

**SESSION 2008**

Concours : EXTERNE  
Section : Physique et Chimie

**DEUXIEME EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE**

**Composition de chimie avec applications**

*(Coefficient 2,5 : - Durée : 4 heures)*

*Matériel autorisé : calculatrice  
papier millimétré.*

**Rappel :** *Au cours de l'épreuve, la calculatrice est autorisée pour réaliser des opérations de calcul, ou bien élaborer une programmation, à partir des données fournies par le sujet. Tout autre usage est interdit.*

*Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée à 20 points après correction.*

*Pour chacune des parties, les candidats sont invités à respecter l'ordre des questions avec leur numérotation exacte. En cas de non réponse, ils devront laisser un espace après le numéro de la question pour indiquer clairement que celle-ci n'a pas été traitée.*

*Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.*

*Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.*

## A- DIFFÉRENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISÉES EN CHIMIE

Pour la suite on confond activités et concentrations.

### 1- TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE : dosage des ions fer (II) (10 points)

Une solution S de volume V contient une quantité a d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette solution S est acidifiée, et on maintient son pH sensiblement égal à zéro durant l'ensemble des opérations. On verse dans cette solution S une solution concentrée de dichromate de potassium de concentration telle que le volume de dichromate de potassium versé puisse être considéré comme négligeable devant le volume de la solution S de fer (II).

- 1.1 Pour un tel titrage, on utilise généralement une solution de sel de Mohr. Que contient une telle solution et quel est l'intérêt d'utiliser le sel de Mohr ?
- 1.2 Quelles électrodes peut-on utiliser pour suivre ce titrage ? Justifier brièvement la réponse.
- 1.3 Écrire les demi-équations d'oxydoréduction mises en œuvre, ainsi que l'équation de la réaction globale.
- 1.4 Établir l'expression littérale de la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels redox standard et déterminer sa valeur à 25 °C. Conclure.
- 1.5 Calculer la quantité de matière d'ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qu'il faut ajouter pour atteindre l'équivalence.
- 1.6 Calculer le potentiel d'oxydoréduction (par rapport à l'ESH) pris par une électrode de platine plongeant dans la solution à l'équivalence.
- 1.7 Donner l'allure de la courbe de titrage obtenue. Comment repère-t-on l'équivalence ?
- 1.8 On peut aussi utiliser le permanganate de potassium comme oxydant.
  - 1.8.1 Donner la formule brute du permanganate de potassium.
  - 1.8.2 Sachant que le numéro atomique du manganèse est  $Z = 25$ , écrire la configuration électronique d'un atome de manganèse dans son état fondamental. À quel bloc et à quel groupe d'éléments appartient-il ?
  - 1.8.3 Combien d'électrons de valence possède un atome de manganèse ?
  - 1.8.4 Proposer une formule de Lewis pour l'ion permanganate.
  - 1.8.5 Prévoir la géométrie de cet ion.

Données :  $V = 100 \text{ mL}$      $a = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$      $E_1^0 = 0,77 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$      $E_2^0 = 1,33 \text{ V à } 25^\circ\text{C et pH} = 0$   
 $2,30 \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$

## 2- UTILISATION DE LA pH-MÉTRIE : autour d'un acide aminé

(27 points)

### 2.1 DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE D'UN ACIDE AMINÉ

Un acide  $\alpha$ -aminé naturel **A** est constitué d'une chaîne carbonée saturée et ramifiée. Par décarboxylation de **A**, on obtient **B** de formule brute :  $R-CH_2-NH_2$ .

Il faut exactement une masse **m** de **B** pour doser un volume  $V_a$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a$ .

Données :  $m = 1,46 \text{ g}$        $V_a = 20,0 \text{ mL}$        $C_a = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  : H : 1,0    C : 12    N : 14    O : 16.

2.1.1 Établir la formule brute de l'acide  $\alpha$ -aminé **A** et donner les formules semi-développées possibles pour **A**.

2.1.2 Pour identifier **A**, on fait subir à **B** une trialkylation en présence de iodométhane, puis une élimination d'Hoffman. On obtient le composé **C**.

**C** subit une ozonolyse réductrice. On obtient, entre autres composés, l'acétone (ou propanone).

a- Rappeler les conditions expérimentales de l'élimination d'Hoffman et préciser la régiosélectivité particulière de cette réaction.

b- Écrire le bilan de la trialkylation, puis de l'élimination d'Hofmann en donnant les différentes possibilités pour **C**.

c- Quels sont les produits obtenus par ozonolyse ? Donner alors la formule semi-développée de **A** ainsi que son nom en nomenclature officielle.

