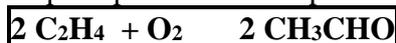


Première partie Le procédé Wacker (Extrait Centrale , PC , 2015)

II.A- Analyse du procédé

Structure et réactivité du complexe de palladium impliqué dans le procédé Wacker

II.A.1)- En « additionnant » les étapes proposées pour le cycle de façon à ce que les espèces catalytiques n'apparaissent pas (ce qui revient à multiplier par 2 les deux premières étapes) on obtient



Rapport :

L'équation de la réaction modélisant la transformation réalisée est très souvent erronée, catalyseur ou co-catalyseur y figurant à tort.

II.A.2) Pour répondre à la question , on détermine le degré d'oxydation du palladium et du cuivre dans les différentes espèces

	Réactifs	Produits	
Etape 1	PdCl_4^{2-} do(Pd) = + II	Pd do (Pd) = 0	Diminution du do de Pd : réduction de PdCl_4^{2-}
Etape 2	CuCl_2 do(Cu) = + II	CuCl do(Cu) = + I	Diminution du do de Cu : réduction de CuCl_2
	Pd do (Pd) = 0	PdCl_4^{2-} do(Pd) = + II	Augmentation du do de Pd : oxydation de Pd
Etape 3	CuCl do(Cu) = + I	CuCl_2 do(Cu) = + II	Augmentation du do de Cu : oxydation de CuCl

En première approximation , une réaction redox entre un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 est thermodynamiquement favorisée si les potentiels redox standard des deux couples impliqués vérifient $E^\circ (\text{Ox}_1 / \text{Red}_1) > E^\circ (\text{Ox}_2 / \text{Red}_2)$ (« règle du gamma »)

Ainsi

Pour l'étape 1 , il faut $E^\circ (\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd}) > E^\circ (\text{CH}_3\text{CHO} / \text{C}_2\text{H}_4)$

Pour l'étape 2 , il faut $E^\circ (\text{CuCl}_2 / \text{CuCl}) > E^\circ (\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd})$

Pour l'étape 3 , il faut $E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) > E^\circ (\text{CuCl}_2 / \text{CuCl})$

II.A.3). Un cycle catalytique peut être défini comme l'ensemble des réactions permettant d'interpréter la transformation catalysée tout en montrant comment le catalyseur est régénéré.

La notion de cycle catalytique sous entend celle de régénération du catalyseur .

Les étapes 1 et 2 montrent bien l'implication et la régénération de l'espèce PdCl_4^{2-} : l'éthène est oxydé par PdCl_4^{2-} en éthanal .

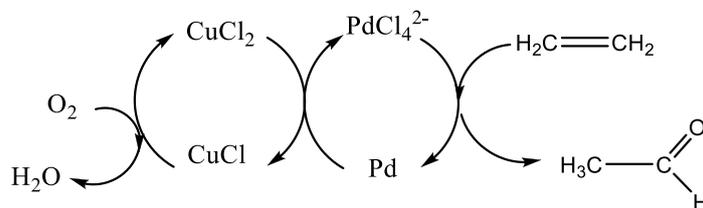
D'autre part le catalyseur PdCl_4^{2-} est lui même formé à partir de CuCl_2 , également régénéré.

Ainsi



.....Cf TP 9 : oxydation de la benzoïne

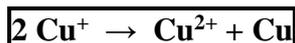
La transformation de l'éthène en éthanal peut être représentée selon :



II.B- Influence des ligands chlorure sur les propriétés oxydo-réductrices

IIB1) Instabilité du cuivre (I) .

A partir des données fournies , on constate que l'ion Cu^+ appartient à deux couples redox , oxydant pour l'un et réducteur pour l'autre (Cu^+ est une espèce redox amphotère) et par ailleurs $E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) > E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$: la réaction de dismutation est donc favorisée thermodynamiquement , d'où l'instabilité du cuivre au degré d'oxydation + I .



à 25°C $0,06 \log K^\circ = E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$ Soit $\log K^\circ = 6$.

La réaction peut être considérée comme quantitative .

Ces prévisions établies à partir des E° ne sont valables que pour $\text{pH} = 0$

b) Le potentiel pris par cette électrode s'identifie par définition au potentiel redox du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$. D'après la relation de Nernst , il s'exprime selon

$$E_{\text{Cu}} = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \dots\dots \text{il faut évaluer } E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$$

La demi réaction électronique $\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cu} \quad - 2 F E^\circ$

Peut se décomposer selon $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+ \quad - F E^\circ$

$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu} \quad - F E^\circ$

On en déduit

$$\boxed{2 E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) + E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) \quad ; \quad E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}}$$

Et finalement $E_{\text{Cu}} = 0,34 + 0,03 * \log (0,01)$

$$\boxed{E_{\text{Cu}} = + 0,28 \text{ V}}$$

I.B.2) Influence des ions chlorure sur la stabilité du cuivre (I) en solution

a) Pour établir un diagramme de prédominance , on revient aux réactions modélisant la transformation d'une espèce en l'autre .



