DS n°7
CONCOURS BLANC

Problème n°1 : Étude de l'alliage 2024 (Centrale-SupElec MP 2015)

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés.
Ce problème s'intéresse d'une part à une méthode physique non destructive permettant de détecter des crevasses à l'intérieur d'une structure métallique et d'autre part, à l'alliage « 2024 » aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

II Étude de l'alliage 2024

II.A – Structure

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%. La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α, dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α, on trouve une seconde phase dite β comme le montre la figure 12 :

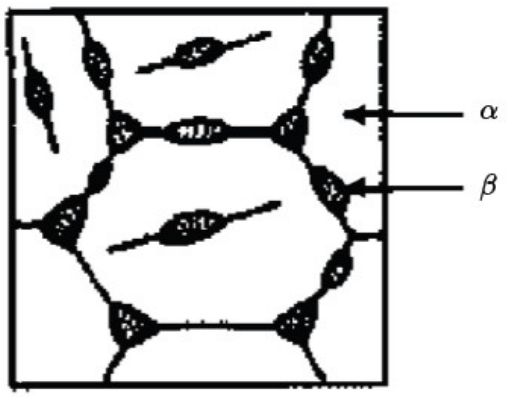


Figure 12 : Vue microscopique de l'alliage 2024

II.A.1) Étude de la phase α

À partir des documents de l'annexe 3 et des données numériques figurant en annexe 4, préciser à quel type d'alliage appartient la phase α. Les étapes du raisonnement ainsi que les calculs permettant d'aboutir à une conclusion seront clairement explicités.

II.A.2) Étude de la phase β

La structure cristallographique de la phase β dépend des conditions d'obtention de l'alliage. La maille donnée figure 13 a pu être mise en évidence.

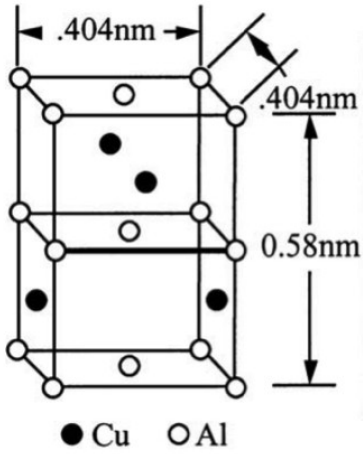


Figure 13 : Structure cristallographique de la phase β.

a) Déterminer la formule chimique de cette phase β.

b) Quelle est la coordinence d'un atome de cuivre dans cette structure ?

c) Déterminer la masse volumique de la phase β. La comparer à celle de l'aluminium pur donnée dans la partie I : masse volumique de l'aluminium : $2{,}7 \times 10^3$ kg·m^{-3}.

II.B – Analyse chimique de l'alliage

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

II.B.1) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse m_0 = 1,0 g est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) à environ 8 mol·L^{-1} sont versés sur l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

a) Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1} sur chaque frontière (figures 2 et 3). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

