

SUJETS D'ORAUX POSÉS EN 2024

SUJETS D'ORAUX CENTRALE 2024

Planche n°1 :

Exercice : A propos du protoxyde d'azote N_2O (planche peu exploitable)

Données : diagramme d'OM simplifié de N_2O .

$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol⁻¹) : $N_{2(g)}$ (0) ; $N_2O_{(g)}$ (82,1) ; $O_{2(g)}$ (0) ;

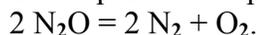
S_m° (J.K⁻¹.mol⁻¹) : $N_{2(g)}$ (191,3) ; $N_2O_{(g)}$ (220,0) ; $O_{2(g)}$ (204,8).

Partie I : étude du diagramme d'OM

- 1) Donner les représentations de Lewis les plus stables du protoxyde d'azote N_2O . Quelle est la géométrie de N_2O ? Attribuer les deux distances observées pour N_2O (113 et 119 pm) aux liaisons concernées.
- 2) Identifier la symétrie (σ ou π) et le caractère liant, antiliant ou non liante de 4 des OM de N_2O . Préciser les énergies de ces OM (-17,4 ; -12,1 ; 0,4 et 1,4 eV). Identifier les orbitales frontières.
- 3) Représenter des combinaisons entre certaines OM de N_2O et les OA d d'un centre métallique, et montrer que N_2O est un ligand σ -donneur et π -accepteur. Quel atome du ligand N_2O se lie au métal ?

Partie II : étude thermodynamique de décomposition de N_2O

La réaction de décomposition du protoxyde d'azote N_2O en phase gazeuse a pour équation bilan :



- 1) Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre ?
- 2) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ?
- 3) On maintient le système à 1000 K et sous 2 bar. Déterminer les pressions partielles de chaque constituant à l'équilibre.

Partie III : étude cinétique de décomposition de N_2O

Données : tableau donnant la pression totale à différents instants (à température et volume constants) pour différentes températures.

- 1) Déterminer l'ordre de la réaction.
- 2) Calculer les temps de demi-réaction pour chaque valeur de température.
- 3) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction;

SUJETS D'ORAUX CCINP 2024

Planche n°1 :

Partie A :

Question ouverte :

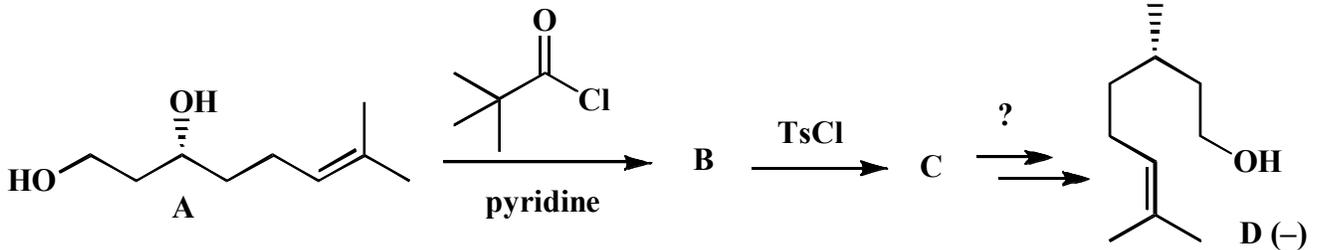
La maille cristalline d'un alliage $Al_xNi_yTi_z$ d'aluminium, de nickel et de titane est décrite de la manière suivante : les atomes de titane occupent les sites normaux d'un cubique à faces centrées, les atomes d'aluminium en occupent tous les sites octaédriques et les atomes de nickel l'ensemble des sites tétraédriques. Il s'agit d'un alliage dont les caractéristiques mécaniques sont proches de celles de l'acier.

Représenter la maille de l'alliage $Al_xNi_yTi_z$. Pourquoi peut-il être intéressant d'utiliser cet alliage dans l'industrie aéronautique ? Quels sont ses avantages par rapport à l'acier ?

Données : Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Al (27,0), Ni (58,7), Ti (47,9)
 Rayons métalliques (pm) : Al (143), Ni (125), Ti (146)
 Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 Acier métallique : compacité $C = 0,74$ et masse volumique $\rho = 7900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Partie B :

On considère la séquence réactionnelle suivante permettant d'obtenir la molécule **D** (-).



- 1) Donner le nom officiel de la molécule **D**. Préciser son stéréodescripteur.
- 2) Quelle est la signification du signe (-) ? Quel appareil permet d'en déterminer la propriété ?

Le spectre IR de B présente notamment une bande large vers 3200 cm^{-1} , une bande intense vers 1740 cm^{-1} et une faible bande vers 1650 cm^{-1} . Le spectre RMN de B dans CDCl_3 présente les signaux suivants :

- singulet à 1,28 ppm intégrant pour 9H,
- 3 multiplets à 1,48, 1,77 et 1,96 ppm intégrant chacun pour 2H,
- deux singulets à 1,70 et 1,82 ppm intégrant chacun pour 3H,
- un multiplet à 3,21 ppm intégrant pour 1H,
- un singulet à 3,58 ppm intégrant pour 1H, qui disparaît par addition d'eau deutériée,
- triplet à 4,08 ppm intégrant pour 2H,
- triplet à 5,20 ppm intégrant pour 1H.

- 3) Identifier les composés B et C, en représentant leurs structures spatiales. Analyser précisément le spectre IR et le spectre RMN de B.
- 4) Proposer un mécanisme pour la formation de B.
- 5) Proposer une méthode pour obtenir D (-) à partir du composé C. Préciser les conditions opératoires.
- 6) L'iodure cuivreux $\text{CuI}(s)$ cristallise de la manière suivante : les anions I^- occupent les sites normaux d'un cubique à faces centrées et les cations Cu^+ en occupent la moitié des sites tétraédriques. Le paramètre de la maille obtenu par diffraction des rayons X vaut $a = 615 \text{ pm}$. Représenter la maille et calculer la masse volumique de ce cristal.
- 7) L'iodure cuivreux $\text{CuI}(s)$ est obtenu industriellement par la réaction suivante :



Exprimer l'enthalpie libre de réaction de (1). Calculer la variance du système à l'équilibre. Quelle serait la pression de diiode à l'équilibre à 350 K ?

Données : Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Cu (63,5), I (126,9)

Planche n°2 :

Partie A :

Question ouverte :

Une solution aqueuse S contient un mélange d'acide éthanóïque et d'acide chlorhydrique, dont les concentrations sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Proposer un protocole expérimental détaillé permettant de déterminer les concentrations en acide éthanóïque et en acide chlorhydrique. On dispose du matériel pour les titrages pH-métriques et conductimétriques, ainsi que d'une solution de soude à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données à 298 K :

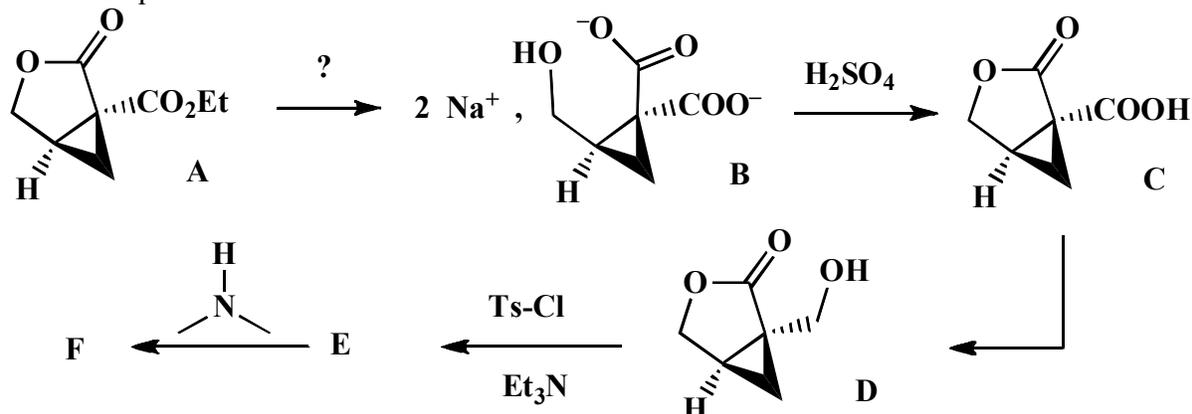
$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,7 ; \quad pK_e = 14 ; \quad pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) < 0 .$$

