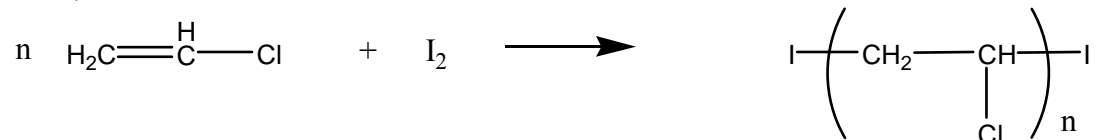


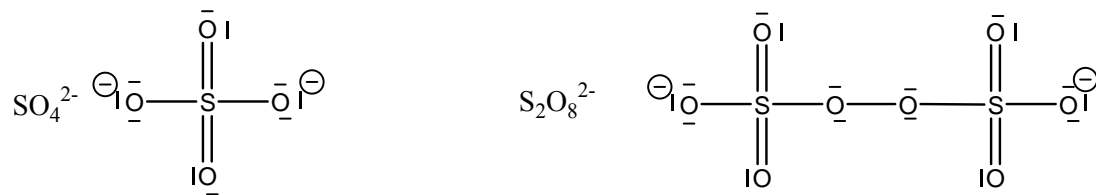
CENTRALE PC 2004

Partie I

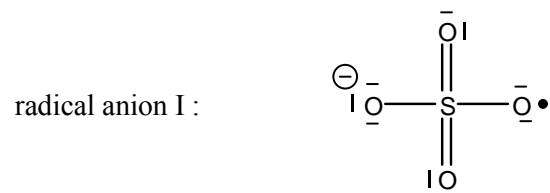
I.A.1)



I.A.2) a)



I.A.2) b)



I.A.3) En toute rigueur, le mécanisme de polymérisation radicalaire n'est pas un mécanisme en chaîne puisque les radicaux ne sont pas régénérés. Toutefois l'usage accepte l'expression « polymérisation radicalaire en chaîne ». La raison en est que les radicaux IM_j présentent tous la même extrémité réactive et des propriétés très similaires.

- (1) est l'étape d'amorçage ;
- (2) est l'étape de transfert ?
- (3) regroupe les étapes de propagation (d'un type particulier) ;
- (4) est l'étape de terminaison.

I.A.4) a) L'application de l'AEQS à l'espèce I conduit à : $v_a = 2 k_d [\text{I}_2]$

I.A.4) b) L'application de l'AEQS à IM permet d'écrire :

$$v_a = k_p [\text{IM}] [\text{M}] + 2k_{11}[\text{IM}]^2 + k_r [\text{IM}] \sum_{j=2}^n [\text{IM}_j] = k_p [\text{IM}] [\text{M}] + k_r [\text{IM}] \sum_{j=1}^n [\text{IM}_j] \quad (1)$$

En opérant de même pour chacun de IM_j , on obtient des relations du type :

$$k_p [\text{IM}_{j-1}] [\text{M}] = k_p [\text{IM}_j] [\text{M}] + 2k_{jj}[\text{IM}_j]^2 + k_r [\text{IM}] \sum_{l=1, (l \neq j)}^n [\text{IM}_l] = k_p [\text{IM}_j] [\text{M}] + k_r [\text{IM}_j] \sum_{j=1}^n [\text{IM}_j] \quad (j)$$

I.A.4) c) La somme membre à membre des équations (1) et (j) ($j \in [2, n]$) conduit à :

$$v_a = k_p [\text{IM}_n] [\text{M}] + k_r \left(\sum_{j=1}^n [\text{IM}_j] \right)^2$$

On se place dans le cas où le degré de polymérisation n est très grand, dans ce cas, on peut considérer que $[\text{IM}_n]$ est quasi-nulle.

Dans ces conditions le terme $k_p [\text{IM}_n] [\text{M}]$ est négligeable devant $+ k_r \left(\sum_{j=1}^n [\text{IM}_j] \right)^2$

On obtient :

$$\sum_{j=1}^n [IM_j] = \sqrt{\frac{v_a}{k_r}}$$

$$\sum_{j=1}^n [IM_j] = \sqrt{\frac{v_a}{k_r}}$$

I.A.4) d) En remarquant que v_2 désigne ce que l'énoncé a appelé v_a , on peut écrire :

$$v = - \frac{d[M]}{dt} = v_a + k_p [M] \sum_{j=1}^n [IM_j]$$

En négligeant le terme en v_a dans l'équation précédente et en remplaçant la somme par son expression obtenue en I.A.4) c) , on a :

$v = K [I_2]^{1/2} [M]$	avec $K = k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_r}}$
-------------------------	--

I.A.5) En calculant la valeur de $\frac{v}{[I]^{1/2}[M]}$ pour les différents triplets de valeur, on obtient :

$[M]$ en mol.L ⁻¹	9,04	6,13	3,26	2,07
K en L ^{1/2} .mol ^{-1/2} .s ⁻¹	1,40.10 ⁻³	1,40.10 ⁻³	1,40.10 ⁻³	1,38.10 ⁻³

On observe que K est sensiblement constante, ce qui montre que le mécanisme est en accord avec les résultats expérimentaux.

$$K \approx 1,39.10^{-3} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

I.B.1a) $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = v_j$: volume molaire partiel du constituant j dans le mélange.