La réaction est déplacée dans le sens de formation du précipité si $Q_r < K^\circ$ c'est-à-dire si $[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] > K_s$

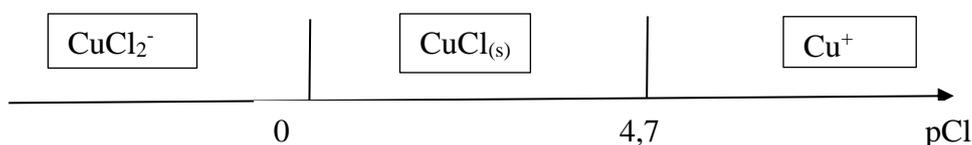
Ainsi le précipité ne peut exister que si $[\text{Cl}^-] > K_s / C$ ou $\text{pCl} < \text{p}K_s + \log C = 6,7 - 2 = 4,7$



La réaction est déplacée dans le sens de formation de CuCl_2^- si $Q_r < K^\circ$ c'est-à-dire si $\frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} < \beta K_s$

Soit $\text{pCl} + \log([\text{CuCl}_2^-]) < \log \beta - \text{p}K_s$

A la frontière CuCl_2^- -prépondérant s'écrit $[\text{CuCl}_2^-] = C$ soit $\text{pCl} = - \log 0,01 + 4,7 - 6,7 = 0$



a) Il est nécessaire de placer les espèces dans leur domaine de prédominance ou d'existence, ce qui suppose de connaître le degré d'oxydation du cuivre dans les différentes espèces.

Pour un précipité ou un complexe, le degré d'oxydation du cuivre s'identifie au degré d'oxydation (nombre de charge) de l'ion métallique dont il est issu

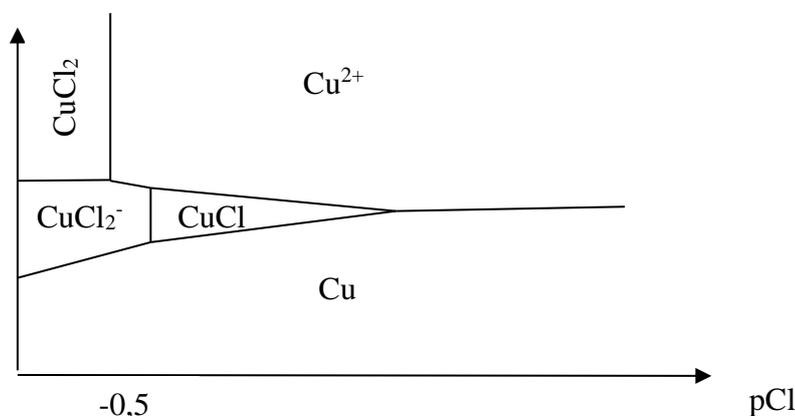
Espèce	Cu	Cu ⁺	CuCl Cu ⁺ + Cl ⁻ ⇌ CuCl	CuCl ₂ ⁻ Cu ⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂ ⁻	CuCl ₂ Cu ²⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂	Cu ²⁺
do (Cu)	0	+ I	+I	+ I	+ II	+ II

On utilise ensuite les observations suivantes

1. une droite (frontière) non verticale sépare deux espèces ayant un degré d'oxydation différent pour le cuivre et quand le potentiel augmente, le degré d'oxydation augmente.

2. Une droite verticale sépare deux espèces ayant le même degré d'oxydation pour le cuivre; on retrouve alors les diagrammes de prédominance comme celui de la question précédente.....

Quand pCl augmente, [Cl⁻] diminue et donc on trouve des espèces de moins en moins chlorées quand on se déplace dans le sens de pCl croissant...



Ainsi pour le cuivre au degré d'oxydation + I, il peut exister en solution sous les formes CuCl ou CuCl₂⁻; on peut noter que la seule espèce soluble (et donc effectivement présente en solution aqueuse) est l'ion complexe CuCl₂⁻.

En conclusion, la présence d'ions chlorure a pour effet de stabiliser le degré d'oxydation + I du cuivre.

b) La détermination de la composition du système à l'équilibre suppose de regarder s'il y a ou non une évolution possible des espèces, et si oui de décrire la réaction prépondérante à l'origine de cette évolution. Il suffira alors d'appliquer la loi d'action des masses à cette réaction pour évaluer les quantités de matière des différentes espèces en solution.

