de solution 1M  $H_2SO_4$  à 293 K



document 3b: effet de la concentration en D2EHPA libre sur l'extraction d'éléments métalliques à partir de solution 1M HCl à 293 K

**16-** Est-il préférable de choisir une solution sulfurique ou chlorhydrique pour extraire l'indium avec la D2EHPA ? Comment peut-on interpréter la différence de comportement entre les deux solutions ?

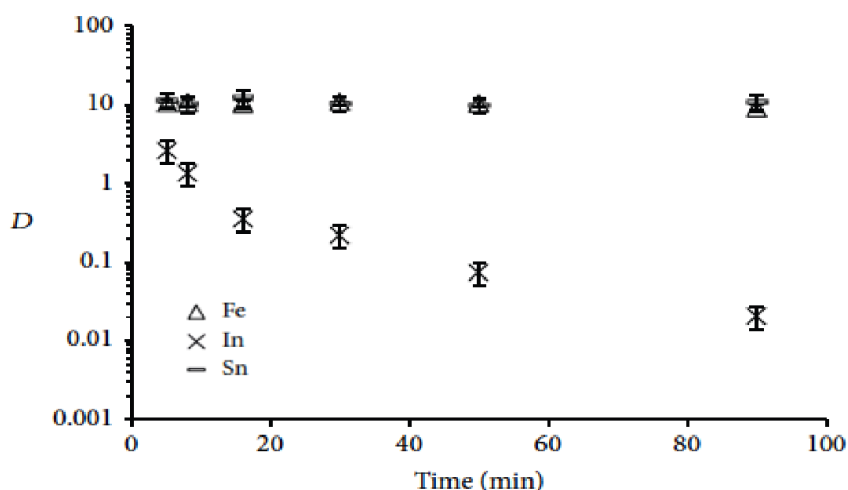
Une étude cinétique de l'extraction par la D2EHPA d'une solution d'indium acidifiée à l'acide sulfurique, contenant aussi du fer et de l'étain, a donné le résultat suivant.



document 4: cinétique d'extraction des métaux en utilisant une solution 0,1M  $H_2SO_4$  et 0,1M D2EHPA dans le kérosène

17- Que concluez-vous de cette étude quant à la sélectivité de l'extraction de l'indium vis-à-vis du fer et de l'étain ?

Une autre étude cinétique a été menée sur l'opération inverse ("back extraction" ou stripping), consistant à traiter la solution de D2EHPA chargée par une solution d'acide chlorhydrique. Le coefficient  $D$  se réfère donc dans ce cas au transfert vers la phase aqueuse chlorhydrique.



document 5: cinétique de « back-extraction » par une solution 0,1M HCl de la solution chargée 0,1M D2EHPA dans le kérosène

18- Que concluez-vous de cette étude quant à la sélectivité de la "back extraction" ?

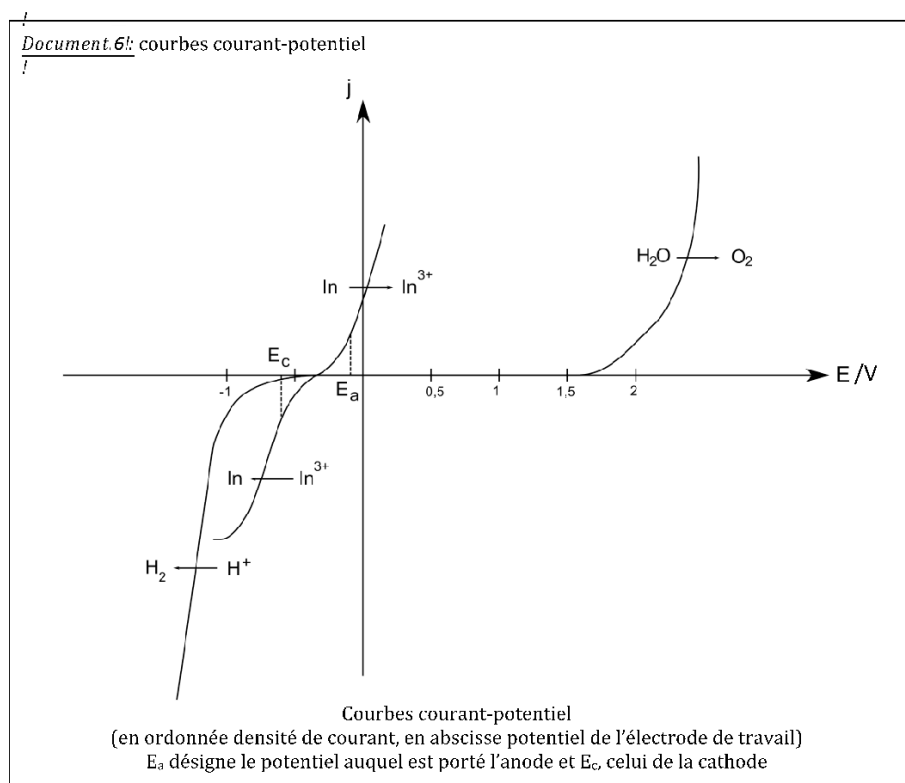
19- A partir des résultats et données relatives aux parties B et C, proposer un procédé d'extraction sélective de l'indium à partir d'I.T.O. .