I.B.1b) $\mu_S = \mu_S^*(T, P) + RT \ln x_S = \mu_S^0 + V_{mS}(P - P^0) + RT \cdot \ln(1 - x_p)$

I.B.2) A l'équilibre : $\mu_S^0(T) + V_{mS}(P_1 - P^0) = \mu_S^0(T) + V_{mS}(P_2 - P^0) + RT \cdot \ln(1 - x_p)$

Or : $P_2 - P_1 = \rho gh$

On en déduit : $V_{mS} \rho gh = -RT \cdot \ln(1 - x_p)$

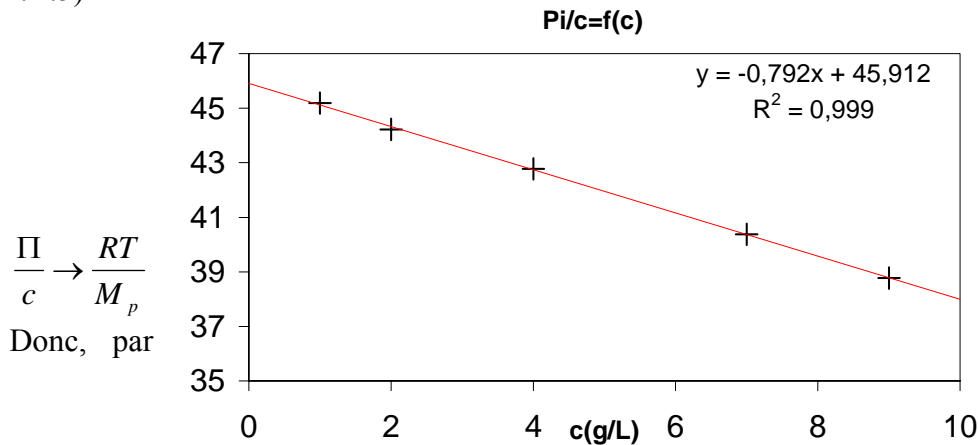
I.B.3) $c = \frac{m_p}{V} = \frac{n_p M_p}{n_S V_{mS} + n_p V_p}$

La solution étant diluée, $V = n_S V_{mS} + n_p V_p \approx n_S V_{mS}$ et $x_p = \frac{n_p}{n_p + n_S} \approx \frac{n_p}{n_S}$

D'où : $c \approx \frac{n_p M_p}{n_S V_{mS}} \approx x_p \frac{M_p}{V_{mS}}$

I.B.4) $\Pi = \rho gh = \frac{-RT}{V_{mS}} \cdot \ln(1 - x_p) \approx \frac{RT}{V_{mS}} x_p \approx RT \frac{c}{M_p}$

I.B.5)



$\frac{\Pi}{c} \rightarrow \frac{RT}{M_p}$
Donc, par

quand $c \rightarrow 0$.

extrapolation,

$$\frac{RT}{M_p} = 45.9 \text{ m.s}^{-2} \Rightarrow \boxed{M_p = 54.0 \text{ kg.mol}^{-1}}$$

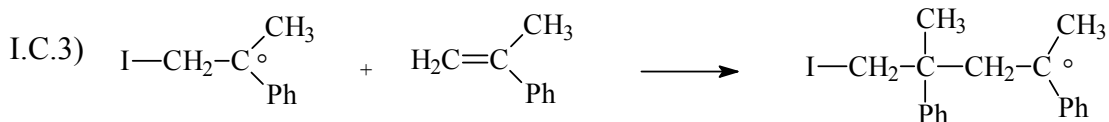
I.B.6) $M_{CH_2Cl} = 62.5 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \boxed{DP_n = 864}$

IC1) Pour qu'une réaction se produise, la relation $A d\xi > 0$ doit être vérifiée.

Si l'on désire que la réaction se déroule dans le sens écrit, on doit avoir l'affinité chimique positive (ou $\Delta_r G < 0$)

I.C.2a) $\boxed{i \Delta_p H = 2 \Delta_a H + (i-2) \Delta_{pr} H + \Delta_t H}$

I.C.2b) Quand i devient très grand, $\Delta_p H \approx \Delta_{pr} H$



$$\Delta_{pr} H = D_{C=C} - 2D_{C-C} = -84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

I.C.4) La réaction de polymérisation s'accompagne d'une forte diminution du désordre (passage de n moles de monomère à 1 mole de polymère) : donc $\Delta_p S < 0$.

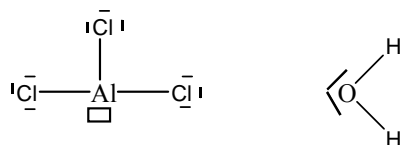
I.C.5a) $\Delta_p G = \Delta_p G^0 + RT \ln \frac{a_{IM_{j+1}}}{a_{IM_j} \cdot a_M} \approx \Delta_p G^0 - RT \ln a_M$

Soit : $\boxed{\Delta_p G \approx \Delta_p H^0 - T \Delta_p S^0 - RT \ln a_M}$

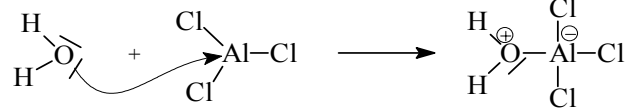
I.C.5b) Pour que la réaction de polymérisation se produise, il faut $\Delta_p G < 0$, soit $T < \frac{\Delta_p H^0}{\Delta_p S^0 + R \ln a_M}$

I.C.5c) $\boxed{T < 335 \text{ K}}$

I.D.1a)

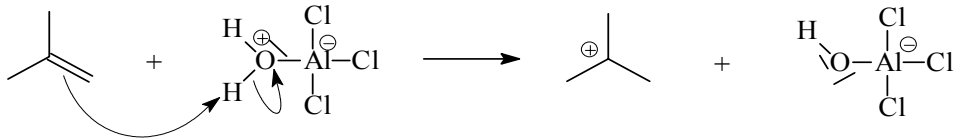


Le chlorure d'aluminium est un acide de Lewis et l'eau est une base de Lewis. Ils réagissent ensemble selon la réaction :



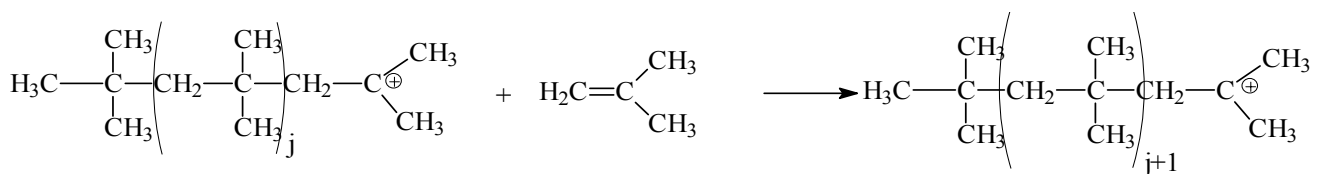
Ce qui augmente l'acidité de l'eau.