Conductivités molaires ioniques λ° ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\text{H}^+ : 35,0 ; \quad \text{HO}^- : 19,8 ; \quad \text{Na}^+ : 5,0 ; \quad \text{Cl}^- : 7,6 ; \quad \text{CH}_3\text{COO}^- : 4,1 .$$

Partie B : Chimie organique :

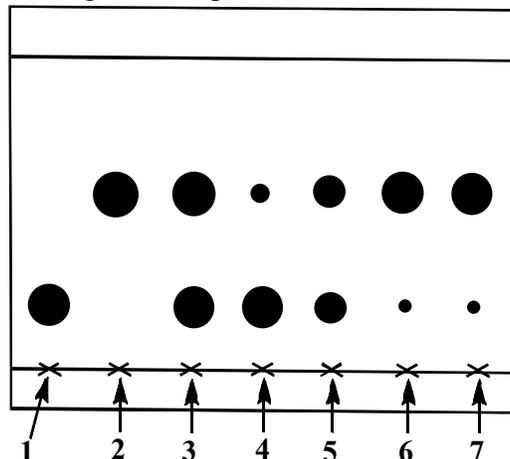
On étudie la séquence suivante :



- 1) Donner la configuration des carbones asymétriques de la molécule A. La molécule A est-elle optiquement active ? Combien de stéréoisomères existe-t-il pour A ?
- 2) Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la transformation de A en B.
- 3) Proposer un mécanisme pour la transformation de B en C.
- 4) Quelles seront les principales différences observées sur les spectres de RMN et IR de C et D ?
- 5) La transformation de C en D peut être suivi par chromatographie sur couche mince de silice. Plusieurs dépôts ont été réalisés :

1. premier composé de référence (C ou D), dilué dans l'éluant
2. deuxième composé de référence (D ou C), dilué dans l'éluant
3. superposition des dépôts réalisés en 1. et 2.
4. milieu réactionnel après 5 minutes de réaction
5. milieu réactionnel après 10 minutes de réaction
6. milieu réactionnel après 20 minutes de réaction
7. milieu réactionnel après 30 minutes de réaction

Après élution et révélation au permanganate de potassium, on obtient les résultats suivants :



Identifier les composés correspondant aux dépôts 1. et 2. Interpréter la différence de vitesse de migration observée entre les composés C et D. Estimer le temps nécessaire pour réaliser la transformation de C en D.

6) On rappelle que TsCl désigne le chlorure de tosyloxy (chlorure de l'acide paratoluènesulfonique) Donner la structure de E. Quel est l'intérêt de la transformation de D en E ?

7) Identifier F.

Données fournies : tables de RMN et IR

Planche n°3 :

Partie A :

Question ouverte :

Une pièce de 20 g d'or à 24 carats (quasi-pur) est dissoute dans l'eau régale, constitué d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (HNO₃) concentrés dans des proportions de 2 à 4 équivalents de HCl pour 1 équivalent de HNO₃.

Expliquer pourquoi la pièce peut-être dissoute totalement et préciser les conditions. La pièce aurait-elle été dissoute avec uniquement de l'acide nitrique concentré ?

Données à 298 K : $M(\text{Au}) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$;

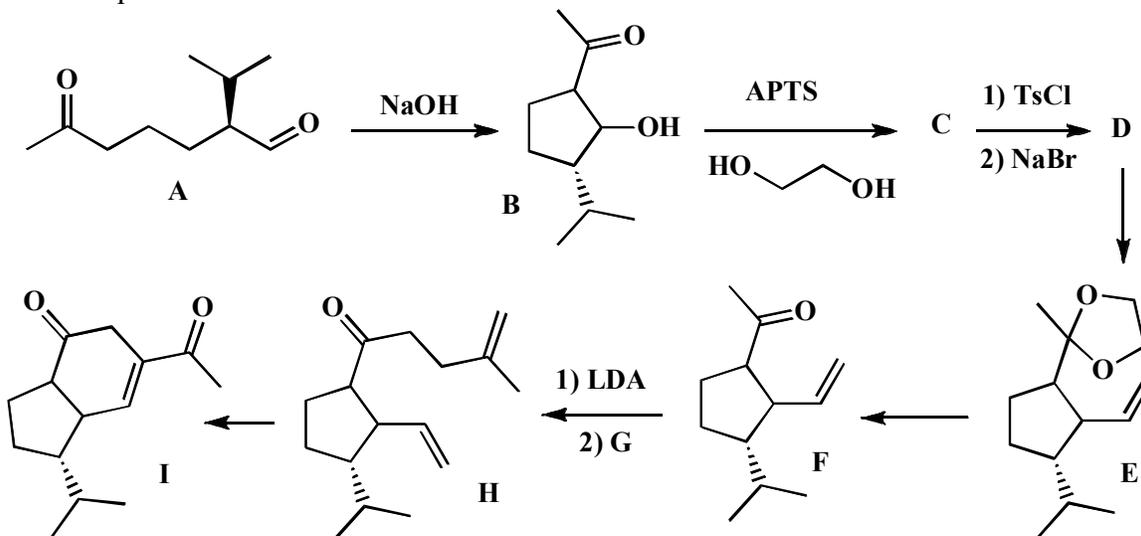
$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0,96 \text{ V}$.

$\text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^-$ $K^\circ = \beta_4 = 10^{30}$.

Partie B : Chimie organique :

On étudie la séquence suivante :



- 1) Identifier les centres stéréogènes de A ainsi que leur stéréodescripteurs.
- 2) Proposer un mécanisme pour la transformation de A en B. Justifier la régiosélectivité.
- 3) Identifier C et D. Comment optimiser la transformation de B en C ?
- 4) Proposer une séquence réactionnelle pour les transformations D → E et E → F.
- 5) Dénombrer (sans les représenter) le nombre de stéréoisomères de F obtenus à partir de A.
- 6) Identifier G et proposer un mécanisme pour la transformation F → H.
- 7) On précise que l'action catalytique de OsO₄ en présence de NaIO₄ (conditions de Lemieux et Johnson) permet de réaliser une coupure oxydante des alcènes, dont le bilan est :



- a) Identifier l'hydrocarbure K qui permet d'obtenir A en traitant K par action catalytique de OsO_4 en présence de NaIO_4 .
- b) Proposer une séquence réactionnelle permettant d'obtenir I à partir de H.