A partir du bilan des espèces introduites (Cu²⁺, Cu, Cl⁻), on peut envisager

- une réaction de complexation des ions cuivriques : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ $K^\circ = \beta = 10^{-0,6}$

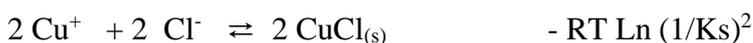
Compte tenu de la valeur de cette constante, on peut faire l'hypothèse que la réaction est peu avancée : le cuivre (II) est majoritairement sous la forme Cu²⁺. On peut retrouver ceci à partir du diagramme pour pCl = 1

- une réaction redox entre Cu (II) (oxydant) et Cu (réducteur) pour conduire au cuivre au degré d'oxydation + I... en prenant une espèce stable pour Cu (I).

Les ions chlorure étant introduits en excès on aura [Cl⁻]_{équilibre} du même ordre de grandeur que [Cl⁻]_{initial}

Alors, d'après le diagramme E-pCl, pour pCl ≈ + 1, l'espèce à considérer est CuCl_(s).

En conclusion , la réaction à considérer est :



Composition de la solution à l'équilibre : la réaction précédente étant quantitative , aucun calcul n'est nécessaire

	Cu^{2+}	+	Cu	+	2 Cl ⁻	\rightleftharpoons	2 CuCl _(s)
Initial	0,01		exces		0,1		-
Equilibre	ε		exces		0,08		0,02

Et $[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1 / K^{\circ}$ d'où $[\text{Cu}^{2+}] = \epsilon = 10^{-7,4} / (0,08)^2 = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

Ainsi on peut calculer le potentiel de la solution : $E = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \cdot \log(6,2 \cdot 10^{-6})$
E = 0,184 V

Remarque : on a aussi $E = E(\text{CuCl}_s / \text{Cu}) = E^{\circ}(\text{CuCl}_s / \text{Cu}) + 0,06 \log(C^{\circ} / [\text{Cl}^-])$

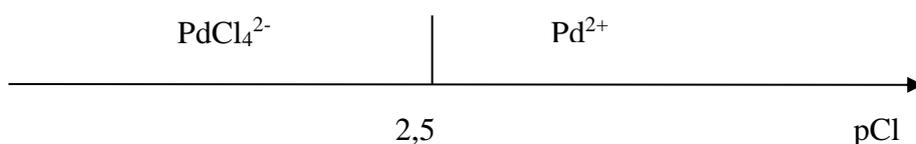
Avec $E^{\circ}(\text{CuCl}/\text{Cu}) = E^{\circ}(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - 0,06 \text{pK}_s = 0,118 \text{ V}$ $E = 0,118 - 0,06 \cdot \log(0,08) = 0,184 \text{ V}$

La solution est représentée par le point P de coordonnées pCl = - log (0,08) = 1,1 et E = 0,184V

II.B.3) Influence des ions chlorure sur la réalisation du procédé Wacker

a) A partir de la réaction de complexation $\text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-}$, on a $\beta = \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$

d'où $\log \beta = \log \left(\frac{[\text{PdCl}_4^{2-}]}{[\text{Pd}^{2+}]} \right) + 4 \text{pCl}$ $[\text{Pd}^{2+}]$ majoritaire si $4\text{pCl} > \log \beta$



b) Pour répondre à la question , **il faut tracer le diagramme E-pCl du palladium et le superposer à celui du cuivre**

$\text{pCl} > 2,5$: $\text{Pd}^{2+} / \text{Pd} \quad \text{Pd}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Pd} \quad \text{et } E = E^{\circ} + 0,03 \log ([\text{Pd}^{2+}] / C^{\circ})$
 Equation de la frontière $E = 0,92 + 0,03 \log C / C^{\circ} = 0,86 \text{ V}$

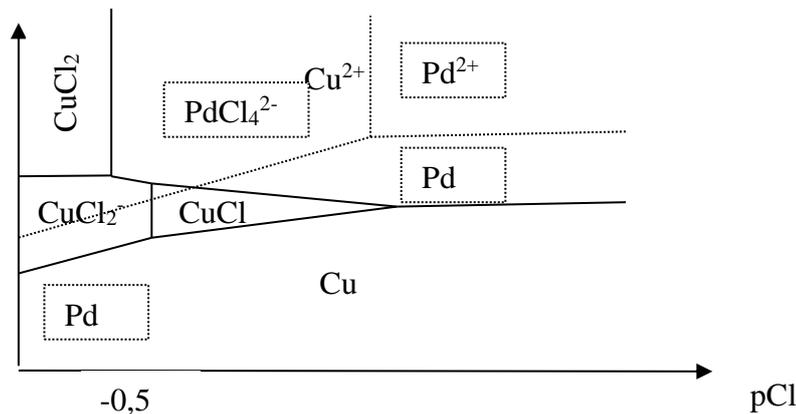
$\text{pCl} < 2,5$ $\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd} \quad \text{PdCl}_4^{2-} + 2 e \rightleftharpoons \text{Pd} + 4 \text{Cl}^- \quad \text{et } E = E^{\circ\prime} + 0,03 \log ([\text{PdCl}_4^{2-}] C^{\circ 3} / [\text{Cl}^-]^4)$
 Equation de la frontière $E = E^{\circ\prime} + 0,03 \log C / C^{\circ} + 0,12 \text{pCl}$
 En utilisant la continuité par exemple à $\text{pCl} = 2,5$, on peut déterminer $E^{\circ\prime}$
 $0,86 = E^{\circ\prime} + 0,03 \log 0,01 + 0,12 * 2,5$ soit $E^{\circ\prime} =$

