

# PRÉPARATION ORAL DE CHIMIE 2021

*50 exercices d'oraux pour intégrer ou revenir l'année prochaine !*

**ENS :** Préparation 1H au total. L'épreuve se passe en 2 temps : 25 min pour présenter l'exposé d'un thème fourni dans une enveloppe distribuée au candidat et préparé au préalable avec des livres à la disposition du candidat puis 25 min pour résoudre un exercice choisi au hasard, sans préparation et sans documents. Le jury pose des questions tout au long de l'épreuve.

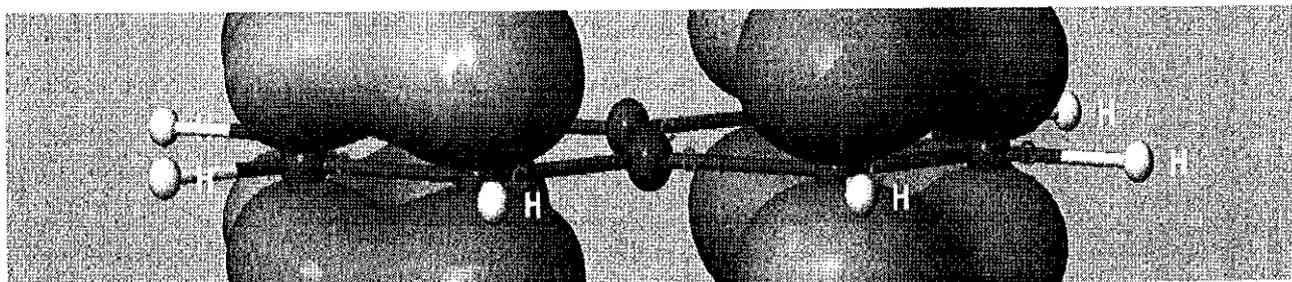
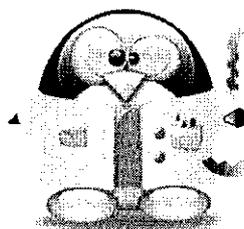
**X-ESPCI :** durée 1h, un ou deux exercices en direct, examinateur en général peu bavard.

**CENTRALE :** 30 min de préparation, 15 à 20 min pour présenter le premier exercice puis 15 à 10 min pour le second exercice sans préparation. Les exercices sont souvent proposés avec utilisation d'un logiciel (Hückel, Graph2D...)

**MINES :** Epreuve de 4H dite mixte (TP plus questions), TP et une question de cours avec 10 min de préparation et 15 min de présentation.

**CCP :** Durée 60 min. Une question de cours puis un exercice (dans un ordre libre). Préparation de 30 min pour l'ensemble. Chimie Organique systématique dans une des 2 parties.

*Les textes d'oraux présentés ci-dessous ont été rapportés par vos « prédécesseurs ».  
Ils peuvent présenter des erreurs ou des incohérences.  
Soyez indulgents !*

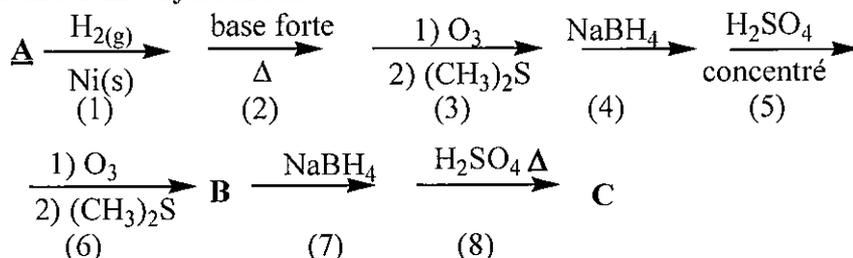


**Exercice 1 : Oral Centrale 2011 (Avec préparation)**

- 1) Prédire la géométrie de la molécule d'hydrazine. *Je ne sais pas si la formule de l'hydrazine avait été donnée au candidat ?*
- 2) Classer les basicités des molécules d'ammoniac, aniline et hydrazine.
- 3) Réaction de l'hydrazine avec la propanone : nom + mécanisme.
- 4) Pourquoi la présence d'acide favorise-t-elle la réaction ?
- 5) Si le milieu est concentré en propanone on obtient une azine. Donner la formule.
- 6) Peut-on obtenir une azine avec la phénylhydrazine ?
- 7) Tracer le diagramme E-pH pour le couple  $N_2/N_2H_4$ . Le logiciel graphe 2D a été fourni au candidat. *Données :  $E^\circ = -0,23$  V (pH=0)  $pK_a = 1,2 - 7,9$*
- 8) On constitue une pile à combustible avec l'hydrazine et le dioxygène. Quel est le combustible ? Le comburant ? Faire un schéma de la pile : polarité, anode, cathode. Réaction de la pile, fem ?

**Exercice 2 : Oral Centrale 2009 (Avec préparation)**

1. (A) est le 4-bromo-1-méthylbenzène



Identifier les intermédiaires ainsi que les composés B et C. Proposer un mécanisme pour les étapes 2 et 5 ; indiquer la stéréochimie nécessaire à l'étape 2.

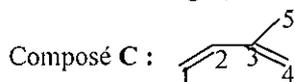
2. Le spectre RMN de B comprend les signaux suivants :

$\delta$ (ppm)	signal	Nombre de protons
9,7	multiplet	2
2,7	doulet de doublets	2
2,8	multiplet	1
1,1	doulet	3

Commenter le terme « doublet de doublet ». Attribuer les signaux et justifier leur multiplicité.

3. Proposer une synthèse de l'acrylate de méthyle D, à partir de méthanol et de 2-bromoprop-1-ène.

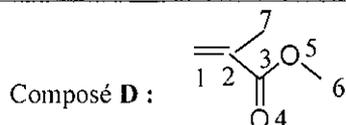
5. On fait réagir, à chaud, C et D. Prévoir le produit majoritaire.



Énergies des OM :  $\alpha + 2.349\beta$      $\alpha + 1.393\beta$      $\alpha + 0.570\beta$      $\alpha - 0.643\beta$      $\alpha - 1.668\beta$

Coefficients des OM

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Me
OM N° 1	0.0942	0.2213	0.4256	0.1812	0.8533
OM N° 2	0.4282	0.5965	0.4025	0.2890	-0.4640
OM N° 3	-0.5508	-0.3138	0.3721	0.6532	-0.1821
OM N° 4	0.6187	-0.3979	-0.3627	0.5640	0.0961
OM N° 5	0.3487	-0.5818	0.6220	-0.3728	-0.1187



Énergies :  $\alpha + 2.78\beta$      $\alpha + 2.32\beta$      $\alpha + 1.83\beta$      $\alpha + 1.31\beta$      $\alpha + 0.856\beta$      $\alpha - 0.453\beta$      $\alpha - 1.65\beta$

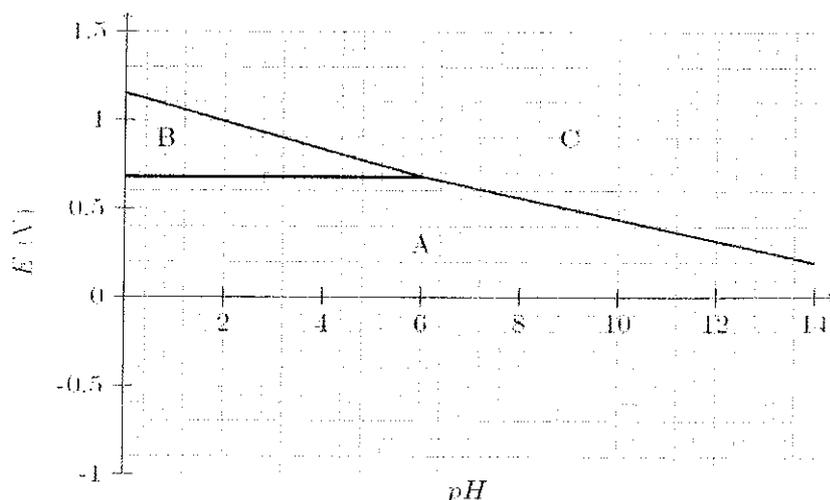
## Coefficients des OM

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	Me <sub>6</sub>	Me <sub>7</sub>
OM N° 1	0.0686	0.1909	0.3436	0.1926	0.7162	0.5116	0.1705
OM N° 2	0.1626	0.3782	0.1470	0.1109	-0.1841	-0.3169	0.8138
OM N° 3	-0.0528	-0.0965	-0.4012	-0.4836	-0.1923	0.6317	0.3963
OM N° 4	0.1072	0.1404	0.1763	0.5692	-0.5982	0.4854	-0.1424
OM N° 5	-0.6307	-0.5401	-0.0632	0.4395	0.0581	-0.0285	0.3305
OM N° 6	-0.6356	0.2877	0.5629	-0.3875	-0.1937	0.0442	-0.0821
OM N° 7	0.3909	-0.6458	0.5895	-0.2223	-0.1322	0.0203	0.1238

6. On considère les polymérisations anioniques de **D** et de **C**. Quels sont les polymères que l'on peut obtenir ? On n'oubliera pas la tacticité éventuelle.

Exercice 3 : D'après Écrit Centrale 2011 (Diagrammes  $E-pH$  de l'iode et du soufre)

Le diagramme ci-dessous représente le diagramme  $E-pH$  simplifié de l'iode. Les espèces iodées prises en compte sont les ions  $I_{(aq)}$ ,  $IO_3^{-(aq)}$  et  $I_3^{-(aq)}$ . Ce diagramme correspond à une concentration molaire de tracé  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



a) Attribuer chacun des domaines du diagramme à l'une des espèces iodées en justifiant votre choix.

b) À l'aide des données, déterminer les équations des frontières du diagramme  $E-pH$  simplifié du couple S(+VI)/S(+IV) avec une concentration de tracé égale à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
 $E^\circ(\text{SO}_4^{2-(aq)}/\text{SO}_2(aq)) = 0,17 \text{ V}$      $pK_{a1}(\text{SO}_2(aq)/\text{HSO}_3^{-}(aq)) = 1,8$      $pK_{a2}(\text{HSO}_3^{-}(aq)/\text{SO}_3^{2-(aq)}) = 7,2$

c) Superposer le diagramme du couple S(+VI)/S(+IV) à celui de l'iode.

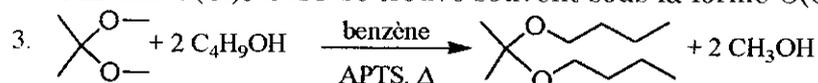
d) Dans quel domaine de  $pH$  l'oxydation du soufre (+IV) par les ions triiodure  $I_3^{-(aq)}$  est-elle possible ? Écrire l'équation de cette réaction, selon le  $pH$  de travail, et calculer la constante d'équilibre correspondante.

## Exercice 4 : D'après X / ESPCI

1. Expliquer pourquoi les aldéhydes ne forment généralement pas d'hydrates.

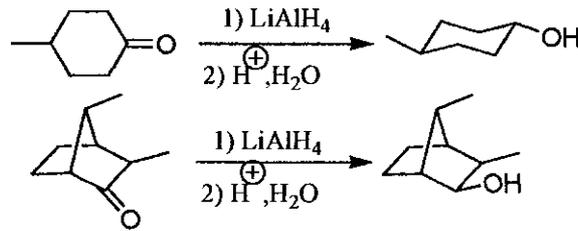
On donne  $D^\circ(\text{C}=\text{O}) = 758 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $D^\circ(\text{C}-\text{O}) = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. Pourtant  $\text{C}(\text{Cl})_3\text{-CHO}$  se trouve souvent sous la forme  $\text{C}(\text{Cl})_3\text{-CH}(\text{OH})_2$ . Interpréter.