### D-Récupération de l'indium métallique

La solution d'indium récupérée après plusieurs extractions contient 95,7 % en masse d'indium, les autres métaux étant essentiellement du fer et du cuivre. Elle peut alors être traitée en vue de récupérer l'indium métallique. Une première électrolyse permet d'obtenir le métal avec une pureté de l'ordre de 95 %. Une étape d'électro-raffinage est alors nécessaire pour atteindre une pureté en indium proche de 99,99%.

L'anode est constituée d'indium impur; la cathode est en titane et l'écartement entre les deux électrodes est de l'ordre de 25 à 30 mm. Un panier anodique permet de récupérer les boues formées par les impuretés, il est constitué d'une toile en polypropylène dont les pores sont de  $2\mu\text{m}$ . On évite ainsi la dissémination de ces boues dans l'électrolyte. L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de chlorure de sodium à  $100\text{g.L}^{-1}$  dont le pH est ajusté à 2 par ajout d'acide chlorhydrique.

Dans la suite, on considèrera pour simplifier que les seules impuretés présentes avec l'indium sont le cuivre et le fer.

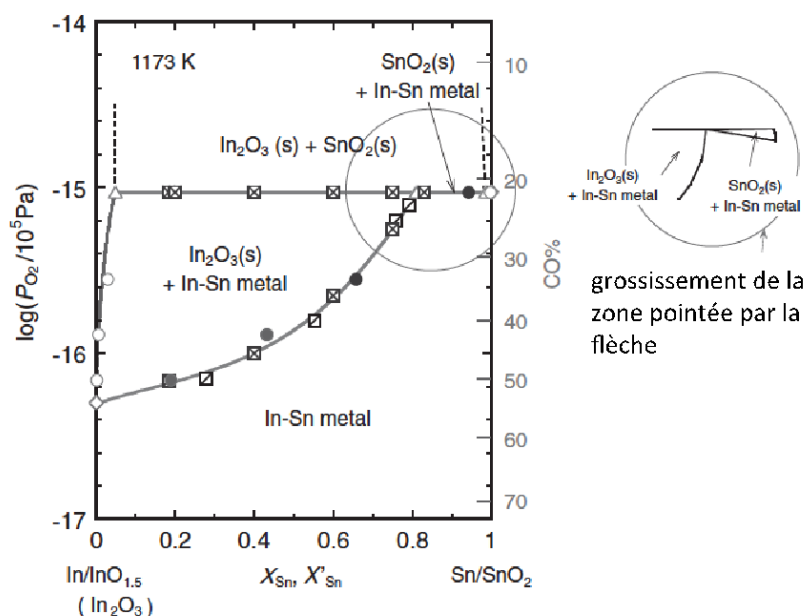


20- Evaluer la surtension cathodique  $\eta_c$  du couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  sur l'électrode de titane.

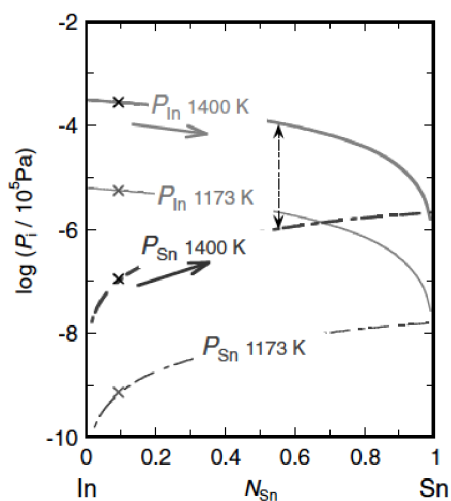
- 21- Quel(s) phénomène(s) cause(nt) la différence d'allure des branches anodique et cathodique pour l'indium (présence ou non d'un palier) ?
- 22- Compte tenu de la composition de l'anode et de la valeur du potentiel imposé, indiquer les réactions envisageables à cette électrode.
- 23- On constate un léger dégagement gazeux à la cathode, identifier le gaz dégagé.
- 24- Indiquer, en justifiant, sous quelle(s) forme(s) le cuivre et le fer, présents initialement avec l'indium, sont récupérés.