I.D.1b) On peut plutôt envisager:

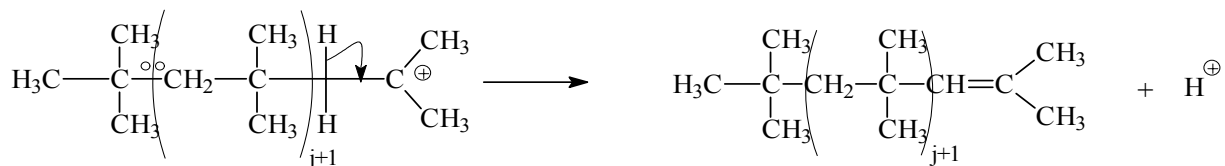


I.D.1c) L'intermédiaire réactionnel obtenu dans l'étape d'amorçage, puis dans les étapes de propagation est un carbocation tertiaire, c'est-à-dire une espèce relativement stable.

I.D.2a)



I.D.2b)

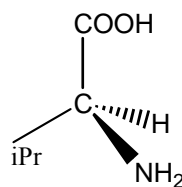


I.D.3a) Le spectre RMN ^1H correspondant au motif $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ est composé de deux singulets d'intégration relative 1-3.

I.D.3b) Dans les deux types d'enchaînement, le spectre RMN ^1H du polymère est composé de deux singulets d'intégration relative 1-3, car il n'y a pas de couplage entre protons équivalents. On ne pourra donc les distinguer par RMN.

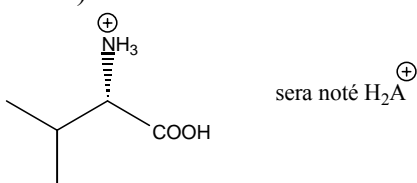
Partie II

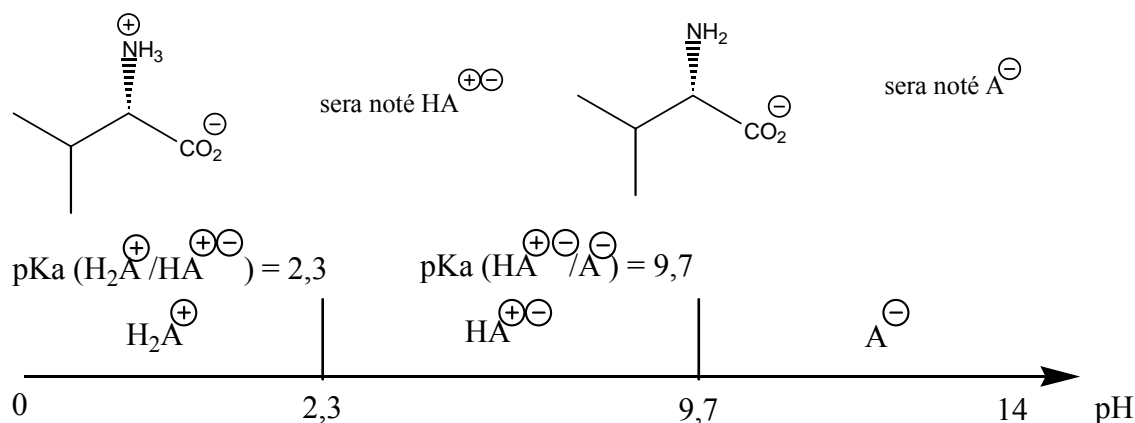
II.A.1)



II.A.2) Le préfixe (+) signifie que la valine naturelle est dextrogyre. Cela veut dire qu'un échantillon de valine naturelle provoque une rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée plane dans le sens inverse du sens trigonométrique pour un observateur vers lequel la lumière se dirige.

II.A.3)





II.A.4) a) L'équation de la réaction prépondérante s'écrit :



La stoechiométrie de cette réaction impose $[\text{H}_2\text{A}^{\oplus}] = [\text{A}^{\ominus}]$

d'où $Ka_1 \cdot Ka_2 = h^2$ soit

$$\text{pH} = 6$$

II.A.4) b) Le calcul précédent est fondé sur la méthode de la réaction prépondérante qui suppose que les espèces qui n'interviennent pas dans cette réaction n'exercent aucun rôle notable sur l'acidité (ou la basicité de la solution :

- soit parce qu'elles ne possèdent aucune propriété acido-basique,
- soit parce qu'elles sont minoritaires devant les espèces intervenant dans la R.P.

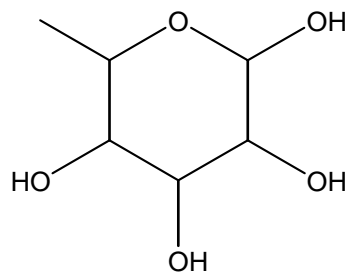
Rappelons qu'en chimie des solutions aqueuses, dès que $[\text{X}] / [\text{Y}] < 1/10$, on dit que X est minoritaire devant Y.

Plus précisément ici, on néglige les réactions de AH sur l'eau, : cela revient à dire que : $[\text{H}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ sont négligeables devant $[\text{A}^-] = [\text{AH}_2^+]$

II.B.1) Il s'agit du. (2R, 3R, 4S, 5S)2, 3, 4, 5-tétrahydroxyhexanal.

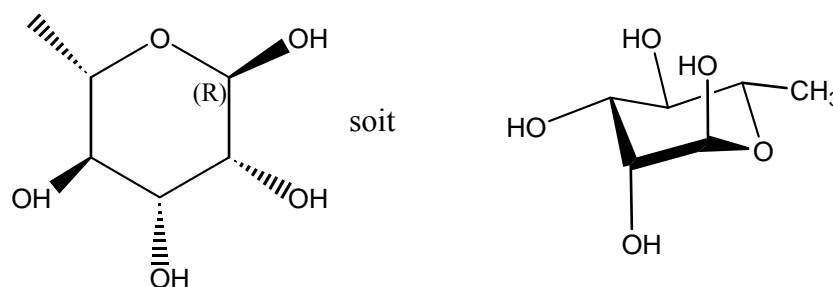
II.B.2) Les substituants des atomes de carbone asymétriques ne sont pas identiques deux à deux, il n'y pas de corrélation entre atomes de carbone asymétriques, dans ces conditions, la structure présente 2^4 stéréoisomères de configuration soit un nombre égal à 16. Donc, le rhamnose a 15 stéréoisomères.