Planche n°4 :

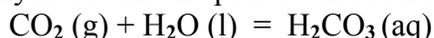
Partie A :

Question ouverte :

Étude de la soude carbonatée

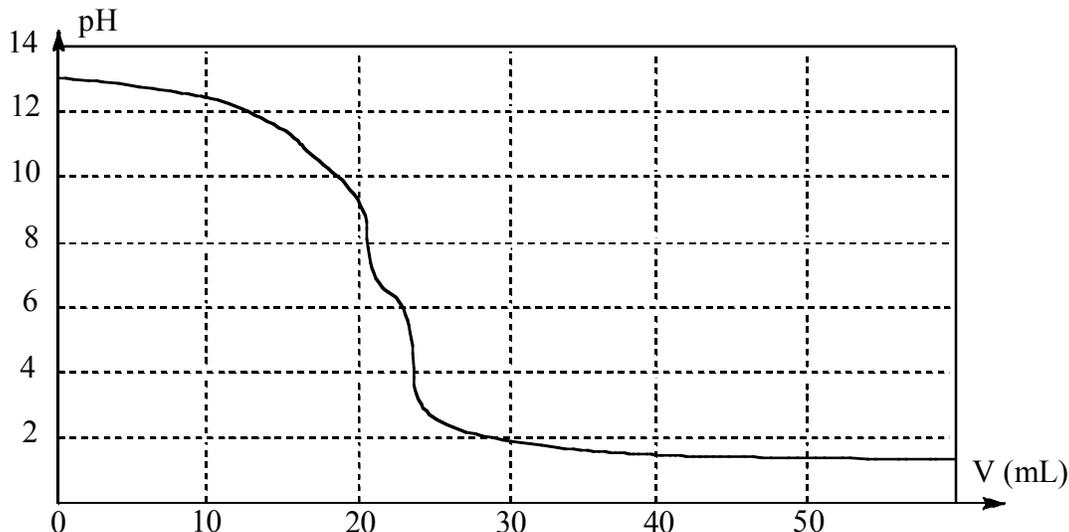
On donne : $\text{pK}_{\text{A1}}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $\text{pK}_{\text{A2}}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Le dioxyde de carbone peut se dissoudre dans l'eau suivant la réaction :



Remarque : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ peut être assimilé aussi à $\text{CO}_2(\text{aq})$.

Une solution aqueuse de soude exposée à l'air a dissous une certaine quantité de dioxyde de carbone. On prélève $V_0 = 20,0$ mL de cette soude carbonatée que l'on dose par de l'acide chlorhydrique à $C_{\text{A}} = 0,100$ mol.L⁻¹ et on obtient la courbe du document ci-après. Il apparaît deux sauts de pH, correspondant aux volumes $V_1 = 20,4$ mL et $V_2 = 23,8$ mL d'acide chlorhydrique versé. Déterminer la quantité de dioxyde de carbone qui s'est dissoute dans un litre de solution de soude, ainsi que la concentration de la soude C_0 avant carbonatation.



Partie B :

On réalise la synthèse du (+)-acide polylactique (PLA) à partir de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque).

- 1) Que signifie le (+) ?
- 2) Donner la structure plane du PLA et proposer un mécanisme pour sa formation en milieu acide.

L'acide lactique, en présence d'acide et dans certaines conditions, peut conduire à un produit nommé lactide, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Le spectre IR du lactide présente des bandes à 1750 cm^{-1} et 1265 cm^{-1} , mais aucune au-delà de 3100 cm^{-1} . Son spectre de RMN ¹H présente un doublet à 1,6 ppm qui intègre pour 3H et un quadruplet à 5 ppm qui intègre pour 1H.

- 3) En déduire la structure topologique du lactide. Justifier.

4) Donner la configuration électronique de l'étain Sn ainsi que sa position dans le tableau périodique, sachant que son numéro atomique vaut 50. Quels sont ses ions les plus stables ?

Planche n°5 :

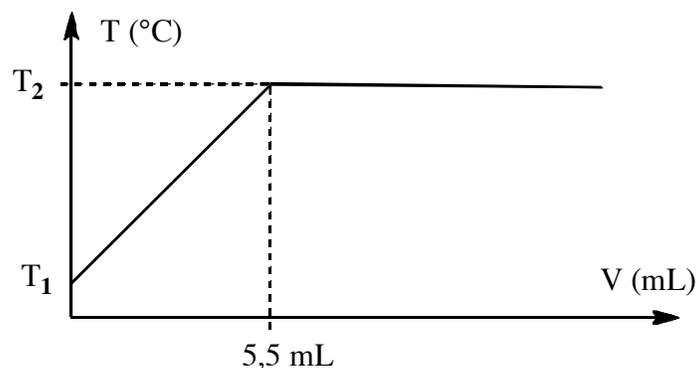
Partie A :

Question ouverte :

L'eau de Javel est une solution aqueuse basique contenant NaCl et NaOCl en quantité équimolaire, obtenue par dismutation du dichlore en milieu basique. On considère une solution commerciale d'eau de Javel à 9,2% ou 4,6% en chlore actif (masse de dichlore que peut libérer 100 g de solution).

On réalise le protocole expérimental suivant :

- 1) On introduit 50 mL d'eau de Javel commerciale et 100 mL d'eau distillée dans un réacteur calorifugé.
- 2) On homogénéise jusqu'à équilibre thermique à T_1 .
- 3) On titre la solution résultante par une solution aqueuse d'iodure de potassium à $C_2 = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ (de température T_1) On relève la température en fonction du volume versé et on obtient la courbe suivante :



Question : analyser les résultats expérimentaux et les comparer aux données fournies. Quelle solution commerciale d'eau de Javel a été utilisée ?

Données : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$;

$E^{\circ}(\text{IO}_3^- / \text{I}^-) = 1,10 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{ClO}^- / \text{Cl}^-) = 1,70 \text{ V}$;

$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol^{-1}) : $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$ (-221,3) ; $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ (-55,2) ; $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ (-107,1) ; $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ (-167,2).

Densités des solutions aqueuses toutes considérées proches de 1

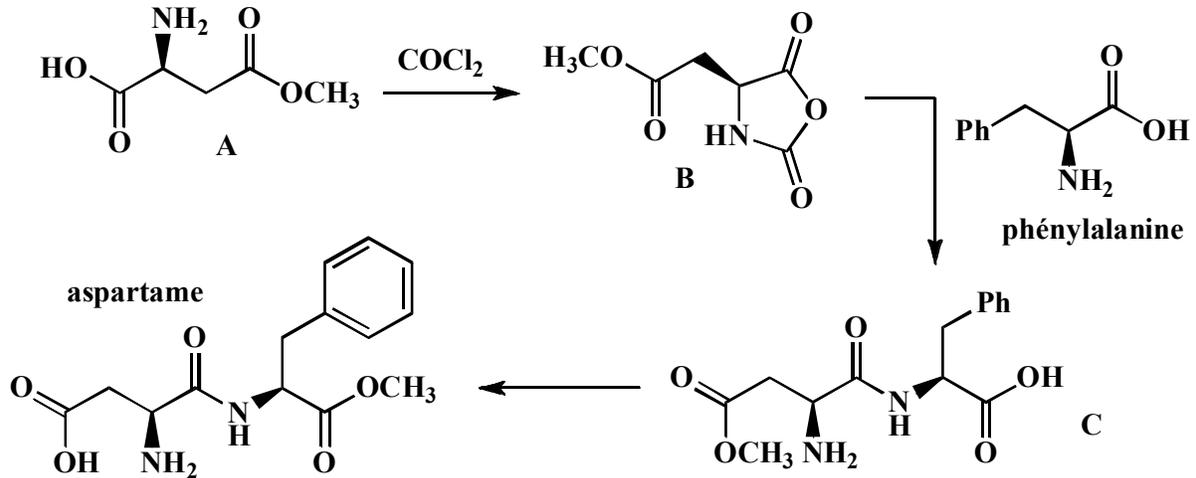
Capacité calorifique massique de l'eau (et des solutions aqueuses) : $c_P = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$;

Capacité calorifique du réacteur : $C_R = 90,0 \text{ J.K}^{-1}$.

Partie B : Chimie organique :

La séquence ci-après permet d'obtenir l'aspartame, édulcorant de synthèse découvert en 1965.

