

**ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES
ÉCOLE DES MINES DE PARIS
ÉCOLES CENTRALE**

CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2025

**FILIÈRE BCPST
COMPOSITION DE CHIMIE**

Épreuve commune aux ENS de Lyon, Paris, Paris-Saclay, à l'ENPC, aux Écoles centrale et
aux Mines Paris

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

Le sujet comprend 16 pages numérotées de 1 à 16 dont une annexe à rendre, page 16.

Les différentes parties sont largement indépendantes.

Si au cours de l'épreuve un candidat ou une candidate repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il ou elle le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il ou elle est amené(e) à prendre. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite du titre de chaque partie.

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels lorsqu'ils sont demandés. Les formules utilisées devront faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu. L'écriture des mécanismes pourra se faire sous une forme simplifiée (les groupements non impliqués dans le mécanisme réactionnel seront abrégés avec les symboles R, R', R'' ... en précisant la simplification effectuée).

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé pour cette épreuve. Si des applications numériques sont réalisées, le (la) candidat(e) pourra réaliser des approximations qu'il (elle) explicitera. Des données pertinentes pour les différentes parties.

★ ★ ★

Début du sujet

Les forêts sont une ressource immensément riche : la photosynthèse produit le dioxygène nécessaire à la vie tandis que le bois concentre le carbone dont le vivant est constitué. Cette source de carbone se situe principalement dans la paroi cellulaire du bois, qui est constituée de trois polymères (ensemble de macromolécules) naturels : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine (FIGURE 1).

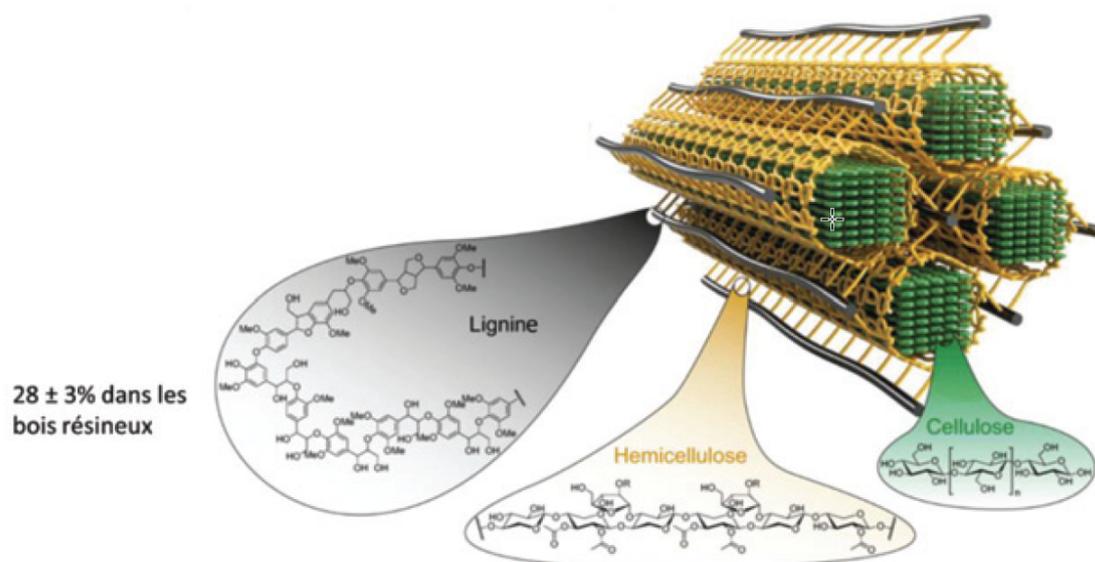


FIGURE 1 – Structures des constituants de la biomasse lignocellulosique.
(L'Actualité Chimique, No. 484-485, 62).

Ce sujet porte sur le troisième constituant du bois par ordre d'abondance, la lignine, qui constitue entre 15 et 35 % de la paroi cellulaire du bois en fonction des essences. Dans une première partie, il s'agira d'étudier les briques élémentaires (monomères) constituant la macromolécule (molécule de masse moléculaire élevée, constituée d'une répétition d'unités monomères dérivées d'une molécule de faible masse molaire) et leur assemblage sous forme de polymère. La seconde partie abordera la problématique de l'extraction de la lignine du bois. La troisième s'intéressera à une méthode de synthèse de la vanilline à partir de la lignine. Enfin, la quatrième partie traitera de l'oxydation de la lignine dans l'industrie du papier.

1 Précurseurs de lignine

Cette partie représente environ 10% du total des points.

La lignine est une macromolécule polyphénolique constituée de trois unités monomères : l'alcool *p*-coumarylique (H), l'alcool coniférylique (G) et l'alcool sinapylique (S) représentés FIGURE 2.

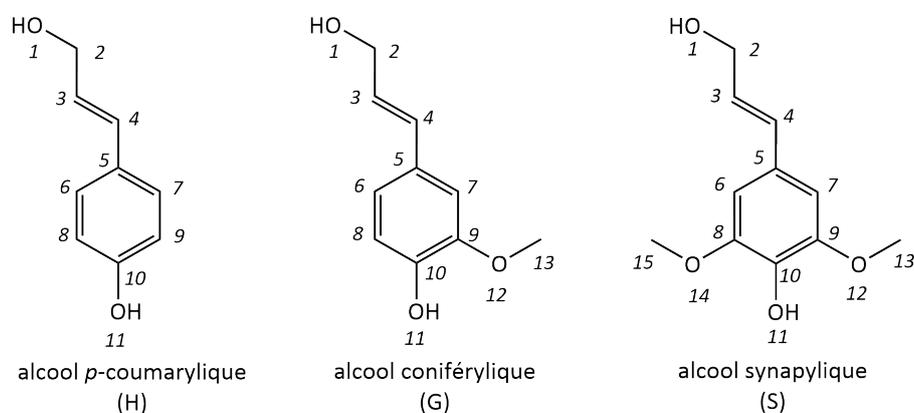


FIGURE 2 – Unités monomères constitutives de la lignine.

Q. 1. Identifier et nommer tous les groupes caractéristiques oxygénés et fonctions associées de l'alcool coniférylique (G). Vous recopierez la structure sur la copie.