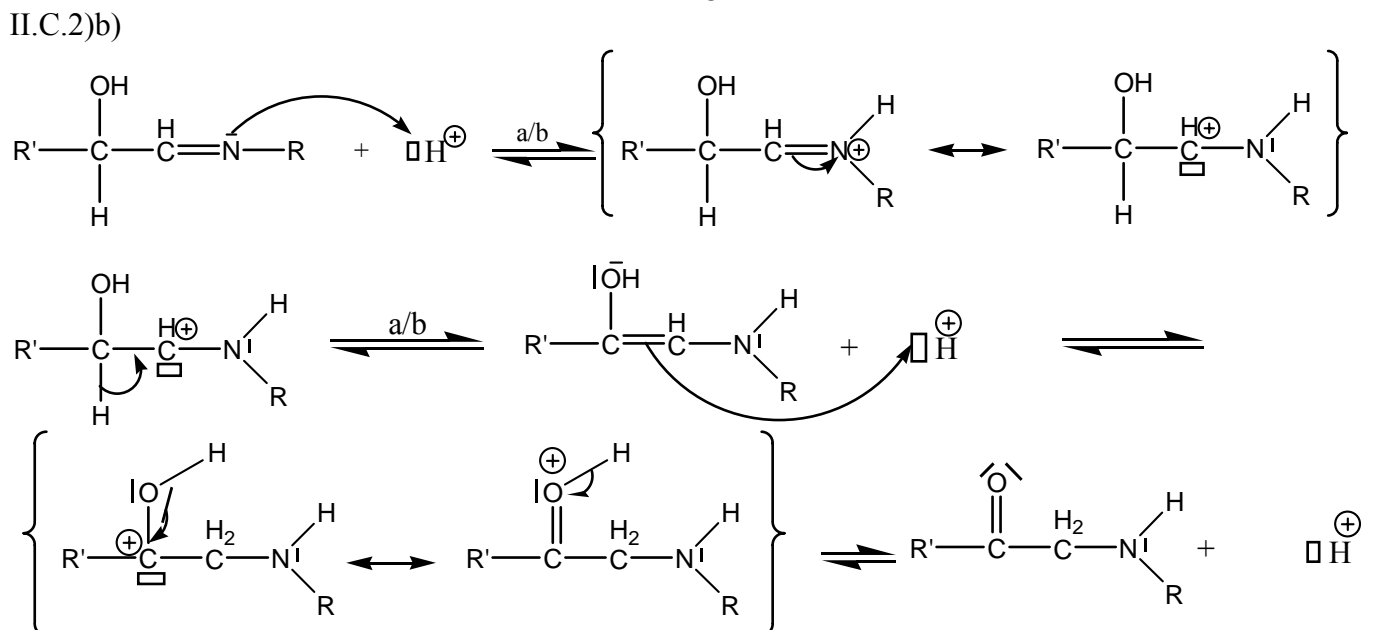
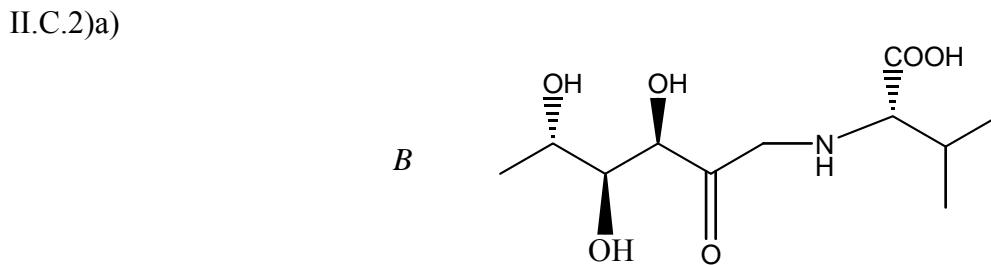
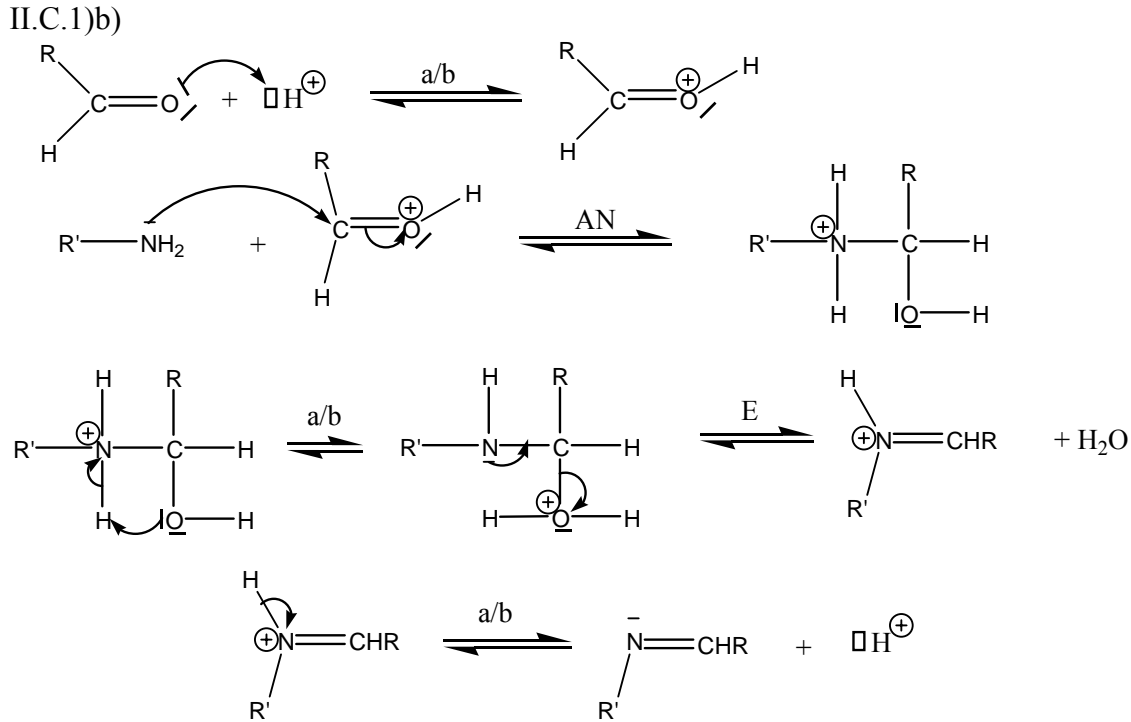
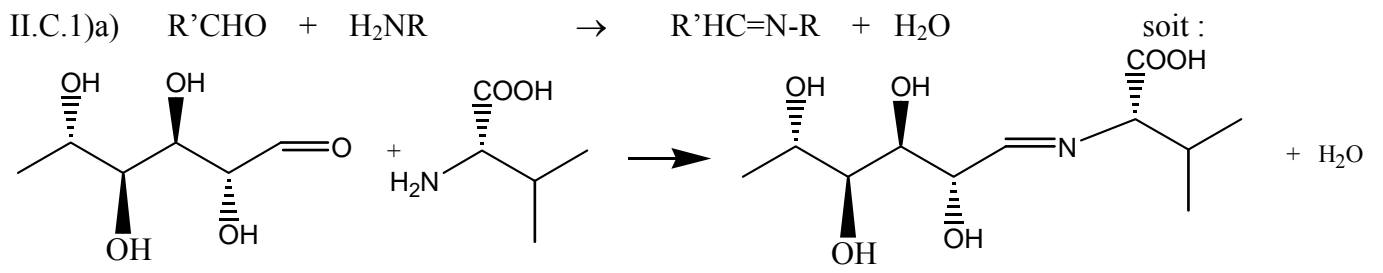
II.B.3)a)