- 1) Identifier les centres stéréogènes de l'aspartame ainsi que leurs stéréodescripteurs.
- 2) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'aspartame ($\text{pK}_{A1} = 3,1$ et $\text{pK}_{A2} = 7,9$). Quelle espèce prédomine à $\text{pH} = 5,5$?
- 3) Proposer un mécanisme pour la transformation $A \rightarrow B$ sachant que le phosgène COCl_2 se comporte comme un chlorure d'acyle.
- 4) Quelle est la relation entre le composé C et l'aspartame ?
- 5) Proposer un mécanisme pour la transformation $B \rightarrow C$, sachant qu'elle s'accompagne d'un dégagement gazeux.
- 6) Qu'aurait-on obtenu en faisant réagir directement le composé A avec la phénylalanine ? Conclure sur l'utilité de l'étape $A \rightarrow B$. Justifier.



7) Le phosgène est produit industriellement par réaction en phase gazeuse entre le dichlore et le monoxyde de carbone sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire à 250°C, selon la réaction d'équation bilan : $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} = \text{COCl}_2\text{(g)}$. La réaction admet un ordre non classique, d'ordre partiel a par rapport à CO et d'ordre partiel b par rapport à Cl_2 .

On réalise deux séries d'expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle en phosgène au cours du temps dans une enceinte de volume V constant, maintenue à température T constante.

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs $P(\text{Cl}_2)_0 = 4,0 \cdot 10^2$ mmHg et $P(\text{CO})_0 = 4,0$ mmHg

t (min)	0	14,3	34,5	69,1	∞
$P(\text{COCl}_2)$ (en mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Expérience 2 : pressions initiales en réactifs $P(\text{Cl}_2)_0 = 1,6 \cdot 10^3$ mmHg et $P(\text{CO})_0 = 4,0$ mmHg

t (min)	0	1,8	4,3	8,6	∞
$P(\text{COCl}_2)$ (en mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

- Montrer que l'ordre partiel a vaut 1.
- Déterminer l'ordre partiel b.

Planche n°6 :

Partie A :

Question ouverte :

Étudier les effets σ -donneurs, π -donneurs et π -accepteurs des ligands F^- et CO.

Données : diagramme d'OM de CO, formes des OA d.

Partie B :

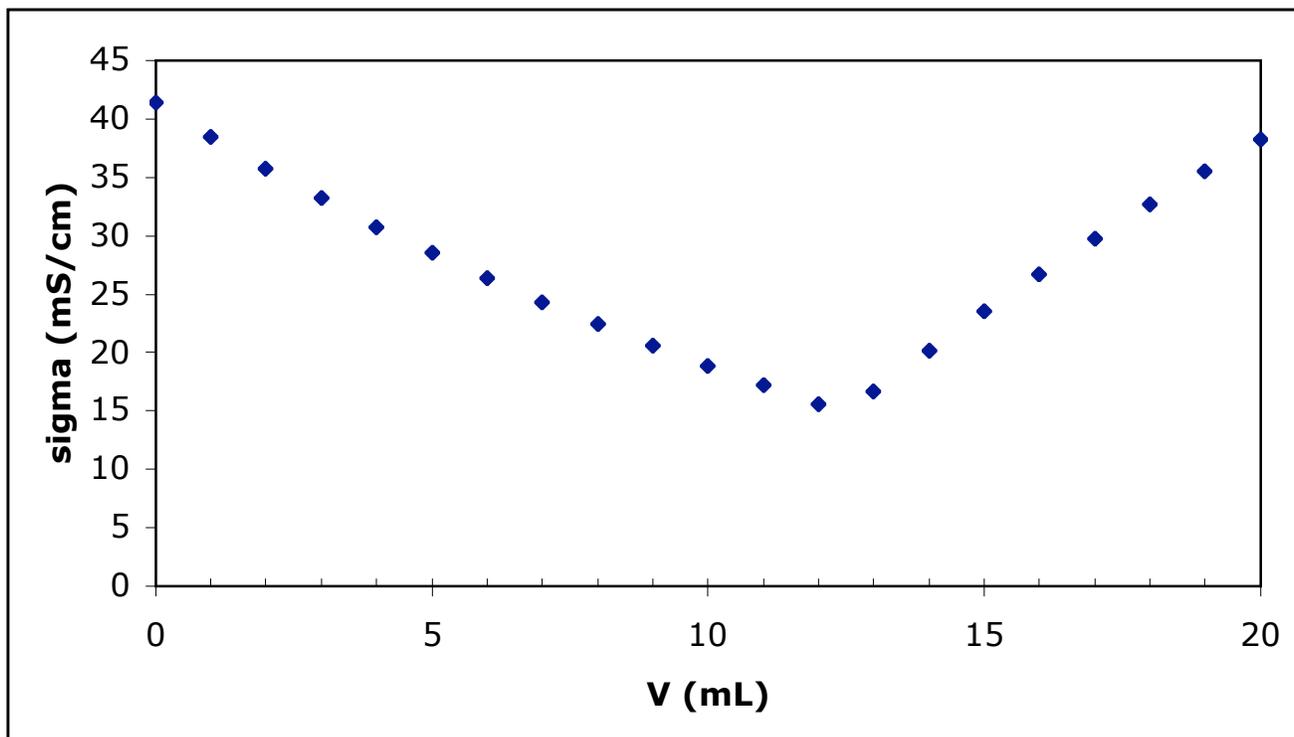
On fait réagir un mélange de propanone et d'hexanal en présence de soude de concentration C_B pour conduire au composé B. Après traitement et isolement, le composé B est ensuite converti en composé C par action de l'acide paratoluènesulfonique TsOH.

On souhaite dans un premier temps étudier le titrage conductimétrique de la solution de soude utilisée. Pour cela, un volume précis $V_0 = 10,0$ mL de solution de soude (concentration C_B) et un volume précis $V_{\text{eau}} = 20,0$ mL d'eau distillée sont introduits dans un bécher de 100 mL. Le mélange est alors titré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$, en suivant le titrage par conductimétrie. On obtient les résultats consignés dans le tableau suivant.

V (mL)	0	1	2	3	5	6	7	8	9	10
σ (mS.cm ⁻¹)	41,4	38,4	35,7	33,2	28,5	26,3	24,3	22,4	20,6	18,8

V (mL)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
σ (mS.cm ⁻¹)	17,2	15,6	16,7	20,2	23,5	26,7	29,8	32,7	35,5	38,2

Le tracé de la courbe de titrage conductimétrique est également représenté dans la figure ci-après.



1) Comment étalonne-t-on une cellule conductimétrique ? La courbe de titrage obtenue ne montre pas de segments de droite. Que faudrait-il faire pour obtenir des portions de droite ? Exploiter les résultats obtenus pour en déduire la concentration C_B de la solution de soude.

2) Le spectre IR du composé B présente deux bandes à 3410 et 1710 cm^{-1} . Attribuer les liaisons concernées et donner la structure de B.

3) Proposer un mécanisme pour la formation de B. Représenter les stéréoisomères de B.

4) Le spectre de RMN ^1H du composé C présente les signaux suivants :

- multiplet à 6,9 ppm intégrant pour 1H
- doublet à 6,1 ppm intégrant pour 1H
- singulet à 2,3 ppm intégrant pour 3H
- multiplet à 2,2 ppm intégrant pour 2H
- massif entre 1,2 et 1,4 ppm intégrant pour 6H
- triplet à 0,9 ppm intégrant pour 3H

Identifier C et analyser son spectre de RMN. Quelle la multiplicité attendue pour le multiplet à 6,9 ppm ?

5) Quel est l'intérêt de l'acide paratoluènesulfonique ? Proposer un mécanisme pour la formation de C.