Q. 2. Sur le fragment de lignine fourni en annexe FIGURE 11, entourer au moins un motif moléculaire dérivé de l'alcool coniférylique qui montre qu'il fait partie des réactifs nécessaires pour sa formation. Justifier le choix du motif entouré à l'aide d'un argument relatif aux fonctions non réactives de celui-ci.

Le spectre RMN ^1H simulé de l'un des monomères alcooliques constitutifs de la lignine est donné FIGURE 3.

Q. 3. Attribuer ce spectre à l'alcool correspondant et présenter l'analyse complète du spectre de la FIGURE 3 en recopiant et complétant le tableau suivant. Vous adopterez la numérotation atomique proposée FIGURE 2 et les lignes seront classées par déplacement chimique décroissant.

δ (ppm)	intégration	nombre de groupes voisins équivalents	forme du signal (singulet, doublet, ...)	n° de l'atome
...				

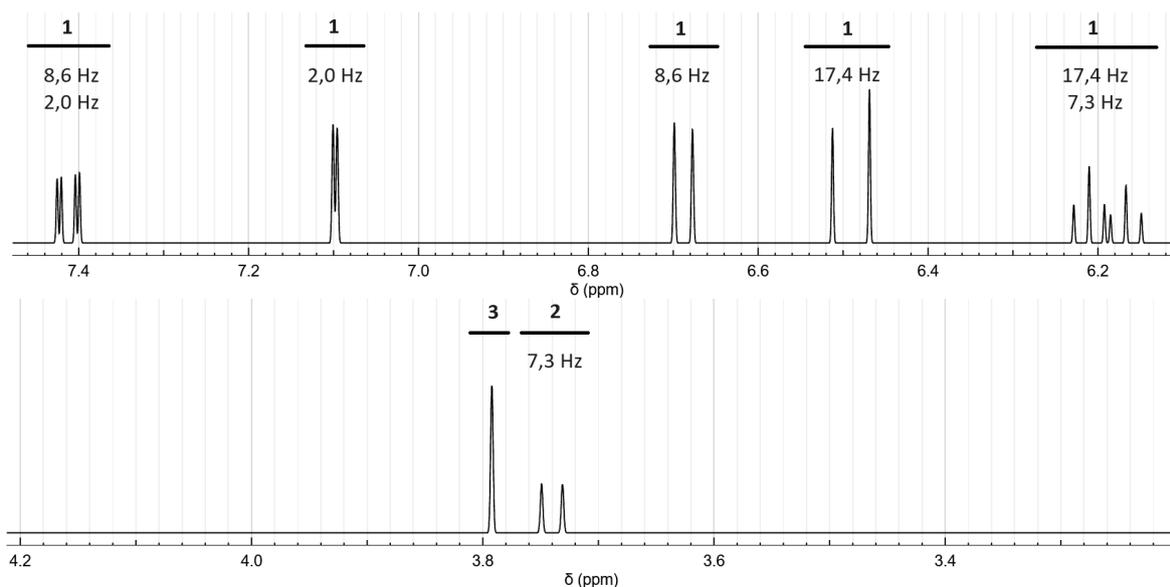


FIGURE 3 – Simulation du spectre RMN ^1H complet d'un des alcools constitutifs de la lignine (400 MHz). Les chiffres indiqués au-dessus des barres horizontales surplombant les signaux sont les valeurs de l'intégration de ces signaux, tandis que les fréquences (en Hz) indiquées sous ces barres horizontales correspondent aux constantes de couplage (www.nmrdb.org).

Q. 4. Le solvant dans lequel a été enregistré le spectre RMN de l'alcool identifié à la question précédente peut s'apparenter à un solvant « protique » et « polaire ». Définir ces deux termes et proposer, en justifiant, un exemple de solvant protique polaire qui permettrait d'enregistrer expérimentalement ce spectre.

Q. 5. Indiquer si la spectroscopie infrarouge permettrait de distinguer les alcools *p*-coumarylique (H), coniférylique (G) et sinapylique (S). Justifier la réponse à l'aide de la table de nombres d'onde de vibration fournie en annexe.

2 Extraction de la lignine

Cette partie représente environ 20% du total des points.

Le bois issu du pin est la source de nombreuses espèces biochimiques et carburants valorisables à condition de parvenir à en extraire les constituants primaires (cellulose, hémicellulose, lignine). Il existe des procédés de séparation physique, biologique ou chimique et la qualité des produits obtenus dépend de la nature du pré-traitement effectué. En particulier le procédé *organosolv* est celui qui permet d'obtenir la meilleure séparation entre la lignine et les hydrates de carbones (cellulose, hémicellulose).

2.1 Approche énergétique

Le procédé *organosolv* a été développé en 1931 par KLEINERT et VON TAYENTHAL selon les étapes ci-dessous :

- ★ **Étape 1** : le bois est chauffé (100 – 150 °C) dans un mélange de solvants (50% eau – 50% éthanol) pendant 30 à 60 min. Le milieu réactionnel obtenu est constitué d'une phase solide, contenant la cellulose, et d'une phase liquide contenant l'hémicellulose et la lignine.
- ★ **Étape 2** : la phase liquide est isolée.
- ★ **Étape 3** : de l'eau est ajoutée à la phase liquide, faisant précipiter la lignine.

Q. 6. Proposer (principe et schéma légendé du dispositif expérimental) une méthode expérimentale permettant d'isoler la phase liquide dans l'étape 2 du protocole.

Q. 7. En vous appuyant sur les structures données FIGURE 1, classer les constituants du bois par solubilité croissante dans l'eau. En déduire pourquoi la lignine est extraite à l'étape 3.

L'énergie de cohésion d'un liquide pur est définie par la formule suivante :

$$E = \Delta_{vap}H - RT \quad (1)$$

où $\Delta_{vap}H$ est l'enthalpie de vaporisation (en J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température absolue (en Kelvin).

Q. 8. Nommer et définir les interactions faibles responsables de la cohésion de la matière. Vous préciserez l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu.

Q. 9. Expliquer l'origine microscopique des deux contributions qui apparaissent dans l'équation (1). Vous justifierez en particulier la présence du signe « moins » entre les deux termes.

L'enthalpie de vaporisation peut être déduite de mesures calorimétriques par la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta_{vap}H = \frac{RT^2}{P_p} \frac{\partial P_p}{\partial T} \quad (2)$$

où P_p est la pression de vapeur saturante.