2.1.3 a- Représenter les différents stéréoisomères de **A** et déterminer la configuration absolue (R ou S) de l'atome de carbone asymétrique de **A**. On précisera les ordres de priorité des groupes substituants portés par l'atome de carbone asymétrique.

b- Préciser, pour chaque stéréoisomère représenté, à quelle série (D ou L) appartient l'acide aminé. Justifier la réponse.

### 2.2 ÉTUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DES ACIDES AMINES

*fact 2*

On trouve dans les tables pour un grand nombre d'acides  $\alpha$ -aminés deux valeurs de pKa.

2.2.1 À quelles fonctions peut-on attribuer ces deux pKa ?

2.2.2 Indiquer sur un diagramme de prédominance les formes majoritaires d'un acide  $\alpha$ -aminé que l'on notera sous sa forme la plus générale ; on précisera aussi la formule semi-développée des fonctions acido-basiques présentes.

2.2.3 Le pH isoélectrique correspond à une valeur particulière du pH d'une solution d'acide aminé.

a- Citer des propriétés de la solution à cette valeur de pH.

b- Établir l'expression de ce pH et calculer sa valeur pour un acide aminé de concentration  $C_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , dont les pKa à 25°C sont les suivants :

$pK_{a1} = 2,3$  ;  $pK_{a2} = 9,7$ .



### 2.2.4 Titrage pH métrique

On cherche à déterminer les constantes d'acidité de deux acides aminés : la glycine  $C_2H_5O_2N$  et l'alanine  $C_3H_7O_2N$ . On réalise une solution de chacun de ces acides aminés de concentration  $C_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.2.4.1<sup>o</sup> Quelles sont les électrodes utilisées dans un dosage pH-métrique et quel est le rôle de chacune d'entre elles ?

2.2.4.2 Mode opératoire : chaque solution est partagée en quatre parties notées I, II, III et IV.

- I est titrée par une solution chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^\circ\text{C}$ .
- II est titrée par une solution chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- III est titrée par une solution de soude de concentration  $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $10^\circ\text{C}$ .
- IV est titrée par une solution de soude de concentration  $C_b = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Dans chaque cas, on mesure le pH au point de demi-équivalence ( $\text{pH}_{1/2}$ ).

On obtient les résultats suivants :

Acide aminé	$\text{pH}_{1/2}$ Solution I	$\text{pH}_{1/2}$ Solution II	$\text{pH}_{1/2}$ Solution III	$\text{pH}_{1/2}$ Solution IV
Glycine	2,63	2,60	10,19	9,77
Alanine	2,64	2,59	10,59	9,86

a- Donner l'allure générale des courbes de titrage obtenues pour la glycine dans les deux cas envisagés, à  $25^\circ\text{C}$ . On fera figurer le point correspondant à la demi-équivalence dans chacun des cas.

b- Préciser s'il est légitime de confondre les valeurs des pH à la demi-équivalence avec les  $\text{pK}_a$  correspondants. Justifier la réponse.

c- Reproduire et compléter le tableau suivant :

	$10^\circ\text{C}$		$25^\circ\text{C}$	
	$\text{K}_{a1}$	$\text{K}_{a2}$	$\text{K}_{a1}$	$\text{K}_{a2}$
Glycine				
Alanine				

#### 2.2.4.3 Détermination d'enthalpies standard de réaction

a- Ecrire la réaction de la forme prépondérante de l'acide aminé **A** avec l'eau en tant que base (réaction 1). On y associe l'enthalpie standard de réaction notée  $\Delta_r H_1^0$  ; quelle est la constante de cet équilibre ?

De même, écrire la réaction de la forme prépondérante de **A** avec l'eau en tant qu'acide (réaction 2). On y associe l'enthalpie standard de réaction notée  $\Delta_r H_2^0$  ; quelle est la constante de cet équilibre ?

**A** représente la glycine ou l'alanine.

b- Rappeler la relation de Vant'Hoff, puis déterminer les deux enthalpies standard de réaction,  $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r H_2^0$ , en les supposant constantes dans l'intervalle de température considéré, pour les deux acides aminés, la glycine et l'alanine.