### E-Procédé pyrométallurgique.

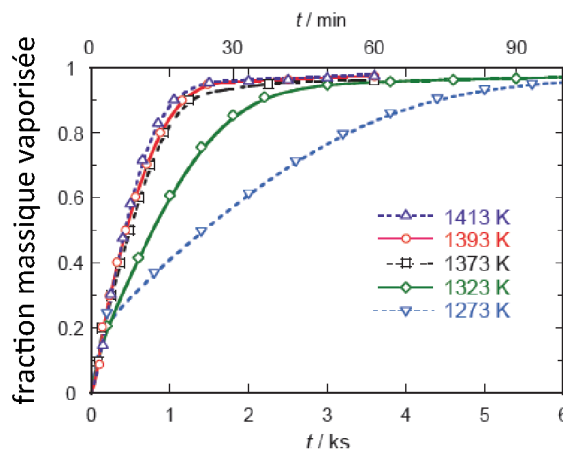
Les figures suivantes sont extraites de l'article de S.Itoh et K.Maruyama, *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 30 (2011), pp. 317–322. Sur le document 7, le %CO se réfère à un mélange CO/CO<sub>2</sub>.



document 7: relation entre la pression partielle en dioxygène et la composition de la phase condensée à 1173 K,  $X_{\text{Sn}}$  et  $X'_{\text{Sn}}$  correspondent respectivement à la fraction molaire dans l'alliage métallique et dans la phase oxyde.



document 8: pressions de vapeur de l'indium et de l'étain pour des alliages In-Sn

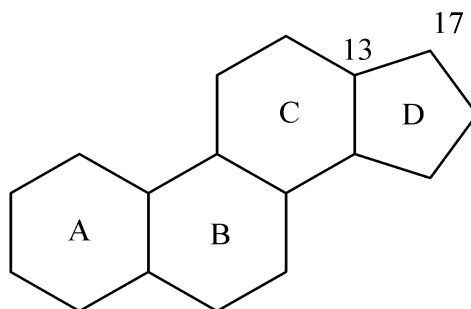


document 9: fraction massique vaporisée en fonction du temps pour des températures entre 1273 K et 1413 K. Echantillon: alliage In-Sn réduit par CO à partir d'ITO.

25- A partir de ces documents, proposer un procédé pyrométallurgique de récupération d'indium à partir d'I.T.O. en indiquant les réactions impliquées et leurs conditions expérimentales.

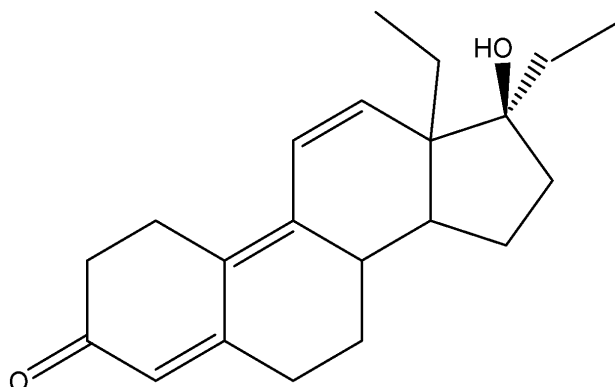
## Synthèse du tétrahydrogestrinone (THG)

Le tétrahydrogestrinone (THG) est un stéroïde anabolisant de synthèse, qui a été la molécule vedette d'un scandale de dopage qui toucha le sport américain, mettant en cause un grand nombre d'athlètes mondialement célèbres, et aboutissant à l'incarcération pour 6 mois et au retrait des 5 médailles olympiques et de 2 titres mondiaux de la sprinteuse Marion Jones. Le terme stéroïde est utilisé depuis 1936 pour décrire les molécules qui possèdent une structure de type perhydrocyclopentaphénanthrénique :



La dénomination A, B, C et D des 4 cycles du squelette stéroïdien ainsi que la numérotation des 17 atomes de carbone de ce squelette sont universelles. Certaines questions feront référence aux atomes de carbone 13 et 17 de ce squelette.

