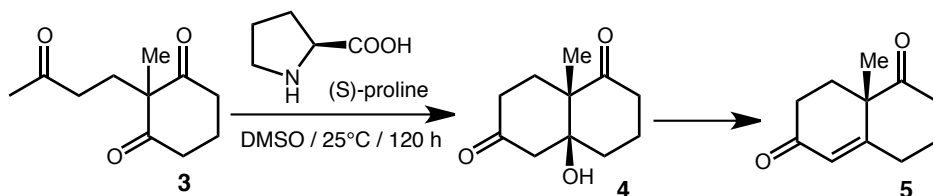


PREPARATION ECRITS DE CHIMIE 2020

Exercice 1 : Sujet très inspiré de l'écrit du CAPES 2013

I. Étude de la réaction de Hajos-Parrish

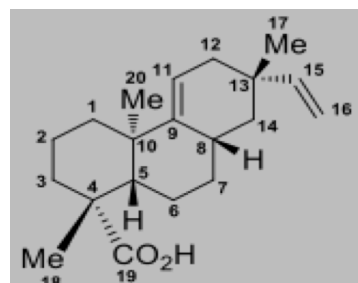
La réaction de Hajos-Parrish, décrite ci-dessous, est une réaction énantiosélective de cyclisation d'une trione telle que **3**, catalysée par la proline. Le substrat trione **3** est lui-même obtenu par addition d'une énone **1** et d'une 1,3-dione **2**.



1. Proposer une rétrosynthèse de (**3**) en utilisant une addition de Michael. Quel est le nom des réactifs choisis ?

2. Comment passer de (**3**) à (**4**) ? Précisez les conditions opératoires.

3. Proposer un mécanisme, en milieu basique, pour le passage de (**4**) à (**5**). Comment appelle-t-on communément cette réaction ?



II. Application à la synthèse de l'acide (-)-acanthoïque.

1. Que signifie le (-) dans l'écriture acide (-)-acanthoïque ?

2. Combien de stéréoisomères de configuration existe-t-il de l'acide (-)-acanthoïque ?

3. Déterminer le descripteur stéréochimique de l'atome C₈ de l'acide (-)-acanthoïque

III. Synthèse du composé **9**

1. Donner la structure de (**6**) et (**7**) qui permettent d'obtenir (**8**) par une réaction de Hajos-Parrish

2. Donner la structure de (**9**). Donner le mécanisme de la réaction. Justifier la régiosélectivité

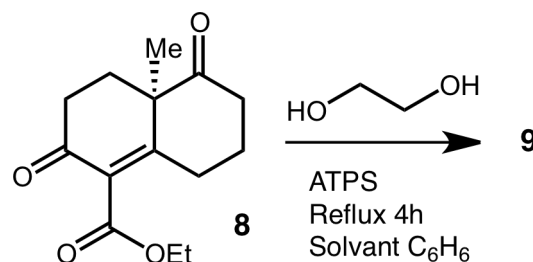
3. Le produit **9** présente 2 bandes intenses d'absorption en spectroscopie infrarouge à 1728 et 1674 cm⁻¹. Attribuer ces deux bandes.

4. Attribuer les signaux S_a à S_f obtenus pour le composé **9** en RMN du proton.

Signal	δ / ppm	Multiplicité	Couplage	Intégration
S _a	4,23	quadruplet	J = 6,9 Hz	2 H
S _b	3,98-3,89	multiplet		4 H
S _c	2,46-2,41	multiplet		2 H
S _d	2,33-1,61	2 multiplets		8 H
S _e	1,34	singulet		3 H
S _f	1,25	triplet	J = 6,9 Hz	3 H

5. Préciser comment

l'utilisation d'un appareil de Dean-Stark lors du passage de **8** à **9** permet d'améliorer le rendement de la réaction ? Dessiner le montage utilisé.



Exercice 2 : D'après Oral de Centrale (avec préparation)

Le fer solide existe dans la nature sous deux variétés allotropiques : Fe_α et Fe_γ .

Le Fe_α a une structure cubique centrée de paramètre $a_\alpha = 286 \text{ pm}$

Le Fe_γ a une structure cubique faces centrées de paramètre $a_\gamma = 350 \text{ pm}$

$M_{\text{Fe}} \approx 56 \text{ g.mol}^{-1}$ et $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

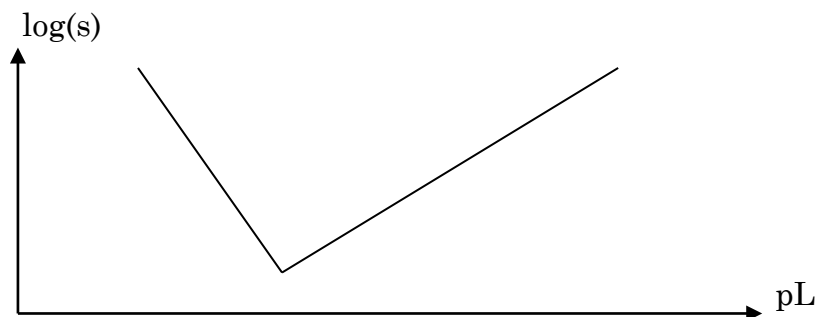
- Déterminer les masses volumiques du Fe_α et du Fe_γ .
- Déterminer le rayon de la plus grosse particule pouvant s'insérer dans une cavité octaédrique irrégulière du Fe_α .
- Déterminer la variance de l'équilibre $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$.
- On diminue progressivement la température d'un fil de fer de 1000 à 800 °C. La longueur du fil diminue légèrement puis augmente brutalement avant de diminuer légèrement à nouveau. Expliquer.

Exercice 3 : D'après X / ESPCI

L'ion Ag^+ et l'ion L^{2-} peuvent donner un précipité $\text{Ag}_2\text{L}(\text{s})$, de produit de solubilité K_s , et un complexe AgL_2^{3-} , de constante de formation β_2 . On désigne par s la solubilité du précipité.

a) Définir s et montrer la relation $2s = (K_s/[\text{L}^{2-}])^{1/2} + \beta_2 \cdot K_s^{1/2} \cdot [\text{L}^{2-}]^{3/2}$.

Soit $\text{pL} = -\log[\text{L}^{2-}]$, la courbe $\log(s)$ en fonction de pL présente l'allure suivante :



La courbe présente en fait un arrondi au voisinage du minimum de solubilité.

b) Interpréter qualitativement cette courbe.

c) On ajoute quelques gouttes d'une solution de L^{2-} dans 10 mL d'une solution d'ions Ag^+ de même concentration, on observe un précipité; expliquer.

d) On ajoute quelques gouttes d'une solution d'ions Ag^+ dans 10 mL d'une solution de L^{2-} de même concentration, le système reste limpide; expliquer.

Exercice 4 : D'après oral de Centrale (sans préparation)Exercice en direct

1) On introduit $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Ag_2CrO_4 dans 1,0 L d'eau. Quelles sont les concentrations à l'équilibre ?

$$\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12.$$

$$\text{p}K_a(\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 6$$

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{HCrO}_4^-) < 0$$

2) Quelle quantité d'acide fort faut-il ajouter pour le redissoudre ?