Donnée :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

c- Soit la réaction (3)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

pour laquelle :  $\Delta_r H_3^0 = -57,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Calculer, alors, les enthalpies standard de réaction correspondant aux réactions suivantes :

- forme prépondérante de A en solution aqueuse +  $\text{H}_3\text{O}^+ = ?$  (4)

- forme prépondérante de A en solution aqueuse +  $\text{HO}^- = ?$  (5)

d- Expliquer l'influence de la température sur les équilibres (4) et (5).

### 2.3 UTILISATION DE LA CONDUCTIMÉTRIE

On propose maintenant de titrer la glycine par conductimétrie.

On réalise, à 25°C, une solution de glycine de concentration  $C_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Cette solution est titrée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

2.3.1 Donner le matériel utilisé pour un tel titrage.

2.3.2 Expliquer le principe de la conductimétrie.

2.3.3 Décrire les phénomènes observés en cours de titrage et tracer l'allure de la courbe donnant l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume de solution d'acide ajoutée.

### 2.4 SÉPARATION D'ACIDES AMINÉS PAR ÉLECTROPHORÈSE

2.4.1 Donner le principe de l'électrophorèse appliquée aux acides aminés.

2.4.2 Lorsque l'on veut séparer par électrophorèse des acides aminés, on utilise des solutions tampons.

2.4.2.1 Donner la définition d'une solution tampon.

2.4.2.2 Citer des applications de telles solutions.

2.4.2.3 Préparation et utilisation de solutions tampons

a- Comment peut-on préparer, à 25 °C, une solution tampon de pH = 4,8, à partir d'un volume  $V_b = 200 \text{ mL}$  d'une solution d'acétate de sodium (éthanoate de sodium), de concentration  $c_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,160 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ? On précisera le volume d'acide nécessaire. Le pKa du couple acide éthanoïque / ion éthanoate est de 4,8 à 25 °C.

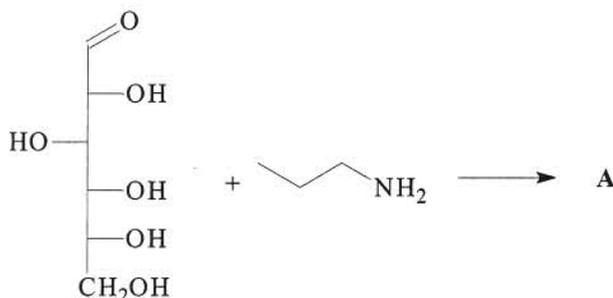
b- Déterminer le pouvoir tampon d'une telle solution.

c- Est-il possible de séparer la glycine de l'alanine par électrophorèse ? Justifier la réponse et dans le cas d'une réponse positive donner le pH de la solution tampon nécessaire.

## **3- LA SPECTROSCOPIE : dosage des ions cuivre (II) (15 POINTS)**

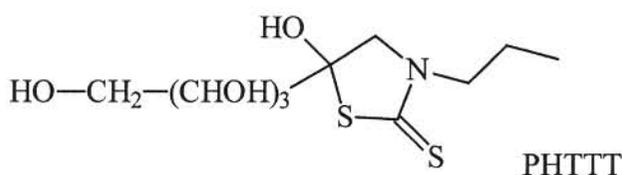
*Le but de la synthèse ci-dessous est la fabrication d'un hétérocycle soufré le PHTTT utilisé pour doser le cuivre dans les eaux domestiques.*

Dans un bicol équipé d'un réfrigérant, on introduit du glucose et de la n-propylamine en quantités stœchiométriques dans du méthanol ; on chauffe alors le milieu réactionnel à 60°C durant 15 minutes tout en agitant. On obtient alors le composé **A**.



- 3.1 À quelle grande famille chimique appartient le glucose ?
- 3.2 Une représentation de Fischer du glucose est donnée ci-dessus. À quelle série, D ou L, appartient le glucose représenté ? Justifier la réponse.
- 3.3 Donner la configuration absolue des carbones asymétriques du glucose représenté.
- 3.4 Le glucose existe en solution sous forme cyclique.
  - a- Donner le mécanisme de cyclisation du glucose.
  - b- Dessiner en projection de Haworth les deux formes cycliques possibles du glucose représenté ci-dessus et donner leur nom.
  - c- Donner en conformation chaise la forme la plus stable, en justifiant la réponse.
- 3.5 En partant de la forme non cyclique du glucose, donnée ci-dessus, écrire le mécanisme de la formation de **A**, en précisant la formule semi-développée de **A**.
- 3.6 **A** existe sous plusieurs formes tautomères. Représenter un des équilibres de tautomérie de **A**.