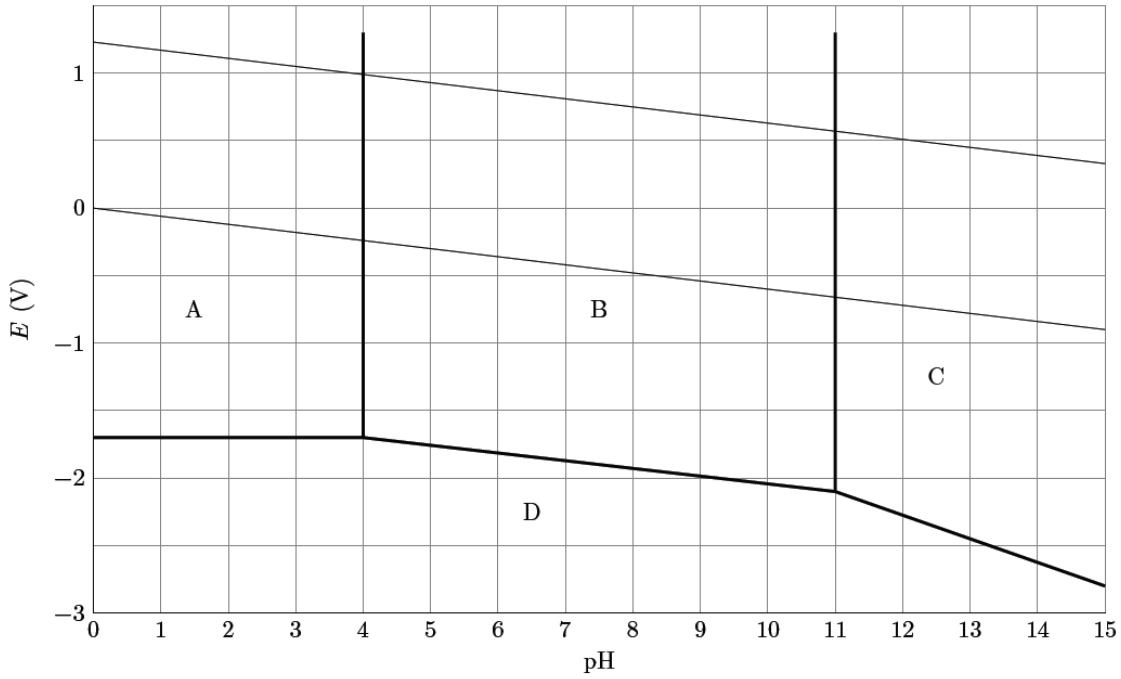


Figure 14 : Diagramme E-pH superposés de l'aluminium et de l'eau.

b) Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $Al_{(s)}$, $AlO_2^-{}_{(aq)}$, $Al^{3+}{}_{(aq)}$ et $Al(OH)_{3(s)}$.

c) Retrouver le pH d'apparition du solide $Al(OH)_3$ (s) dans une solution contenant les ions $Al^{3+}{}_{(aq)}$ à la concentration C = $1{,}0.10^{-2}$ mol·L^{-1}.

d) Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces Cu^{2+}(aq) et Cu_2O(s).

e) Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.

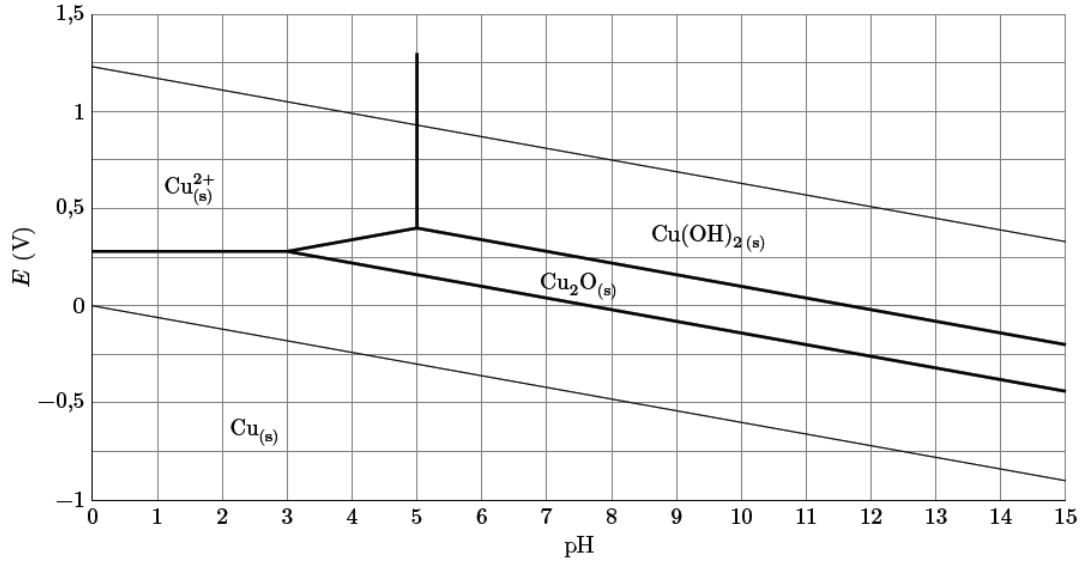


Figure 15 : Diagramme E-pH superposés du cuivre et de l'eau.

f) Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?

g) Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

II.B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.
Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre Cu(s) en présence d'acide nitrique.

II.B.3) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+, I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2. Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2 Na^+, $S_2O_3^{2-}$) à $C_1 = 5{,}0\times10^{-2}$ mol·L^{-1}. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V_1 = 12{,}5$mL.
Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :

$2\ Cu^{2+}_{(aq)} + 4\ I^-_{(aq)} \leftrightarrows 2\ CuI_{(s)} + I_{2\ (aq)}$ (R2)

$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + I_2\ (aq) \leftrightarrows S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)}$ (R3)

a) Justifier, par un calcul, le caractère total de la réaction (R3).

b) Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.

c) Serait-il utile de répéter une nouvelle fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

II.C – Modélisation de la corrosion

L'hétérogénéité de l'alliage 2024 entraîne l'existence de contacts entre des zones riches en aluminium et des zones riches en cuivre. Ceci peut conduire à une corrosion localisée susceptible de créer des micro-cavités au sein de la structure métallique de l'avion. Pour étudier ce phénomène, des chercheurs ont élaboré un matériau modèle, représenté dans la figure 16, formé de deux cylindres concentriques l'un en aluminium et l'autre en cuivre.