Calculer le pH à l'équilibre.

Exercice 5 : D'après X / ESPCI (Synthèse du chloramphénicol)

Le para-nitrotoluène **A** est oxydé par une solution acide et concentrée de permanganate de potassium; le composé **B** obtenu est soumis à l'action du chlorure de thionyle pour donner **C**, un chlorure d'acyle.

Le malonate de diéthyle réagit sur un équivalent d'éthanolate de sodium pour donner **D**. L'ajout de **C** permet l'obtention du composé **E**. **E** est transformé en **F** par hydrolyse basique à chaud suivie d'une neutralisation. Le chauffage de **F** en milieu acide conduit à **G**.

Le spectre RMN de **G** comporte deux doublets, chacun intégrant pour 2H, l'un à 8,3 ppm, l'autre à 8,1 ppm et un singulet pour 3H vers 3ppm (valeur estimée).

L'action du dibrome sur **G** permet d'obtenir **H**, une α -bromocétone.

L'action de l'ammoniac en excès sur **H** conduit à **I** présentant encore une bande IR d'absorption vers 1700 cm^{-1} . On passe de **I** à **J** par action de l'anhydride éthanoïque puis de **J** à **K** ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$) par action du méthanal en milieu basique.

La réduction du groupe carbonyle de **K** conduit à **L** qu'une hydrolyse basique à chaud transforme en **M**. **M** traité par le chlorure de 2,2-dichloroéthanoyle ($\text{Cl}_2\text{CH-COCl}$) donne le chloramphénicol.

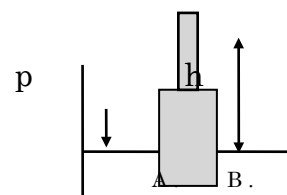
1. Préciser les structures des composés intervenant dans cette synthèse en commentant les différentes transformations.
2. Représenter le chloramphénicol et préciser si sa synthèse est stéréospécifique.
3. Proposer un réducteur pour le passage $\text{K} \rightarrow \text{L}$ et indiquer quel autre groupe est susceptible d'être réduit.
4. Quelle est l'utilité de l'étape d'acylation ($\text{I} \rightarrow \text{J}$) ?

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

Pour déterminer la masse molaire des macromolécules, on peut utiliser le phénomène de l'osmose. On prépare le montage suivant : dans une cuve remplie de solvant, on place une solution de polymère dans le même solvant, séparée du solvant pur par une membrane perméable.

On constate que le solvant migre vers la solution, et il s'établit un équilibre matérialisé par une dénivelée de la solution.

On appelle π la pression de la colonne de solution de hauteur h .



a) Exprimer le potentiel chimique du solvant aux points A et B et montrer que c'est bien le solvant qui migre et non le soluté.

b) En déduire la relation entre la pression osmotique π et la concentration du soluté.

c) A 298 K, on mesure pour le PVC ($\rho / \text{g.cm}^{-3} = 0,98$) les hauteurs suivantes pour différentes concentrations :

$c / \text{g.L}^{-1}$	1,0	2,0	4,0	7,0	9,0
h / cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Aux concentrations concernées les solutions ne sont pas idéales et l'on prendra $\pi = c.R.T (1 + a.c)$ Tracer h/c en fonction de c et montrer que l'on peut déterminer la masse molaire du PVC avec une bonne précision.

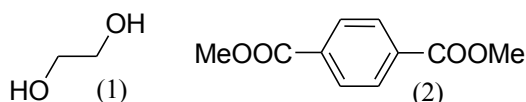
Exercice 7 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

Proposer une synthèse de l'acide cyclohexanoïque à partir du malonate de diéthyle et du 1-bromo-5-chloropentane.

Proposer une synthèse de la pentan-3-one à partir d'éthylène comme seul composé organique.

Exercice 8 : D'après Oral de Centrale (avec préparation)**A : le PET**

1) Les monomères du polyéthylène téréphtalate (PET) sont les composés (1) et (2). Proposer une synthèse de ces composés à partir d'éthylène et de benzène comme seuls composés organiques.



3) Ecrire le mécanisme de la polycondensation en présence d'acide. {Question ajoutée : pourquoi utilise-t-on le composé (2) plutôt que le diacide correspondant ?}

B : aspect cinétique

4) On part d'un mélange des deux monomères en mêmes quantités. On désigne par C_0 la concentration initiale en groupe alcool et par C la concentration en groupe alcool au temps t ($2C_0$ et $2C$ représentent alors les concentrations totales en groupe fonctionnel alcool et ester méthylique).

Le degré d'avancement p de la réaction de polymérisation est le rapport entre le nombre de groupes alcool ayant réagi à l'instant t et le nombre initial de groupes alcool. Donner la relation entre p , C et C_0 .

5) Soit v la vitesse volumique de disparition des groupes alcool; justifier et commenter l'expression : $v = k.C^2$. Intégrer l'expression et en déduire une relation entre p , k , C_0 et t .

6) Le DP d'une macromolécule est le nombre **total** de monomères qu'elle contient (donc le double du nombre de motifs dans le cas étudié). Exprimer le degré de polymérisation moyen en nombre, $\langle DP_n \rangle$, en fonction de p ; en déduire la relation liant $\langle DP_n \rangle$ et le temps.

C : Détermination de $\langle M_n \rangle$ et $\langle DP_n \rangle$

La masse molaire du motif vaut 192 g.mol^{-1} . Le tableau ci-dessous donne la fraction molaire de chaque "coupe" du polymère et le nombre de motifs dans ces coupes :

nombre de motifs	5 - 10	10 - 15	15 - 20	20 - 25	25 - 30	30 - 35	35 - 40
fraction molaire	0,05	0,16	0,22	0,27	0,20	0,08	0,02

7) Calculer la masse molaire moyenne en nombre, $\langle M_n \rangle$ et en déduire la valeur de $\langle DP_n \rangle$

D : propriétés physiques du PET

Le PET est un polymère linéaire, thermoplastique à caractère semi-cristallin. Ses températures caractéristiques sont approximativement $T_g = 56^\circ\text{C}$ et $T_f = 260^\circ\text{C}$.

Allure de la courbe représentant le module d'Young en fonction de la température ?

Exercice 9 : D'après Oral de CCP

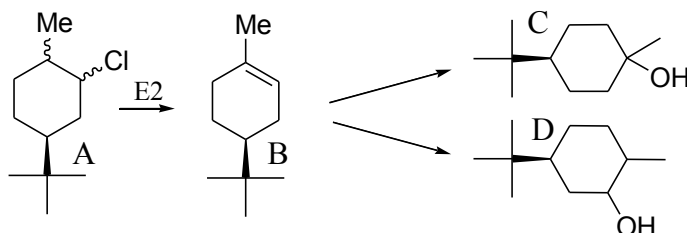
On considère la réduction de Cr_2O_3 par H_2 .