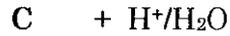
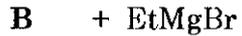


Proposer un mécanisme. Justifier le caractère quantitatif de cette réaction sachant que le méthanol forme un azéotrope avec le benzène.

4. Interpréter la stéréochimie des deux réactions suivantes :



5. méthanal + NaCN/H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  A



2D  $\rightarrow$  F (milieu basique)

### Exercice 5 : D'après X / ESPCI

Le titane cristallise sous deux formes Ti $\alpha$  et Ti $\beta$

1. Que signifie « variété allotropique » ?

2. Ti<sub>i</sub> cristallise dans une structure proche de l'hexagonale compacte.

a) Représenter une maille conventionnelle hexagonale compacte.

b) Trouver une relation entre les deux paramètres de maille usuellement notés a et c

c) Calculer la compacité de l'assemblage.

3. Les mesures donnent a = 295,11 pm et c = 468,43 pm.

a) Discuter du caractère compact de Ti.

b) Calculer le rayon du titane en admettant un contact entre sphères de plans

immédiatement voisins.

c) Calculer la compacité de cette structure réelle.

4. Ti<sub>i</sub> cristallise dans une structure dans une structure cubique centrée de paramètre a' = 330,65 pm.

a) Calculer les masses volumiques des Ti $\alpha$  et Ti $\beta$ .

b) La transformation Ti $\alpha$   $\rightarrow$  Ti $\beta$  s'effectue vers 1155 K. Pour la favoriser doit-on opérer à haute ou faible pression ?

5. On utilise un alliage Ti/Al/Ni de stoechiométrie Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub> dans lequel :

Ti occupe les nœuds d'une structure cubique à faces centrées,

Al occupe tous les sites octaédriques,

Ni occupe tous les sites tétraédriques.

a) Représenter une maille.

b) Calculer les tailles des sites octaédriques et tétraédriques. Al et Ni sont-ils interchangeables ?

c) Calculer la compacité de cet alliage.

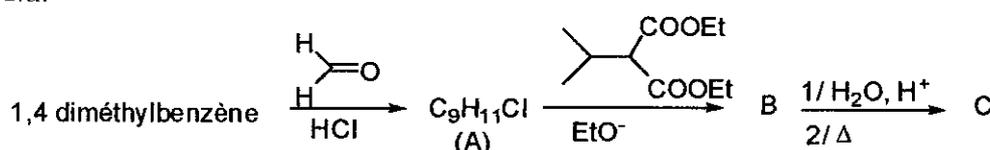
d) Calculer sa masse volumique.

Masses molaires atomiques en g.mol<sup>-1</sup> : Ti : 47,8 ; Al : 27,0 ; Ni : 58,7

Rayons métalliques en pm : Al : 143,1 ; Ni : 124,6

### Exercice 6 : D'après Oral de Centrale (avec préparation)

1.a.

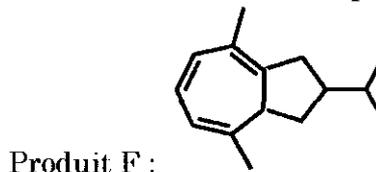
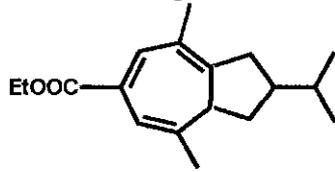


Identifier A sans donner de mécanisme. Donner la structure de B et C en précisant les mécanismes des réactions A  $\rightarrow$  B et B  $\rightarrow$  C.

1.b. C + SOCl<sub>2</sub>  $\rightarrow$  D

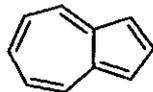
Quelle est la structure de D ? Ecrire le bilan réactionnel.

2. Une suite de réactions conduit à **E**. On ajoute alors  $\text{HO}^\cdot$  dans le solvant ( $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH}$ ). Après neutralisation, le mélange est chauffé avec du palladium et on obtient le produit **F**.



Quel est le mécanisme de la première étape ?  
Expliquer la formation de **F**

3.a. Est-ce que **F** présente un caractère aromatique ?

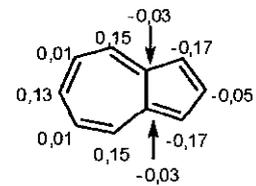


3.b. On considère l'azulène :

Une étude faite avec un logiciel de calculs d'OM permet de calculer les charges nettes sur les différents atomes :

Quelles interactions intermoléculaires sont possibles ?

Donner une ou plusieurs formes mésomères en accord avec l'étude théorique des OM



4. On veut calculer l'énergie de délocalisation de l'azulène. On donne  $\Delta_r H^\circ_{\text{comb}} \approx -5000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et les énergies de liaison C-C, C=C et C-H.

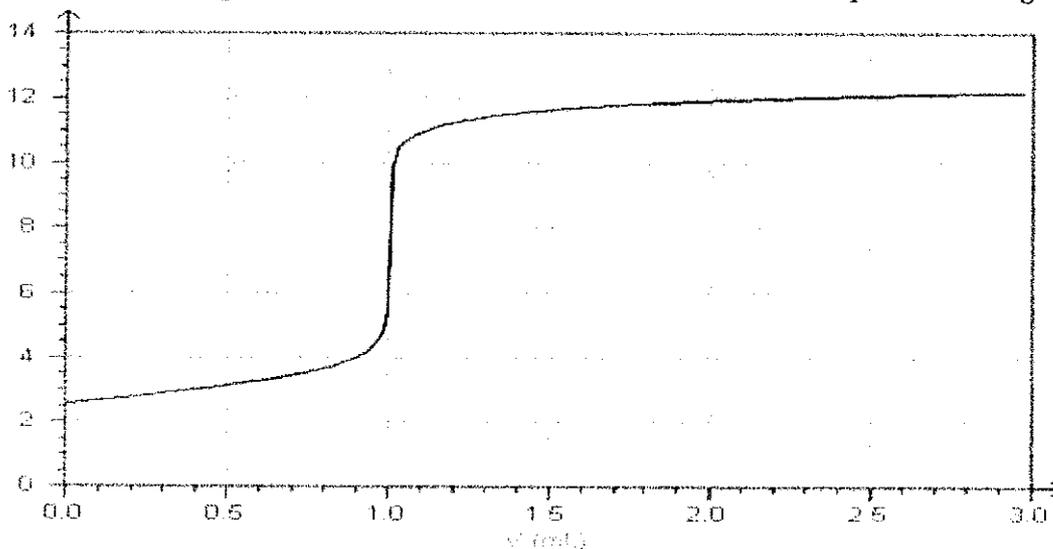
En déduire  $E_{\text{déloc}}$ . Ce résultat est-il en accord avec 3.a.

### Exercice 7 : D'après Oral de CCP

L'acide salicylique (ou acide-2-hydroxybenzoïque) est un diacide de  $\text{pK}_a$  3,0 et 13,0.

- Etablir le diagramme de prédominance et représenter les différentes espèces.
- Donner la valeur du pH d'une solution  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide salicylique (noté  $\text{AH}_2$ ).
- On donne la courbe pH-métrique de dosage de  $10 \text{ mL}$  de solution de  $\text{AH}_2$  à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par de la soude décimolaire. Pour  $V = 0,5 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} = 3,2$   
Pourquoi n'observe-t-on qu'un seul saut de pH ?  
Commenter la valeur relevée à la demi-équivalence. Proposer, sans effectuer de calculs, une méthode qui permettrait de retrouver cette valeur.

Une dernière question portait sur le choix d'un bon indicateur coloré pour ce dosage



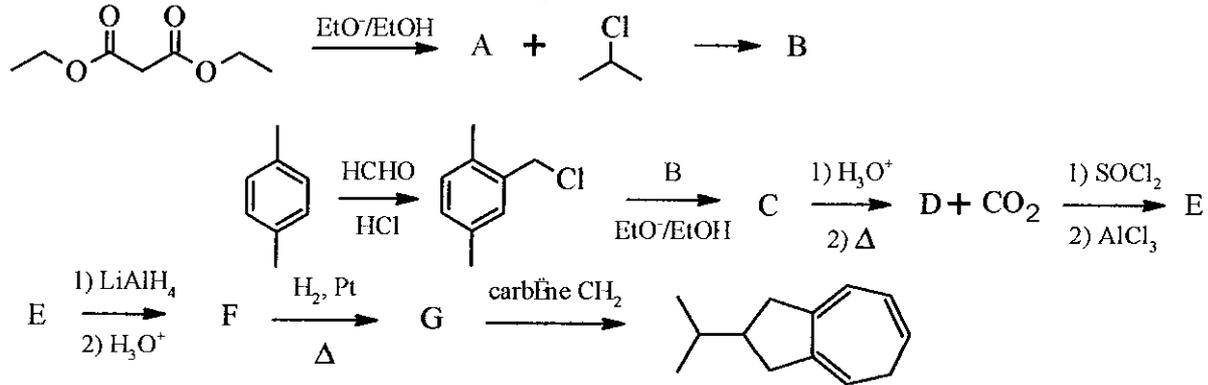
**Exercice 8 : D'après Oral de X / ESPCI 2009****1 Exercice 1**

A partir de  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , obtenir les produits suivants à l'aide de réactifs à 2 carbones :  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ .

Questions: Mécanisme de la réaction  $\text{ROH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$  ?

Addition de HBr sur l'alcène de départ, radicalaire ou électrophile ?

**Exercice 2** Donner les formules et expliciter les mécanismes.

**Exercice 9 : Exercice posé à un Oral de Centrale (Etude du PVC)**

1°) a) Donner le bilan et le mécanisme de la réaction entre l'éthène et le dichlore.

b) Le produit obtenu peut être transformé en chlorure de vinyle par voie radicalaire.

Proposer une autre méthode.

2°) Donner le mécanisme de la polymérisation radicalaire menant au PVC ; l'amorceur est le peroxyde de benzoyle.

3°) La température de transition vitreuse du PVC est  $T_g = 80^\circ\text{C}$ .

Le PVC industriel est amorphe et atactique.

a) Définir la température de transition vitreuse ainsi que les termes amorphe et atactique.

b) la température de transition vitreuse du PVC est plus élevée que celle du polypropylène.

Justifier.

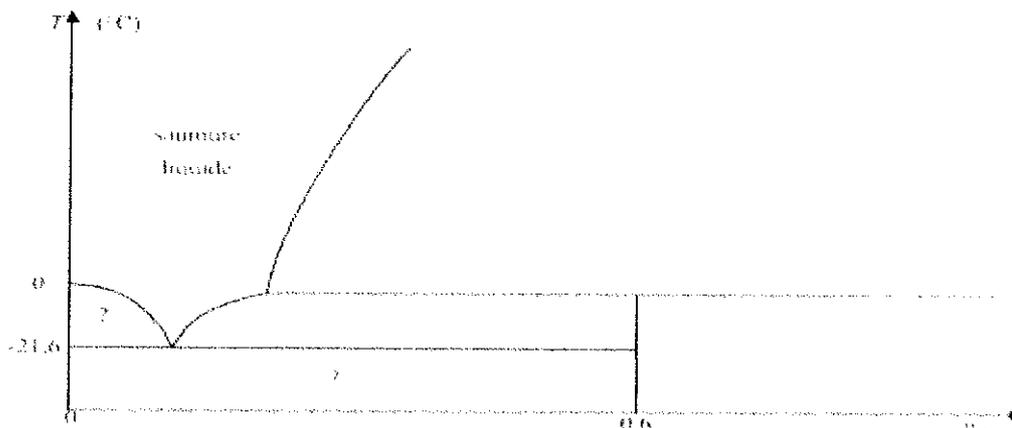
c) Comparer le PVC syndiotactique et le PVC atactique.

d) Comment évolue E (module d'Young) avec la température dans le cas du PVC semi-cristallin et du PVC amorphe ?