Q. 10. Présenter en une demi-page maximum le principe d'une expérience de calorimétrie à pression constante. Vous préciserez en particulier toutes les hypothèses thermodynamiques nécessaires. Il n'est pas attendu de traitement mathématique.

Q. 11. Proposer le code d'une fonction PYTHON prenant en entrée les listes de température T et pression de vapeur saturante P_p des données issues de l'expérience calorimétrique et fournissant en sortie une liste des valeurs de $\Delta_{vap}H$ pour chaque température étudiée. Proposer un code Python permettant de tracer la courbe décrivant l'évolution de $\Delta_{vap}H$ en fonction de la température T , sur une plage de température comprise strictement dans la plage de mesure.

2.2 Modèle de Hansen

Au début du XX^{ème} siècle, Joël HILDEBRAND définit le paramètre δ de solubilité totale d'une espèce chimique à partir de son énergie de cohésion E , définie par l'équation (1) :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V_m}} \quad (3)$$

où V_m est le volume molaire de l'espèce. Charles HANSEN complète cette définition en 1960 en scindant le paramètre de solubilité en trois contributions : les forces de dispersion (δ_D), les forces de polarité (δ_P) et les forces de liaison hydrogène (δ_H) :

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (4)$$

Cette décomposition permet de construire un espace tridimensionnel, où chaque molécule est représentée par ses coordonnées (δ_D , δ_P , δ_H). Dans le cas de l'interaction soluté / solvant, l'espace de Hansen relatif au soluté permet de placer les points représentant différents solvants (FIGURE 4).

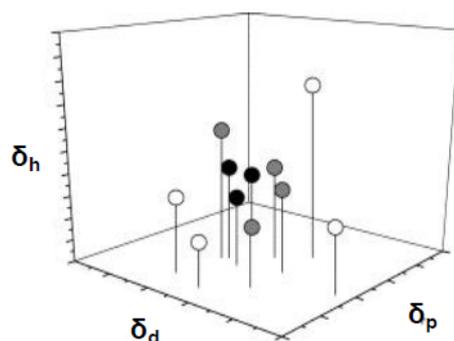


FIGURE 4 – Représentation de l’espace de Hansen pour la solubilisation de la lignine. Chaque solvant est représenté par une boule. Le niveau de gris indique la solubilité de la lignine dans le solvant considéré : forte (noir), partielle (gris), faible (blanc).
(Adrien Benazzouz, thèse de doctorat, 2014)

Il apparaît que les solvants effectivement capables de solubiliser le soluté sont situés dans une même zone de l’espace de Hansen. Il est alors possible de délimiter ce volume par une sphère, appelée sphère de solubilité. Dans le cas de la lignine, cette sphère est définie par les coordonnées de son centre (21,9 ; 14,1 ; 16,9) et son rayon (13,7).

Les solvants de point coordonnées à l’intérieur de la sphère sont dits « bons solvants » tandis que ceux dont le point de coordonnées est à l’extérieur sont dits « mauvais solvants ». Le TABLEAU 1 donne les valeurs des paramètres de solubilité de la lignine et de quelques solvants.

Solvant	δ_D	δ_P	δ_H
Lignine	21,9	14,1	16,9
Eau	15,5	16,0	42,3
Éthanol	15,8	8,8	19,4

TABLEAU 1 – Valeurs des paramètres de solubilité δ_D , δ_P , δ_H (en unité du système international) pour la lignine, l’eau et l’éthanol (Vaidya et al., *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12, pp. 5427 - 5442).

- Q. 12.** Donner l’unité du paramètre de solubilité δ dans le système international.
- Q. 13.** Rationaliser en terme d’interactions intermoléculaires la condition pour qu’un liquide soit un bon solvant pour un soluté donné. Il n’est pas attendu de formule mathématique.
- Q. 14.** Indiquer, en justifiant par des calculs, quel solvant parmi l’eau et l’éthanol solubilise le mieux la lignine dans le modèle de Hansen. Vous explicitez les approximations numériques réalisées.
- Q. 15.** Identifier les étapes du procédé *organosolv* qui utilisent de l’eau. En vous appuyant sur la question **Q.15**, précisez dans chaque cas si l’usage d’eau est indispensable ou non.

3 La lignine comme synthon biosourcé

Cette partie représente environ 40% du total des points.

3.1 De la lignine à la thalifoline en passant par la vanilline

La vanilline **2** est l'une des nombreuses molécules biosourcées obtenues par décomposition de la lignine. Elle constitue une molécule plateforme en chimie organique car elle peut être le point de départ de nombreuses synthèses, dont celle de la thalifoline, un antifongique de la famille des alcaloïdes. Le schéma réactionnel complet est présenté FIGURE 5.