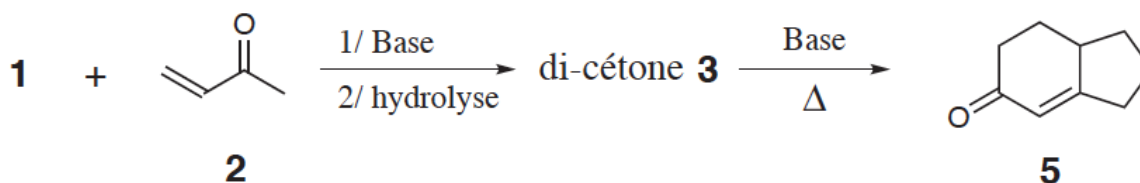
La molécule de THG est représentée ci-dessous. Bien que l'atome de carbone 13 du squelette stéroïdien du THG ait une configuration absolue bien définie, la stéréochimie de ce centre asymétrique n'est ici pas précisée.



### **Préambule : annélation de Robinson**

L'annélation de Robinson est une méthode très efficace de construction des cycles à 6 atomes de carbone. Il n'est dès lors pas surprenant que ce procédé ait été largement employé pour la synthèse de stéroïdes.

On s'intéresse à la réaction suivante :



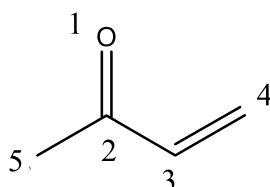
Le composé **1**, de formule  $C_5H_8O$ , présente une bande intense à  $1745\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie IR et son spectre RMN présente les caractéristiques suivantes:

| déplacement chimique<br>$\delta/\text{ppm}$ | intégration relative | Multiplicité spectrale |
|---------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| 2,16                                        | 4                    | triplet                |
| 1,97                                        | 4                    | multiplet              |

**26-** A l'aide des informations obtenues par RMN et IR, donner la structure de **1**.

27- A l'aide de l'écriture de 2 formules mésomères, mettre en évidence les 2 sites électrophiles de la but-3-én-2-one.

On étudie tout d'abord la réactivité de la but-3-én-2-one vis-à-vis d'une addition nucléophile. On adoptera la numérotation suivante pour les atomes de cette molécule.



On donne ci-dessous les orbitales HO et BV obtenues selon un calcul de Hückel simple sur le système  $\pi$  de la but-3-én-2-one. Les coefficients  $C_{ij}$  correspondent à l'orbitale atomique  $2p$  centrée sur l'atome  $j$  dans l'orbitale moléculaire  $\varphi_i$ . On rappelle que  $\beta < 0$ .

| OM<br>$\varphi_i$ | $E_i$                  | Coefficients $C_{ij}$ |          |          |          |          |
|-------------------|------------------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
|                   |                        | $C_{i1}$              | $C_{i2}$ | $C_{i3}$ | $C_{i4}$ | $C_{i5}$ |
| $\varphi_3$       | $\alpha + 1,000 \beta$ | 0,58                  | 0,00     | -0,58    | -0,58    | 0,00     |
| $\varphi_4$       | $\alpha - 0,413 \beta$ | 0,39                  | -0,55    | -0,27    | 0,67     | 0,16     |

28- Par laquelle de ces 2 orbitales frontalières la but-3-én-2-one réagira-t-elle lors de la réaction d'un ion énolate sur cette molécule ? Quel sera alors le site d'attaque privilégié lors d'une addition nucléophile, supposée sous contrôle exclusivement orbitalaire, sur la but-3-én-2-one ?

29- En utilisant les résultats précédents, déterminer la formule de la di-cétone 3. Ecrire le mécanisme complet de sa formation à partir de 1 et de la but-3-én-2-one.

A basse température en milieu basique dans l'éthanol, le composé 3 se cyclise en 4, qui chauffé (toujours en présence de base) aboutit au produit 5.

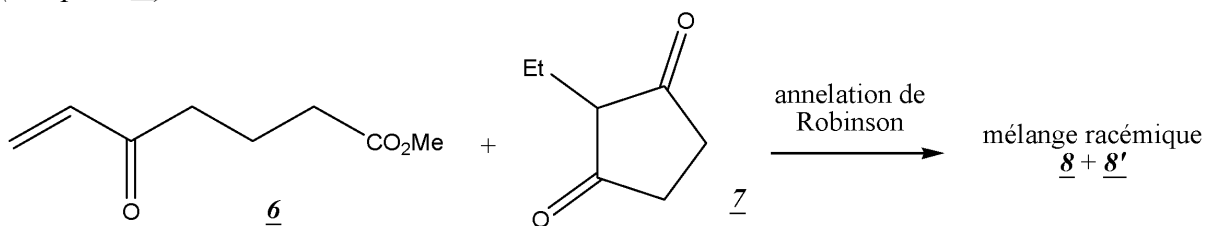
30- Représenter la structure de 4 et donner le mécanisme de sa formation.