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
2. La réaction est réalisée en imposant $P_{\text{H}_2} = 1$ 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 Cr_2O_3 et 0,1 mole d 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 ? (enthalpie de réaction = $414,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Exercice 10 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

Le groupe tert-butyle bloque la conformation chaise de **A** dans laquelle il est en position équatoriale.

Quelle doit être la position relative des substituants pour que l'élimination bimoléculaire soit possible ?

Quelles sont les conditions opératoires pour la réaliser ?

Comment passer de **B** à **C** ? puis de **B** à **D** ?

Exercice 11 : D'après Oral de CCP

1. On ajoute progressivement des pastilles de soude dans une solution de Zn^{2+} (concentration initiale : $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) qu'on a préalablement acidifiée. Le volume reste constant.

- Décrire l'évolution chimique du système.
- Déterminer le pH au début de la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
- Déterminer le pH à la fin de la dissolution de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

2. On considère une cellule d'électrolyse :

cathode : électrode d'aluminium. anode : électrode de plomb couverte de PbO_2 .

Electrolyte : sulfate de zinc(II) dans l'acide sulfurique (pH = 4)

Ecrire les réactions mises en jeu au cours de l'électrolyse.

Sachant que la surtension de réduction de H^+ sur Al est de -1 V et que celle de la réduction de Zn^{2+} sur la même électrode est très faible, justifier le choix de l'aluminium comme matériel de cathode.

Quelle caractéristique d'une oxydation fournit un diagramme $i = f(E)$?

Représenter l'allure des courbes $i = f(E)$ associées au système étudié.

Conclure quant à la nature des réactions mises en jeu.

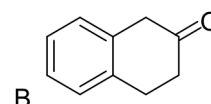
Pourquoi doit-on appliquer une différence de potentiel relativement faible entre les deux électrodes ?

- Dans l'industrie chimique, la surface des électrodes d'aluminium utilisées est égale à $S = 3,2 \text{ m}^2$. On applique un courant $I = 10^5 \text{ A}$. durant 10 heures.
- Déterminer la masse de zinc produite et l'épaisseur de la couche de zinc.

Données : Zn(OH)_2 $pK_s = 16,2$ Zn(OH)_4^{2-} $\log \beta_4 = 16,6$
 Potentiels standard $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : -0,76 \text{ V}$ $\text{Al}^{3+}/\text{Al} : -1,66 \text{ V}$
 Masse volumique du zinc : $7,14 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Exercice 12 : D'après Oral de CCP

1) On fait réagir $\text{Br-CH}_2\text{-COOEt}$ sur Zn : il se forme un produit A qui est mis à réagir sur la molécule B. On obtient C après hydrolyse. Formule de A ? de C ? Mécanisme d'obtention de C ?



2) C est mis en présence de H_2SO_4 à haute température : produit D ? Mécanisme

? On précise que le produit obtenu présente la même bande infrarouge autour 1750 cm^{-1} que B.

3) On fait une ozonolyse à basse température dans l'acétone puis une hydrolyse en présence de Zn : formule de E obtenu ? Proposez un autre réducteur.

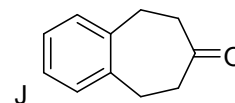
4) On met E en présence de EtONa dans EtOH puis on fait une hydrolyse. Identifiez le produit F obtenu sachant qu'il est bicyclique, de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (précisez son nombre d'insaturations) et qu'il présente en infra-rouge une large bande autour de 3400 cm^{-1} .

Proposez un mécanisme pour la transformation $\text{E} \rightarrow \text{F}$.

5) Justifiez que F se déshydrate très facilement. Donnez le produit G obtenu après déshydratation.

6) G est mis en présence de H_2 et d'un catalyseur. On obtient H : Proposez un catalyseur convenable et donnez la formule de H.

7) En s'inspirant de la synthèse malonique, proposez un enchaînement réactionnel permettant de passer de H à J.



Exercice 13 : D'après Oral de Centrale

On considère l'équilibre : $2 \text{CuBr}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CuBr} + \text{Br}_2$.

CuBr_2 et CuBr sont des solides non miscibles et Br_2 est gazeux.

La température est imposée dans tout l'exercice $T = 550 \text{ K}$ et $K^\circ(555) = 0,67$.

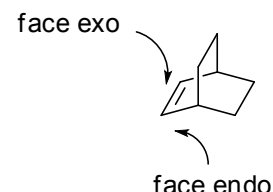
- Calculer la variance d'un système lieu de cet équilibre (On suppose que CuBr_2 , CuBr et Br_2 sont les seules espèces présentes).
- Dans un récipient de volume $V = 5 \text{ L}$, on introduit 0,4 moles de CuBr_2 . Quel est l'état du système à l'équilibre ?
- A partir de l'état précédent, on augmente progressivement le volume du récipient. Etudier et représenter les variations de la pression P en fonction du volume V de l'enceinte.
- Le numéro atomique du cuivre est : $Z = 29$. Quel est, dans son état fondamental, la configuration électronique de l'ion Cu^+ ? de l'ion Cu^{2+} ?
- On donne $r(\text{Cu}^+) = 95 \text{ pm}$ $r(\text{Cu}^{2+}) = 72 \text{ pm}$ et $r(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$. Déterminer la structure cristalline la plus probable pour CuBr . Quelle est la coordinence des ions ? Que vaut le paramètre de maille ?
- CuBr_2 a la même structure cristalline que CaF_2 . Que vaut le paramètre de la maille ? Quelle est la coordinence de chacun des ions ?

7. Commenter l'évolution de la valeur du rayon du cation dans les deux structures. Peut-on considérer que le rayon de l'anion reste constant ? Lequel des deux composés (CuBr et CuBr_2) possède le caractère de liaison ionique le plus marqué ?

Exercice 14 : D'après Oral de Centrale (Exercice avec préparation)