**Exercice 10 : D'après Oral de Centrale****Exercice avec préparation**

Diagramme de phases liquide-solides binaire isobare du couple  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$

Le diagramme fait intervenir un hydrate H de formule  $(\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O})$



- 1°) Identifier les différentes phases dans les zones avec un ?.
- 2°) En France, on fait évaporer l'eau de mer à 25°C. Comment se déplace-t-on sur le diagramme ? (L'eau de mer est composée initialement de 3% en masse de NaCl).  
Quand apparaissent les premiers cristaux ? Quelle est leur nature ?
- 3°) Dans d'autres pays plus froids, ce procédé n'est pas utilisable.  
A partir de quelle température, toujours pour de l'eau de mer à 3% en masse, observe-t-on un premier grain de solide ?  
On descend à -20°C : comment évolue le liquide (saumure) ? Quelle est la limite ?
- 4°) A la limite, combien y a-t-il de phases présentes ? Que vaut la variance ?
- 5°) Mêmes questions à -25°C
- 5°) À -20°C, on fait évaporer le liquide. A partir de quand observe-t-on un solide ? Quelle est sa nature ?
- 6°) On récolte ce solide qu'on fait fondre à 25°C au printemps.  
On part de 100g de solide : quelle est la composition à 25°C ?

Exercice sans préparation

On fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la buténone. Après hydrolyse ménagée, on obtient deux produits A et B de formule  $C_5H_{10}O$ .

Donner la structure de ces deux composés.

Pourquoi doit-on effectuer une hydrolyse ménagée ?

On fait maintenant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur la cyclopropylméthylcétone. Après hydrolyse ménagée en présence d'acide bromhydrique, on obtient un composé de formule brute  $C_6H_{11}Br$ .

Proposer une structure pour le composé obtenu en vous aidant du spectre RMN :

$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Constante de couplage (Hz)
1,6	6	singulet	
2,6	2	multiplet	
3,3	2	triplet	7
5,1	1	triplet	2

Exercice 11 : D'après Oral de CCPQuestion de cours : Synthèse et réactivité des  $\alpha$ -étonesExercice : Dosage des ions cuivriques

L'ion cuivrique  $Cu^{2+}$  présente la propriété de s'entourer de six molécules d'eau pour former  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  ce qui confère a priori un caractère acide. On souhaite montrer qu'il est possible de négliger cette acidité.

On considère une solution aqueuse de nitrate cuivrique à la concentration  $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1°) a) Quelle est la couleur de l'ion cuivrique en solution aqueuse ?

b) Comment appelle-t-on une espèce susceptible de céder un proton ?

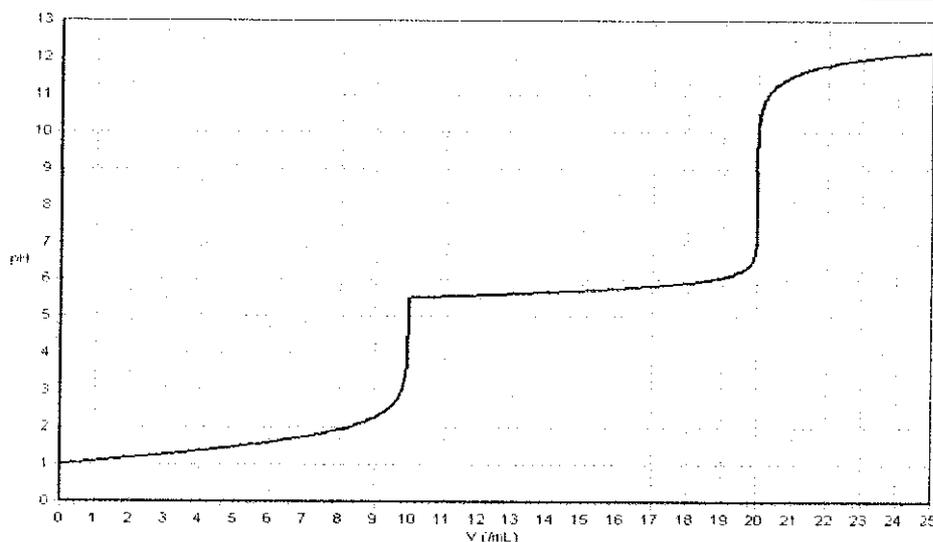
2°) a) La solution étudiée a un pH de 4,6. En considérant  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  comme un acide faible, donner la valeur de son  $pK_a$ .

b) Les ions  $Cu^{2+}$  peuvent de plus précipiter en  $Cu(OH)_2$  ( $K_s = 10^{-20}$ ). Donner le pH de début de précipitation.

c) En déduire que l'on peut négliger l'acidité de  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ .

3°) On dose 10,0 mL d'un mélange de nitrate cuivrique et d'acide nitrique avec de la soude à la concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On donne la courbe de dosage pH-métrique.



- Quelle(s) électrode(s) faut-il utiliser ? Quelle est leur utilité ?
- Écrire les équations des deux réactions de dosage et calculer leur constante.
- Préciser l'ordre des réactions.
- Déterminer graphiquement les volumes équivalents.
- Calculer les concentrations  $C_1$  en  $H_3O^+$  initiale et  $C_2$  en  $Cu^{2+}$  initiale.
- On souhaite déterminer le  $K_S$  de  $Cu(OH)_2$ . Dans quelle zone de la courbe (*i.e.* quel intervalle de  $v$ ) faut-il se placer ?

### Exercice 12 : D'après Oral de Centrale (Exercice avec préparation)

- Le soufre solide est constitué de molécules  $S_m$ , on cherche à déterminer  $m$ . Pour cela on dissout 0,95 g dans 52,21 g de naphthalène, la température de cristallisation de ce dernier diminue de 0,49 °C. On considèrera que les deux liquides forment une solution idéale et que les deux solides sont totalement immiscibles.
  - Donner l'allure du diagramme binaire de cristallisation.
  - Tracer les courbes de refroidissement pour le soufre pur, pour une solution de soufre diluée dans le naphthalène.
  - Établir l'équation du liquidus pour cette solution, la simplifier pour une fraction molaire  $x(\text{soufre}) \ll 1$ .
  - Utiliser l'équation ci-dessus pour déterminer  $x(\text{soufre})$  puis sa masse molaire.

Données :

$M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$  naphht 128,2 soufre 32,06

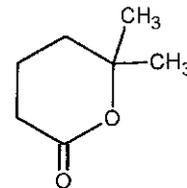
$T_F(\text{naphht}) = 80,2 \text{ °C}$ ,  $\Delta_F H^\circ(\text{naphht}) = 19,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (considéré comme indépendante de T)

- On étudie la dissociation  $H_2S(g) = 1/n S_n(g) + H_2(g)$   
 A l'équilibre,  $P_{H_2} = 0,225 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{tot}} = 1,0 \text{ bar}$  et le taux de dissociation de  $H_2S = 26,5 \%$ .  
 En déduire  $n$  et la constante d'équilibre.

### Exercice proposé ensuite sans préparation

Synthétiser la molécule ci-contre à partir de la cyclopentanone, du bromométhane et de l'éthanol et de tout réactif inorganique nécessaire.

Détailler les conditions expérimentales des différentes étapes.



### Exercice 13 : D'après Oral de X / ESPCI

On se propose de déterminer la structure d'une substance naturelle A ( $C_{11}H_{20}O$ ) présente sous forme d'un racémique, A possède un groupe OH.

a) Le sodium est-il un oxydant ou un réducteur ? Ecrire les deux demi-équations redox pour la réaction entre le sodium et un alcool.

La réaction de A avec le dichromate de potassium en solution aqueuse en milieu acide donne un acide carboxylique, que peut-on en conclure ?

b) On transforme A en B ( $C_{11}H_{18}$ ). Quelle fonction apparaît dans B ?

c) La réaction de B avec HBr donne C ( $C_{11}H_{20}Br_2$ ), que peut-on en déduire pour A ?

d) On réalise l'ozonolyse de B, on obtient

D =  $CO_2$ , E monoacide carboxylique  $C_5H_{10}O_2$  et F diacide carboxylique  $C_5H_6O_4$  facilement déshydratable.

- Est-ce une ozonolyse réductrice ou oxydante ?

- La chaîne de E est linéaire, donner sa formule topologique et son nom.

- Donner la formule topologique de F. Montrer qu'il peut avoir 3 stéréoisomères et les représenter dans l'espace.

On donne les  $pK_a$  des isomères cis et trans, indiquer auxquels ils correspondent et expliquer les différences d'acidité.

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
1	3,39	6,39
2	3,67	5,10

e) Donner la formule de B puis celle de A. Montrer que A présente 4 stéréoisomères, les représenter en précisant les relations de stéréoisomérisie.

#### Exercice 14 : D'après Oral de Centrale

##### Exercice avec préparation Diagramme de cristallisation silice ( $SiO_2$ )-alumine ( $Al_2O_3$ ).

On considère le diagramme (sous 1 bar) solide-liquide du binaire silice /alumine

On a porté en abscisse la fraction molaire en alumine, et en ordonnée la température en  $^{\circ}C$ .

Les coordonnées des points particuliers indiqués dans ce diagramme sont les suivantes :

A (0,08 ; 1595) B (0,3 ; 1750)

C (0,4 ; 1810) D (0,6 ; 1850) E (0,67 ; 1840)

1) a) Montrer que, pour un système binaire, on ne peut envisager l'équilibre, à pression constante, entre deux phases solides et le liquide que pour une température unique.

b) Quels sont les points du diagramme ci-dessus possédant cette propriété ?

c) Comment nomme-t-on la courbe séparant le domaine IV des autres domaines du diagramme ? Que représente-t-elle ?

d) Comment nomme-t-on le composé d'abscisse 0,6 ? Donnez en une définition.

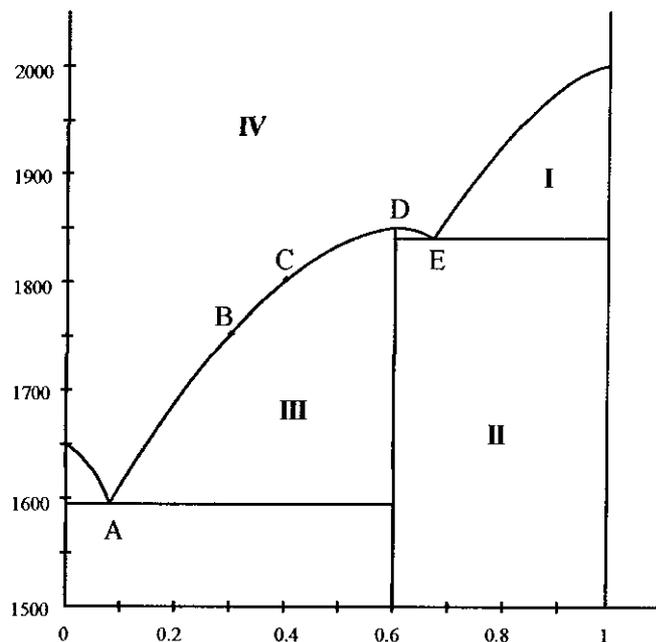
Etablissez sa formule sous la forme  $(SiO_2)_x(Al_2O_3)_y$ , où x et y sont des entiers de valeurs minimales que l'on déterminera (ce composé est appelé *mullite*).

f) Donner les natures des différentes phases rencontrées dans les domaines I, II, III, IV.