31- Ecrire le mécanisme de la formation de la molécule 5.

### Application de l'annélation de Robinson à la synthèse du THG.

La synthèse du THG débute par une annélation de Robinson entre les composés 6 et 7, permettant la formation du cycle C. On obtient un mélange racémique, le descripteur

stéréochimie du carbone n°13 (cf introduction du sujet) pouvant être *S* (composé 8) ou *R* (composé 8').



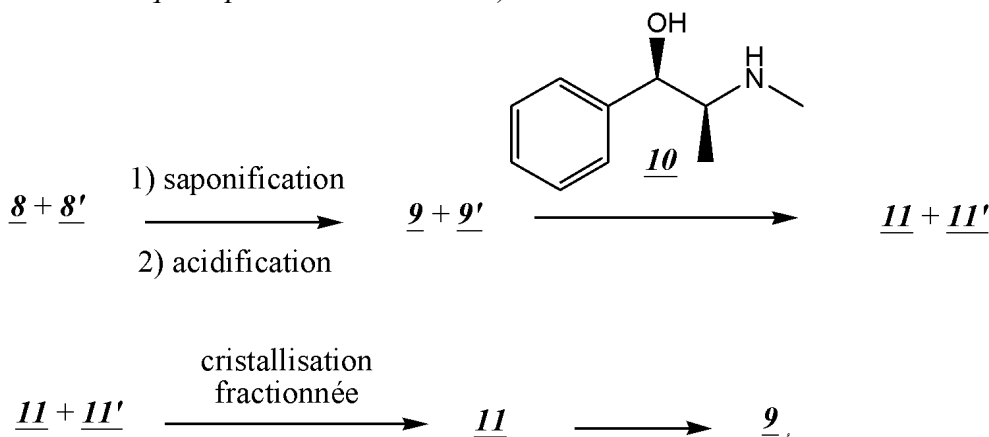
On donne les  $pK_a$  suivants:

| Couple                                            | $pK_A$      |
|---------------------------------------------------|-------------|
| $H_3CC(=O)CH_3 / H_3CC(=O)CH_2^-$                 | $\simeq 20$ |
| $H_3CC(=O)CH_2C(=O)CH_3 / H_3CC(=O)CH^-C(=O)CH_3$ | $\simeq 9$  |

**32-** Donner les structures des produits 8 et 8', en justifiant le descripteur stéréochimique de chacun.

#### Formation des cycles A et B du THG.

Une saponification permet d'obtenir, après acidification, les composés 9 et 9' en mélange racémique. Ce mélange est mis à réagir avec la (-)-éphédrine 10 pour donner les composés 11 et 11'. L'opération effectuée est qualifiée de salification. Après une cristallisation fractionnée, on isole le composé 11 qui est aisément transformé en composé 9 (descripteur stéréochimique *S* pour le carbone n°13).



**33-** Donner la structure des composés 9 et 9'.

**34-** Donner l'ordre de grandeur du  $pK_a$  attendu pour 9 et 9' d'une part, et pour l'éphédrine d'autre part. Pourquoi parle-t-on de "salification" pour la réaction entre la (-)-éphédrine et

l'un ou l'autre des énantiomères **9** et **9'** ? Représenter les composés correspondants **11** et **11'**, par quelle relation de stéréochimie sont-ils reliés ?

**35-** Expliquer les difficultés pour séparer deux énantiomères et le principe utilisé ici pour y parvenir.

**36-** Comment le composé **9** est-il régénéré à partir de **11** ?

1)

2) hydrolyse  
acide

*La synthèse se poursuit selon le schéma suivant :*

**37-** L'atome de carbone n°17 a dans le composé **12** une configuration bien définie, induite par l'atome de carbone n°13 qui joue le rôle de centre d'induction asymétrique. Représenter le composé **12**, en justifiant le fait que l'atome de carbone n°17 prenne une configuration particulière que l'on représentera, sans toutefois déterminer la nature R ou S du descripteur stéréochimique de cet atome de carbone.