Synthèse du twistane

- On fait réagir du cyclohexa-1,2-diène et du propénoate de méthyle pour obtenir un mélange de deux isomères 1 et 1', chacun présentant deux énantiomères. Identifier 1 et 1'. Lequel est le produit majoritaire. Pourquoi ? Pourquoi la réaction se fait-elle facilement ?
- On travaillera avec le mélange des isomères 1 et 1' dans la suite. 1 et 1' sont réduits par action de LiAlH_4 suivie d'une hydrolyse acide prudente. Quels produits 2 et 2' obtient-on ? Quelle quantité de LiAlH_4 faut-il au minimum faire réagir pour une mole de composé 1-1' ?
- Ecrire la structure de Lewis du chlorure de mésyle ClSO_2CH_3 . Quelle est sa géométrie ? L'action du chlorure de mésyle dans la pyridine sur 2-2' conduit à la formation des composés 3 et 3'. Identifier ces produits. Quel est le rôle de la pyridine ?
- Le diméthylformamide (DMF) a pour formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Décrire sa structure de Lewis et ses principales formes mésomères. Justifier pourquoi ce solvant est aprotique polaire. On traite le mélange 3-3' par de la soude diluée puis par du cyanure de sodium dans le DMF. Quelle réaction est observée ? Proposer un mécanisme. Identifier les produits 4 et 4' obtenus. Expliquer pourquoi le DMF augmente la nucléophilie du cyanure.
- Le mélange 4-4' est alors chauffé en présence de potasse concentrée. Après acidification et extraction à l'éther, on obtient un mélange 5-5'.
- On fait agir sur le mélange 5-5' un mélange de diiode et d'iodure de potassium. Décrire les ions pontés obtenus sachant que le diiode se comporte comme le dibrome vis à vis d'un alcène.
- Décrire le composé 6 obtenu après une réaction intramoléculaire réalisée en milieu légèrement basique sachant que la face exo est moins encombrée que la face endo.
- Une réduction par H_2 sur oxyde de platine permet de remplacer la liaison C-I par une liaison C-H. Soit 7 le produit alors obtenu. Ce dernier est réduit par action de LiAlH_4 suivie d'une hydrolyse acide. On obtient alors 8. Identifier 8.
- L'action d'un équivalent de chlorure de mésyle dans la pyridine conduit au produit 9 (cette réaction est fortement influencée par l'encombrement stérique). Identifier 9.
- 9 est oxydé en 10 par action du trioxyde de chrome en milieu acide. L'action de NaH sur 10 conduit à la formation de 11. Identifier 10 et 11 et préciser le mécanisme de la transformation de 10 en 11.
- Enfin, l'action de l'hydrazine en milieu basique à chaud permet d'obtenir le twistane. Expliquer.



Exercice 15

On considère l'équilibre : $\text{CuBr}_{2(s)} \rightarrow \text{CuBr}_{(s)} + 1/2 \text{Br}_{2(g)}$

a) Calculer sa variance et l'interpréter

* dans le cas général

* dans le cas où l'équilibre est réalisé en partant uniquement de $\text{CuBr}_{2(s)}$.

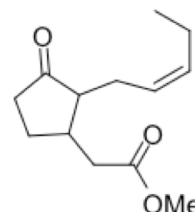
b) A 200°C l'équilibre s'établit pour une pression de 52,6 mbar . A cette température on introduit dans un récipient vidé d'air de volume 1 dm³, n moles de CuBr_{2(s)} . Préciser l'état final du système dans les 2 cas suivants : * n = 0,002 * n = 0,01 .

* Quand n = 0,01 , on introduit ensuite dans le récipient (donc à V et T constants) , du dibrome gazeux . Que se passe-t-il ? même question si on introduit CuBr(s) .

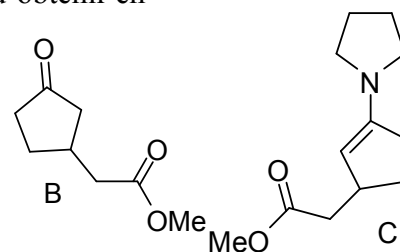
Exercice 16 : D'après Oral CCP

On considère la molécule suivante :

- I. 1. Combien de stéréoisomères comporte cette molécule ?
 2. Attribuer les signaux RMN ¹H suivants :
 - triplet à 0,9 ppm intégrant pour 3 H
 - singulet à 5,5 ppm intégrant pour 3 H
 - multiplet à 4 ppm intégrant pour 2 H (pas exactement isochrones)



- II. 1. Quelle molécule linéaire de formule brute C₅H₈O₂ permet d'obtenir en une seule étape la cyclopent-2-énone ?
 2. Comment préparer la molécule B suivante à partir de cyclopent-2-énone et de malonate de diméthyle ?
 3. Quelle amine permet, par réaction sur B, d'obtenir la molécule C ? Préciser le mécanisme de la réaction envisagée.



Exercice 17 : D'après oral de Centrale

- Calculer la solubilité de Fe(OH)₂ dans l'eau pure.
 Calculer la solubilité de Fe(OH)₂ dans une solution à pH = 11.
 Tracer la courbe pS = - log(S) = f(pH) pour 0 < pH < 14 et 0 < pS < 20
 Montrer sur la courbe tracée le domaine d'existence du précipité.
- La molécule CO₂ est-elle polaire ? Justifier.
 Dans l'ion CO₃²⁻, les angles sont-ils tous égaux ? Justifier .
 La molécule CO₂ s'hydrate en acide carbonique. Donner la structure de cet acide.
 Proposer un mécanisme pour la formation de cet acide.
 Tracer sur un axe de pH les domaines de prédominance des différentes formes de cet acide .
 Calculer le pH d'une solution 10⁻² mol.L⁻¹ de CO₃²⁻ dans l'eau.
- Calculer la solubilité de la sidérite FeCO₃ dans l'eau pure.
 Calculer la solubilité de la sidérite à pH = 8.
 Tracer la courbe pS = f(pH) avec 0 < pH < 14 et 0 < pS < 20

Données : Z(Fe) = 26 pK_s (Fe(OH)₂) = 15
 pK_a (acide carbonique) : 6 et 10 pK_s(FeCO₃) = 11

Exercice 18 : D'après Oral de Centrale

Exercice sans préparation

On étudie à T = 400°C et P = 200bars l'équilibre : N₂ + 3 H₂ ⇌ 2 NH₃.

A cette température K° = 10⁻².

Le mélange initial est composé de : 1 mole N₂, 7 moles H₂, 2 moles NH₃

1. Définir l'affinité chimique du système pour la réaction envisagée. Quel est l'intérêt de cette grandeur ?
2. Calculer l'affinité chimique dans le système précédent. Conclusion .
- 3.

Exercice 19 : D'après oral de Centrale

1. Quel est l'ordre de grandeur du pK_a de l'hélianthine ?
2. Quelle réaction se produit entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et la soude ? Quels ions sont présents dans le milieu obtenu ?
3. Une soude préalablement exposée à l'air est dosée par une solution d'acide chlorhydrique. Donner l'allure de la courbe $pH = f(v)$ obtenue.
4. On repère les zones de virage de la phtaléine et de l'hélianthine à $V_1 = 12$ mL et $V_2 = 14$ mL. Déterminer la concentration des ions HO^- et des ions CO_3^{2-} présents dans la solution titrée.
5. Calculer le taux de carbonatation de la soude étudiée.

Données : $CO_2, H_2O / HCO_3^-$ $pK_a = 6,3$ HCO_3^- / CO_3^{2-} $pK_a = 10,3$

Exercice 20 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

1) Loi de Beer-Lambert, signification ?

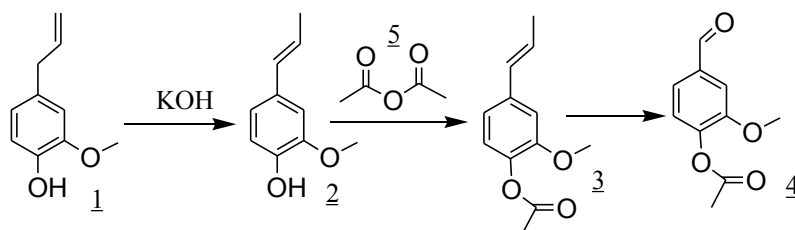
Sur un spectre IR : quelles données en abscisse ? En ordonnée ?