2) On porte à  $1900^{\circ}C$ , 768 g d'un mélange de silice et d'alumine de fraction molaire 0,4 en alumine, puis on laisse refroidir le système à pression constante jusqu'à  $1550^{\circ}C$ .

Donnez l'allure de la courbe d'analyse thermique au cours du refroidissement. Commentez les différentes étapes rencontrées.

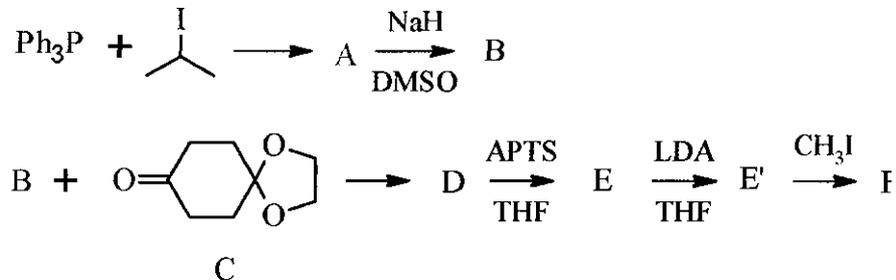
3) Calculez les nombres de moles des phases en présence, pour le système considéré au 2), lorsque celui-ci est maintenu à  $1750^{\circ}C$ .



4) Les observations microstructurales du système défini au 2), obtenu à 1550°C, montrent la présence de mullite noyée dans un verre silico-alumineux. Est-ce en accord avec le diagramme ? Quelle interprétation proposez-vous ?

Données : Masses molaires  $M_{\text{SiO}_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ g.mol}^{-1}$

### Exercice 15 : D'après Orale de X / ESPCI



- Nom de chaque réaction.
  - L'hydrure attaque-t-il le solvant ?
  - Spectre RMN de D : doublet de doublet 6H 1,7 ppm ; massif 4H 2,5 ppm ; massif 4H 2,3 ppm
  - Mécanisme de la protection
  - Comment préparer C ?
  - Comment prépare-t-on le LDA au laboratoire ?
- Rq de l'examinateur : l'intermédiaire E' n'est pas le carbanion mais bien l'ion énolate...

### Exercice 16 : D'après Oral de CCP

On considère la réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par  $\text{H}_2$ .

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
2. La réaction est réalisée en imposant  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ . On mesure la pression de l'eau vapeur dans l'enceinte pour différentes températures :

T (K)	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$

Calculer l'enthalpie standard de la réaction.

3. Dans une enceinte initialement vide de volume constant égal à 1 L on met  $10^{-4}$  mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 0,1 mole d  $\text{H}_2$ . La température est portée à 1000 K. Calculer à l'équilibre la composition du système.
4. A quelle température faut-il porter l'enceinte pour que l'oxyde de chrome soit entièrement réduit ?

Rq : enthalpie de réaction =  $414,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### Exercice 17 : D'après Oral de CCP

#### Question de cours

Diagrammes binaires solide-liquide : différents types de diagramme (intérêts et utilisations)

#### Exercice

1°) Proposer une synthèse de A en 2 étapes à partir d'un alcool primaire.



2°) ( $\alpha$ ) est le (S)-1-chloropentan-2-ol.

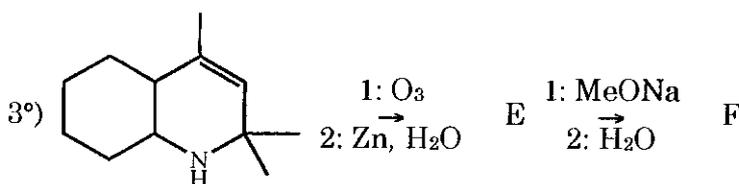
- a) Donner la formule semi développée de ( $\alpha$ ).

b) ( $\alpha$ )  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}}$  B  $\xrightarrow[2: \text{H}_2\text{O}]{1: \text{A}}$  C Pour B, disparition de la bande large en IR à  $3300 \text{ cm}^{-1}$

Donner la formule semi développée de B et le nom de la réaction.

c) Comment obtenir un diol vicinal cis à partir de la double liaison C=C de C ?

Combien de stéréo-isomères obtient-on ?



Donner les formules de E et de F..

### Exercice 18 : D'après Oral de X / ESPCI

#### Synthèses

On désire réaliser la synthèse du 1,1-diméthylcyclopropane à partir de méthanal et de 2-méthylpropanal.

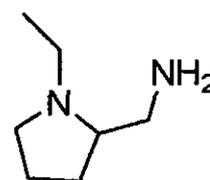
On fait réagir ces deux composés avec une base forte ; on obtient le composé A. Traité par  $LiAlH_4$  A conduit, après hydrolyse prudente, à B. l'action de  $PBr_3$  sur B donne C.

1. Identifier A, B et C et proposer un mécanisme simplifié pour chaque étape.

2. L'action d'un métal sur C donne le 1,1- diméthylcyclopropane.

Expliquer.

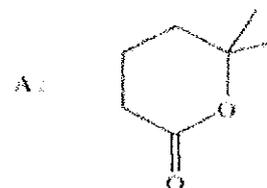
A partir d'éthène et d'acétonitrile, proposer une synthèse de :



### Exercice 19 : D'après Oral de Centrale

#### Exercice posé sans préparation

Proposer une synthèse de A à partir de cyclopentanone, d'éthanol et de tout composé inorganique.



### Exercice 20 : D'après ???

1. Le fer existe sous trois variétés cubiques. Pour des températures comprises entre  $910^\circ C$  et  $1400^\circ C$ , la variété cristalline stable (notée  $Fe_\gamma$  ou austénite) est de structure cubique face centrée.

1.1 Représenter la maille élémentaire de l'austénite

1.2 On suppose que les atomes de fer sont des sphères indéformables et que la structure est compacte. Donner la définition et déterminer l'expression littérale de la compacité de l'austénite.

1.3 Donner le nombre et la position des sites tétraédrique présents dans cette maille.

1.4 Donner le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille.

2. La variété cristalline stable à des températures inférieures à  $910^\circ C$ , (notée  $Fe_\alpha$ ) est de structure cubique centrée.

2.1 Représenter la maille élémentaire du  $Fe_\alpha$

2.2. Calculer la compacité du  $Fe_\alpha$ .

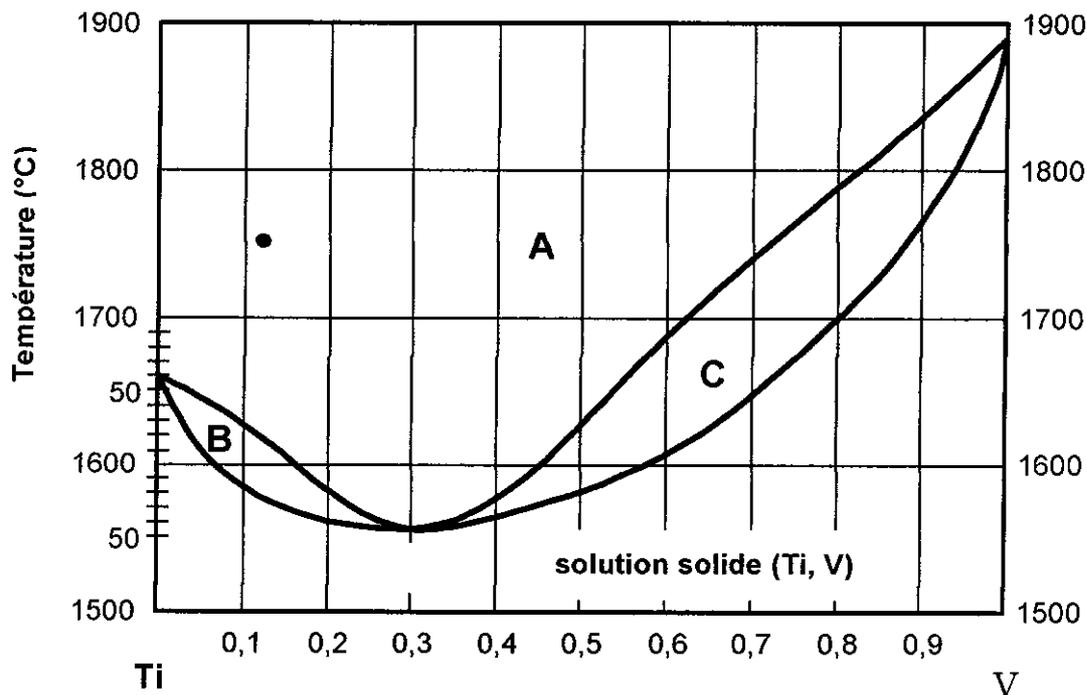
2.3 Indiquer le nombre et la position des sites octaédriques présents dans cette maille

L'austénite peut dissoudre une proportion notable de carbone (jusqu'à 2 % en masse) et former des aciers, alors que la variété  $Fe_\alpha$  n'en accommode que 0,02 % (en masse). Les atomes de carbone sont insérés dans les sites octaédriques du fer de rayon  $R_C$ . Les paramètres de maille pour le fer  $\alpha$  et l'austénite valent respectivement 286,6 pm et 359,1 pm.

- 3.1. Déterminer la taille des sites octaédriques en fonction du paramètre de maille  $a$  est égale pour une structure cubique à face centrée et puis pour une structure cubique centrée.
- 3.2. Pourquoi les aciers sont obtenus principalement à partir de la variété austénite ?
4. Donner l'expression littérale et numérique de la masse volumique du fer  $\alpha$  et de l'austénite en fonction du paramètre de maille en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

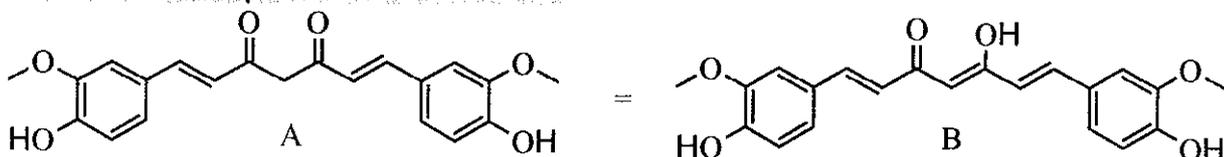
Exercice 21 : D'après Oral de E3A

Le diagramme binaire isobare solide-liquide simplifié vanadium-titane limité aux hautes températures est représenté ci-dessous sous une pression  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ , avec en abscisse la fraction massique en vanadium,  $w_V$ , et en ordonnée la température exprimée en degré Celsius :



- 1a. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines A, B et C.
- 1b. Un point remarquable I apparaît sur ce diagramme binaire pour une fraction massique en vanadium  $w_V = 0,3$  et une température  $T = 1560^\circ\text{C}$ . Préciser la propriété physique remarquable du mélange correspondant.
2. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions massiques en vanadium respectivement de  $w_V = 1,0$ ,  $w_V = 0,1$  et  $w_V = 0,3$ . Justifier votre réponse par un calcul de variance pour la dernière courbe.
3. Lors du refroidissement, à partir de  $1750^\circ\text{C}$ , du mélange représenté sur le diagramme par le point (●), donner la température d'apparition du premier cristal de solide et déterminer la composition en fraction massique de ce premier cristal de solide.
4. Un mélange liquide titane-vanadium est préparé à partir de 100 kg de vanadium et de 900 kg de titane. Ce mélange est porté à  $1600^\circ\text{C}$ . Indiquer la nature et la composition en fraction massique des phases en équilibre à cette température. Calculer les masses de titane et de vanadium dans chacune des phases.