6) On étudie le protocole de synthèse du composé C. Dans un ballon monocol, on introduit 0,10 mol de composé B dans 30 mL d'éthanol et une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique. Après agitation à 25°C pendant 1 h, le mélange réactionnel est additionné lentement sur 50 mL de solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). Le mélange obtenu est alors extrait deux fois à

l'éther. Les phases organiques réunies sont alors lavées par une solution aqueuse de NaHCO_3 puis par une solution aqueuse saturée en NaCl et enfin séchées, avant évaporation du solvant sous pression réduite.

- Quel est l'intérêt de l'hydrogénocarbonate de sodium ?
- Quel est l'intérêt des 2 extractions à l'éther ?
- Quels sont les rôles des 2 étapes de lavage ?
- Comment sécher ensuite la phase organique ?

Planche n°7 :

Partie A :

Question ouverte :

La coquille de coquille Saint-Jacques est majoritairement constituée de carbonate de calcium CaCO_3 solide. On introduit une masse $m_0 = 0,85$ g de coquille broyée dans une fiole jaugée de 200 mL, dans laquelle on additionne ensuite $V_A = 100$ mL d'acide chlorhydrique à $C_A = 0,25$ mol.L⁻¹. Lorsque le dégagement gazeux cesse, on constate la dissolution de toute la coquille et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On titre un volume $V_0 = 50,0$ mL de cette solution par de la soude de concentration $C_B = 0,20$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie et conduit à un saut de pH pour $V_{\text{éq}} = 11,5$ mL. On précise que le pH vaut approximativement 2 pour $V = 0$ mL et environ 12-13 à la fin du titrage.

Expliquer et justifier le protocole expérimental et déterminer la teneur massique en carbonate de calcium dans la coquille Saint-Jacques.

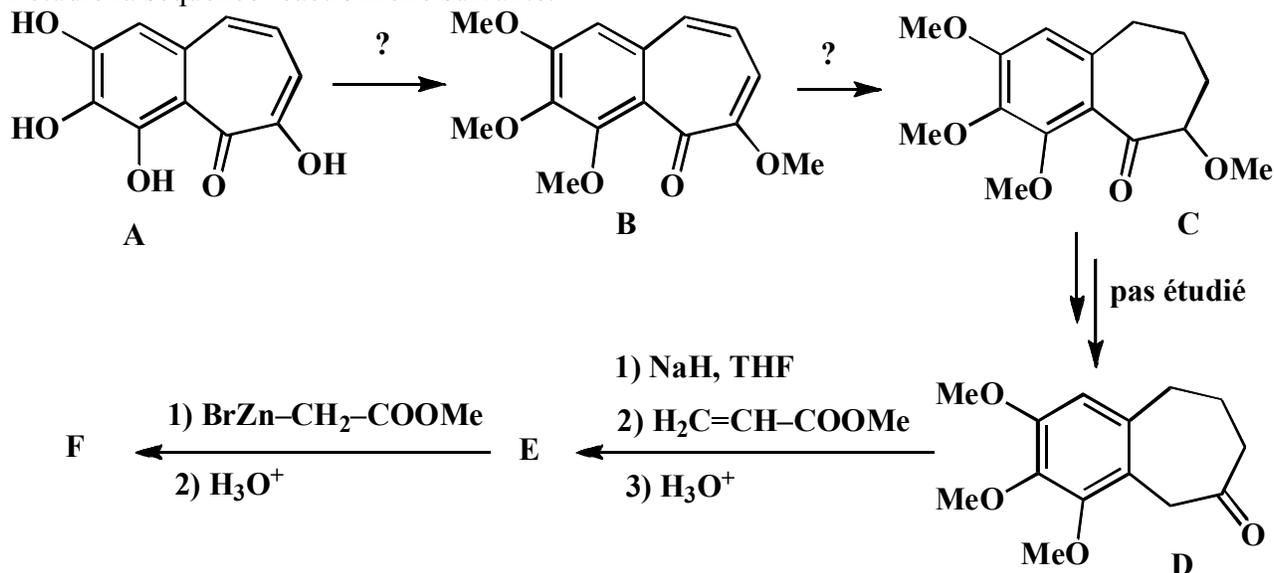
Données à 298 K : $\text{pK}_S(\text{CaCO}_3) = 8,5$
 $\text{pK}_{A1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $\text{pK}_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Le dioxyde de carbone peut se dissoudre faiblement dans l'eau suivant la réaction :
 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

Masses molaires (en g.mol⁻¹) : H (1,0) ; C (12,0) ; O (16,0) ; Ca (40,1).

Partie B :

On étudie la séquence réactionnelle suivante.



1) Pourquoi les fonctions phénol et la fonction énol de **A** sont-elles stables ?

- 2) Proposer des réactifs et des conditions opératoires pour passer de **A** à **B**.
- 3) Proposer des réactifs et des conditions opératoires pour passer de **B** à **C**.
- 4) Identifier **E**, sachant que son spectre IR montre des bandes d'absorption intenses à 1740 et 1720 cm^{-1} , mais aucune au-delà de 3150 cm^{-1} . Proposer un mécanisme pour sa formation.
- 5) On précise qu'un organozincique est moins réactif qu'un organomagnésien. Identifier **F** et proposer un mécanisme pour sa formation. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé d'organomagnésien ici ?
- 6) Le composé **F** réagit ensuite -60°C avec le diisobutylaluminiumhydruure, abrégé DIBAL et de formule $(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al-H}$, pour conduire au composé **G**, dont le spectre de RMN ^1H présente un multiplet vers 9,8 ppm intégrant pour 2 protons. Identifier **G** et proposer un mécanisme simplifié pour sa formation.
- 7) On met en présence du zinc solide Zn(s) avec une solution aqueuse d'acide sulfurique (considéré comme diacide fort. Donner l'équation bilan de la réaction favorisée (supposée se réaliser dans les conditions standard) et calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction à 298 K.
- 8) L'expérience montre que la réaction précédente ne conduit qu'à un très faible dégagement gazeux. Interpréter à l'aide de courbes intensité-potentiel.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}.$$

Planche n°8 :

TP : chimie organique (3h) (TP fréquent)

Manipulations : saponification du cinnamate d'éthyle (Ph-CH=CH-COOEt) en acide cinnamique (Ph-CH=CH-COOH), chauffage à reflux, filtration sur Büchner, recristallisation, CCM, point de fusion

Tout le protocole (succinct) était fourni dès le début de l'épreuve, ainsi qu'une liste du matériel et des produits disponibles.

ATTENTION : il y avait des plaques-chauffantes munies de calottes chauffantes à la place des chauffe-ballons agitateurs. L'examineur faisait particulièrement attention à la verrerie utilisée (par exemple, entonnoir pour introduire les réactifs liquides dans le ballon)

– Étape 1 : réaction

Prélever 4 mL de cinnamate d'éthyle, 20 mL d'eau, 20 mL d'éthanol, 40 mL de soude (4 M). Chauffer à reflux pendant 40 min et sous agitation.

– Étape 2 : verser la solution chaude dans un erlenmeyer. Refroidir dans un bain d'eau glacée et acidifier le milieu réactionnel avec HCl 6M en présence de l'examineur (pour la quantité ajoutée et vérification du pH de la solution avec papier pH). Filtrer sur Büchner et laver le solide avec HCl 1 M.

– Étape 3 : recristallisation dans mélange eau/éthanol 1/1, puis séchage à l'étuve. Point de fusion.