2) On donne les longueurs d'onde au maximum d'absorption :
pour NO $5,85 \mu m$ et pour NO₂ $8,32 \mu m$.

Expliquer cette différence à l'aide d'un schéma de Lewis.

3) Donner l'allure du diagramme des OM de NO, est-il corrélé ou non ?

Exercice 21 : D'après Oral de CCP



1. Comment s'appelle la réaction de passage de 1 à 2 ? Proposer un mécanisme.

2. Interpréter le spectre RMN de 2.

δ (ppm)	signal	Nombre de H	J (Hz)
6,82	multiplet	3	
6,29	doulet de doulet	1	15,6 ; 1,7
6,05	doulet de doulet	1	15,6 ; 6,7
5,73	singulet	1	
3,81	singulet	3	
1,83	doulet de doulet	3	6,7 ; 1,7

3. Comment appelle-t-on le passage de 2 à ? Quel est le sous produit ?

Quel est le nom du réactif 5 ? Quelles différences principales présentent les spectres IR de 2 et de 3 ?

Exercice 22 : D'après oral de Centrale

Exercice avec préparation *Polymérisation du méthacrylate de méthyle*

Le méthacrylate de méthyle a pour formule : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{COOMe}$.

1) a) La première étape de sa synthèse est l'addition de HCN sur la propanone. proposer un mécanisme pour cette réaction.

b) On utilise en fait du cyanure de potassium et de l'acétone puis on acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique. Justifier le protocole. *{On demandait, à partir des énergies de liaison, de justifier la non formation du 2-chloropropan-2-ol.}*

c) Proposer un enchaînement synthétique conduisant au MMA.

d) L'amorçage de la polymérisation est réalisé à l'aide de tertiobutyllithium. Pourquoi la polymérisation anionique est-elle possible dans ce cas ? Préciser le mécanisme de la polymérisation ainsi que la structure du motif.

Pourquoi parle-t-on de polymère vivant ? Quel type de solvant faut-il alors utiliser ?

2) On s'intéresse maintenant au système à l'équilibre. On note A l'amorceur et M le monomère.

On note K_a la constante de l'équilibre $A + M = AM$. On considère que les équilibres successifs

$AM_{k-1} + M = AM_k$ ont la même constante d'équilibre K. On note n le degré maximum de polymérisation des chaînes de polymère.

a) Exprimer la relation liant $[A]$, $[M]$, $[A]_0$, $[M]_0$, K_a , K et n .

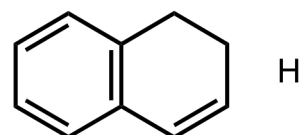
b) Soit $\langle DP_n \rangle$ le degré de polymérisation moyen en nombre, justifier la relation

$$\langle DP_n \rangle = \frac{[M]_0 - [M]}{[A]_0 - [A]}$$

(Suivaient d'autres questions sur la polymérisation anionique du styrène)

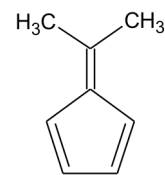
Exercice 23 : D'après Oral de CCP

1. Le bromobenzène dans l'éther anhydre sur du magnésium donne A. Formule de A ?
2. A réagit sur le 3-bromopropène pour donner B. Formule de B ?
3. On envoie HBr (en présence de peroxydes) sur B. On obtient C. Formule de C et mécanisme d'obtention
4. On verse C dans l'éther anhydre sur du magnésium pour donner D. Formule de D ?
5. On verse ensuite D sur de la carboglace pour donner E. Formule et nom de E ?
6. On envoie SOCl_2 sur E pour donner F puis en présence de AlCl_3 , on observe une réaction intramoléculaire conduisant à une cétone bicyclique G de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$. Identifier G sans donner de mécanisme (hors programme)
7. Comment passer de G à H ?

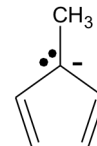


Exercice 24 : D'après Ecrit Centrale

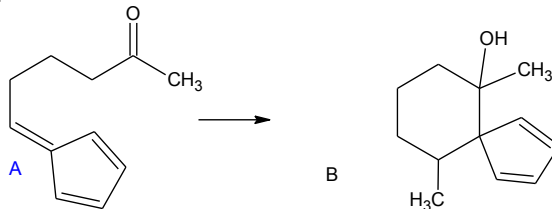
1. a. Le cyclopentadiène a un pK_a de 16. Expliquer la stabilité de la base conjuguée.
- b. En milieu basique, le cyclopentadiène réagit avec la propanone en donnant la molécule de fulvène ci-contre, expliquer.



- 2.a. A l'aide du logiciel *ORBIMOL*, déterminer les OF du fulvène (énergies et coefficients)
- 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 : déterminer 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.

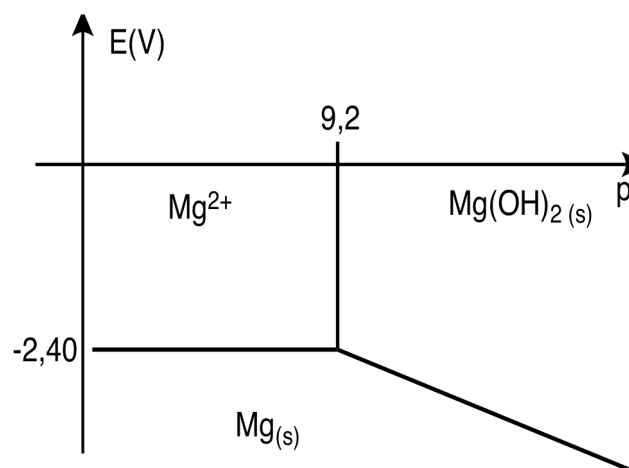


Que donnerait la réaction de l'éthène sur le fulvène ?

Exercice 25 : D'après Oral « Petites Mines 2013 »

On donnait un diagramme potentiel-pH simplifié du magnésium pour une concentration $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Définir et placer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation
2. Calculer le potentiel standard du couple (Mg^{2+}/Mg)
3. Déterminer le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$
4. On place un tube de fer dans le sol et pour éviter sa corrosion on le relie à une plaque de magnésium. Peut-on ainsi protéger le fer ?
Donnée numérique : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^-) = -0,44\text{V}$