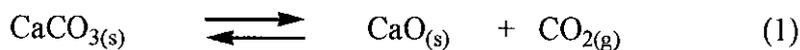
Exercice 22 : D'après Oral de X / ESPCI



- Expliquer l'équilibre en faveur de B.
- Quelles sont les caractéristiques des spectres UV, IR et RMN de A ?
- Proposer une synthèse de A à partir du 4-bromo-2-méthoxyphénol

### Exercice 23 : D'après Agro / Vétro

1- On considère l'équilibre hétérogène suivant (noté (1)):



À 1093 K, la constante d'équilibre vaut 0,2 ; à 1373 K, elle vaut 10,2.

Calculer la variance d'un système siège de l'équilibre (1).

2- On admet que les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle de température choisi.

Calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction de (1).

3- En partant d'un état d'équilibre établi à 820 °C, indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre (1) dans le cas d'une augmentation de température.

4- Calculer la température pour laquelle la pression en dioxyde de carbone vaut 1,0 bar à l'équilibre.

5- Dans un récipient initialement vide de volume  $V_1 = 41,5$  L, maintenu à 820 °C, on introduit 0,25 g de carbonate de calcium solide. Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.

6- On considère maintenant l'équilibre (noté (2)) :



La constante d'équilibre de (2) est liée à la température selon :  $\ln K_2 = -20544 / T + 21,0$

Dans un récipient initialement vide de volume  $V_2 = 22,4$  L, on introduit 1 mol de dioxyde de carbone et un excès de carbone solide.

Déterminer la température pour laquelle on obtient un mélange à l'équilibre contenant, en quantité de matière, deux fois plus de monoxyde de carbone que de dioxyde de carbone. Une résolution graphique est souhaitable.

7- On considère maintenant les deux équilibres (1) et (2) réalisés simultanément. Dans un récipient initialement vide, à 820 °C, de volume  $V_2 = 22,4$  L on introduit, au même instant, 1 mol de carbonate de calcium solide et 1 mol de carbone solide.

Déterminer les quantités de matière des constituants à l'état d'équilibre.

### Exercice 24 : D'après Oral de CCP

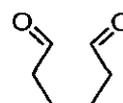
1. Préciser quels réactifs peuvent être utilisés pour la réaction :



2. Préciser également les conditions opératoires et le mécanisme.

3. Comment passer du cyclohexanol au cyclohexène ? Préciser le mécanisme.

Donner deux méthodes permettant ensuite d'obtenir :

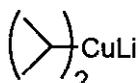


4. Qu'obtient-on par chauffage en milieu basique du produit

précédent ?

Donner le mécanisme.

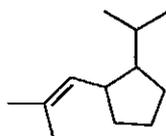
5. On fait réagir le produit obtenu avec :



Quel produit est obtenu après

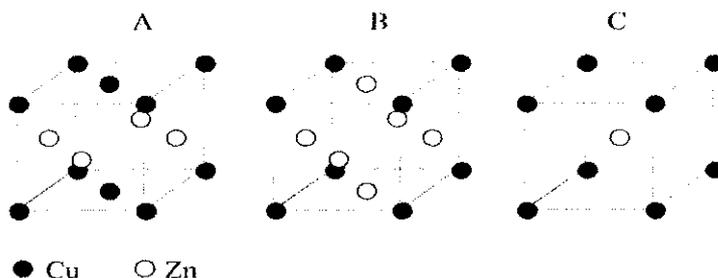
hydrolyse ?

7. Finalement comment obtenir :



**Exercice 25 : D'après CCP (option MP)**

1. Parmi les trois réseaux cubiques suivants (A, B, C) indiquer, en justifiant votre réponse, ceux qui sont en accord avec la formule CuZn.



2. La blende est une forme allotropique de sulfure de zinc (ZnS).

2-1. Déterminer le nombre de cations et d'anions par maille en expliquant votre calcul.

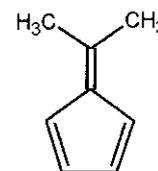
2-2. Indiquer la coordinence des cations par rapport aux anions et celles des anions par rapport aux cations.

2-3. Donner l'expression littérale reliant le paramètre de maille « a » à la masse volumique de la blende. Calculer sa valeur numérique sachant que la masse volumique de la blende est  $\rho = 4\,100 \text{ kg.m}^{-3}$

2-4. Sachant qu'il y a contact entre les cations et les anions, donner l'expression du paramètre de maille « a » en fonction des rayons ioniques et en déduire la valeur numérique de la somme des rayons du zinc et du soufre dans cette structure.

**Exercice 26 : D'après Centrale**

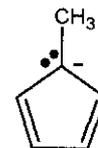
1. a. Le cyclopentadiène a un  $\text{pK}_a$  de 16. Expliquer la stabilité de la base conjuguée.  
b. En milieu basique, le cyclopentadiène réagit avec la propanone en donnant la molécule de fulvène ci-contre, expliquer.



2.a. A l'aide du logiciel *Hückel*, calculer les OF du fulvène.

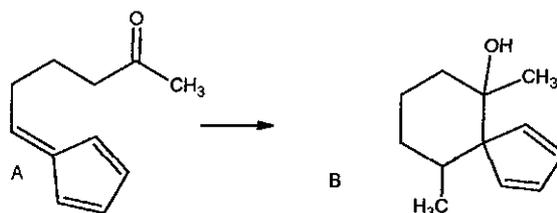
b. On opère sous contrôle orbitalaire. Quel est le carbanion obtenu après addition de chlorure de méthylmagnésium ? Quels sont les produits d'hydrolyse possibles ?

c. Pour trouver le produit majoritaire de l'hydrolyse on étudie l'anion suivant : calculer ses OF, conclusion.



3. a. Calculer les OF de la propanone. Comparer la réactivité de la propanone et du fulvène vis à vis d'un même nucléophile.

b. La réaction du diméthylcuprate de lithium sur la molécule A donne la molécule B, expliquer.



4. Que donnerait la réaction de l'éthène sur le fulvène ?

**Exercice 27 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)**

Exercice en live : Déterminer les domaines de prédominance ou de stabilité de l'aluminium(III) dans une solution de concentration totale en aluminium égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  sachant que :

Pour  $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{pK}_s = 32$

et pour  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

$\log(\beta) = 33$

**Exercice 28 : D'après Oral de CCP****Exercice: Synthèse de cycle à 5 C**

1°) Le cyclohexène A est traité par  $O_3$  à  $-78^\circ C$ , et après hydrolyse en présence de Zn on isole le produit B. Donner la formule de B

Combien de signaux présente le spectre RMN- $^1H$  du produit B ?

Quelle est la multiplicité de chaque signal ?

2°) Le produit B se cyclise pour donner C suivant une réaction dont on précisera le mécanisme (milieu basique).

3°) On chauffe le composé C en milieu acide et l'on obtient D, de formule brute  $C_6H_8O$ , qui donne un test positif à la liqueur de Fehling et décolore l'eau de brome. Expliquer.

4°) On oppose D à des ions cyanure dans l'éther ; après hydrolyse légèrement acide on obtient le composé E. Donner la formule de E.

5°) On reprend le composé D. On le traite par  $Li-CH_3$  dans le THF. Donner la formule semi-développée du produit F obtenu après hydrolyse.

Pourquoi utilise-t-on  $Li-CH_3$  et pas  $CH_3MgBr$  ?

7°) On traite F par du dihydrogène en présence de Nickel de Raney. Donner la formule semi-développée du composé G obtenu.

**Exercice 29 : Provenance inconnue**

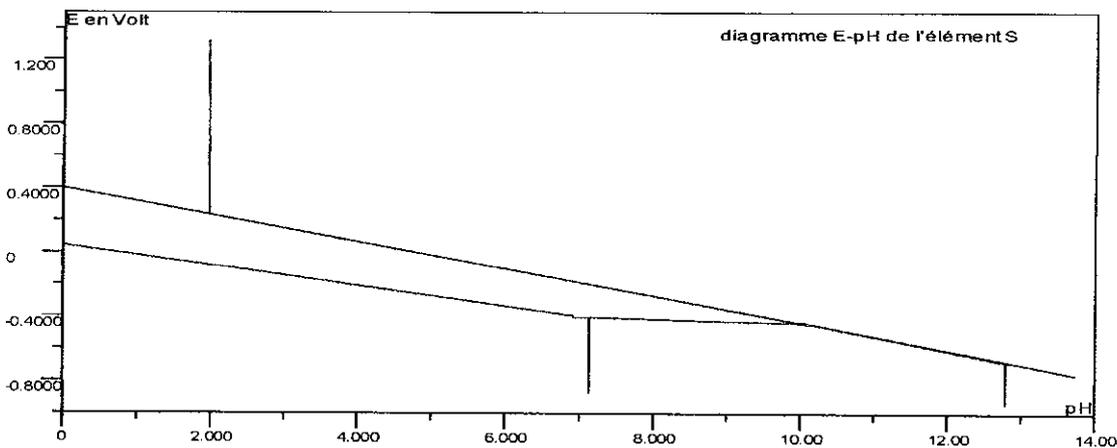
\* Placer dans le diagramme E-pH fourni les espèces au degré d'oxydation  $-II$ ,  $0$ , et  $VI$  du soufre ( $H_2S$  est un diacide de  $pK_a$  7 et 13).

\* Tracer sur le même graphe les frontières de l'eau et indiquer les couples concernés.

\* Que se passe-t-il si on ajoute de la soude  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à une solution contenant S ?

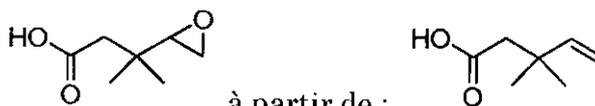
\* Une solution de  $H_2S$  est laissée à l'air libre. Que se passe-t-il ?

\* Calculer le pH d'une solution de  $H_2S$ , puis celui d'une solution de  $Na_2S$   $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Exercice 30 : D'après Oral de Centrale (avec préparation)**

L'acide chrysanthémique a pour formule : CC(C)C=C(C)C1(C)C(C)C1C(=O)O

2. 1) Combien cette molécule comporte-t-elle de stéréoisomères. Quelles relations existent entre ces isomères ?



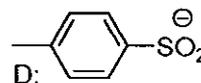
3. 2) Proposer une synthèse de A :  
Représenter l'isomère S de A.

Quel proton de A est acide ? Comment arracher ce proton ?

Proposer une voie de synthèse permettant de passer de A à l'acide chrysanthémique.