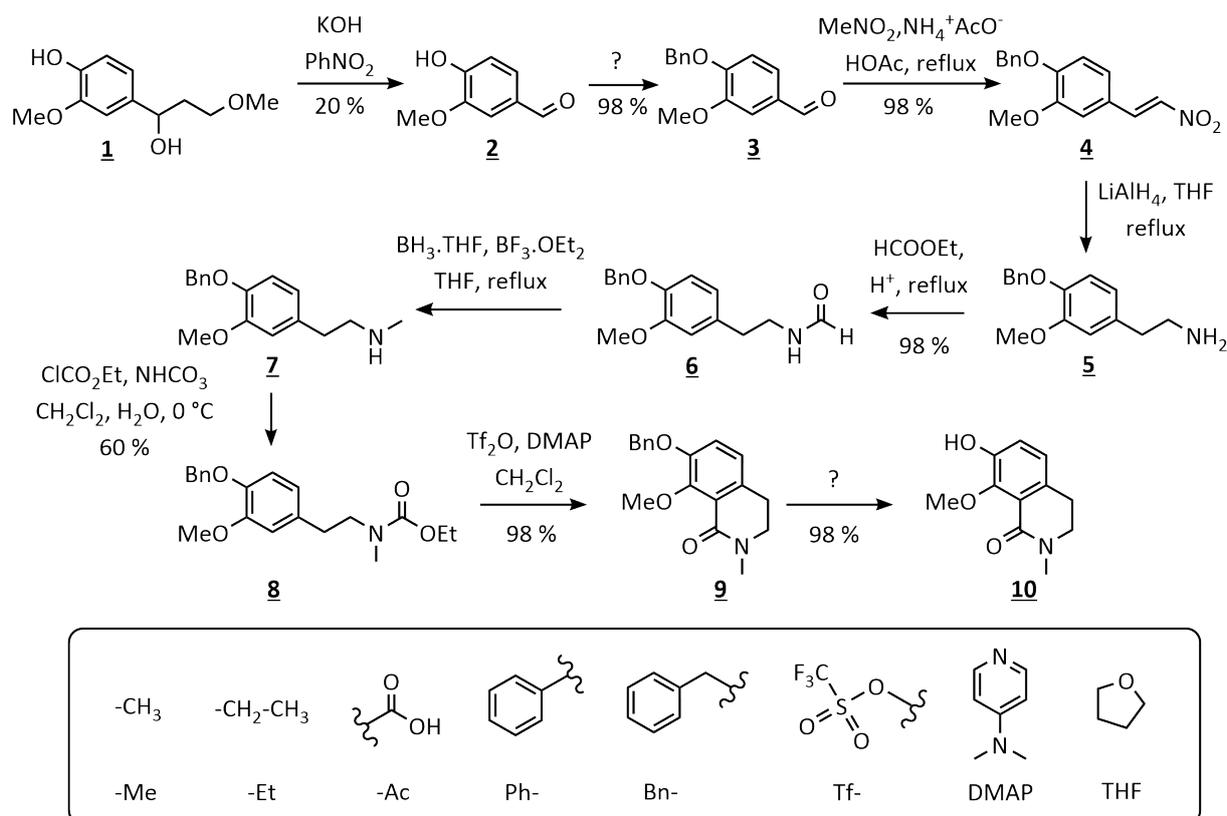


FIGURE 5 – Schéma réactionnel de synthèse de la thalifoline **10** à partir de la lignine **1** (adapté de Wang et al., *Synthesis*, 2002, No. 15, 2187-2190)

La première étape de la synthèse de la vanilline **2** à partir de la lignine **1** se déroule spontanément en milieu basique oxydant. L'enchaînement réactionnel et les principaux intermédiaires sont présentés FIGURE 6.

Q. 16. Attribuer le(s) rôle(s) de base/acide et de réducteur/oxydant aux réactifs utilisés pour l'étape **1**→**2**.

Q. 17. Donner l'équation de réaction équilibrée de la première étape **1a**→**11** (FIGURE 6). Préciser le ou les rôles des ions hydroxyde HO⁻ à cette étape.

Q. 18. Nommer la fonction chimique nouvellement formée sur **13**. Proposer un mécanisme pour l'étape **12** →**13**.

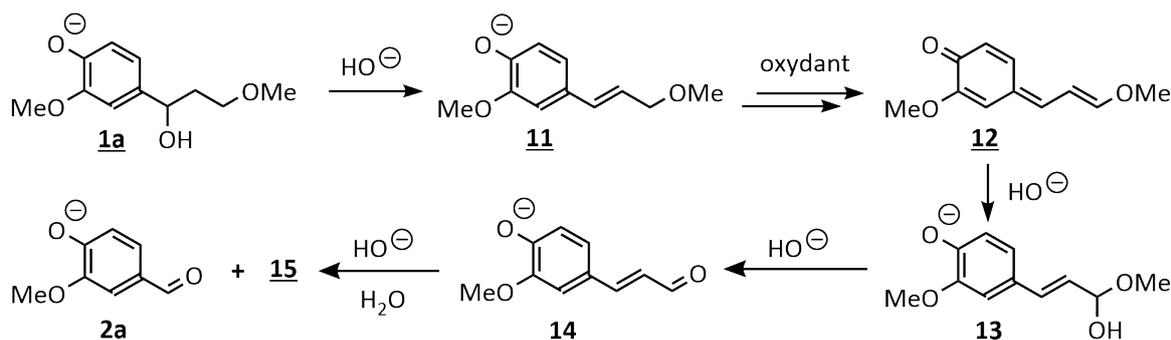


FIGURE 6 – Schéma réactionnel de synthèse de la vanilline anionique **2a** à partir de la lignine anionique **1a** (adapté de Rakotovelo et al., *Technique de l'Ingénieur*, 2019, IN235V1).

Q. 19. À l'aide de formes mésomères adaptées, indiquer la nature de la réactivité des atomes de carbone constituant la fonction carbonyle α,β -insaturée de l'intermédiaire de **14**. En déduire le(s) site(s) réactif(s) du composé **14** en milieu basique.

Q. 20. En passant par un intermédiaire ionique, proposer un mécanisme pour l'étape **14**→**2a**+**15** en présence d'eau. Préciser la structure de **15**.

Q. 21. Proposer des conditions pour la transformation **2**→**3**. Nommer cette transformation.

Q. 22. Écrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondant à la transformation **4**→**5**. En déduire le rôle de LiAlH_4 .

Q. 23. Par analogie avec la réaction d'estérification, proposer un mécanisme pour la transformation **5**→**6**.

Q. 24. Donner les nombres d'oxydation des atomes impliqués dans la transformation **6**→**7**.

Q. 25. BF_3 et Et_2O sont couramment associés. Donner les schémas de Lewis de ces deux molécules. Caractériser leur réactivité respective et justifier leur association.

Q. 26. Expliciter le rôle des étapes **2**→**3** et **9**→**10** dans la stratégie de synthèse de la thalifoline.

Q. 27. Citer deux intérêts de l'utilisation d'un synthon biosourcé tel que la vanilline **2**.

3.2 Détermination de l'origine naturelle d'extraits de lignine

RMN monodimensionnelle du ^{13}C L'isotope ^{13}C possède un spin nucléaire de 1/2, comme le proton. Il peut donc faire l'objet d'une analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). À l'état naturel, l'abondance de l'isotope ^{13}C est seulement de 1,11 %, ce qui rend la RMN du carbone moins sensible que la RMN du proton. Contrairement à la RMN du proton, les aires des signaux en RMN du ^{13}C ne sont pas proportionnelles au nombre d'atomes de carbone de la molécule, donc on ne fournit pas de courbe d'intégration. On admettra que dans cette expérience de RMN du ^{13}C , les signaux apparaissent sous forme de singulet.