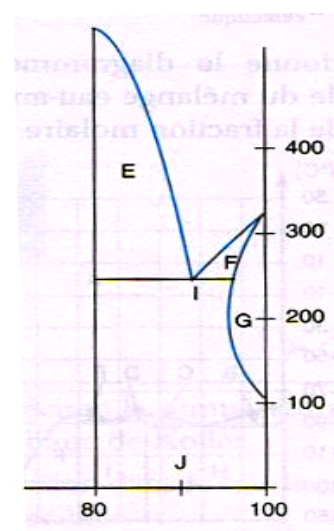
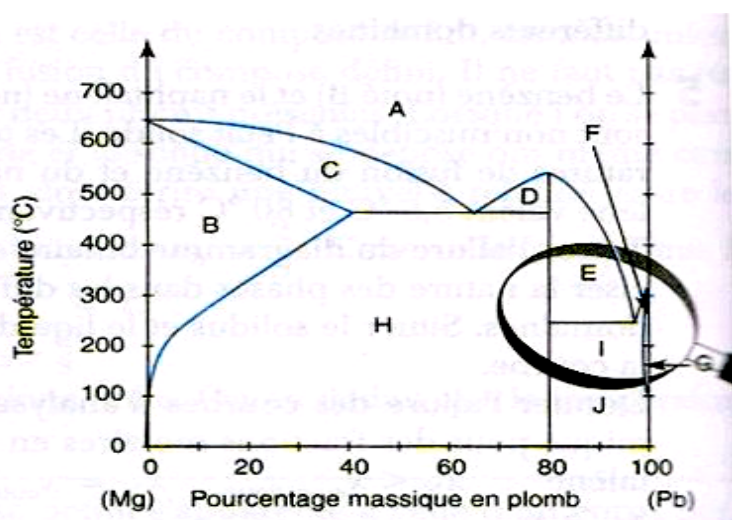
5. Le magnésium joue-t-il le rôle d'anode ou de cathode ? Ecrire la réaction ayant lieu.
6. Déterminer la durée de vie d'une telle pile en fonction du courant I et de la masse de l'électrode en magnésium

Exercice 26 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

On donne le diagramme binaire solide-liquide du système magnésium-plomb en fonction de la fraction massique en plomb. La masse molaire du plomb vaut $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$, celle du magnésium $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Le magnésium et le plomb sont partiellement miscibles et forment par ailleurs un composé défini.

- 1) Quelle est la formule du composé défini ?
- 2) Identifier la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme.
- 3) Indiquer l'allure de la courbe de refroidissement pour un liquide de composition massique initiale de 0,50 en justifiant par la variance le fait que la température varie ou reste constante.
- 4) Procéder de même pour un liquide de composition massique initiale de 0,20.

**Exercice 27 : D'après oral de Centrale (sans préparation)****Le THF**

Données : $T_F -108,5 \text{ °C}$; $T_E 66 \text{ °C}$; $P^* = 19,3 \text{ kPa}$ à 20 °C ; $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- 1) Evaluer P^* du THF à -78 °C en faisant une hypothèse sur l'enthalpie de vaporisation.
- 2) Avez-vous une idée de la manière d'obtenir -78 °C au laboratoire ?

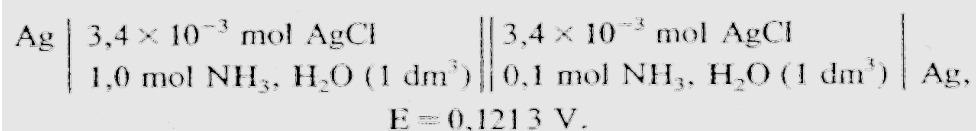
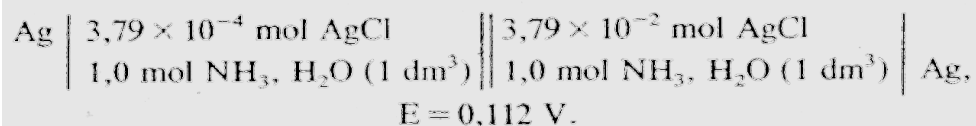
Exercice en direct

- 1) Donner la configuration électronique de l'ion Cu^{2+} .
- 2) Pourquoi l'ion sulfate est-il un mauvais ligand ?
- 3) Pourquoi le sulfate de cuivre solide anhydre est-il blanc alors que la solution de sulfate de cuivre est bleue ?
- 4) Calculer le potentiel d'une électrode de cuivre trempant dans une solution de sulfate de cuivre à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.
- 5) On ajoute $0,040 \text{ mol}$ d'ammoniac dans un litre de la solution précédente. Il se forme un ion tétramminecuivre(II). Le potentiel varie de $0,030 \text{ V}$. A-t-il diminué ou augmenté ? En déduire la constante globale de formation du complexe β_4 .

Exercice 28 : Provenance inconnue

Quand on dissout AgCl dans l'ammoniaque en excès, pratiquement tout l'argent se trouve complexé sous la forme $[Ag_m(NH_3)_n]^{m\oplus}$.

Déterminer m et n connaissant la f. é. m. des piles ci-dessous :



Donnée numérique :
 $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

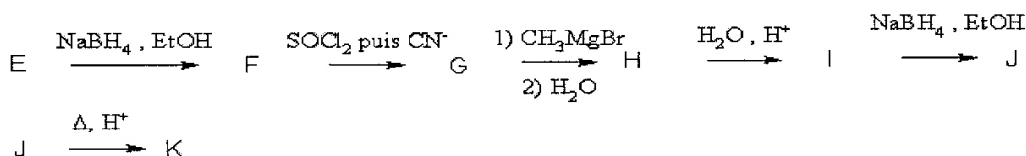
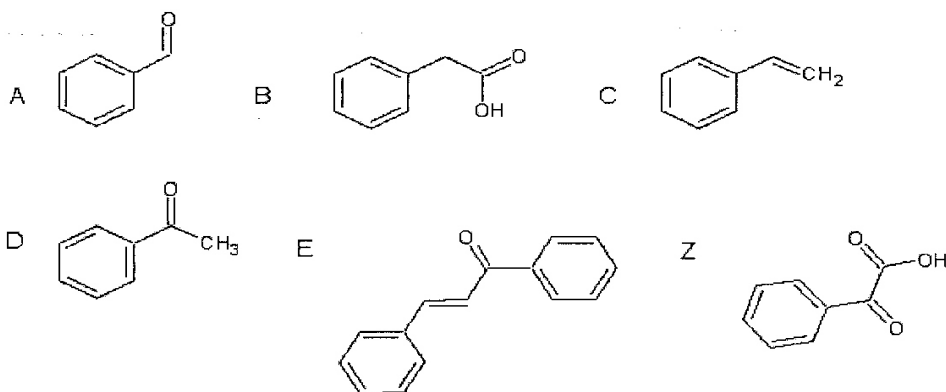
Exercice 29 : D'après Oral de Centrale (sans préparation)

Liaison hydrogène : conditions d'existence, géométrie, énergie, conséquence sur la température d'ébullition de l'eau, description de la maille de la glace diamant.

Le cis cyclohexane-1,3-diol en solution dans CCl_4 adopte la conformation axiale-axiale pour les groupes alcool. Par contre, en solution aqueuse, la conformation majoritaire est équatoriale-équatoriale. Expliquer.

Exercice 30 : D'après CCP

A partir de A, proposer des synthèses pour B, C, D, E, Z puis trouver les composés F, G, H, I, J, K.