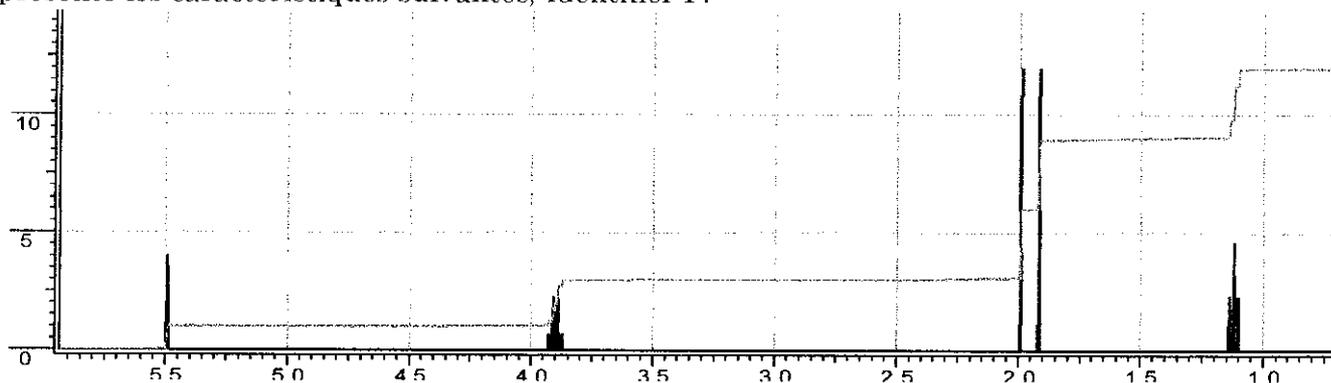
4. 3) Comment obtenir du 1-chloro-3-méthylbut-2-ène à partir de HCl et de 2-méthylbut-1,3-ène ?  
 SO<sub>2</sub>, mis en présence d'un organomagnésien, réagit comme CO<sub>2</sub>.

Proposer une synthèse de D à partir de benzène et de tout autre réactif.



Qu'obtient-on si on fait réagir D et ? Proposer un mécanisme. Le produit obtenu est noté E.

On considère d'autre part un produit F de formule brute C<sub>7</sub>O<sub>2</sub>H<sub>12</sub>. Le spectre RMN de F présente les caractéristiques suivantes, Identifier F.



A 0°C, dans le THF, en présence d'éthanolate de sodium, E réagit sur F pour donner l'ester

chrysanthémique : Expliquer cette transformation.

### Exercice 31 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

Il existe deux variétés d'étain :

Sn<sub>α</sub> (étain gris) structure diamant  $a = 650$  pm.

Sn<sub>β</sub> (étain blanc) structure quadratique centrée  $a = b = 320$  pm  $c = 550$  pm

Ces deux formes sont en équilibre sous la pression atmosphérique à T<sub>0</sub>=286 K

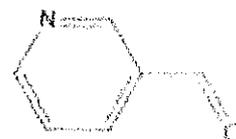
Dessiner chaque maille et calculer les masses volumiques ρ<sub>α</sub> et ρ<sub>β</sub>.

b) Quelle est la loi reliant la pression  $p$  au rapport des quantités de Sn<sub>α</sub> et Sn<sub>β</sub> ?

Comment expliquez-vous que des objets en étain, fabriqués à  $T > T_0$  se désagrègent si  $T < T_0$ , phénomène appelé *la peste de l'étain* (observé en fait si  $T < -50^\circ\text{C}$ ).

### Exercice 32 : D'après G2E (Synthèse de la nicotine)

1. En présence d'éthanolate de sodium, la 3-formylpyridine A et la N-méthylpyrrolidone B réagissent mole à mole pour donner, après hydrolyse acide, le composé C. Identifier C après avoir proposé un mécanisme pour cette réaction.



3-formylpyridine A

2. Le composé C réagit ensuite avec le dioxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>. On obtient le composé D de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Représenter la formule semi-développée du produit D obtenu.

3. On réalise l'hydrolyse acide du composé D en présence d'HCl concentré. On obtient un composé E (solide ionique) de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2+</sup>, 2Cl<sup>-</sup>.

3.1. Représenter la formule semi-développée du produit E obtenu

3.2. Proposer un mécanisme pour cette réaction d'hydrolyse.

4. La décarboxylation du composé E conduit à la formation du composé F de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>. On met le composé F en milieu basique et on obtient le composé G



N-méthylpyrrolidone B

G est ensuite transformé en composé H par action de Na BH<sub>4</sub> dans l'éthanol.

4.1. Représenter les formules semi-développées des produits F, G et H.

4.2. Donner le mécanisme de la réaction de passage de G à H.

5. H est chauffé pendant quelques heures en présence d'acide iodhydrique pour donner K.

Et enfin, le chauffage de K en présence de CaCO<sub>3</sub> conduit à la nicotine de formule C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.

Identifier K puis la nicotine

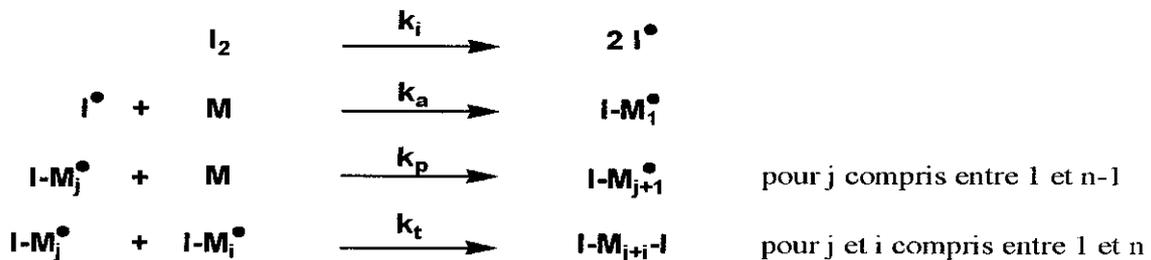
Exercice 33 : D'après CCP (Etude du polyéthylène)

1. Qu'appelle-t-on polymère linéaire ? Ramifié ?

2. Proposer un exemple d'initiateur de radical.

3. On propose ci-dessous un mécanisme simplifié de la polymérisation radicalaire de

l'éthylène, noté *M*, en présence d'un initiateur de radical, noté *I*<sub>2</sub>. I-M<sub>j</sub>• est un radical carboné contenant *j* monomères *M* :



3.1. Exprimer la vitesse d'amorçage *v<sub>a</sub>* en fonction de *k<sub>i</sub>* et [*I*<sub>2</sub>].

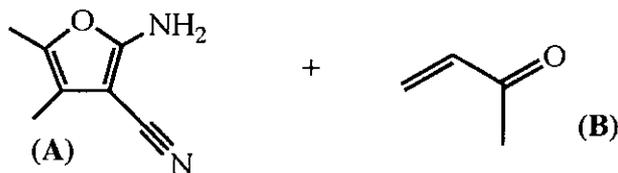
3.2. Etablir les équations résultant de l'application de l'approximation de l'état quasi stationnaire au radical I-M<sub>1</sub>• et I-M<sub>j</sub>•.

3.3. Evaluer  $\sum_{j=1}^n [I-M_j^\bullet]$  en supposant que le degré de polymérisation est très grand.

3.4. Dans le cadre de l'approximation des chaînes longues, établir l'expression de la vitesse globale de disparition du monomère *M* ou vitesse de polymérisation.

Exercice 34 : D'après Oral de Centrale (Exercice sans préparation)

On considère la réaction entre A et B obtenue par simple chauffage



1°) L'énergie des OM π de A sont :  $\alpha + 2,83\beta$  ;  $\alpha + 2,26\beta$  ;  $\alpha + 2,17\beta$  ;  $\alpha + 1,80\beta$  ;  $\alpha + 1,60\beta$  ;  $\alpha + 0,88\beta$  ;  $\alpha + 0,32\beta$  ;  $\alpha - 0,70\beta$  ;  $\alpha - 1,19\beta$  ;  $\alpha - 1,97\beta$

L'énergie des OM π de B sont :  $\alpha + 2,41\beta$  ;  $\alpha + 1,58\beta$  ;  $\alpha + \beta$  ;  $\alpha - 0,41\beta$  ;  $\alpha - 1,58\beta$ .

Identifier la HO et la BV de A et de B (calculs déjà faits grâce au logiciel Hückel).

Quelle est l'interaction dominante ? (on pourra faire un diagramme énergétique)

2°) Donner la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder. Représenter le produit (C) obtenu. La réponse est-elle unique ?

3°) L'ouverture d'un cycle de (C) se fait très simplement. Identifier le produit obtenu, noté (D).

4°) Écrire (E), forme tautomère de (D).

5°) Qu'obtient-on après déshydratation de (E) ?

**Exercice 35 :** D'après oral de Centrale (sans préparation)Exercice en direct

- Soit 10 mL d'une solution d'acide faible AH (0,10 mol.L<sup>-1</sup>, pK<sub>a</sub> = 5,0) Calculer le pH.
- On ajoute dans le bécher 20 mL d'un solvant S non dissociant tel que [AH]<sub>S</sub>/[AH]<sub>aq</sub> = 17. Calculer le nouveau pH.

**Exercice 36 :** D'après oral de Centrale (avec préparation)Étude du polystyrène non ramifié

On suppose que le processus de polymérisation est radicalaire et qu'il n'y a pas de ramification.

- 1) Indiquer pourquoi on a un enchaînement tête à queue.
- 2) On considère la réaction de propagation :  $M_n^\bullet + M \rightarrow M_{n+1}^\bullet$   
On suppose que  $\Delta_p H^\circ$  et  $\Delta_p S^\circ$  ne dépendent ni de  $n$  ni de la température.  
On donne  $E(C-C) = 347 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $E(C=C) = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- Calculer  $\Delta_p H^\circ$ .
  - En réalité  $\Delta_p H^\circ = -69,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Comment expliquer cette différence ?
  - On donne  $\Delta_p S^\circ = -100 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Expliquer son signe.
  - Trouver la température plafond au-delà de laquelle la polymérisation est défavorisée.
- 3) La polymère est amorphe et  $T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$   $T_f = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Donner l'allure de la variation du module d'Young en fonction de la température.

Étude du polystyrène ramifié

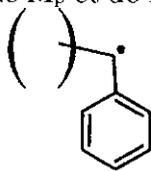
- On rajoute du paradivinylbenzène. Expliquer pourquoi le polymère prend une forme tridimensionnelle.

- Qu'est-ce qui change alors dans la courbe du module d'Young ?

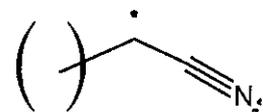
Étude de la copolymérisation

On prend du polystyrène  $M_p$  et de l'acrylonitrile  $M_A$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ).

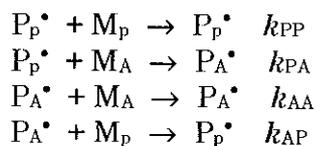
Soit  $P_p^\bullet$  une molécule de polymère dont le bout de chaîne se termine par :



$P_A^\bullet$  une molécule de polymère dont le bout de chaîne se termine par :



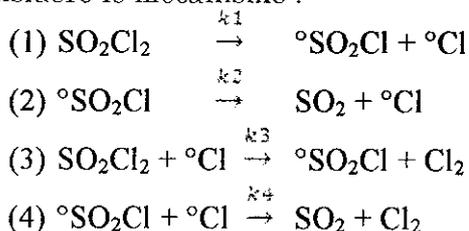
On a :



- Trouver une relation entre  $d[M_A]/d[M_p]$ ,  $[M_A]/[M_S]$  et les  $k$ .
- De quel type est le copolymère si  $k_{AA} = k_{AP}$  et  $k_{PA} = k_{PP}$  ?
- id si  $k_{AA} < k_{AP}$  et  $k_{PA} > k_{PP}$  ?