II.B.3)b) Les atomes de carbone portant les groupes hydroxy conservent leur configuration absolue, on obtient deux épimères. Le centre stéréogène concerné est l'atome de carbone portant le groupe hémiacétal.

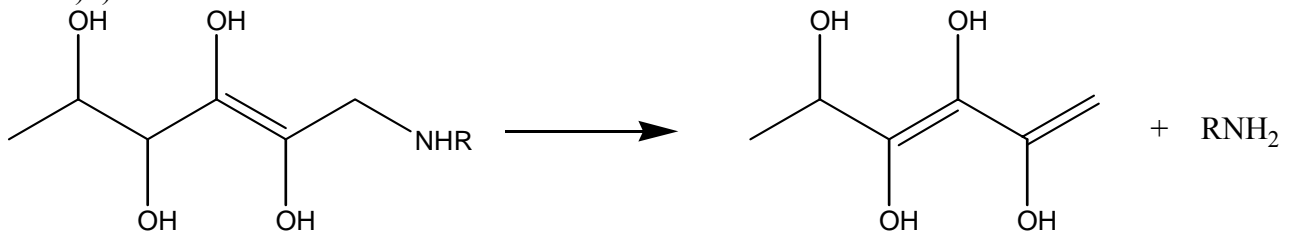
II.B.3) c) et d)



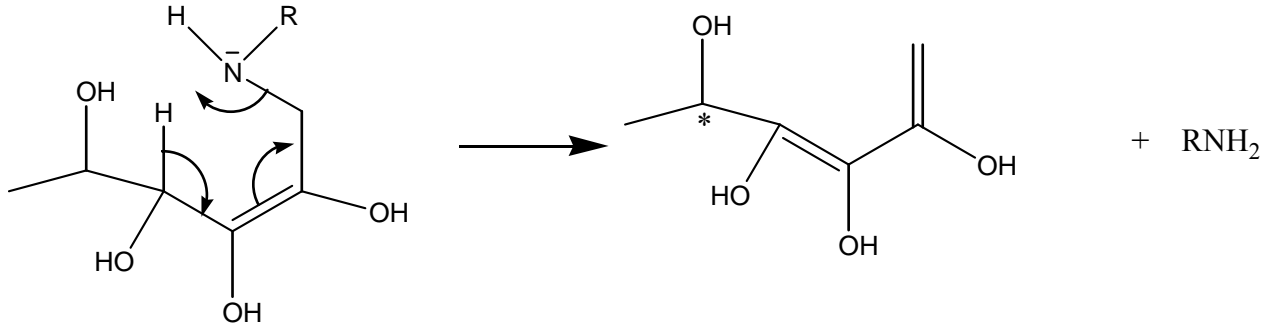


.C.3)a) *B* et *C* sont reliés par une relation de tautométrie de type cétone-énol.

II.C.3)b)



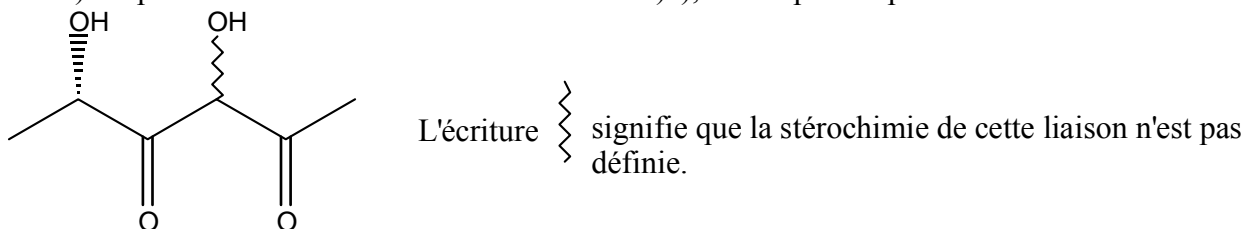
II.C.3)c) On peut proposer un mécanisme par transfert circulaire à six centres.