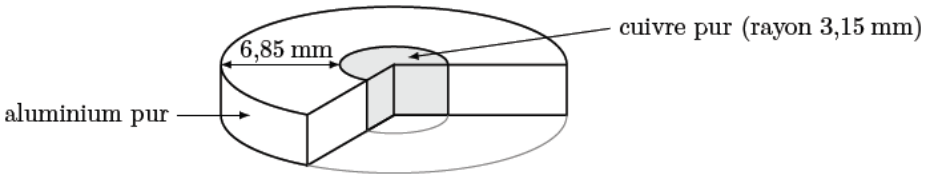


Figure 16 : Coupe du matériau binaire cuivre-aluminium

Après 24 heures d'immersion dans une solution aqueuse adaptée, ce matériau fait apparaître une micro-crevasse, signe d'une dissolution locale de métal, et un dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium (voir figure 17).

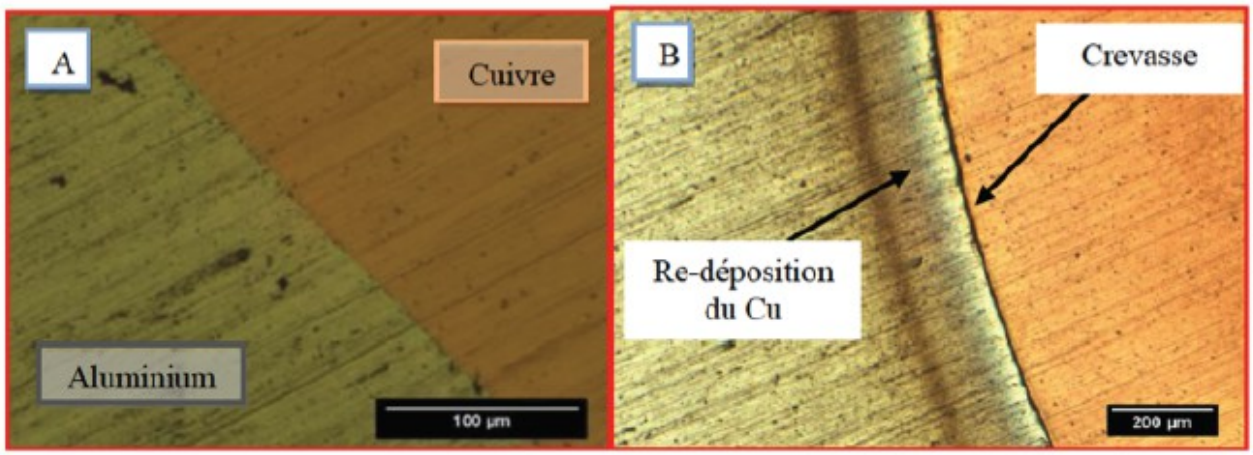


Figure 17 : État du matériau avant (A) et après (B) immersion pendant 24 h

L'objectif de cette sous-partie est de rendre compte d'un mécanisme probable pour ce phénomène. Le mécanisme proposé par les chercheurs a été schématisé dans la figure 18.

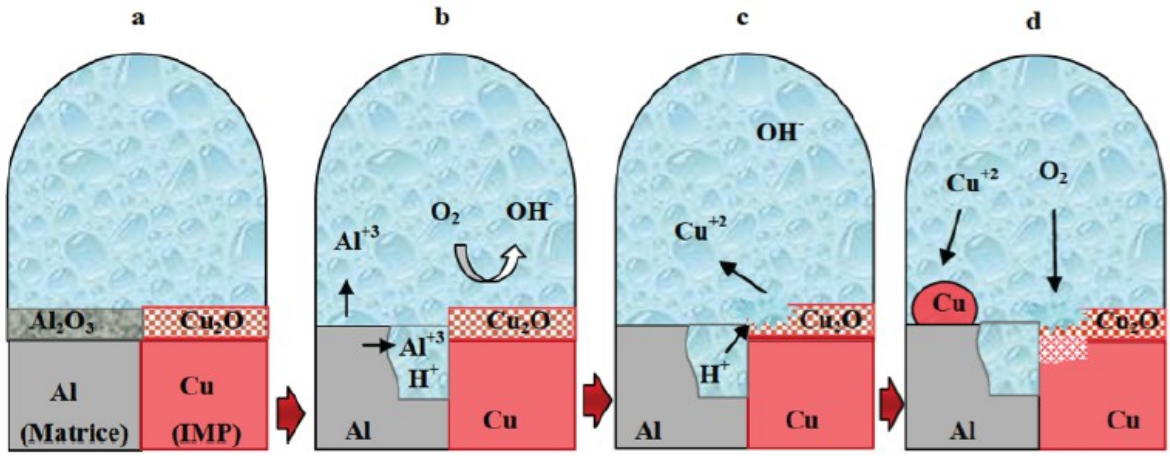


Figure 18 Mécanisme de corrosion localisée de l'aluminium

II.C.1) État de surface des métaux

L'aluminium est susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation (R5) :