– Étape 4 : CCM sur silice à réaliser avec éluant et références (réactif et produit) diluées dans le dichlorométhane fournis (éluant = mélange acétate d'éthyle/cyclohexane 3/7 V/V)

Questions posées avant, pendant et après les manipulations :

- 1) Proposer et réaliser un montage "à vide" pour l'étape n°1. *Validation du montage par l'examineur*
- 2) Pendant la réaction : indiquer (dans un tableau à remplir) la quantité de matière, le volume ou la masse et la masse molaire des réactifs et du produit attendu (masse théorique du produit attendu pour un rdt de 100%) : justifier à l'oral les valeurs obtenues.
- 3) Intérêts du chauffage à reflux ?
- 4) Justifier les quantités (volumes, ...) des réactifs introduits proposées dans le protocole.

- 5) À quoi sert le lavage à HCl lors de l'étape n°2 ? Calculer le volume de solution de HCl nécessaire.
 - 6) Principe recristallisation + justifier choix du solvant + montage à proposer
 - 7) Principe CCM et expliquer les différences de migration du réactif et du produit (pourquoi le produit migre ici moins haut que le réactif ?)
 - 8) Expliquer le principe d'utilisation du banc Köfler (étalonnage par produit de référence, etc.)
 - 9) Dans le compte-rendu écrit : Présenter, analyser et critiquer les résultats obtenus
- L'examineur attend un calcul de rendement, une interprétation des CCM, point de fusion, pureté... et, le cas échéant, une proposition pour améliorer ces résultats.

Planche n°9 :

TP : chimie minérale (3h) (TP fréquent)

Manipulation : Titrage pH-métrique d'une solution de Na_2CO_3 par un acide

Données fournies dans l'énoncé et surtout dans des documents annexes figurant sur la paillasse + longue liste de matériel/réactifs disponibles + longue liste d'une cinquantaine d'acides avec les pK_a

ATTENTION : plusieurs électrodes différentes disponibles (à choisir judicieusement) munies d'un **capuchon de protection (qu'il faut enlever avant utilisation) !**

Partie 1 (40 min) : Partie théorique

- 1) Expliquer le principe précis du dosage pH-métrique à réaliser (schéma attendu).
- 2) Proposer un protocole pour réaliser le titrage (choix des réactifs, des volumes de prélèvements, du matériel) ? Quelles électrodes faut-il utiliser ici ? Justifier votre réponse. *Rem : acide chlorhydrique choisi, plus adapté ici car monoacide fort (donc réagit quantitativement avec les deux basicités de l'ion carbonate à doser)*
- 3) Équation-bilan de la ou des réactions + calcul des constantes K°
- 4) Quelles précautions faut-il prendre ?

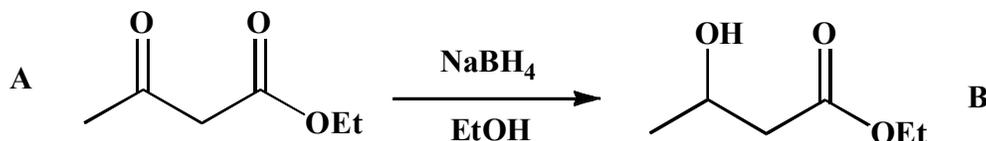
Partie 2 : Manipulations (protocole fourni) + exploitation (2h20)

- 5) Est-il nécessaire d'étalonner le pH-mètre ?
 - 6) Donner V_{eq} et en déduire la concentration $C_{\text{CO}_3^{2-}}$. Faire un calcul d'incertitude + commenter.
 - 7) Déterminer les 2 pK_A des couples acido-basiques mis en jeu.
 - 8) Simuler le dosage avec le logiciel fourni (simulwin en l'occurrence) et commenter la ou les courbes obtenues.
 - 9) Questions orales posées par l'examineur pendant la partie théorique et pendant la partie 2 :
 - a) qu'est-ce qu'un acide ?
 - b) qu'est-ce qu'un pH-mètre ?
 - c) pourquoi étalonner un pH-mètre ?
 - d) qu'est-ce qu'une solution tampon ? Comment préparer une solution tampon ?
 - e) Donner l'allure des courbes de titrage $\text{pH} = f(V)$:
 - acide fort par base forte
 - acide fort par base faible
 - acide faible par base forte
 - acide faible par base faible
-

Planche n°10 :

TP : chimie organique (3h) (TP fréquent)

Manipulations : réduction de l'acétoacétate d'éthyle (3-oxobutanoate d'éthyle) par NaBH₄ (ou par KBH₄) dans l'éthanol : montage anhydre, réaction à froid, extractions liquide-liquide, évaporateur rotatif, CCM.



– Étape 1 : réaction

La synthèse sera menée de telle sorte que l'on évite toute humidité extérieure.

Prélever 13,0 g de réactif A et 200 mL d'éthanol. Refroidir le mélange à une température comprise entre 0 et 5°C à l'aide d'un bain de glace. Introduire 1,5 g de NaBH₄ sous agitation. Le milieu réactionnel a tendance à chauffer. Laisser le bain de glace 5 minutes supplémentaires puis agiter pendant 15 minutes à température ambiante.

– Étape 2 : Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif (appeler l'examineur). Verser 100 mL de solution de chlorure d'ammonium sur le résidu, puis extraire la phase aqueuse avec 3 fois 100 mL d'éther. Réunir les phases organiques et les laver à l'eau (30 mL). Sécher sur MgSO₄, filtrer et évaporer à l'évaporateur rotatif.

– Étape 3 : Réaliser une CCM sur silice du produit obtenu (références fournies du réactif A et du produit B dilués). Révéler avec une solution de permanganate de potassium.

Questions posées avant, pendant et après les manipulations :

1) Proposer et réaliser un montage "à vide" pour l'étape n°1. *Validation du montage par l'examineur (réponse possible : montage avec tricol muni d'un thermomètre, d'une garde à chlorure de calcium, le dernier col permettant d'introduire les réactifs avec un entonnoir, ne pas oublier l'olive aimanté, le bain initial à 0°C sur un agitateur magnétique, lui-même soutenu par un support élévateur)*

2) Pendant la réaction : indiquer (dans un tableau à remplir) la quantité de matière, le volume ou la masse et la masse molaire des réactifs et du produit attendu (masse théorique du produit attendu pour un rdt de 100%) : justifier à l'oral les valeurs obtenues.

3) Dans le compte-rendu écrit : Présenter, analyser, exploiter et commenter les résultats obtenus.

L'examineur attend a priori un calcul de rendement, une interprétation de la CCM, pureté... et, le cas échéant, une proposition pour améliorer ces résultats (purification nécessaire par chromatographie sur colonne ou distillation sous pression réduite pour le liquide obtenu, etc.)

Pendant les manipulations :

4) Quel est le type de réaction ? Justifier.

5) Quel est le rôle du chlorure d'ammonium ?

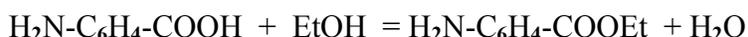
6) Expliquer l'intérêt de chaque étape de lavage/extraction lors des extractions liquide-liquide. Où se situent les phases aqueuse et organique ?

7) Principe CCM et expliquer les différences de migration du réactif et du produit (pourquoi le produit B migre moins haut que le réactif A ?)

Planche n°11 :

TP : chimie organique (3h) (TP fréquent)

Manipulations : synthèse de la benzocaïne par estérification de Fischer, chauffage à reflux, neutralisation milieu réactionnel, filtration sur Büchner, extraction liquide-liquide, point de fusion



Tout le protocole (succinct) était fourni dès le début de l'épreuve, ainsi qu'une liste du matériel et des produits disponibles.

ATTENTION : il y avait des plaques-chauffantes munies de calottes chauffantes à la place des chauffe-ballons agitateurs. L'examineur faisait particulièrement attention à la verrerie utilisée (par exemple, entonnoir pour introduire les réactifs liquides dans le ballon)

– Étape 1 : obtention de l'ester

Introduire 1,4 g d'acide carboxylique (réactif A), 18 mL d'éthanol absolu (réactif B), dans un ballon refroidi par un bain de glace ; ajouter 3 mL d'acide sulfurique concentré. Chauffer à reflux pendant 20 min.