Toujours dans le méthanol, on met à réagir **A** avec du sulfure de carbone et on obtient le PHTTT, représenté ci-dessous :



- 3.7 Donner la notation de Lewis du sulfure de carbone CS<sub>2</sub>.
- 3.8 Donner un mécanisme plausible pour la formation du PHTTT à partir de **A**.

Le composé PHTTT forme avec l'ion Cu<sup>2+</sup> un complexe de formule Cu(PHTTT)<sub>3</sub><sup>2+</sup> très coloré.

- 3.9 Le PHTTT se lie au cuivre par 2 sites. Comment qualifie-t-on un tel ligand ?
- 3.10 Préciser la géométrie du complexe obtenu.

On se propose de doser par spectroscopie visible une solution contenant du cuivre(II) en utilisant du PHTTT. Pour cela, on trace le spectre d'absorption du complexe Cu(PHTTT)<sub>3</sub><sup>2+</sup> en solution aqueuse. Le maximum d'absorption se situe à 435nm.

- 3.11 Comment procède-t-on expérimentalement pour tracer un spectre d'absorption ?

3.12 Sachant qu'il n'y a qu'une bande d'absorption pour  $\text{Cu}(\text{PHTTT})_3^{2+}$  en solution aqueuse, donner la couleur d'une solution aqueuse du complexe.

Par la suite, on se place à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption et on mesure l'absorbance  $A$  de solutions de concentration connue en  $\text{Cu}(\text{PHTTT})_3^{2+}$ .

Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau suivant :

$[\text{Cu}(\text{PHTTT})_3^{2+}]$ en $\text{mmol.L}^{-1}$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
$A$	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70

On mesure alors l'absorbance de la solution inconnue et on trouve  $A = 0,38$ .

3.13 Pourquoi se place-t-on au maximum d'absorption ?

3.14 Enoncer la loi utilisée au cours de ce dosage en précisant les grandeurs mises en jeu et les unités couramment utilisées.

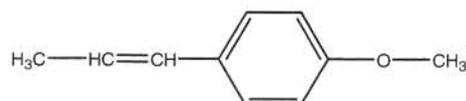
3.15 Dédurre des résultats précédents la concentration en  $\text{Cu}(\text{PHTTT})_3^{2+}$  de la solution inconnue.

## **B – QUELQUES SYNTHÈSES ORGANIQUES**

### **1- SUIVI D'UNE SYNTHÈSE ORGANIQUE (18 points)**

On réalise successivement les 10 opérations suivantes :

- 1) Le phénol traité en milieu basique par le bromométhane conduit à un composé **A**.
- 2) On fait agir **A** sur le chlorométhane en présence de chlorure d'aluminium. On obtient **B** comme produit majoritaire.
- 3) L'oxydation ménagée de **B** ne concerne qu'un seul substituant du cycle et conduit à **C** qui donne un test positif avec  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .
- 4) On réalise la mononitration du 1-phényl butane. On obtient comme produit stériquement majoritaire **D**.
- 5) La réduction de **D** par l'étain en milieu acide donne **E**.
- 6) Par passage en milieu basique on obtient **F** que l'on isole du mélange réactionnel.
- 7) L'action de **F** sur **C** donne, après déshydratation, **G** qui est la N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline.
- 8) Enfin le composé **A** réagit avec le chlorure de propanoyle, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner le produit stériquement majoritaire **H**.
- 9) La réduction par  $\text{NaBH}_4$  de **H** donne **J**.
- 10) La déshydratation de **J** donne l'anéthole **K**, dont la formule est donnée ci-dessous :



1.1 Écrire l'équation des 10 réactions décrites ci-dessus en précisant les formules semi-développées des espèces **A**, **B**, **C**, **D**, ... **J**.