RMN bidimensionnelle $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ Des informations complémentaires peuvent être obtenues en réalisant simultanément la même expérience sur un noyau ^1H et sur un noyau ^{13}C . Le résultat est présenté sous forme de carte bidimensionnelle où chaque tache correspond à un signal de corrélation entre un groupe de protons équivalents et l'atome de carbone auquel ils sont directement liés. La FIGURE 7 restreint les données aux taches de corrélation correspondant aux unités syringyle (Sy, SyCO), guaïacyle (Gu, GuCO) ainsi qu'à la pyridine.

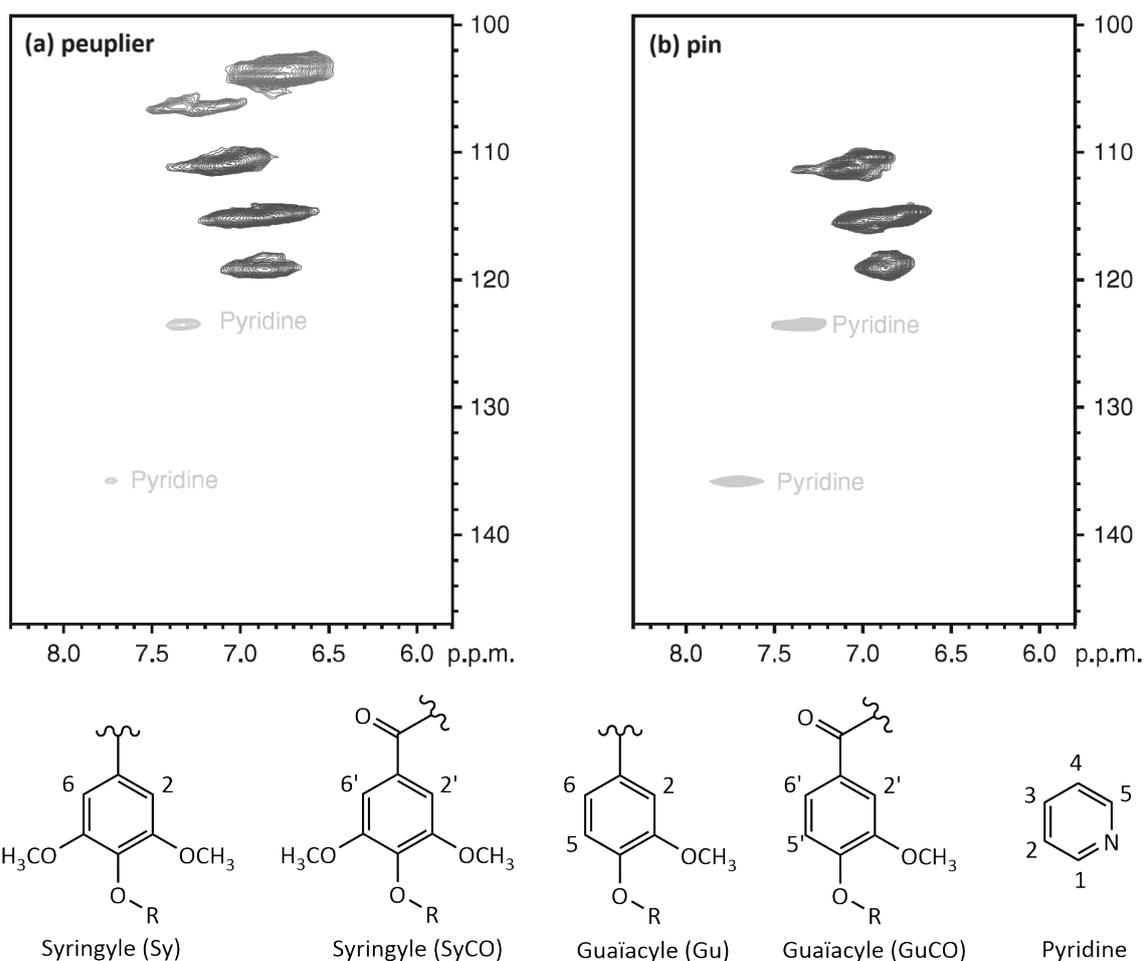


FIGURE 7 – Spectres RMN bidimensionnels d’extraits de bois de (a) peuplier et de (b) pin, réalisés dans la pyridine deutérée C_5D_5N (adapté de Mansfield et al., *Nature Protocols*, 2012, Vol. 7, No. 9, 1579-1589).

- Q. 28.** Nommer la grandeur δ usuellement portée en abscisse d’un spectre RMN monodimensionnel. Attribuer l’abscisse et l’ordonnée des graphes de la FIGURE 7 au noyau correspondant.
- Q. 29.** Préciser, en justifiant votre réponse, la nature des protons produisant un signal sur les spectres RMN bidimensionnels de la FIGURE 7.
- Q. 30.** Indiquer la nature et le nombre de particules élémentaires constitutives d’un atome de carbone ^{13}C . Commenter son abondance sur terre. En déduire que seuls des singulets sont observés sur le spectre lors d’une expérience de RMN du carbone ^{13}C .
- Q. 31.** Dénombrer, en justifiant, les signaux attendus pour la pyridine en RMN 1H . Confronter le résultat obtenu aux données de la FIGURE 7. On ne cherchera pas à rationaliser la comparaison.
- Q. 32.** Au sein d’une unité (Sy), identifier les groupes de protons équivalents. Vous recopierez la structure et entourerez d’une même couleur les groupes de protons équivalents. On admettra que la conclusion est généralisable aux autres unités (SyCO), (Gu) et (GuCO).
- Q. 33.** Un proton lié à un atome appauvri en électrons est caractérisé par une valeur de δ augmentée. En vous appuyant sur l’écriture de formes mésomères, comparer les δ relatifs aux protons liés aux carbones 2 de l’unité (Sy) et 2’ de l’unité (SyCO).

Q. 34. En vous appuyant sur les données de la FIGURE 8 ci-dessous et de la question **Q. 33**, déduire la position des signaux des unités (Sy) et (SyCO) sur le spectre RMN (a) de l'extrait de peuplier présenté FIGURE 7.

On admet dans la suite que les positions relatives des signaux (Gu) et (GuCO) évoluent de la même manière que celles de (Sy) et (SyCO).

Position	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
2	7,53	110
5	6,95	114
6	7,53	120

FIGURE 8 – Coordonnées des signaux RMN ^1H et ^{13}C de l'unité guaiacycle (Gu) (Ralph et al., *NMR Dase of Lignin and Cell Wall Model Compounds*, 2009).