– Étape 2 : Après refroidissement, transvaser dans un bécher puis ajouter une solution aqueuse de K_2CO_3 à 20% jusqu'à obtention d'un pH = 9 (attention au dégagement gazeux)

– Étape 3 : Filtrer sur Büchner (ou sur verre fritté) pour éliminer le précipité de sulfate de potassium formé, laver le précipité deux fois avec 20 mL d'éther,

– Étape 4 : récupérer le filtrat et l'introduire dans une ampoule à décanter. Séparer les phases. Extraire la phase aqueuse avec 20 mL d'éther. Réunir les phases organiques, les laver avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, les sécher sur sulfate de magnésium et évaporer à l'évaporateur rotatif.

– Étape 4 : Pesée. Rendement. Point de fusion.

Questions posées avant, pendant et après les manipulations :

1) Proposer et réaliser des montages "à vide". *Validation du montage par l'examineur.*

2) Pendant la réaction : indiquer (dans un tableau à remplir) la quantité de matière, le volume ou la masse et la masse molaire des réactifs et du produit attendu (masse théorique du produit attendu pour un rdt de 100%) : justifier à l'oral les valeurs obtenues.

3) Dans le compte-rendu écrit : Présenter, analyser, exploiter et commenter les résultats obtenus.

L'examineur attend un calcul de rendement (accompagné d'une discussion), une interprétation du point de fusion, pureté... et, le cas échéant, une proposition pour améliorer ces résultats.

Pendant les manipulations :

5) À quoi sert l'acide sulfurique ?

6) À quoi sert l'ajout de la solution de K_2CO_3 ? Quelle est la nature du gaz formé ?

7) À quoi servent le lavage du précipité à l'éther et le lavage de la phase organique à NaCl ?

8) Expliquer le principe d'utilisation du banc Köfler (étalonnage par produit de référence, etc.). Comment étalonner le banc Köfler si on ne connaît pas la température de fusion du solide dont on veut vérifier la pureté ?

Planche n°12 :

TP : chimie organique (3h)

(TP fréquent)

Manipulations : aldolisation et crotonisation du propanal avec la soude, addition goutte à goutte de 15 mL de propanal sur 5 mL de soude à 5%, sous agitation forte et à température inférieure 25°C (bain d'eau froide), extraction liquide-liquide de la phase aqueuse à l'éther (2 fois 15 mL), séchage des phases organique réunies avec sulfate de magnésium, évaporation à l'évaporateur rotatif, CCM (éluant cyclohexane/éthanoate d'éthyle 95/5).

Questions posées avant, pendant et après les manipulations :

1) Proposer et réaliser des montages "à vide". *Validation du montage par l'examineur.*

2) Pendant la réaction : indiquer (dans un tableau à remplir) la quantité de matière, le volume ou la masse et la masse molaire des réactifs et du produit attendu (masse théorique du produit attendu pour un rdt de 100%) : justifier à l'oral les valeurs obtenues.

3) Dans le compte-rendu écrit : Présenter, analyser, exploiter et commenter les résultats obtenus.

L'examinateur attend un calcul de rendement (accompagné d'une discussion), une interprétation du résultat de la CCM, pureté... et, le cas échéant, une proposition pour améliorer ces résultats.

Pendant les manipulations :

- 4) Pourquoi faut-il une agitation forte ?
- 5) À quoi sert l'évaporateur rotatif ? Quel est son principe ?
- 6) À quoi sert la CCM ? Quel est son principe ?
- 7) À quoi servent l'extraction à l'éther ?
- 8) Comment pourrait-on purifier le produit obtenu ?

Planche n°13 :

TP : chimie minérale (3h)

Manipulations : titrage du permanganate de potassium par l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique (cf. TP Manganimétrie vu en cours d'année) + chromatographie sur couche mince de silice et calcul de rapport frontaux de 3 échantillons (alcool benzylique PhCH_2COOH , acide benzoïque PhCOOH , mélange permanganate + PhCH_2COOH) en améliorant la composition d'un éluant par rapport à celui qui était proposé initialement (qui ne permettait pas de faire migrer beaucoup les échantillons).

Remarque : pour le 3e dépôt, il apparaît une tâche supplémentaire (due au benzaldéhyde PhCHO issu d'une oxydation partielle de l'alcool benzylique par MnO_4^-).

Planche n°14 :

TP : chimie minérale (3h)

Manipulations : dosage des ions nitrite (NO_2^-) par spectrophotométrie : préparation de 6 solutions étalons d'ions nitrite de concentrations connues (par dilution d'une solution mère d'ion nitrite et addition d'une solution de réactifs permettant la formation d'un colorant diazoïque en présence de nitrite : réaction d'équation bilan fournie), enregistrement de la référence, tracé du spectre $A = f(\lambda)$, tracé de la droite-étalon $A = f(C)$ à λ choisi, détermination de la concentration de la solution inconnue

Planche n°15 :

TP : chimie minérale (3h)

Manipulation : Titrage pH-métrique et conductimétrique d'une solution acidifiée de glycine (acide aminé)

Données fournies dans l'énoncé et surtout dans des documents annexes figurant sur la paillasse + longue liste de matériel/réactifs disponibles + longue liste d'une cinquantaine d'acides avec les pKa

ATTENTION : plusieurs électrodes différentes disponibles (à choisir judicieusement) munies d'un **capuchon de protection (qu'il faut enlever avant utilisation) !**

Partie 1 (40 min) : Partie théorique

- 1) Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Quel est le pH iso-électrique de la glycine ? *Données à 298 K* : pK_A de la glycine : 2,4 et 9,6
- 2) Allure de la courbe de titrage conductimétrique de la glycine par HCl

Question orales posées avant la manipulation :

- 3) Donner le schéma et le principe général d'un dosage conductimétrique. Est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre ? Pourquoi ?
- 4) Qu'est-ce que la conductivité ? La conductance ? Quels paramètres influent sur la conductivité d'une espèce ? Pourquoi $\text{Na}^+(\text{aq})$ est moins conducteur que $\text{K}^+(\text{aq})$? *Données* : $\lambda^\circ_{\text{Na}^+} = 5,01 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda^\circ_{\text{K}^+} = 7,35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.
- 5) Pourquoi doit-on étalonner un pH-mètre ? Pourquoi utiliser 2 solutions tampon ?

Partie 2 : Manipulations (protocole fourni) + exploitation (2h20)

Manipulation : Ajout d'un excès connu de solution de HCl de concentration connue à une solution de glycine de concentration inconnue. Titration de la solution résultante par la soude, suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

- 6) Déterminer les volumes équivalents et expliquer l'allure des courbes expérimentales.
- 7) En déduire la concentration de la solution de glycine. Faire un calcul d'incertitude + commenter.

Planche n°16 :

TP : chimie organique (3h)

Synthèse de l'acide de Meldrum

L'acide de Meldrum (2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione), de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, peut être vu comme le diester de l'acide malonique (ou acide propanedioïque) et du propane-2,2-diol. La synthèse de l'acide de Meldrum s'effectue par réaction entre l'acide malonique (acide propanedioïque) et l'acétone (propanone) en présence d'acide sulfurique et d'anhydride acétique.