Remarque : cette frontière est parallèle à celle entre CuCl_2^- et Cu $\text{CuCl}_2^- + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2 \text{Cl}^-$

Coefficient directeur $0,06 * 2 / 1$

Le calcul de $E^{\circ\prime}$ n'est pas nécessaire pour tracer le diagramme

La superposition du diagramme du palladium à celui du cuivre conduit à



■ Pour que la deuxième étape du cycle puisse être favorisée, il faut que $E(\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd}) < E(\text{CuCl}_2 / \text{CuCl})$, en d'autres termes, Pd et CuCl_2 doivent se trouver dans des domaines disjoints soit pour $\text{pCl} < -0,5$. On veut que le palladium métallique soit oxydé par le chlorure cuivrique dans l'étape (2) :

■ Pour la troisième étape,

En milieu acide, $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ est proche de 1,23 V et $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} > E^\circ(\text{CuCl}_2 / \text{CuCl})$: **le dioxygène peut bien oxyder le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique.**

Deuxième partie : Le graphène Mines Ponts PC , 2022

1. Structures cristallographiques du carbone

Q1. Pour la maille conventionnelle à base losange, on compte

$$\boxed{8 * \frac{1}{8} + 2 * \frac{1}{2} + 4 * \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ atomes}}$$

La coordinence est par définition le nombre de plus proches voisins. En se référant à la ve de dessus sur la droite, on obtient :

$$\boxed{\text{Coordinence} = 3}$$

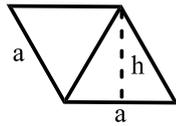
Q2. La densité se déduit de la masse volumique ρ_{gr} et en se plaçant à l'échelle d'une maille, cette dernière s'exprime selon :

$$\rho_{gr} = \frac{4M}{N_A V}$$

Où V désigne le volume de la maille. D'une façon générale, pour une maille défini par les trois vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (vecteurs qui définissent également les axes de translation), le volume s'exprime selon : $(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$ et pour un parallépipède droit, on a simplement

$$V = S_{\text{base}} c.$$

Ici la surface de la base s'identifie à la surface d'un losange de côté a , qui peut se décomposer en 2 triangles équilatéraux de côté a :



La hauteur h d'un triangle équilatéral vérifie :

$$\cos 30 = \frac{h}{a} \text{ soit } h = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Surface d'un triangle : $\frac{1}{2} (base * hauteur)$

$$S_{base} = 2 * \left(\frac{1}{2} a \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$$

Ainsi :

$$\rho_{gr} = \frac{8M}{N_A a^2 \sqrt{3} c}$$

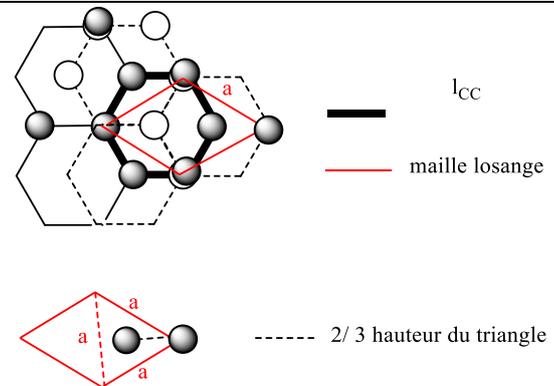
Reste à exprimer la grandeur a en fonction de la longueur de la liaison C-C :

feuillet et la maille à base losange représentée .

$l_{CC} = 2/3$ de la hauteur d'un triangle équilatéral de coté a

$$\frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2} = l_{CC}$$

$$a = l_{CC} \sqrt{3}$$



D'où finalement :

$$\rho_{gr} = \frac{8M\sqrt{3}}{9N_A l_{CC}^2 c}$$

A.N. $V = 3,46 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ $\rho_{gr} = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et pour la densité

$$\boxed{d = 2,3}$$

Compacité :

Elle est définie comme le rapport du volume occupé sur le volume offert . Ainsi en se plaçant à l'échelle de la maille et en assimilant les atomes de carbone à des sphères dures et indéformables de rayon R_C , elle s'exprime selon :

$$C = \frac{4 \frac{4}{3} \pi R_C^3}{V}$$

Par ailleurs $l_{CC} = 2 R_C$, soit

$$\boxed{C = \frac{2 \pi l_{CC}^3}{3 V} = 0,17}$$

Q3. Conformément à la valeur de la coordinence , dans un feuillet , un atome de carbone est lié à 3 autres atomes de C . Chacune de ces liaisons implique 1 électron de valence du carbone , or il en a 4 .