Q. 35. À l'aide des données des FIGURES 7 et 8 ainsi que de vos réponses aux questions précédentes, indiquer combien d'unités distinctes parmi (Sy), (SyCO), (Gu) et (GuCO) constituent les extraits de (a) peuplier et de (b) pin.

Q. 36. Montrer que l'analyse des spectres RMN bidimensionnels utilisés permet de conclure que l'extraction de la lignine est plus sélective à partir du pin que du peuplier.

4 Blanchiment de la lignine pour l'industrie du papier

Cette partie représente environ 30% du total des points.

La pâte à papier issue de la transformation de la matière première ligno-cellulosique est de couleur écru et doit être blanchie avant utilisation. Les séquences de blanchiment sont constituées d'une alternance d'étapes d'oxydation et d'extraction de la lignine.

4.1 Oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore

Q. 37. Citer un agent blanchissant chloré utilisé comme produit ménager. Vous préciserez le nom et la formule chimique de l'espèce chlorée active.

On considère l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore ClO_2 .

Q. 38. À l'aide des données fournies, calculer le potentiel standard E_1^0 du couple ClO_2/HClO . En déduire quel produit de réduction de ClO_2 est formé préférentiellement parmi HClO et HClO_2 .

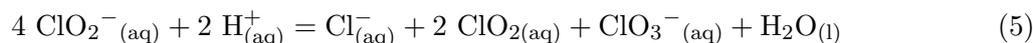
Q. 39. En présence d'acide hypochloreux HClO , l'anion du dioxyde de chlore ClO_2^- peut former des ions chlorate ClO_3^- . Proposer une équation de réaction et calculer sa constante.

Q. 40. Établir la structure de Lewis de l'acide hypochloreux HClO et de l'ion chlorate ClO_3^- en admettant que pour ce dernier l'atome de chlore central est hypervalent.

Q. 41. Sachant que l'ion chlorate ClO_3^- est « inactif » sur la lignine contrairement au dioxyde de chlore ClO_2 , proposer un encadrement du potentiel d'oxydation de la lignine E_L^0 .

Q. 42. Établir un diagramme de prédominance acido-basique à 10% près du couple $\text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-$.

La dismutation des ions chlorite ClO_2^- permet de régénérer le dioxyde de chlore selon la réaction d'équation suivante :



Q. 43. Écrire les demi-équations impliquées dans l'équation (5).

Q. 44. En admettant qu'un tiers du dioxyde de chlore initialement introduit forme de l'acide chloreux HClO_2 et en supposant la réaction (5) totale, estimer le rendement de régénération du dioxyde de chlore à $\text{pH} = 4$.

4.2 Étude cinétique de l'oxydation de la vanilline

Cette partie porte sur l'étude de la cinétique d'oxydation de l'anion vanillate **2a** sous l'action du dioxygène gazeux. On admet que pour les gaz, comme le dioxygène, c'est leur pression partielle qui intervient dans l'expression de la vitesse de réaction au lieu de leur concentration.

Un mécanisme radicalaire en chaîne a été proposé par FARGUES en 1996. Chaque équation de la FIGURE 9 correspond à un acte élémentaire.

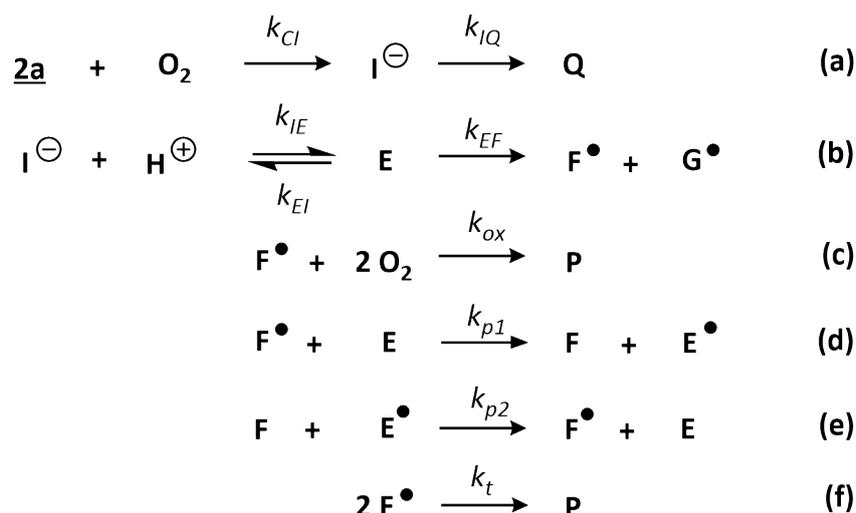


FIGURE 9 – Modèle cinétique d'oxydation de la lignine par le dioxygène. **2a** : anion vanillate, E : hydroperoxyde de vanilline, \mathbf{F}^\bullet : radical issu de la décomposition de E, \mathbf{G}^\bullet : HO^\bullet , \mathbf{I}^- : hydroperoxyde de vanilline, Q : quinone, P : produits (Fargues et al., *Chem. Eng. Technol.*, 1996, 35, 28-36).

Q. 45. Justifier qu'en milieu très basique, le mécanisme d'oxydation de l'ion vanillate (FIGURE 9) puisse être réduit à la première ligne.

Q. 46. Exprimer la vitesse de disparition de l'anion vanillate **2a** dans ces conditions de pH.

Dans la suite, on se place dans des conditions de pH modéré où l'approximation précédente n'est pas justifiée.

Q. 47. Citer la (les) condition(s) d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS). On admettra que l'AEQS s'applique à \mathbf{E}^\bullet et \mathbf{F}^\bullet . En déduire une relation entre $[\mathbf{E}]$, $[\mathbf{E}^\bullet]$, $[\mathbf{F}]$ et $[\mathbf{F}^\bullet]$.

Q. 48. En résolvant un polynôme du second degré, montrer que $[F^\bullet]$ s'exprime :

$$[F^\bullet] = \frac{k_{ox}P_{O_2}^2}{4k_t} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8k_t k_{EF}[E]}{k_{ox}^2 P_{O_2}^4}} \right) \quad (6)$$

Q. 49. En réalisant un développement limité, simplifier l'expression de $[F^\bullet]$ lorsque la pression partielle en dioxygène est élevée.