Manipulations : dans un ballon tricol muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée isobare, ajouter 10,4 g d'acide malonique et 12 ml d'anhydride éthanoïque ($d=0,78$). Verser 10 gouttes d'acide sulfurique le long du conduit. Sous agitation, ajouter 8 mL d'acétone ($d=1,01$) par l'ampoule et en gardant le milieu réactionnel à 20-25°C. Agiter pendant 40 min. Baisser la température avec un bain de glace+sel (proportion massique: 2/3 glace, 1/3 sel). Attendre 25 min sous agitation. Récupérer les cristaux par filtration sur Büchner et les laver à l'eau froide. Peser le produit brut, déterminer son point de fusion, déterminer le rendement. Recristalliser le produit brut dans un mélange eau/acétone 2/1. Récupérer le solide par filtration sur Büchner ou fritté, le sécher à l'étuve et le peser. Déterminer son point de fusion et son rendement. Faire une CCM du produit purifié en le solubilisant dans du dichlorométhane.

Questions posées avant, pendant et après les manipulations :

- 1) Proposer et réaliser un montage "à vide" pour l'étape n°1. *Validation du montage par l'examineur*
- 2) Pendant la réaction : indiquer (dans un tableau à remplir) la quantité de matière, le volume ou la masse et la masse molaire des réactifs et du produit attendu (masse théorique du produit attendu pour un rdt de 100%) : justifier à l'oral les valeurs obtenues.
- 3) Proposer un mécanisme pour la réaction de l'acide malonique avec l'acétone en milieu acide conduisant à l'acide de Meldrum.
- 4) Quel est le rôle du chlorure de calcium CaCl_2 ?
- 5) Pourquoi utilise-t-on un mélange glace+sel plutôt que eau+glace ? Est-ce normal d'obtenir une température inférieure à 0°C ?
- 6) Questions posées pendant les manipulations : Comment prendre un point de fusion ? Quel révélateur utiliser pour la CCM ? Quel est le principe de la CCM ? Prévoir l'allure de la CCM du produit brut en indiquant les positions relatives de l'acide de Meldrum et des autres constituants, en fonction de l'affinité avec le dichlorométhane (éluant) et/ou la phase stationnaire de la CCM. Est-ce normal que le réactif migre moins loin que le produit obtenu ?

7) Relever le point de fusion du produit brut et du produit purifié. Expliquer le principe et la mise en œuvre de la recristallisation.

Planche n°17 :

TP : chimie minérale (3h)

Manipulation : Titration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA (détermination de la dureté de l'eau)

Données fournies dans l'énoncé et aussi dans des documents annexes figurant sur la paillasse + longue liste de matériel/réactifs disponibles (dont eau à doser, EDTA à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, soude à 2 mol.L^{-1} , solution tampon de pH 10, indicateurs colorés comme le NET ou le Patton et Reader, ...)

Partie 1 (> 40 min) : Partie théorique

Pour déterminer la dureté d'une eau, on effectue le titrage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA pour en déterminer leur concentration. On dispose d'une burette graduée de 25 mL et on se place en milieu basique.

- 1) Expliquer le principe du titrage et écrire les réactions qui ont lieu au cours du titrage. Les réactions sont-elles quantitatives ? Sont-elles successives ou simultanées ?
- 2) On suppose que l'eau à doser a un titre hydrométrique $\text{TH} = 30^\circ$ (définition de TH fournie). Déterminer sa concentration en quantité de matière en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .
- 3) On titre une prise d'essai de 20 mL d'eau à doser (de $\text{TH} = 30^\circ$). On souhaite que le volume équivalent dépasse la moitié du volume de la burette sans dépasser le volume de la burette (V_{eq} compris entre 12,5 et 25 mL). Quelle doit être la concentration de la solution titrante d'EDTA ?
- 4) Quel indicateur coloré choisir pour détecter la fin de la réaction de titrage des deux ions ? Dans quel domaine de pH faut-il travailler ? Justifier la réponse (*faire attention aux couleurs des différentes formes acido-basiques de l'indicateur, ainsi que de celle du complexe cation-indicateur*)
- 5) Donner le matériel nécessaire pour ce dosage et dessiner le montage expérimental.
- 6) A l'aide des différents indicateurs disponibles, est-il possible de ne titrer qu'un seul des deux cations ? Expliquer.

Partie 2 : Manipulations (protocole fourni) + exploitation (< 2h20)

Manipulations :

- premier titrage : introduire 50 mL d'eau à doser (pipette jaugée), 10 mL de tampon de pH 10, et quelques gouttes de solution de NET dans un erlenmeyer. Titrer le mélange par la solution d'EDTA.

- deuxième titrage : introduire dans un erlenmeyer, 50 mL d'eau à doser (pipette jaugée), de la soude pour que pH soit entre 12,5 et 13 (contrôlé avec papier pH), et quelques gouttes de réactif de Patton et Reader. Titrer le mélange par la solution d'EDTA.

- 6) Donner les volumes équivalents et en déduire les concentrations des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .
- 7) Déterminer les concentrations massiques des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .
- 8) Déterminer la dureté de l'eau dosée en degré français.

Planche n°18 :

TP : chimie minérale (3h)

Manipulation : dosages des acides ascorbique et citrique du jus de citron

Données fournies dans l'énoncé et aussi dans des documents annexes figurant sur la paillasse + longue liste de matériel/réactifs disponibles. Exemples de données fournies : formules topologiques et couples acido-basiques des acides citrique et ascorbique, demi-équation électronique impliquant l'acide ascorbique (réducteur), potentiels standard de couples rédox, présentation de diverses électrodes de pH-

métrie ou de potentiométrie, tableau périodique des éléments, masses molaires, ...

ATTENTION : plusieurs électrodes différentes disponibles (à choisir judicieusement) munies d'un **capuchon de protection (qu'il faut enlever avant utilisation) !**

Partie 1 (> 40 min) : Partie théorique

Le jus de citron contient de l'acide citrique et de l'acide ascorbique. On considèrera que l'acide ascorbique est majoritaire.

- 1) Expliquer pourquoi les 3 pKa de l'acide citrique sont proches (pKa qui valent 3,1 ; 4,8 ; 6,4).
- 2) On titre une solution d'acide citrique par de la soude. Combien de sauts de pH seront observés ? Justifier la réponse.
- 3) Même question pour un mélange d'acide citrique et d'acide ascorbique (pKa = 4,1).
- 4) Expliquer le principe de fonctionnement de mesure du pH avec un pH-mètre. Que faut-il faire avant de commencer un dosage pH-métrique ?
- 5) On introduit une prise d'essai de jus de citron sur un excès connu de solution de diiode. Après agitation pendant 5 min, on titre la solution résultante par du thiosulfate de sodium en présence de thiodène (ou d'empois d'amidon). Expliquer le principe de ce dosage en écrivant les réactions qui ont lieu. Sont-elles quantitatives ? Comment en déduire la concentration d'acide ascorbique (à partir du volume équivalent) ?
- 6) L'iodure de potassium KI peut-il perturber le dosage précédent ? Quel pourrait être son intérêt ?
- 7) On peut également suivre le titrage rédox précédent par potentiométrie. Indiquer le matériel et le schéma du montage pour le réaliser.
- 8) L'acide citrique est dit "séquestrant". Définir et expliquer ce terme. (*Réponse: la tribase de l'acide citrique est un ligand car elle possède 3 groupes carboxylate pouvant se lier à un cation métallique pour former un complexe => ce ligand chélate est donc "séquestrant"*).

Partie 2 : Manipulations (protocole fourni) + exploitation (< 2h20)

Manipulations :

- dosage pH-métrique du jus de citron.
 - dosage rédox: dosage en retour de l'acide ascorbique utilisant un excès connu de solution de diiode (à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), la quantité restante de diiode étant titrée par le thiosulfate de sodium (à $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
- 9) Donner les volumes équivalents des deux titrages et en déduire les concentrations des 2 acides (en mol.L^{-1})
 - 10) Déterminer les concentrations massiques 2 acides.
 - 11) Que dire de l'hypothèse initiale (acide ascorbique majoritaire) ?
-