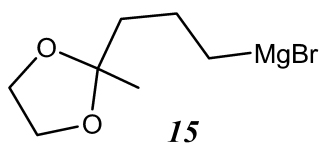
*Le composé **12** obtenu subit une hydrogénation catalytique dans des conditions de pression relativement douces.*

**38-** Donner la structure du composé **13** obtenu.

*La réaction du composé **13** avec l'anhydride acétique permet la protection de la fonction alcool de **13** en un ester. En outre, dans ces conditions (on considérera le milieu comme acide et anhydre), on assiste à une cyclisation spontanée par réaction entre l'acide carboxylique de **13** et la forme énol de la cétone, aboutissant à une lactone (ester cyclique).*

**39-** En suivant les indications de l'énoncé, proposer une structure pour le composé **14**.

*Le composé **14** est mis à réagir avec l'organomagnésien **15**.*



*Ce composé **15** est préparé à partir de la 5-bromopentan-2-one par acétalisation puis synthèse magnésienne.*

**40-** Décrire en environ une page des conditions expérimentales pour transformer 28g de 5-bromopentane-2-one en acétal. On détaillera notamment le dispositif expérimental à mettre en oeuvre à l'aide d'un schéma et on justifiera les choix du solvant, des réactifs à utiliser et de leur quantité, de la température de travail. Expliquer comment garantir la conversion complète du réactif. On utilisera les données suivantes:

| Produits             | M (g/mol) | densité | $\theta_{\text{fusion}} / ^\circ\text{C}$ | $\theta_{\text{var}} / ^\circ\text{C}$ |
|----------------------|-----------|---------|-------------------------------------------|----------------------------------------|
| 5-bromopentane-2-one | 165       | 1,36    |                                           | 191                                    |
| éthane-1,2-diol      | 62        | 1,11    | -13                                       | 197                                    |
| APTS                 | 172       |         | 103                                       |                                        |
| HCl 5 mol/L          |           | 1,19    | -30                                       | 48                                     |
| eau                  | 18        | 1       | 0                                         | 100                                    |
| cyclohexane          | 84        | 0,78    | 6                                         | 81                                     |
| toluène              | 92        | 0,87    | -95                                       | 111                                    |
| dichlorométhane      | 85        | 1,33    | -95                                       | 40                                     |

température et composition (pourcentage massique en eau) de différents hétéroazéotropes:  
cyclohexane: 70°C, 9% ; toluène: 85°C, 20% ; dichlorométhane: 38°C, 1%

**41-** Donner le mécanisme de l'acétalisation de l'acétone par l'éthane-1,2-diol en milieu acide.

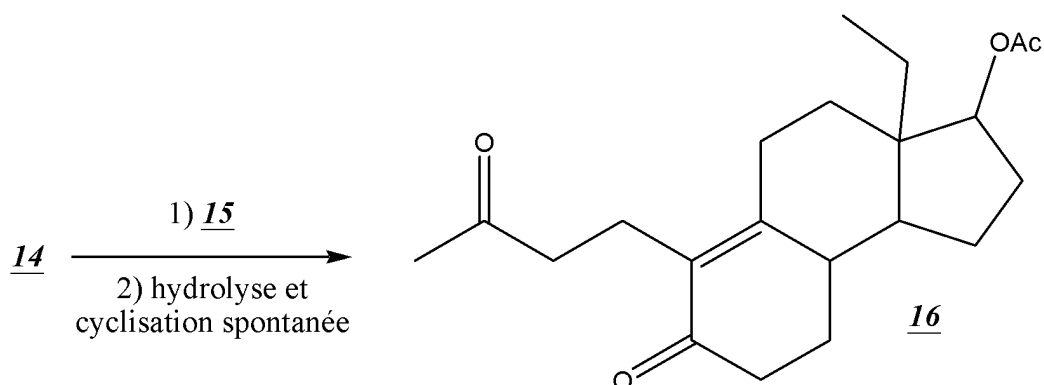
**42-** Quelle différence notable observera-t-on entre le spectre IR de la 5-bromopentane-2-one et celui du produit obtenu après acétalisation ?

*Le produit obtenu est caractérisé par ses spectres infra-rouge et RMN  $^1\text{H}$ . Ce dernier fait apparaître un multiplet vers 3,89 ppm, un triplet à 3,15 ppm (2H), un multiplet à 1,88 ppm (2H), un triplet à 1,5 ppm (2H) et un singulet à 1,27 ppm (3H).*

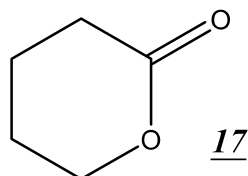
**43-** Attribuer à l'aide des déplacements chimiques et des intégrations les signaux aux atomes d'hydrogène du produit final. Justifier ensuite les multiplicités observées pour les triplets et le singulet.