Il reste donc pour chaque atome de C un électron libre . L'ensemble de ces électrons libres constitue un nuage électronique à l'origine de la conduction électrique . (Il s'agit ici de conduction électronique ou déplacement d'électrons) .

Q4. Pour le graphène, cristal à 2 dimensions (mono couche), l'entité chimique est l'atome de carbone et les atomes sont liés par liaison covalente :

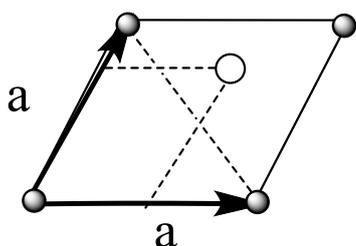
Le graphène est un cristal covalent.

Q5. La maille à considérer est la maille élémentaire représentée par un losange, on en déduit le nombre d'atomes

$$4 * \frac{1}{4} + 1 = 2 \text{ atomes}$$

La coordinnence est inchangée par rapport au graphite : 3

Coordonnées des atomes définissant la maille : cette question est un façon de revenir aux notions fondamentales de la cristallographie : réseau (ensemble des points extrémités des vecteurs $n\vec{a} + p\vec{b}$ où \vec{a} et \vec{b} sont les vecteurs définissant la maille élémentaire). Pour la maille conventionnelle choisie ici, il faut rajouter les coordonnées de l'atome situé à l'intérieur du losange :



Coordonnées de ● (n, p) entiers

Coordonnées de ○ ($\frac{2}{3}+n$, $\frac{2}{3}$)

Q6. En se plaçant à l'échelle de la maille losange, on obtient

$$d_{\text{surfacique}} = \frac{\text{surface occupée par les atomes}}{\text{Surface}} = \frac{2 * \pi R_C^2}{\frac{a^2 \sqrt{3}}{2}}$$

On introduit $l_{CC} = 2 R_C$ et $a = \sqrt{3}l_{CC}$: $d_{\text{surfacique}} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,6$

3. Quelques applications du graphène

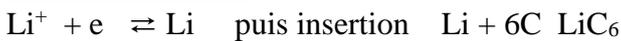
Q15. D'après les données $R_{Li} = 0,15 \text{ nm}$, d'où $2R_{Li} < d$, distance entre deux feuillets : le lithium peut s'insérer sans déformation.

Q16. Le sens dans lequel se fait la demi réaction électronique se déduit des informations fournies

Charge	Décharge
Cellule = dipôle récepteur	Cellule = dipôle générateur

Dans tous les cas , l'électrode positive est celle associée au potentiel le plus élevé et l'électrode négative celle associée au potentiel le plus faible

Pendant la charge :



Lors de la décharge il se produit la réaction inverse $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + 6\text{C} + e$

L'électrode de graphite est alors siège de l'oxydation (électrode négative)

Q17. L'oxyde lithié peut être décomposé selon Li^+ , CoO_2^- : dans ce composé le cobalt est au degré d'oxydation + III alors que dans CoO_2 , il est au degré d'oxydation + IV .

Lors de la charge : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + e$ **Anode , électrode positive**

Lors de la décharge : $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + e \rightarrow \text{LiCoO}_2$ **Cathode , électrode positive**

Q18. La réaction de fonctionnement se déduit des deux demi réactions électroniques :



Q19. Compte tenu de l'unité indiqué , il s'agit de calculer la charge et pas la charge massique ...

Pour la charge , on a $Q = n(e)F = n(\text{Li})F = \frac{1}{6}n(\text{C}) = \frac{1}{6} \frac{m(\text{C})}{M} F$

pour $m = 1\text{kg}$, $M = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$, et $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$

On écrit l'expression semi numérique de la charge massique $Q_m = \frac{F}{6 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot 10^{-3}} = \frac{F}{260} \text{ Ah kg}^{-1}$

Q20 . Energie massique : $\frac{E}{m} = \frac{41}{305} = \boxed{0,13 \text{ kWh kg}^{-1}}$

Cette valeur n'est pas très élevée .

Q21. D'après le document 2 , l'énergie emmagasinée s'exprime selon

$$E_{\text{emmagasinée}} = \text{SOC} * \text{énergie utilisable} = (0,80 - 0,20) * 41 = 24,6 \text{ kWh}$$

Par ailleurs , en se référant au graphe du document 2 , la durée nécessaire pour passer d'un SOC de 20% à 80 % est de **4 heures** .