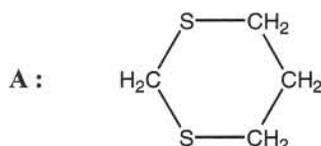
- 1.2 Donner le nom du mécanisme de la réaction **1** en justifiant le choix fait.
- 1.3 Justifier qualitativement que **B** soit le produit majoritaire dans la réaction **2**.
- 1.4 Établir l'équation de la réaction du composé **C** avec  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , sachant qu'elle met en jeu les couples  $\text{RCOO}^-/\text{RCHO}$  et  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ . Nommer le complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .
- 1.5 Le 1-phénylbutane ne peut pas être obtenu avec un bon rendement par alkylation directe du benzène.
  - 1.5.1 Préciser les inconvénients de cette méthode, en précisant le composé majoritaire effectivement obtenu.
  - 1.5.2 Proposer une meilleure méthode et en décrire les différentes étapes.
- 1.6 Indiquer le rôle de  $\text{AlCl}_3$  dans les étapes **2** et **8**. Préciser en quelle quantité il faut le placer pour chacune de ces réactions.
- 1.7 Représenter et nommer les stéréoisomères de **K**.
- 1.8 L'addition du dibrome sur **K** donne deux stéréoisomères (R,S) et (S,R) d'un composé **L**.
  - 1.8.1 Écrire le mécanisme de cette addition.
  - 1.8.2 Peut-on déduire le stéréoisomère de **K** dont on est parti pour obtenir **L** ?

## **2- GROUPEMENTS CARBONYLES (8 points)**

- 2.1- Expliquer la mobilité de l'hydrogène en  $\alpha$  des fonctions carbonyles.
- 2.2
  - 2.2.1 Quels sont tous les produits que l'on peut obtenir par réaction en milieu basique d'un mélange éthanal, propanone ? On se limitera à une monocondensation.
  - 2.2.2 Indiquer, en justifiant, quel est le produit majoritaire.
- 2.3 On met en présence la propanone et l'aldéhyde cinnamique de formule  $\text{Ph-CH=CH-CHO}$  en milieu fortement basique. Établir le mécanisme de la réaction et la formule du produit **A** obtenu dans un premier temps.
- 2.4 Toujours en milieu basique, **A** se déshydrate spontanément en **B**. Donner la formule de **B** et expliquer la facilité de cette déshydratation.
- 2.5 **B** va à son tour réagir sur l'aldéhyde cinnamique restant pour donner **C** qui va se déshydrater spontanément en **D**. Écrire les réactions correspondantes et donner la formule du produit **D** nommé dicinnamalacétone.
- 2.6 Lorsque l'on réalise le spectre infrarouge de l'aldéhyde cinnamique, la bande d'absorption de la liaison  $\text{C=O}$  est déplacée par rapport à celle de la liaison  $\text{C=O}$  du méthanal. Dans quel sens a lieu ce déplacement et pourquoi a-t-il lieu ?

## **3- SYNTHÈSE D'UNE PHÉROMONE SEXUELLE (12 points)**

On se propose ici de synthétiser la phéromone sexuelle d'un coléoptère des écorces : *Ips confusus*, à partir de **A** de formule semi-développée donnée ci-dessous :



3.1 Indiquer ce qu'est une phéromone.

On soumet **A** à l'action du butyllithium dans le tétrahydrofurane (THF), on obtient alors un sel de lithium **B**. **B** est alors soumis à l'action du 1-bromo-2-méthylpropane pour donner **C**. **C** est soumis à son tour à l'action du butyllithium dans le THF pour donner **D**.

**D** réagit à son tour sur le 2-(bromométhyl)-buta-1,3-diène pour donner **E**.

3.2 Afin de comprendre une partie de cette suite de réactions, on peut effectuer une analogie avec la synthèse malonique. Rappeler ce qu'est la synthèse malonique. On écrira son mécanisme en prenant comme réactifs, le malonate d'éthyle (diester de l'acide propanedioïque), l'éthanolate de sodium et le bromoéthane.

3.3 Montrer, en le justifiant, que deux des hydrogènes de **A** présentent des propriétés acides particulières ( $pK_a = 31$ ).

3.4 Écrire la formule semi-développée du composé **B** alors obtenu.

3.5 Préciser la nature de la réaction : **B** → **C**. Écrire la formule semi-développée de **C**.

3.6 Quel est le produit parasite **C'** susceptible de se former ?

3.7 En s'aidant des réponses données aux questions précédentes, établir les formules de **D** et de **E**.

Par action du chlorure mercurique, on peut hydrolyser la fonction thioacétal et obtenir ainsi le dérivé carbonyle correspondant. **E** est alors hydrolysé en présence de chlorure mercurique pour donner **F**.