**Exercice 37 :** D'après X / ESPCIExercice 1

On considère le mécanisme :



1. Montrer que c'est le mécanisme d'une réaction en chaîne. Nommer les différentes étapes. Identifier le maillon.

- Ecrire le bilan de cette réaction. Peut-on définir l'ordre de cette réaction à partir de ce bilan ?
- A quelles espèces peut-on appliquer l'A.E.Q.S. ? Montrer que la réaction est d'ordre 1 et exprimer sa constante de vitesse en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires.
- Que devient l'expression de la loi de vitesse dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes » ?
- Donner le profil énergétique de l'étape 3 en considérant que  $\Delta X = E_{S-Cl} - E_{Cl-Cl} = 0,1 \text{ eV}$ .
- Dans le cadre de l'approximation des « longues chaînes », montrer que la réaction suit la loi d'Arrhenius et exprimer  $E_A$  en fonction des énergies d'activation des étapes 1 à 4.

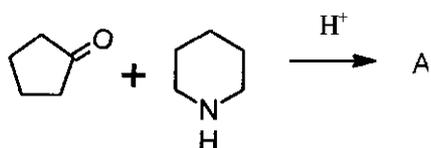
Exercice 2

Donnée :  $NH_4^+/NH_3$   $pK_a = 9,2$

- Calculer le pH d'une solution  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ammoniac dans l'eau.
- Calculer le pH d'une solution  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ammoniac dans l'eau.
- Calculer le pH d'une solution  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} NH_3$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} NH_4^+$  dans l'eau.
- Suite ...

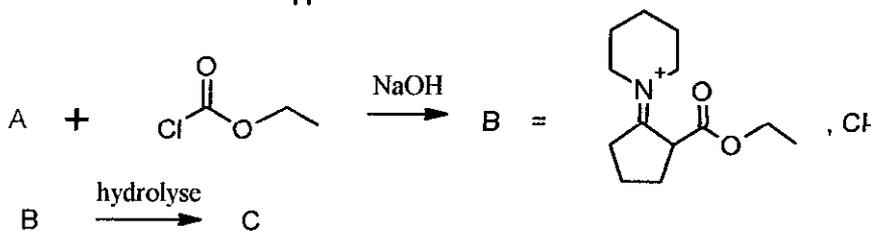
Exercice 38 : D'après oral de Centrale (avec préparation) Synthèse du Doxaprost

1)



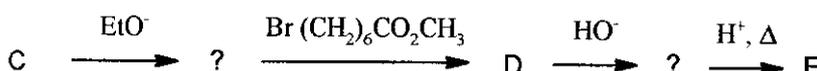
Formule de A et mécanisme ?

2)

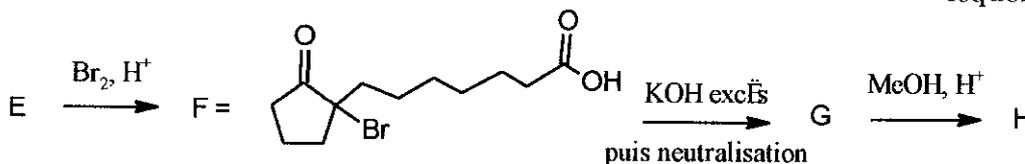


Mécanisme et formule de C ?

3)

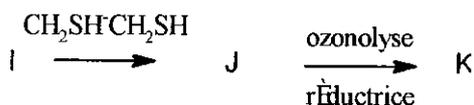


Lors de la formation de E il se produit un dégagement gazeux, lequel ? Mécanisme ?

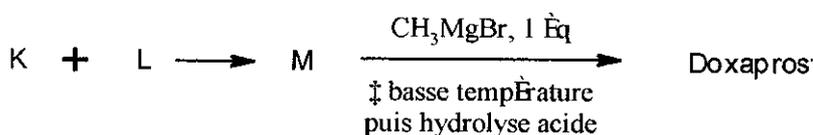
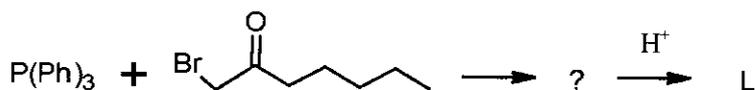


H est traité par  $(CH_2=CH)_2CuLi$ , après acidification on obtient I dont on donne les caractéristiques spectrales : RMN : 3H vinyliques couplés, IR : pas de bande avant  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

4)



5)



**Exercice 39 : D'après X / ESPCI**

Le dioxygène peut capter un électron pour donner l'ion superoxyde noté A. On se propose d'étudier sa structure et son diagramme potentiel-pH.

1) Tracer le diagramme des OM du dioxygène. En déduire la valeur de son indice de liaison. Discuter de la nature des liaisons et du magnétisme de  $O_2$ .

2) La multiplicité de spin d'une espèce est donnée par  $2S + 1$ . Calculer la multiplicité de spin de  $O_2$  dans son état fondamental et dans son premier état excité. Est-il possible de représenter  $O_2$  par un schéma de Lewis raisonnable ?

3) Proposer un schéma de Lewis pour l'ion superoxyde A. Comment nomme-t-on une telle espèce ? A est la base conjuguée d'un acide ( $pK_a \approx 5$ ), représenter cet acide.

En solution aqueuse, cet acide s'oxyde en libérant du dioxygène (couple 1); il peut aussi être réduit en peroxyde d'hydrogène (couple 2). Ecrire les demi-équations électroniques correspondantes.

$$E_1^\circ = -0,05 \text{ V et } E_2^\circ = 1,34 \text{ V}$$

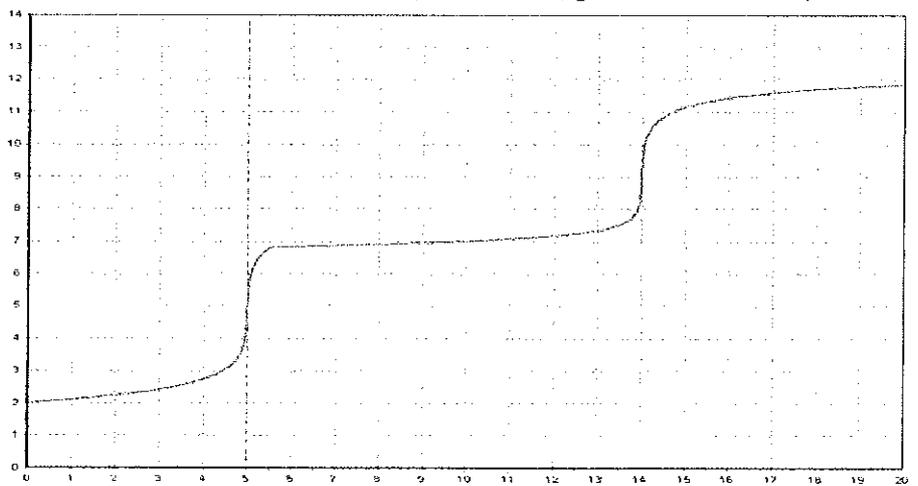
$H_2O_2$  est un acide faible de  $pK_a = 11,6$ .

4) Tracer E en fonction de pH pour le couple 1. La concentration de tracé est de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et on prendra une pression de 1 bar pour les espèces gazeuses.

5) Superposer les frontières E en fonction de pH pour le couple 2. Placer les différentes espèces dans le diagramme. Que peut-on en déduire pour A et pour son acide conjugué

**Exercice 40 : D'après oral de Centrale (sans préparation)**Exercice en direct

On dose 50 mL d'une solution de nitrate de zinc et de chlorure d'hydrogène par l'hydroxyde de sodium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient la courbe ( $V_e = 5 \text{ mL}$ ,  $pH = 5$  et  $14 \text{ mL}$ ).



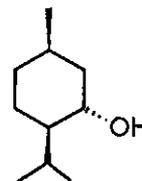
- 1) Comment obtient-on expérimentalement cette courbe ?
- 2) Déterminer les concentrations.
- 3) Déterminer le  $pK_s$  de  $Zn(OH)_2$ .
- 4) Quelle serait l'allure de la courbe de titrage conductimétrique ?

**Exercice 41 : D'après Oral de CCP**Question de cours

Le potentiel chimique.

Exercice Le menthol

- 1) - Dessiner la molécule en perspective et en représentation de Newman la conformation chaise la plus stable du menthol.
- Combien de stéréoisomères comporte le menthol ?
- Représenter un énantiomère du menthol.
- Donner les configurations des centres asymétriques.



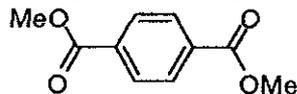
2) On chauffe le menthol en présence d'acide sulfurique dans des conditions favorisant un processus bimoléculaire, on obtient A.

3) On traite A par  $\text{OsO}_4$  puis réduction. Donner la structure du produit B obtenu.

### Exercice 42 : D'après Centrale

On souhaite préparer du PET (polyéthylène téréphtalate) à partir d'éthylène glycol ( $\text{HO}-\text{CH}_2-$

$\text{CH}_2-\text{OH}$ ) et de téréphtalate de diméthyle :



#### I. Préparation du PET

1. Proposer une synthèse simple de l'éthylène glycol à partir de l'éthylène.  
Proposer une synthèse simple du téréphtalate de diméthyle à partir du benzène.
2. Quel est le motif du PET ?
3. Proposer un mécanisme pour la réaction de polymérisation.

#### II. Etude cinétique :

4. On pose :  $C_0/2 = [\text{glycol}]_0 = [\text{diester}]_0$  et  $C/2$  la concentration des mêmes espèces à l'instant  $t$ . On note  $p$  le degré d'avancement de la réaction.
  1. Trouver une relation entre  $p$ ,  $C$  et  $C_0$ .
  2. La loi de vitesse est  $v = k.[\text{glycol}].[\text{diester}]$ . Cette loi était-elle prévisible ?  
Etablir une relation entre  $C$ ,  $C_0$ ,  $t$ ,  $p$  et  $k$ .
  3. Trouver une relation entre  $\overline{DP}_n$  et  $p$ . Commenter.
  4. Un tableau donnant les variations de valeurs de  $\overline{M}_n$  en fonction du temps est fourni.  
Vérifier la validité de la loi de vitesse proposée précédemment.

#### III. Le PET est utilisé pour la fabrication de bouteilles contenant des boissons gazeuses.

1. Quel gaz est présent dans les bulles d'une telle boisson ?
2. Proposer une méthode permettant de déterminer la concentration des ions  $\text{HCO}_3^-$  et du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dissous dans une solution aqueuse.  
Données :  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  se comporte comme un diacide de  $\text{p}K_a = 6,2$  et  $10,3$

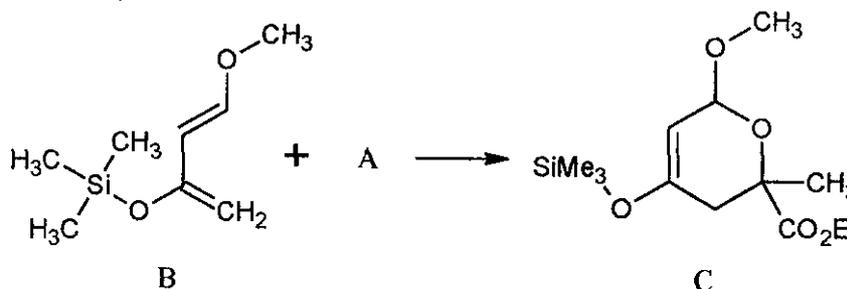
### Exercice 43 : D'après Centrale

#### Exercice 1 avec préparation

1) A de formule brute  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  est de type  $\text{G}_1-\text{CO}-\text{CO}-\text{G}_2$ . Formule développée ? Le nommer.