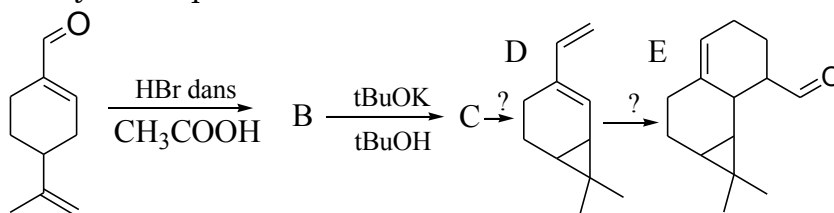


Exercice 31 : Provenance inconnue

1. Montrer que l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est acide vis à vis de l'ion chromate CrO_4^{2-} en solution aqueuse.
2. Calculer le pH d'une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $\text{pKa}([\text{1/2 Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}_2\text{O}]/\text{CrO}_4^{2-}) = 7,2$ à 25°C .
3. A une solution neutre de chlorure de baryum BaCl_2 de concentration $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute du dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentration $C_3 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Il apparaît un précipité jaune de chromate de baryum BaCrO_4 . On négligera tout effet de dilution.
4. –Ecrire la réaction de précipitation associée à cette observation et calculer sa constante. Conclure. On donne $\text{pKs}(\text{BaCrO}_4) = 9,7$ à 25°C .
5. Calculer le pH de la solution obtenue.

Exercice 32 : D'après oral de Centrale (avec préparation)

Soit l'enchaînement synthétique suivant :



1. Des deux liaisons $\text{C}=\text{C}$, quelle est celle ayant la plus forte réactivité nucléophile? En déduire la structure de **B**.
2. Un atome H de **B** est très mobile; lequel et pourquoi ? Préciser la formule de **C** et le mécanisme qui y conduit.
3. Quels réactifs peut-on utiliser pour passer de **C** à **D** puis de **D** à **E** ?
4. **E** est transformé en **F** par action de NaBH_4 ; on passe de **F** à **G** par action du chlorure de méthanesulfonyle ($\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-Cl}$) puis de **G** à **H** par action de LiAlH_4 .
5. Préciser les structures des composés **F**, **G** et **H** sachant que **H** est un hydrocarbure et commenter les transformations correspondantes.

Exercice sans préparation

On construit la pile $\text{Ag} / \text{solution (1)} // \text{solution (2)} / \text{Ag}$

La solution (1) contient initialement $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent et $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de cyanure de potassium. La solution (2) contient initialement $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate d'argent.

La fem de la pile vaut 1,08 V. Quel est la polarité de cette pile ? Déterminer la valeur de la constante de formation du complexe dicyanoargentate (I).

Exercice 33 : D'après CCP

On dose 2 mL d'une solution saturée de Li_2CO_3 par une solution AgNO_3 0,1 mol.L⁻¹.

1. Que se passe-t-il au cours du dosage ? Quelle est l'équation de la réaction ?
2. Tracer l'allure des variations de la conductivité σ de la solution en fonction du volume de solution AgNO_3 ajouté.
3. Par quel facteur faut-il multiplier σ pour linéariser la courbe obtenue ? Comment déterminer le volume d'équivalence ?
4. Sachant que le volume d'équivalence vaut 7,1 mL, déterminer la solubilité et le produit de solubilité de Li_2CO_3 dans l'eau à 20 °C.
5. 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.

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

1) Représenter la formule générique d'une « énamine » ?

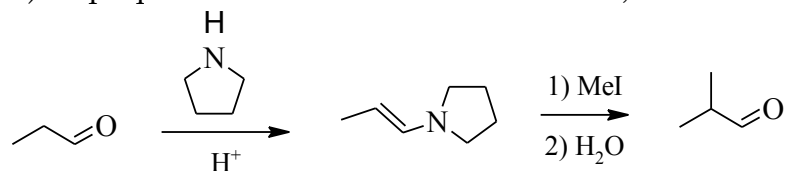
Étudier la molécule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$ à l'aide du logiciel ORBIMOL :

Combien d'électrons π ? HO, BV ? Quel site réagit dans l'hypothèse d'un contrôle orbitalaire ?

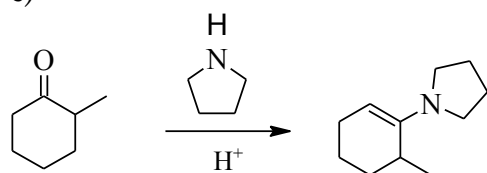
Calculer l'énergie de résonance.

2) On veut préparer le 2-méthylpropanal à partir du propanal.

- a) Peut-on utiliser directement la soude en présence de bromure de méthyle ?
- b) Expliquer la méthode via une énamine, donner le mécanisme



c)



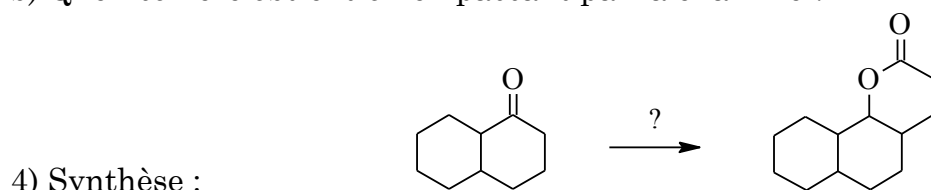
On obtient une seule énamine, expliquer pourquoi.

3) a) On veut méthylater la 2-méthylcyclohexanone (2c). Quel est l'énolate cinétique ? Quel est l'énolate thermodynamique ?

Comment favoriser l'un des deux ?

En faisant réagir l'iodure de méthyle en présence de soude on obtient plusieurs produits de mono et polyalkylation, lesquels ?

b) Quel isomère obtient-on en passant par la énamine ?



4) Synthèse :

Exercice 35 : D'après oral de Centrale (avec préparation)

Influence de l'ion cyanure sur les propriétés du couple Fe(III)/Fe(II)

Données : $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : E^\circ = -0,44 \text{ V}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

- 1) Pour Fe, $Z = 26$. Quelles sont les structures électroniques de l'atome et de ses ions usuels? Pourquoi les nombres d'oxydation II et III sont-ils les plus stables pour Fe ?
- 2) On construit une pile constituée de deux électrodes de platine plongeant dans deux compartiments A et B (reliés par un pont salin). Dans A, on a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans B, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la polarité et la fem de cette pile.
- 3) Fe^{2+} donne avec les ions cyanure le complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pour lequel $\log\beta = 24$. Sur un axe en pCN ($= -\log[\text{CN}^-]$), indiquer les DP de Fe^{2+} et de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Tracer le diagramme E - pCN pour les couples Fe(II)/Fe pour pCN compris entre 0 et 8 et pour une concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4) Dans la pile précédente, on ajoute du cyanure de potassium dans le compartiment A de sorte que $[\text{CN}^-]_i = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe une inversion des polarités et la fem vaut alors $0,39\text{V}$. Sachant que l'on peut aussi former $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, indiquer lequel des deux complexes est le plus stable. Cette constatation est-elle en accord avec la structure électronique? Déterminer la constante de formation du complexe hexacyanoferrate III.
- 5) Terminer le diagramme $E=f(\text{pCN})$ du fer en ajoutant les frontières Fe(III)/Fe(II) en prenant une concentration de tracé de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 6) Application
Dans 1 L d'eau, on place 0,01 mole de Fe^{3+} , 0,1 mole de CN^- et du fer métallique en excès; déterminer la composition du système à l'équilibre.