**44-** Donner brièvement les conditions opératoires à respecter pour une synthèse magnésienne.

*L'addition de l'organomagnésien **15** sur le composé **14** s'effectue dans des conditions particulières : dans ces conditions, seule la lactone est attaquée et on arrive à contrôler la réaction afin de s'arrêter à la cétone qui est impliquée dans la formation du cycle B. On obtient alors le composé **16**. Aucune explication n'est demandée sur le passage du composé **14** au composé **16**. La notation OAc représente ici la fonction acétate.*

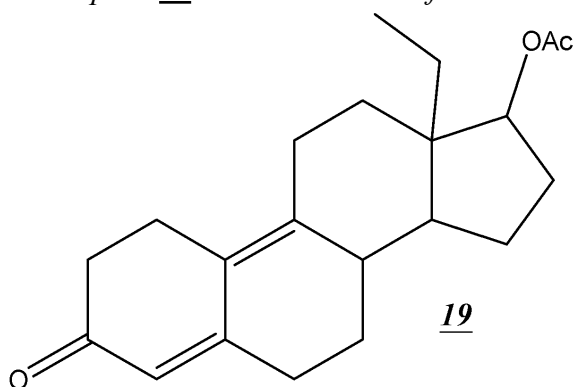


45- Donner la structure du produit formé par réaction entre l'organomagnésien 15 (2 équivalents) et la lactone 17 représentée ci-dessous, avant hydrolyse acide et dans les conditions usuelles ne permettant pas de s'arrêter à la cétone.



46- Que devient ce produit après hydrolyse acide ?

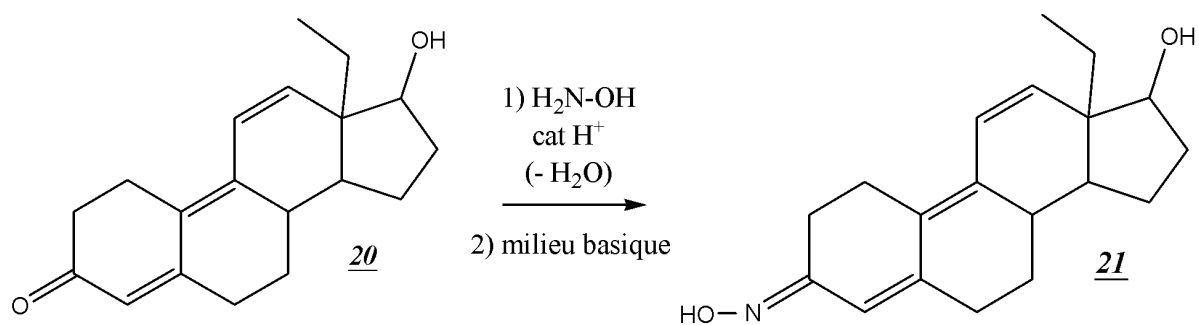
Le composé 16 est aisément transformé en composé 19 via l'intermédiaire 18.



47- Représenter l'intermédiaire 18.

**Fin de la synthèse du THG.**

Une série de réactions permet d'aboutir à partir du composé 19 au composé 20 dont la fonction cétone conjuguée est protégée par une fonction oxime par action de l'hydroxylamine  $H_2NOH$  en présence d'un catalyseur acide, selon le schéma suivant :



**48-** Proposer alors une voie de synthèse du THG à partir du composé **21**, sans se soucier de la stéréochimie. Pourquoi était-il nécessaire de protéger la cétone conjuguée du composé **20** ? On précise qu'une simple hydrolyse acide permet de régénérer la cétone.

**Données:**

Numéros atomiques :  $C (Z = 6)$   $C (Z = 6)$  ,  $N (Z = 7)$   $N (Z = 7)$  ,  $O (Z = 8)$   $O (Z = 8)$  ,  
 $In (Z = 49)$   $In (Z = 49)$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Constante de Faraday :  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau à 298 K:  $K_e = 10^{-14}$

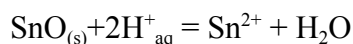
Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :

| In  | Sn  | O  |
|-----|-----|----|
| 115 | 119 | 16 |

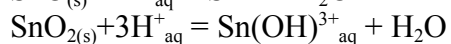
Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 25°C et pH = 0, en Volt:

| $H^+/H_{2(g)}$     | $O_{2(g)}/H_2O$    | $In_2O_{3(s)}/In_{(s)}$ | $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ |
|--------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|
| 0                  | 1,23               | -0,19                   | -0,44              |
| $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ | $In^{3+}/In_{(s)}$ |                         |                    |
| 0,34               | -0,34              |                         |                    |