$\delta(\text{ppm})$	intégration	multiplicité
4,1	2	quadruplet
2,2	3	singulet
1,6	3	triplet

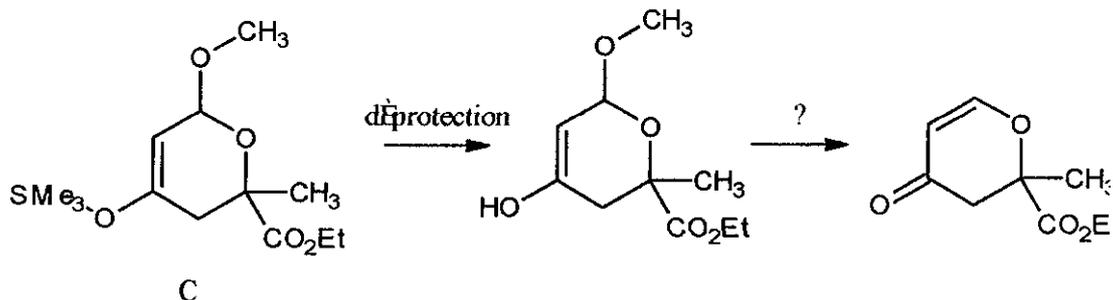
2) On fait réagir A sur B, on obtient C :



a) On modélise B par B' dont on donne les OF. Quels sont les signes de  $\alpha$  et  $\beta$  ? Quelles sont les principales caractéristiques de la réaction de Diels Alder ?

b) Proposer une molécule A' pour modéliser A et déterminer les OF à l'aide du logiciel Hückel. Conclure quand à la pertinence du contrôle orbitalaire. Préciser les mouvements électroniques.

- 3) Quel est *a priori* le nombre de stéréoisomères de C ? Quels sont ceux obtenus ? Le justifier par l'approche spatiale, donner les configurations absolues de C\*.
- 4) Tracer à l'aide du logiciel les OF de la forme énolique de A. Conclure sur le produit majoritairement obtenu.
- 5)



Expliquer le mécanisme de la dernière étape en milieu acide.

#### Exercice 44: D'après CCP

##### Exercice

On dose 2 mL d'une solution saturée de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par une solution  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

1. Que se passe-t-il au cours du dosage ?
2. Quelle est l'équation de la réaction ?
3. Tracer l'allure des variations de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction du volume de solution  $\text{AgNO}_3$  ajouté.
4. Par quel facteur faut-il multiplier  $\sigma$  pour linéariser la courbe obtenue ? Comment déterminer le volume d'équivalence ?
5. Sachant que le volume d'équivalence vaut 7,1 mL, déterminer la solubilité et le produit de solubilité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dans l'eau à 20 °C.
6. La même expérience reproduite à 60 °C donne un volume d'équivalence égal à 5,45 mL. Calculer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium en précisant les approximations effectuées.
7. Quelle autre manipulation proposeriez-vous pour déterminer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de lithium dans l'eau.

Question de cours : Hydrolyses en chimie organique.

#### Exercice 45 : D'après X/ESPCI

- 1) L'acétate d'éthyle se condense sur lui-même en présence d'éthanolate en solution dans l'éthanol, on obtient A
- 2) Proposer une synthèse de l'acrylonitrile B à partir de :  
a. l'éthanal en 2 étapes b. l'éthène en 3 étapes
- 3) L'action de HBr sur l'acrylonitrile conduit à C :  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{CN}$ , avec ou sans peroxyde expliquer.
- 4) A réagit sur C en présence d'éthanolate de sodium, on obtient D.
- 5) On procède à la réduction du groupe nitrile avec  $\text{H}_2$  (10 bars 80°C), on obtient E.
- 6) On protège le groupe cétone avec l'éthane diol en présence de  $\text{H}^+$ , on obtient F. A quel pH l'acétal est-il stable ?
- 7) En présence de  $\text{H}^+$ , E se transforme en G ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ ), expliquer.
- 8) Chauffé en milieu acide, G se transforme en H par une décarboxylation dont on expliquera le mécanisme.

#### Exercice 46 : D'après Centrale (avec préparation)

On considère la dimérisation du buta-1,3-diène A.

- 1) Donner la formule de A<sub>2</sub>
- 2) On donne les énergies et les coefficients des OM, interpréter la réaction.

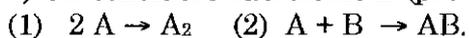
E	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_4$
$\alpha + 1,618 \beta$	0,372	0,602	0,602	0,372
$\alpha + 0,618 \beta$	0,602	0,372	- 0,372	- 0,602
$\alpha - 0,618 \beta$	0,602	- 0,372	- 0,372	0,602
$\alpha - 1,618 \beta$	0,372	- 0,602	0,602	- 0,372

3) On introduit A dans une enceinte de volume  $V$  constante, à  $330^\circ\text{C}$ . Le système est gazeux. On mesure l'évolution de la pression totale  $p$  au cours du temps.

Quel est l'ordre de la réaction ?

$t = 0$ ,  $p = 1$  bar ;  $t = 40$  min,  $p = 0,74$  bar. En déduire la constante de vitesse et le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction.

4) On considère l'acroléine B (pro-2-èneal) et les deux réactions simultanées :



À  $330^\circ\text{C}$  on mesure au bout de 40 min que 75% de A et 68 % de B ont disparu.

a) On donne les énergies et les coefficients de l'acroléine, donner la formule de AB.

E	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_4(O)$
$\alpha + 1,88 \beta$	0,228	0,429	0,577	0,657
$\alpha + \beta$	- 0,577	- 0,577	0	0,577
$\alpha - 0,35 \beta$	- 0,657	0,228	0,577	- 0,429
$\alpha - 1,53 \beta$	0,429	- 0,657	0,577	- 0,228

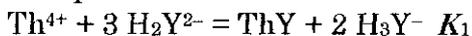
b) Interpréter les pourcentages de disparition à l'aide de la théorie des OF.

Quelle est la réaction la plus rapide ?

#### Exercice 47 : D'après CCP

On veut doser une solution de thorium(IV). On prélève 10 mL de solution contenant  $x$  mmol de  $\text{Th}^{4+}$  et on ajoute 0,050 mmol d'EDTA.

Il se produit la réaction :



1) Calculer la constante  $K_1$

On donne :  $\log \beta(\text{ThY}) = 23$  ;  $\text{p}K_a(\text{H}_4\text{Y}) = 2,0 - 2,7 - 6,2 - 10,2$ .

2) On dose l'EDTA restant par une solution de soude à  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$V_{e1} = 1,0 \text{ mL} \quad V_{e2} = 4,0 \text{ mL}$$

Ecrire les deux réactions du dosage. En déduire  $x$  et  $[\text{Th}^{4+}]_0$ .

3) Calculer le pH à la 2<sup>e</sup> équivalence et aussi  $[\text{Y}^{4-}]$ .

4) On donne la courbe de titrage, évaluer  $K_s(\text{Th}(\text{OH})_4)$ .

#### Exercice 48 : D'après X/ESPCI

Le chlore ( $M = 35,453 \text{ g.mol}^{-1}$ ) possède deux isotopes naturels  $^{35}\text{Cl}$  ( $M = 34,969 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $^{37}\text{Cl}$  ( $M = 36,966 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

1) Calculer l'abondance relative de ces deux isotopes.

2) Donner la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental en rappelant les règles de remplissage.

3) Quelles sont les O.A. de valence ?

4) Donner les nombres d'oxydation de Cl.

5) Donner la configuration électronique la plus stable de  $\text{Cl}_2$  sachant que le diagramme est corrélé (que signifie diagramme corrélé ?)

6) Calculer l'indice de liaison de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_2^+$ .

7) Désigner les HO et BV de  $\text{Cl}_2$ . Stabilité du premier état excité.

8) Le dichlore gazeux est jaunâtre. A quelle longueur d'onde cela correspond-il ?

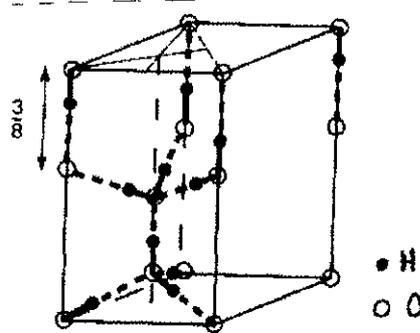
**Exercice 49 : D'après X/ESPCI****Structure de la glace ordinaire**

1) Donner des exemples de cristaux moléculaires. Dans les cristaux de glace, quelle est la nature des interactions entre les molécules d'eau ? Comment sont-elles disposées ? Dessiner la structure de la glace de type diamant.

2) La glace ordinaire  $I_h$  est une variété hexagonale de type Würtzite.

Dessiner les coupes de cote 0,  $c/2$ ,  $5c/8$  et  $c$  en notant les positions des atomes d'oxygène.

3) Quelle relation y a-t-il entre  $c$  et  $a$  ?



1) Combien y a-t-il de molécules d'eau dans une maille hexagonale ?

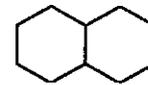
2) La masse volumique de cette variété de glace à  $0^\circ\text{C}$  est  $\rho / \text{kg.m}^{-3} = 917$ , en déduire la valeur de  $a$ .

3) La longueur de la liaison covalente est de 97 pm, en déduire celle de la liaison hydrogène.

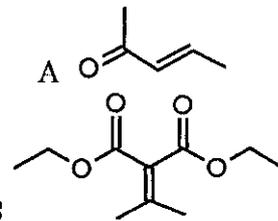
**Exercice 50 : D'après Centrale (avec préparation)****Synthèse de l' $\alpha$ -vétivone (principal composé odoriférant du vetiver)**

1) Combien de stéréoisomères comporte le 1,2-diméthylcyclohexane ?

2) Représenter les stéréoisomères de la décaline (ci-contre)



3) a) proposer une synthèse de A à l'aide de réactions d'aldolisation et crotonisation.



b) On fait réagir le propanone sur le malonate de diéthyle en présence d'éthanolate de sodium, on obtient B. Expliquer.

c) B est traité par  $\text{LiAlH}_4$ , on obtient C. Quel solvant faut-il choisir, pourquoi ?

d) C est traité par  $\text{PBr}_3$ , on obtient un composé dibromé D. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé  $\text{HBr}$  ?

e) On fait réagir D avec le malonate de diéthyle. Expliquer (sans détailler les mécanismes) les réactions qui permettent d'obtenir E.

Traité en milieu basique E donne F, expliquer. (il s'agit de la Condensation de Dieckmann)

f) En milieu basique, A et F donnent G, expliquer. (NDLR annellation de Robinson)

g) Proposer une suite de réactions conduisant à l' $\alpha$ -vétivone H. Combien a-t-elle de stéréoisomères ?