Exercice 36 : D'après Oral « en live » de Centrale

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène
2. Etablir le diagramme des OM de O_2
3. Comparer la longueur des liaisons de O_2 , O_2^+ et O_2^-
4. Quel est l'oxydant le plus fort : O_3 ou O_2 ? Donner le nombre d'oxydation de l'oxygène dans ces 2 molécules.
5. On fait réagir du but-1,3-diène avec de l'oxygène (simple chauffage). Quel est le produit susceptible de se former. Expliquer

Exercice 37 : D'après Oral CCP

On étudie **en phase gazeuse** la réaction suivante : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

On part de l'éthanal pur qui est placé dans une enceinte de volume constant.

Cette réaction est suivie en mesurant l'évolution de la pression totale P au cours du temps (à 477°C) :

t (mn)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
P (mm Hg)	212,5	223,1	233,7	244,4	255,0	265,5	276,0

1. Exprimer la pression partielle en éthanal en fonction de P et P_0 (pression initiale)

2. Montrer que la réaction est d'ordre 1, déterminer la constante de vitesse et en déduire le temps de demi-réaction.

Exercice 38 : D'après Centrale (Métallurgie de l'aluminium)

1. L'alumine peut exister sous une structure amorphe ou cristalline. Quelle différence existe entre ces deux types de structures. Comment les mettre en évidence ?

2. Les cations métalliques peuvent s'organiser dans une structure telle qu'ils soient au centre d'un octaèdre régulier d'anions O^{2-} ($r(O^{2-}) = 140 \text{ pm}$). Quel rayon maximum peut avoir le cation si les anions sont tangents ? $r(Al^{3+}) = 50 \text{ pm}$. Conclure.

Dans certaines structures, les octaèdres partagent 3 arêtes pour former des feuilletts. Quelle est la formule d'un tel composé ?

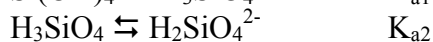
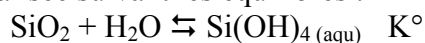
Dans le cas de l'alumine, Les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact, avec donc une alternance de plans A-B ; les ions Al^{3+} occupent les deux-tiers des sites interstitiels octaédriques, avec trois types de plans a, b et c en alternance. On a donc une alternance A-a-b-B-c-a-A-b-c-B-a-b-A-c-a-B-b-c-A-a... Les paramètres de maille dans cette description hexagonale sont : $a = 476 \text{ pm}$; $c = 1297 \text{ pm}$. Sachant que $M_0 = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$, calculer la masse volumique de l'alumine.

3. En solution aqueuse, l'ion Al^{3+} peut précipiter sous forme d'hydroxyde $Al(OH)_3$ solide et former le complexe $Al(OH)_4^-$.

Les courbes donnant, pour l'alumine, les variations de $\log(s)$ en fonction du pH sont fournies. Pour $pH < 5,5$, $ps \approx 8 - 3.pH$. Pour $pH > 5,5$, $ps \approx -14,7 + pH$.

Calculer la valeur de pKs de $Al(OH)_3$. Calculer la valeur de la constante de formation globale du complexe $Al(OH)_4^-$.

4. La silice SiO_2 est souvent présente avec l'alumine dans le minerai d'aluminium. Sa dissolution peut être réalisée suivant les équilibres :



Exprimer la solubilité de la silice en fonction de K_{a1} , K_{a2} , K° et (H^+)

Exercice 39 : Provenance inconnue

Données numériques (à 298 K) :

$$\Delta H_f^\circ(FeO(s)) = -266,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H_f^\circ(NiO(s)) = -239,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Espèces	Fe(s)	FeO(s)	Ni(s)	NiO(s)	O ₂ (g)
S° (J.K ⁻¹ . mol ⁻¹)	27,3	57,5	29,9	38,0	205,0

1. Tracer, sur un même graphe, le diagramme d'Ellingham des couples Fe/FeO et Ni/NiO sur l'intervalle de température [500 K, 1500 K]

2. On introduit dans une enceinte initialement vide de volume constant $V = 10 \text{ L}$, à $T = 1000 \text{ K}$ fixée :

a/ 0,1 mole de Fe et 0,2 mole de NiO

b/ 0,2 mole de FeO et 0,1 mole de Ni

c/ 0,1 mole de Fe et 0,1 mole de NiO

Donner, dans chaque cas, la pression partielle de O₂ à l'équilibre et porter le point représentatif sur le diagramme d'Ellingham. Donner la composition en moles de chaque état d'équilibre

Exercice 40 : Centrale (oral 2010) avec préparation

On introduit du dibrome liquide en excès et de l'eau dans un flacon maintenu à 298 K. Le dibrome se dissout partiellement dans l'eau. Le dibrome liquide est très dense et de couleur rouge. On suppose que l'air présent est inerte.

On observe trois phases à l'équilibre : une phase liquide rouge, une phase aqueuse orangée et une phase gazeuse rouge.

A 298 K, $\Delta_f G^\circ(\text{Br}_2(\text{aq})) = 3,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f G^\circ(\text{Br}_2(\text{g})) = 3,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 $T_{\text{eb}}(\text{Br}_2) = 58,8^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique.

a) Ecrire les équations des équilibres physiques mis en jeu. Déterminer, dans l'état d'équilibre, les valeurs de la pression de dibrome et de la concentration de dibrome en phase aqueuse.

b) En phase aqueuse, le dibrome se dismute en Br^- et BrO_3^- . Ecrire l'équation de cette dismutation et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

On donne, à $\text{pH} = 0$, $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{aq}) : E^\circ = 1,50 \text{ V}$; $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^- : E^\circ = 1,08 \text{ V}$.

c) Déterminer les concentrations des espèces présentes en solution. En quoi peut-on dire que la solution aqueuse est tamponnée en dibrome ?

Exercice 41 : Centrale (oral 2009) avec préparation

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

1) Donner la formule de A_2

2) On donne les énergies et les coefficients des OM, interpréter la réaction.

E	χ_1	χ_2	χ_3	χ_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°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 ?

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

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

(1) $2 A \rightarrow A_2$ (2) $A + B \rightarrow AB$.

À 330°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	χ_1	χ_2	χ_3	$\chi_4(\text{O})$
$\alpha + 1,88 \beta$	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 ?

c) Cette réaction peut-être catalysée par des acides de Lewis, AlCl_3 par ex. Montrer que l'acroléine peut former un complexe, le dessiner.

5) On fait réagir l'hexa-2,4-diène-1-ol avec l'anhydride maléique (de l'acide but-2-ène dioïque).

a) Donner la formule du produit.

b) Comment peut-il évoluer ? Ecrire la formule du produit obtenu.

c) Analyser son spectre RMN le plus précisément possible.