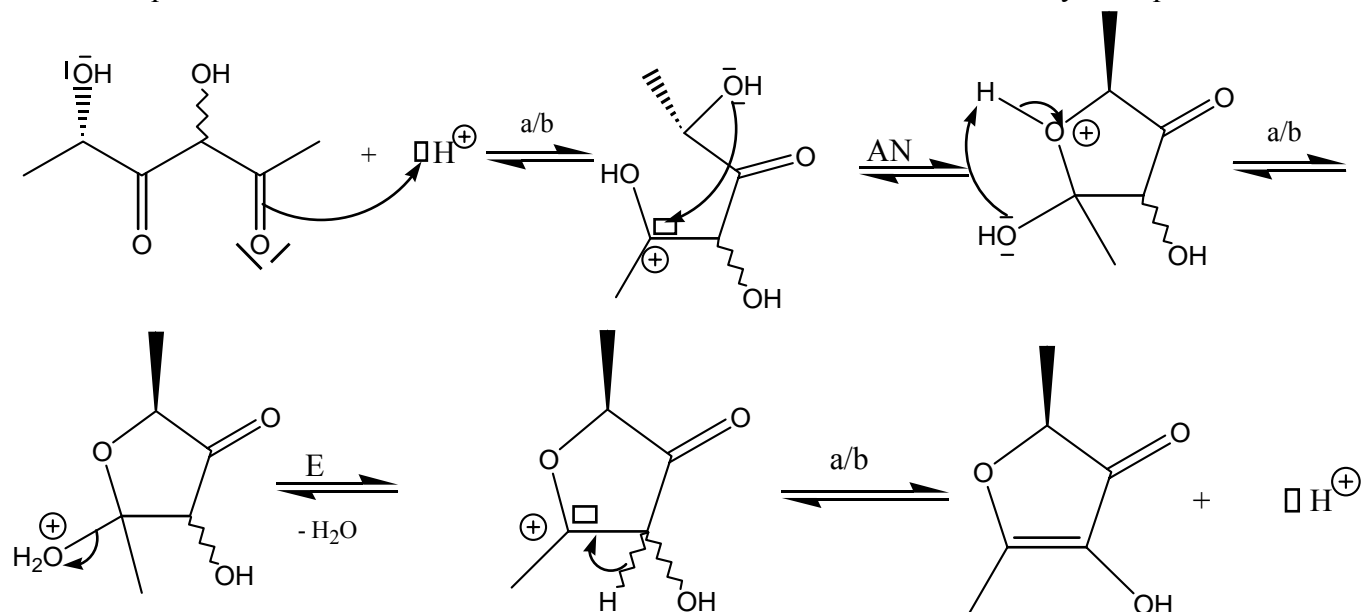
II.C.4)a) La formule plane de *E* correspond à 4 stéréoisomères de configuration (2 atomes de carbone asymétriques)

II.C.4)b) Lors de l'obtention de *E*, un atome de carbone asymétrique (noté par un astérisque dans le mécanisme précédent) conserve sa configuration absolue, on obtient donc deux diastéréoisomères.

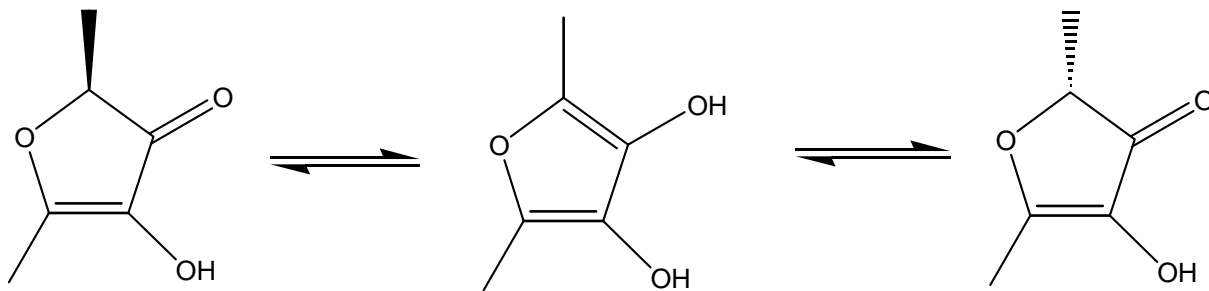
II.C.5) En partant de la structure de *B* vue en II.C.2)a), le composé *E* peut s'écrire :



On admet que la transformation s'effectue en milieu acide. L'atome de carbone asymétrique est *S*.

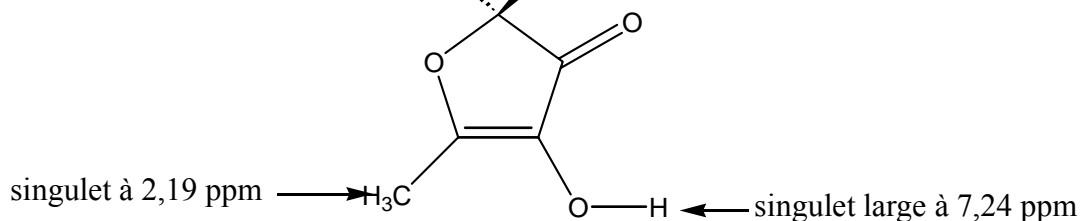


II.C.6) Le furanéol possède un atome de carbone asymétrique, donc, a priori, il possède deux énantiomères. On obtient le mélange racémique des deux énantiomères car il y a racémisation du furanéol en raison de la tautomérisation cétone-énol.