Les conditions de charge sont : Puissance : 7,40 kW , $i = 32 \text{ A}$

L'énergie fournie pendant la charge est $E_{\text{fournie}} = 7,40 * 4 = 29,6 \text{ kWh}$

Le rendement de la charge peut alors s'exprimer selon : $\frac{\text{énergie emmagasinée}}{\text{énergie fournie}} = \frac{24,6}{29,6} = \mathbf{0,83}$

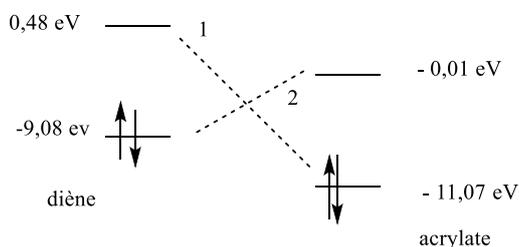
Soit un $\boxed{\text{rendement de } 83 \%}$.

Q22. La perte de surface spécifique s'exprime selon $= 635.100/784 = 81\%$

4. Exfoliation du graphite par fonctionnalisation du graphène selon la réaction de Diels Alder

Q28 . Dire qu'une réaction est sous contrôle orbitalaire revient à dire que la structure des produits résulte de l'interaction privilégiée entre les orbitales frontalières des réactifs, la HO pour l'un et la BV pour l'autre .

Q29. Suite à la question précédente, il convient d'abord de déterminer quelle est l'interaction HO – BV privilégiée :



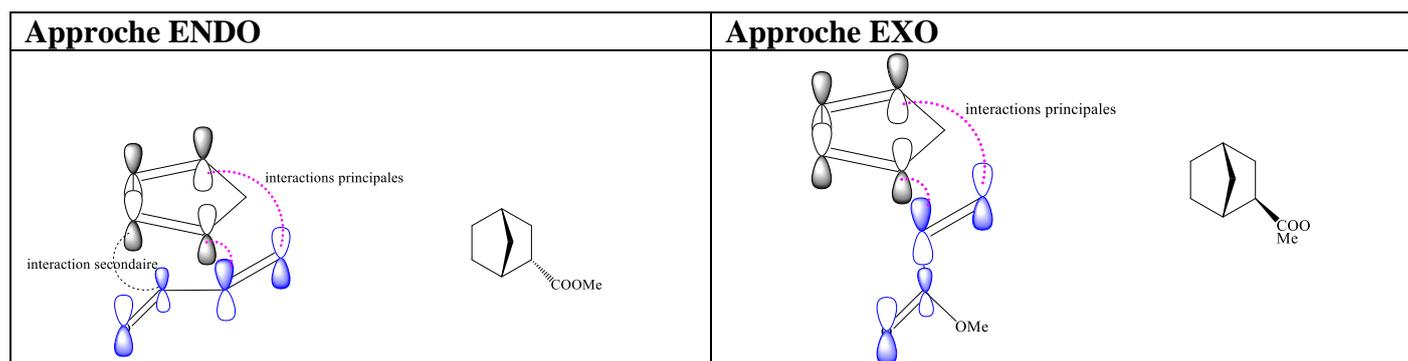
$$\Delta E_1 = 0,48 + 11,07 = 11,55 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = -0,01 + 9,08 \text{ eV}$$

$\Delta E_2 < \Delta E_1$: l'interaction privilégiée à considérer est **HO (cyclopentadiène) – BV (acrylate)**

On retrouve le résultat classique pour une réaction de Diels Alder à demande normale .

On cherche ensuite à optimiser le recouvrement entre ces orbitales :



Q30 . En reprenant la structure donnée pour le graphène, on peut mettre en évidence des motifs structuraux classiques de type diène conjugué (en conformation s-cis) et diénophile (double liaison « isolée », non conjuguée)



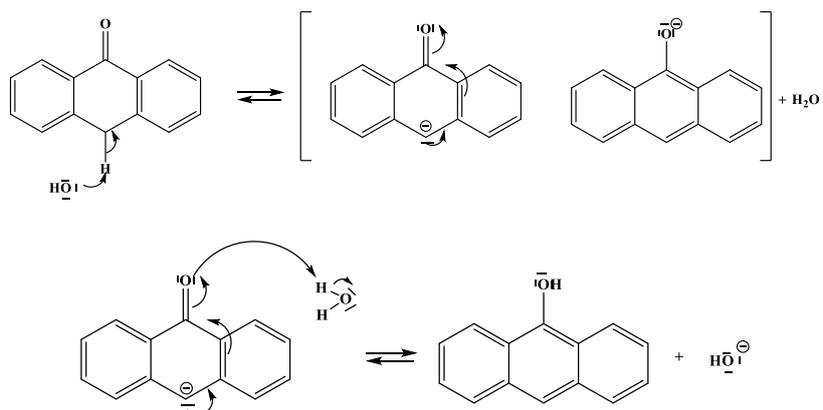
Q31. La réaction est d'autant plus facilitée que **le diène est riche en électrons** (Règle d'Alder)

Or le groupe HO a un effet + M pour le 9 – hydroxyanthracène, d'où la réactivité plus rapide observée .