3.8 Donner la formule semi-développée de **F**.

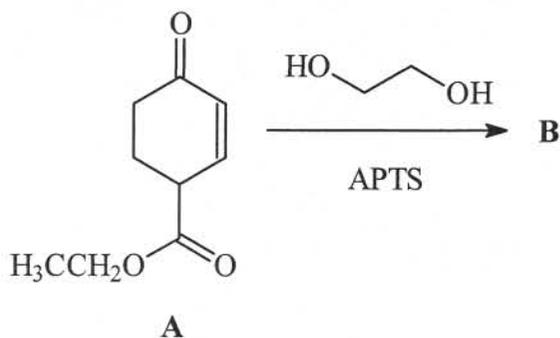
**F** est alors soumis à l'action de  $NaBH_4$  pour donner **G**, qui est la phéromone sexuelle de l'*Ips confusus*.

3.9 Écrire la formule semi-développée de **G**.

3.10 Préciser dans quelles proportions doivent être utilisés **F** et  $NaBH_4$ . Justifier la réponse.

#### 4- UTILISATION D'UN COMPOSÉ DU SOUFRE COMME CATALYSEUR (10 points)

On chauffe le cétoester **A** avec de l'éthane-1,2-diol dans le toluène en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique, noté par la suite APTS. On obtient le composé **B**.



- 4.1 Donner la formule semi-développée de l'APTS.
- 4.2 Proposer un mécanisme de la réaction de l'acétone sur l'éthane-1,2-diol en présence d'APTS, sachant que ce catalyseur est un donneur de proton. Donner l'interêt de la réaction  $A \rightarrow B$ .
- 4.3 Sachant que l'APTS est non soluble dans l'eau, quel est l'interêt de son utilisation comme catalyseur ?  
Donner alors la formule semi-développée de **B**.

**B** est soumis à l'action de  $LiAlH_4$  dans l'éthoxyéthane anhydre ; on obtient alors le composé **C**.

- 4.4 Rappeler le mécanisme de cette réaction.
- 4.5 Donner la formule semi-développée plane du composé **C**, avant hydrolyse.
- 4.6 Pouvait-on utiliser  $NaBH_4$ , ici ? Justifier la réponse.

On place alors **C** en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 % dans le tétrahydrofurane (THF).

- 4.7 Représenter le produit **D** que l'on s'attend à obtenir ici.

Afin de vérifier la structure du composé obtenu, on trace son spectre infrarouge. Les résultats importants sont les suivants : le spectre présente une bande d'absorption intense à  $1680\text{ cm}^{-1}$  et aucune bande au-delà de  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

- 4.8 Que peut-on déduire de ces deux données spectroscopiques ?
- 4.9 Comment **D** pourrait-il évoluer pour donner une espèce **E** dont la structure serait compatible avec ces données ? Etablir le mécanisme correspondant en milieu acide.

### Document 1 :

Fréquences d'absorption caractéristiques de quelques groupes fonctionnels

Groupe	Fonction	Région, $\text{cm}^{-1}$	Intensité
C-H	Alcane	2965-2850 (val)	forte
	-CH <sub>3</sub>	1450 (ciseau)	moyenne
		1380 (ciseau)	moyenne
	-CH <sub>2</sub> -	1465	moyenne
	Alcène	3095-3010 (val)	moyenne
		700-1000 (torsion)	forte
C-C	Alcane	700-1200 (peu utilisable)	faible
	Alcène <sup>(a)</sup>	1680-1620	variable
	Alcyne <sup>(a)</sup>	2260-2100	variable
C=O	Cétone	1725-1705	forte
	Aldéhyde	1740-1720	forte
	Acide carboxylique	1725-1700	forte
	Ester	1750-1730	forte
	Amide	1700-1630	forte
	Anhydride	1850-1800	forte
C-O	Alcool, ester,		

-O-H	Acide carboxylique, éther	1300-1000	forte
	Alcool		
	Monomère	3650-3590	variable et fine
	Associé	3400-3200	forte et large
	Acide carboxylique associé	3300-2500	variable et large
-N-H	Amine primaire et amide	3500 (approx.), valence	moyenne
	Amine secondaire et amide	3500, valence	moyenne
C≡N	Nitrile <sup>(a)</sup>	2260-2240	moyenne
C-X	Fluorure	1400-1000	forte
	Chlorure	800-600	forte
	Bromure	600-500	forte

(a) non conjugué. La conjugaison avec une liaison multiple abaisse la fréquence d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$ .