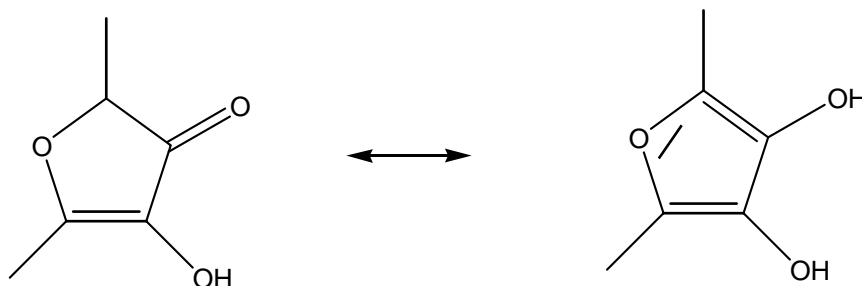


II.C.7)a) La constante de couplage ($J = 7 \text{ Hz}$) indique que le proton raisonnant sous la forme d'un quadruplet est couplé avec les trois protons associés au doublet.

doublet à 1,4 ppm \rightarrow H_3C \leftarrow H \leftarrow quadruplet à 4,33 ppm

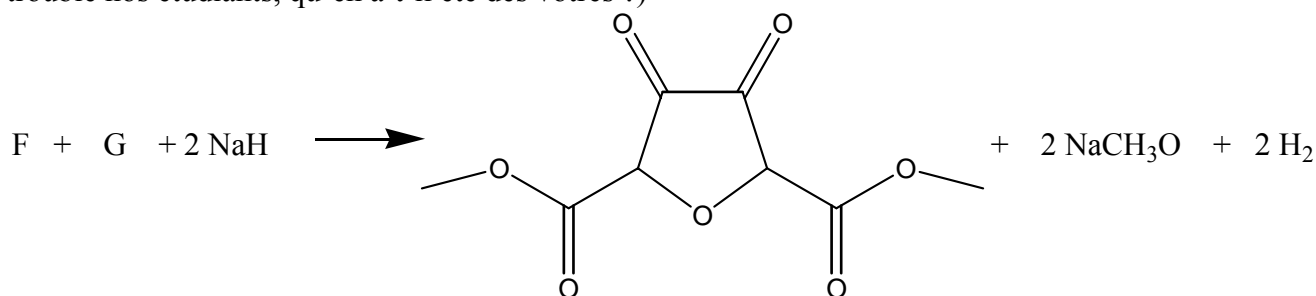


II.C.7)b)



La présence de la forme aromatique dans l'échantillon impliquerait un singlet large vers 7,2 ppm intégrant pour plus qu'un proton (puisque'il y a deux groupes hydroxy dans cette forme), donc la forme aromatique est absente de l'échantillon.

II.D.1) (Rq. Un lapsus a été commis ici dans l'énoncé, il fallait lire 0,17 mole de F et de G , cela n'a pas troublé nos étudiants, qu'en a-t-il été des vôtres ?)



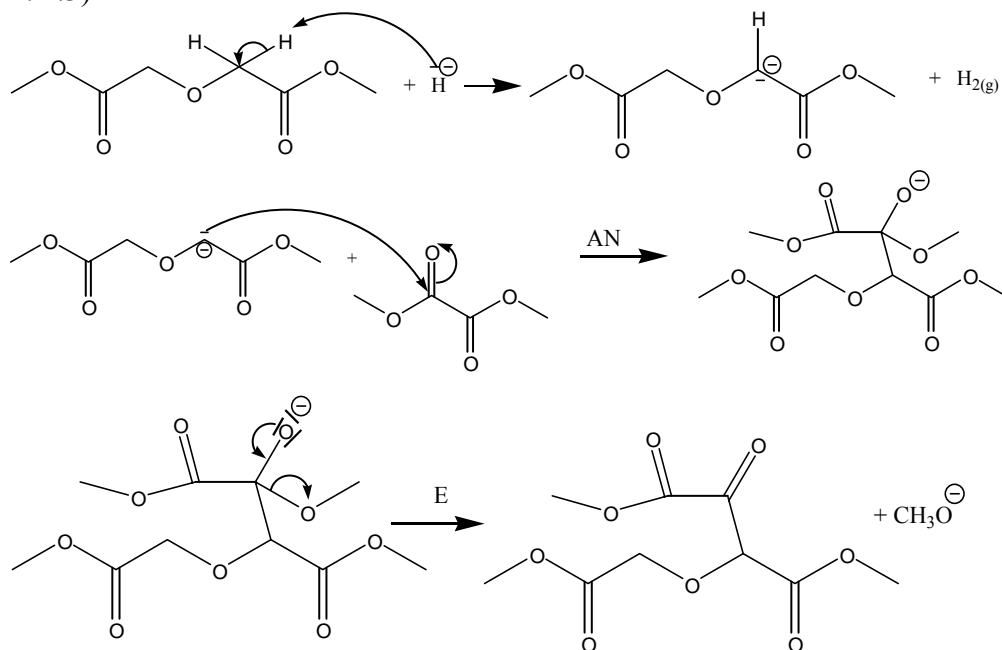
$0,36 > 2 \times 0,17$, les réactifs limitant sont F et G . la quantité attendue de H est de 0,17 mole.

H : $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7$; $M = 216 \text{ g.mol}^{-1}$; quantité obtenue : $15,3/216 = 7,08 \cdot 10^{-3}$ mole

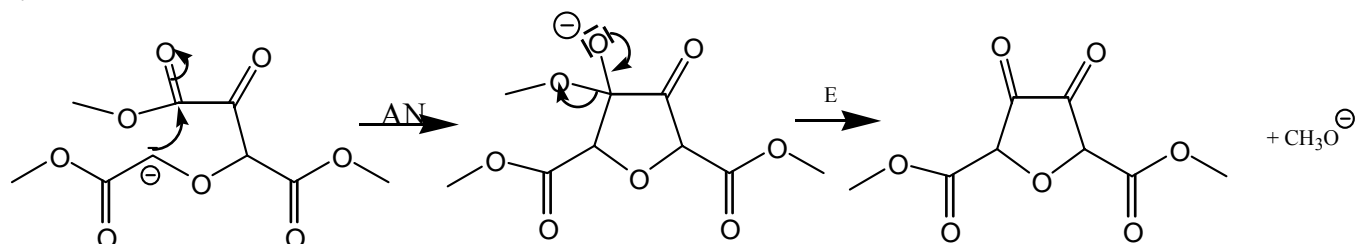
Rendement : $70,8/170$ soit 42 %

II.D.2) Le composé H présente un cycle aromatique conjugué avec deux doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$, d'où une stabilité particulière.