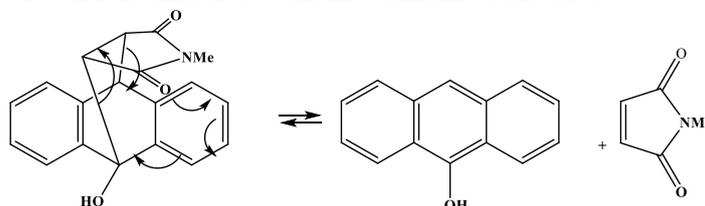
Q32. La forme énol peut développer des liaisons hydrogène avec les solvants indiqués, présentant un atome électro-négatif .

Pour le DMF fortement polarisé conformément aux formes mésomères représentées ci-dessous, il existe aussi des interactions dipole-dipole fortes.

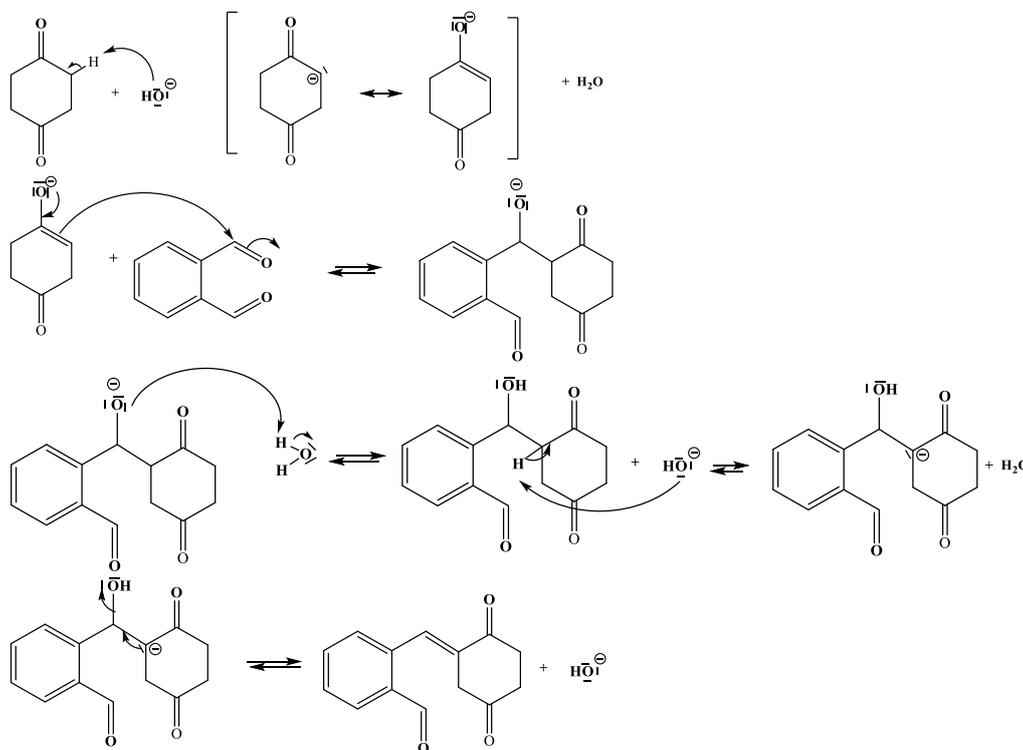
Q33. Mécanisme de l'équilibre cétone-énolique en milieu basique :



Q34. Le mécanisme de Rétro-Diels Alder est un mécanisme concerté.

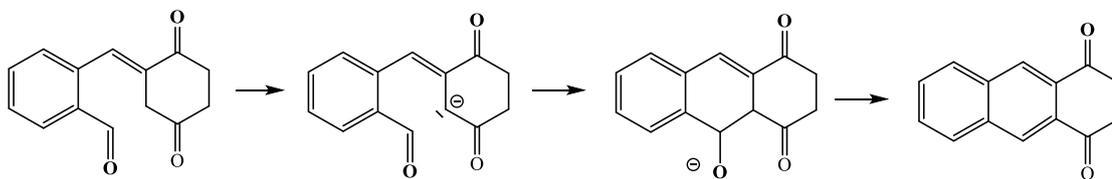


Q35. La transformation envisagée ici est une crotonisation, c'est-à-dire une aldolisation croisée entre l'énolate de la dione et l'aldéhyde.