Equilibres chimiques à 298 K:



$$\log K_{s,II} = 2,1$$



$$\log K_{s,IV} = -6,5$$



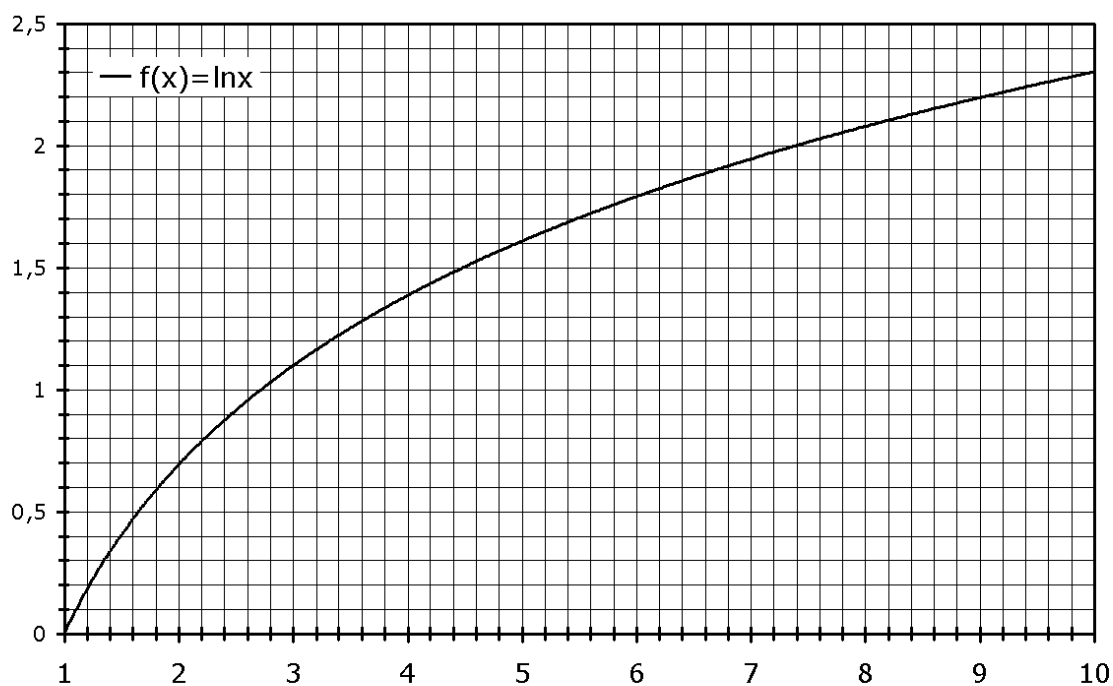
$$\log K_c = 5,5$$

La complexation de l'étain au degré d'oxydation +IV par les espèces sulfates est trop faible pour être mesurée expérimentalement.

Table de déplacements chimiques:

| Type de protons |                                    | $\delta$ (ppm) | Type de protons |                                          | $\delta$ (ppm) |
|-----------------|------------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------------------|----------------|
| Alkyle          | R-CH <sub>3</sub>                  | ~1 à 2         | Halogéno-alcane | I-CH <sub>n</sub>                        | ~3 à 4         |
|                 | R-CH <sub>2</sub> -R'<br>RR'R''CH  |                |                 | Br-CH <sub>n</sub><br>Cl-CH <sub>n</sub> |                |
| Alcènes         | C=C-CH <sub>n</sub><br>(allylique) | ~1.5 à 2       | C=O             | -C(O)-CH <sub>n</sub>                    | ~2 à 2.5       |
|                 | C=C-H <sub>n</sub>                 | ~ 5 à 7        |                 | -C(O)H<br>(aldéhyde)                     | ~ 9.5 à 10     |

|                    |                                             |           |       |                                   |          |
|--------------------|---------------------------------------------|-----------|-------|-----------------------------------|----------|
| Aromatique         | Ph-CH <sub>n</sub><br>(benzylique)          | ~ 2 à 2.5 |       | C(O)OH<br>(acide<br>carboxylique) | ~10 à 13 |
|                    | Ph-H<br>(aromatique)                        | ~ 7       |       |                                   |          |
| Alcool et<br>éther | RO-CH <sub>n</sub> et<br>HO-CH <sub>n</sub> | ~ 3 à 4   | Amine | RR'N-CH <sub>n</sub>              | ~3 à 4   |
|                    | HO                                          | 0.5 à 10  |       | R-NH <sub>n</sub>                 | 1 à 5    |



Approximations numériques :  $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$   $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$   $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$   $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$   $\sqrt{5} \approx \frac{9}{4}$   $\sqrt{5} \approx \frac{9}{4}$

*Fin de l'énoncé*

*Fin de l'épreuve*