II.D.3)



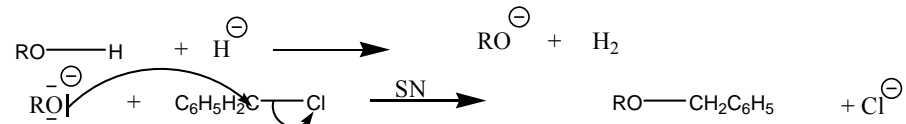
Un autre anion hydrure fournit un dianion siège d'une attaque nucléophile intramoléculaire qui conduit au cycle.



Le milieu acide génère l'éthanol et catalyse la tautomérie céto-énol qui conduit à *H*.

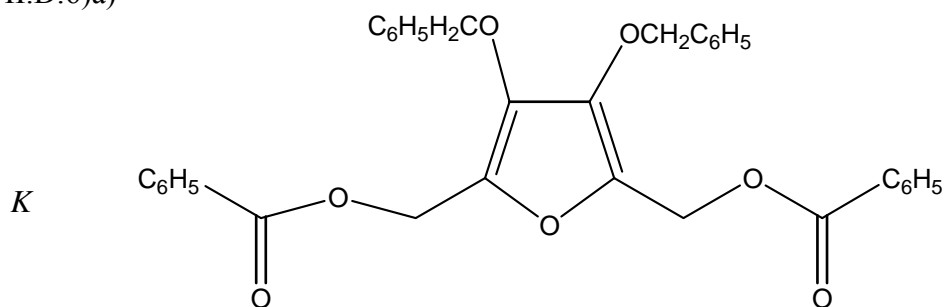


Lors de l'écriture du mécanisme, un groupe énol de *H* sera noté RO-H.

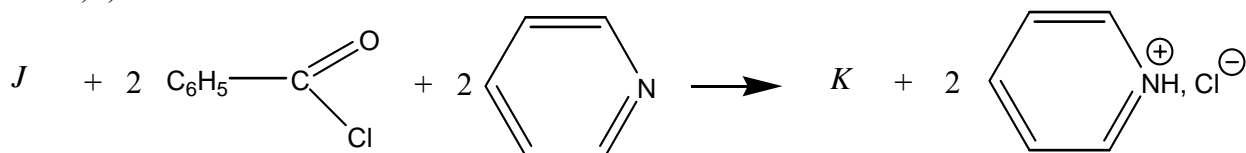


II.D.5) Le passage de *I* à *J* est une réduction ; on peut utiliser LiAlH_4 dans le THF.

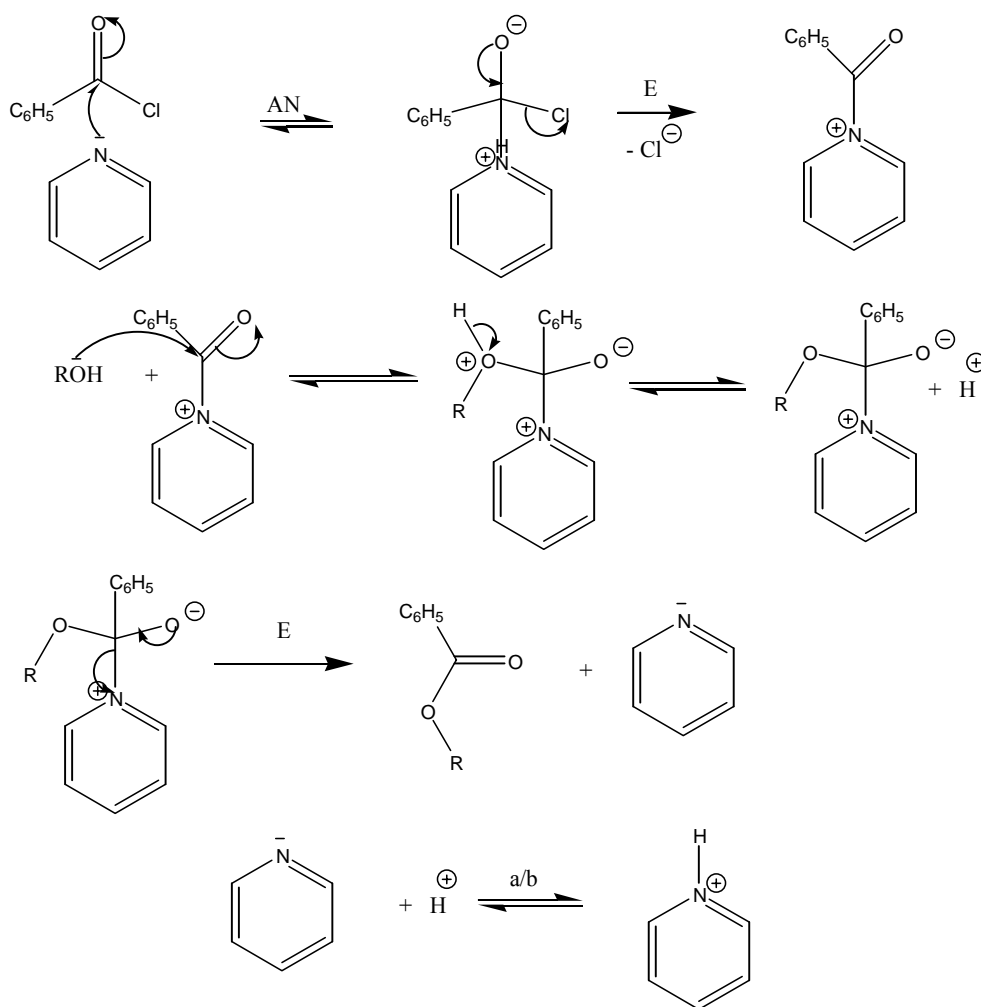
II.D.6)a)



II.D.6)b) Le bilan de la formation de *K* est :



Pour le mécanisme, on note ROH un groupe alcool de *J*. En précisant un rôle possible de la pyridine, on peut écrire :



II.D.7)