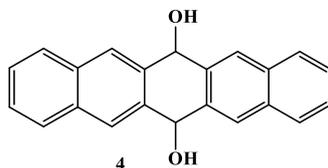


Mécanisme $\text{E}_{1\text{cb}}$

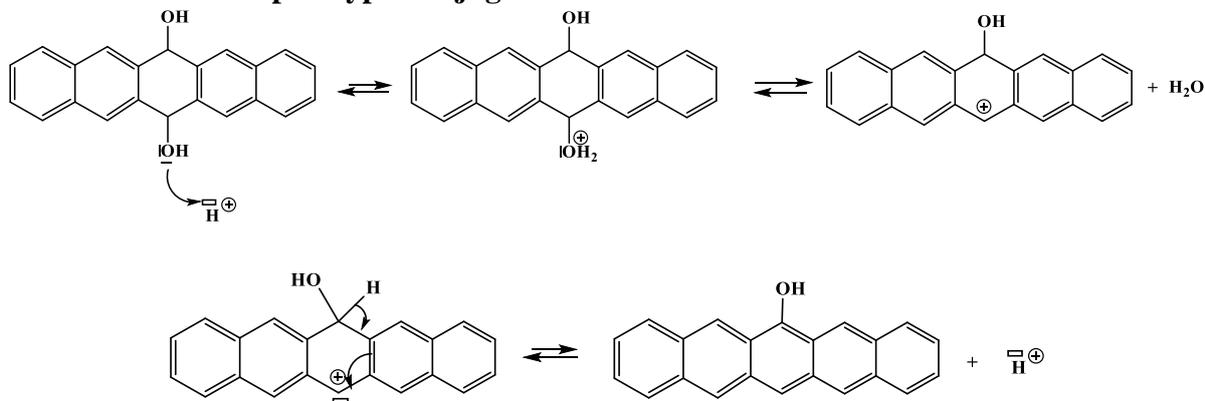
On réitère intramoléculairement en utilisant la deuxième fonction aldéhyde :



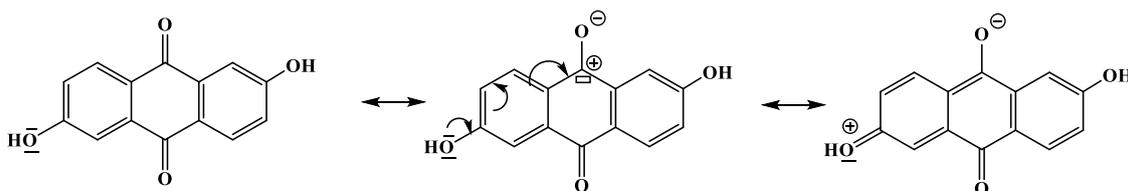
Q36. NaBH_4 est un agent réducteur chimiosélectif des aldéhyde et cétone :



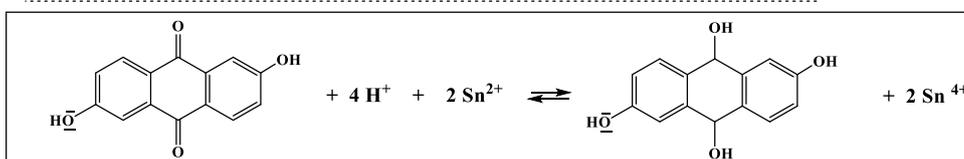
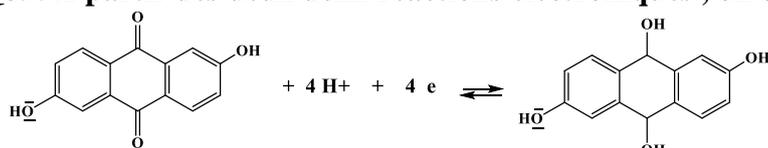
Q37. En milieu acide, on peut envisager une réaction de type déshydratation via un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, le carbocation est stabilisé par hyperconjugaison :



Q38. La réactivité de NaBH_4 repose sur l'addition d'un nucléophile hydrogéné. La réaction est d'autant plus favorisée que le carbone fonctionnel de la cétone est électrophile. Or pour la quinone 5, l'effet +M des groupes hydroxyle diminue cette électrophilie.

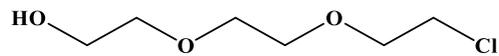


Q39. A partir des deux demi réactions électroniques, on obtient :



Q40. Il s'agit ici de former un étheroxyde à partir d'un alcool : on privilégie la méthode de Williamson : Activation nucléophile du phénol **6** par action de la soude (pas besoin d'une base plus forte , pKa (phénol / phénolate = 10)

Substitution nucléophile sur le substrat suivant :



C'est une méthode connue de protection des alcools , les alcools protégés sont notés ROMEM (on a aussi ROMOM)