Q. 50. En admettant que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape (d) de constante k_{p1} , exprimer la vitesse de réaction en fonction de $[E]$, de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} et des constantes cinétiques.

On admet qu'il est possible d'écrire la vitesse de disparition de l'anion vanillate **2a** sous la forme :

$$v = A \left(\frac{B[H^+]}{1 + B[H^+]} \right)^2 [2a]^n \quad (7)$$

où A et B sont des constantes et n est un nombre entier.

La FIGURE 10 présente l'évolution de la concentration en ion vanillate **2a** dans le milieu au cours de la réaction pour différentes conditions initiales.

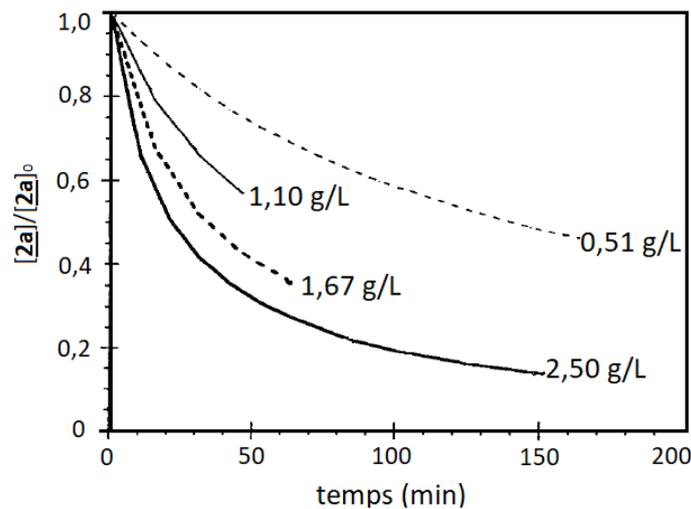


FIGURE 10 – Évolution de la concentration d'ion vanillate **2a** en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en ion vanillate $[2a]_0$. Les autres conditions réactionnelles restent inchangées : pH = 9,8 ; $T = 140$ °C ; $P_{O_2} = 4$ bar ; $P_{tot} = 9$ bar. (Fargues et al., *Chem. Eng. Technol.*, 1996 35, 28-36).

Q. 51. Exprimer le temps de demi-réaction pour un ordre $n = 2$ par rapport à l'ion vanillate **2a** et montrer quantitativement que les résultats expérimentaux sont en accord avec cette hypothèse.

Q. 52. Sachant que la production industrielle de papier nécessite d'oxyder la lignine à chaud en milieu basique, justifier l'intérêt de l'étude cinétique d'oxydation de la vanilline.

* * *

Fin du sujet

Constantes fondamentales

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

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Constantes thermodynamiques à 298 K

$\text{p}K_a(\text{HClO}_{2(\text{aq})}/\text{ClO}_{2(\text{aq})}^-) = 2,00$

$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K

Potentiels standards à pH = 0 :

E°/ESH	$\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-/\text{ClO}_{2(\text{aq})}^-$	0,30 V
	$\text{ClO}_{2(\text{aq})}/\text{HClO}_{2(\text{aq})}$	1,19 V
	$\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	1,50 V
	$\text{HClO}_{2(\text{aq})}/\text{HClO}_{(\text{aq})}$	1,67 V

Commandes Python

1 Initialiser

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

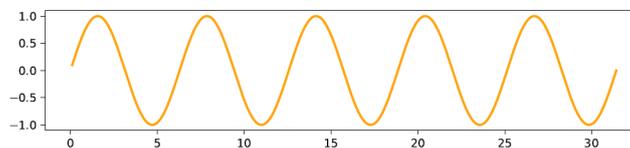
2 Préparer

```
X = np.linspace(0, 4*np.pi, 1000)
Y = np.sin(X)
```

3 Tracer

```
fig, ax = plt.subplots()
ax.plot(X, Y)
fig.show()
```

4 Observer

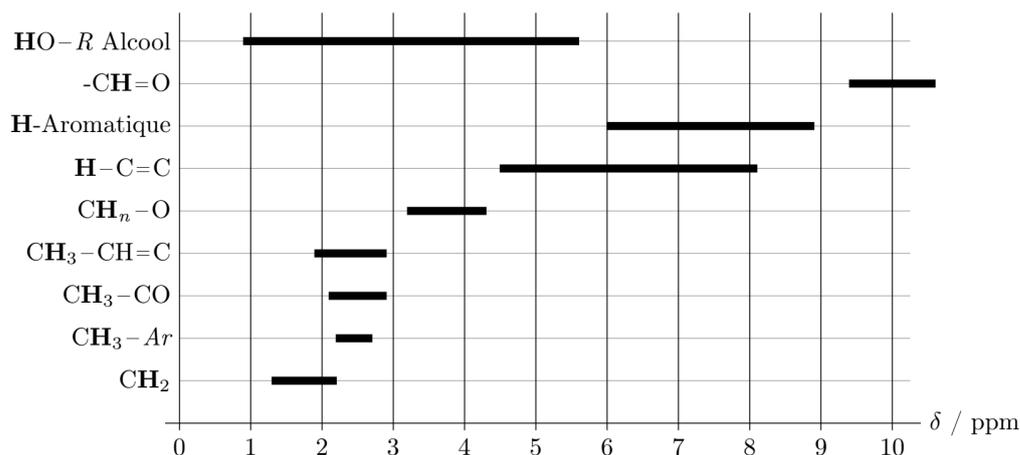


Formules mathématiques et aide au calcul

Soit une sphère de rayon R et de centre $O(x_O, y_O, z_O)$. Si $A(x, y, z)$, un point sur la sphère, ses coordonnées vérifient l'équation : $(x - x_O)^2 + (y - y_O)^2 + (z - z_O)^2 = R^2$.

Développement limité à l'ordre 1 : $(1 + x)^n \approx 1 + nx$ pour $x \ll 1$.

Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^1H



Constantes de couplage des protons vinyliques (A) et aromatiques (B) en RMN ^1H

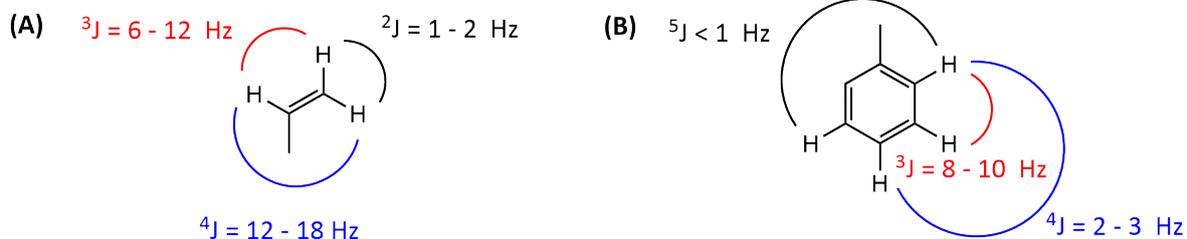
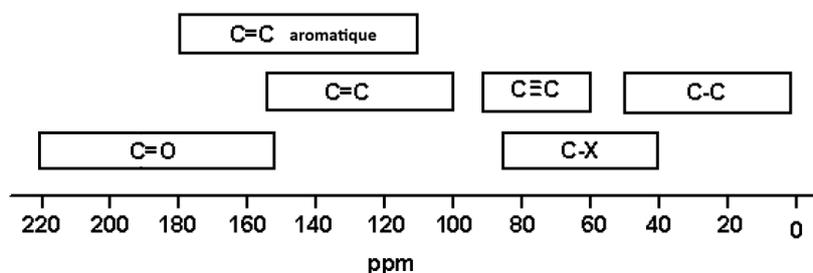


Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN ^{13}C



où X désigne un hétéroatome.

Table infrarouge

liaison	nature	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	élongation	3580-3670	forte (fine)
O-H alcool lié	élongation	3200-3600	forte (large)
N-H amine	élongation	3300-3500	moyenne
N-H amide	élongation	3100-3500	forte
C _{di} -H	élongation	≈3300	forte
C _{tri} -H	élongation	3030-3100	moyenne
C _{tri} -H aromatique	élongation	3000-3100	moyenne
C _{tet} -H	élongation	2850-2970	forte
C _{tri} -H aldéhyde	élongation	2700-2900	moyenne ; 2 bandes
O-H acide carboxylique	élongation	2500-3200	moyenne
C≡C ; C≡N	élongation	2100-2250	forte à moyenne (large)
C=O anhydride	élongation	1700-1840	forte ou moyenne
C=O chlorure d'acyle	élongation	1770-1820	forte ; 2 bandes
C=O ester	élongation	1700-1740	forte
C=O aldéhyde ou cétone	élongation	1650-1730	forte
C=O acide	élongation	1680-1710	forte
C=C	élongation	1625-1685	forte
C=C aromatique	élongation	1450-1600	moyenne ; 3 ou 4 bandes
N=O	élongation	1510-1580	forte ; 2 bandes
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	forte ou moyenne
C-O alcool ou phénol	élongation	1040-1200	forte
C-O etheroxyde	élongation	1220-1260	forte ou moyenne
C-N	élongation	1020-1220	forte ou moyenne
C _{tet} -Cl	élongation	600-800	forte
C _{tet} -Br	élongation	500-750	forte
C _{tet} -I	élongation	≈500	forte

Annexe à rendre avec la copie

n° d'anonymat :

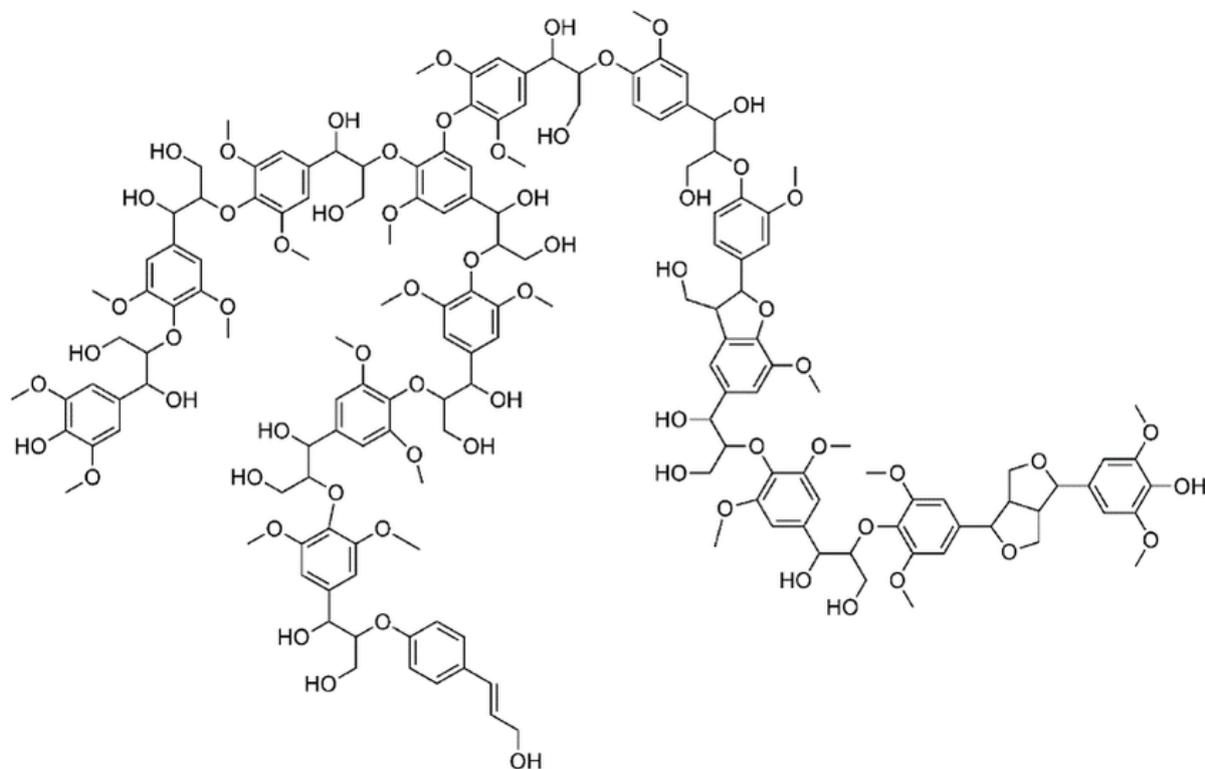


FIGURE 11 – Structure de la lignine ramifiée.