$$2\ Al_{(s)} + 3/2\ O_{2\ (g)} = Al_2O_{3\ (s)} \quad (R5)$$

L'aluminium solide $Al_{(s)}$ et l'alumine $Al_2O_{3\ (s)}$ sont non miscibles et forment des phases condensées pures.

a) À partir des données numériques figurant à la fin de l'énoncé, déterminer les valeurs, à 298 K, des grandeurs thermodynamiques standard associées à l'équation de réaction (R5) : enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction.
Associer un commentaire physique au signe de chacune de ces trois grandeurs.

b) Montrer que la réaction (R5) se produit spontanément dans l'air ambiant. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.

c) La température et la pression ont-elles un effet sur l'avancement de cette transformation ? Si oui, indiquer et justifier l'effet attendu.

On admet par analogie que la surface du cuivre est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O.

II.C.2) Corrosion galvanique

Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu ($Cu_{(s)}$, $Al_{(s)}$, $H_2O_{(\ell)}$ et $O_{2\ (aq)}$) ont été représentées figure 19.
Ces courbes permettent-elles de justifier la corrosion de l'aluminium ? Si oui, identifier le métal jouant le rôle d'anode et celui jouant le rôle de cathode.

II.C.3) Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

On admet que la formation d'ions Al^{3+} dans la crevasse entraîne une acidification locale du milieu. Par ailleurs, le caractère confiné de la zone empêche toute modération de l'acidification par la migration de bases issues de l'extérieur de la cavité.

a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples Cu^{2+}/Cu_2O et $O_{2\ (aq)}/H_2O$.

b) En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+}.

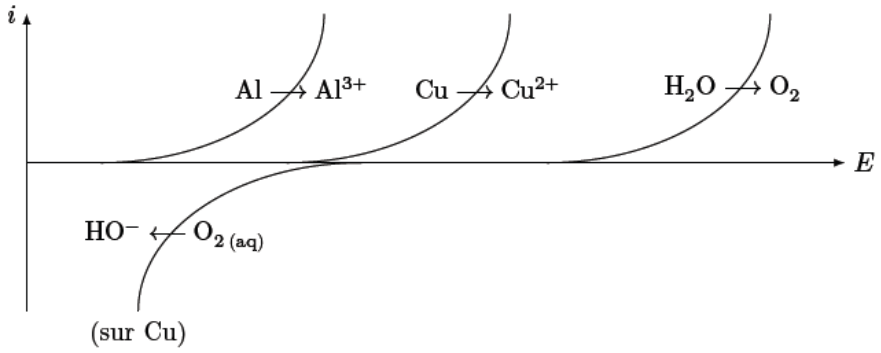


Figure 19 Courbes courant-potentiel

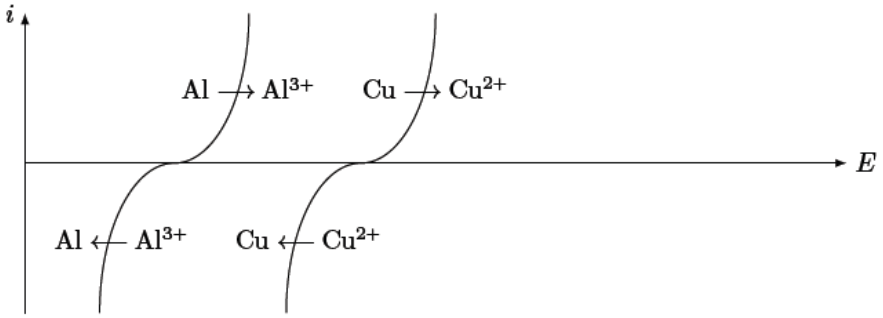


Figure 20 Courbes courant-potentiel

II.C.4) Redéposition du cuivre

Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites figure 20. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

II.C.5) Protection contre la corrosion

La couche d'alumine Al_2O_3 constitue une barrière naturelle contre la corrosion mais il est d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La figure 21 reproduit la courbe courant surfacique (I) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

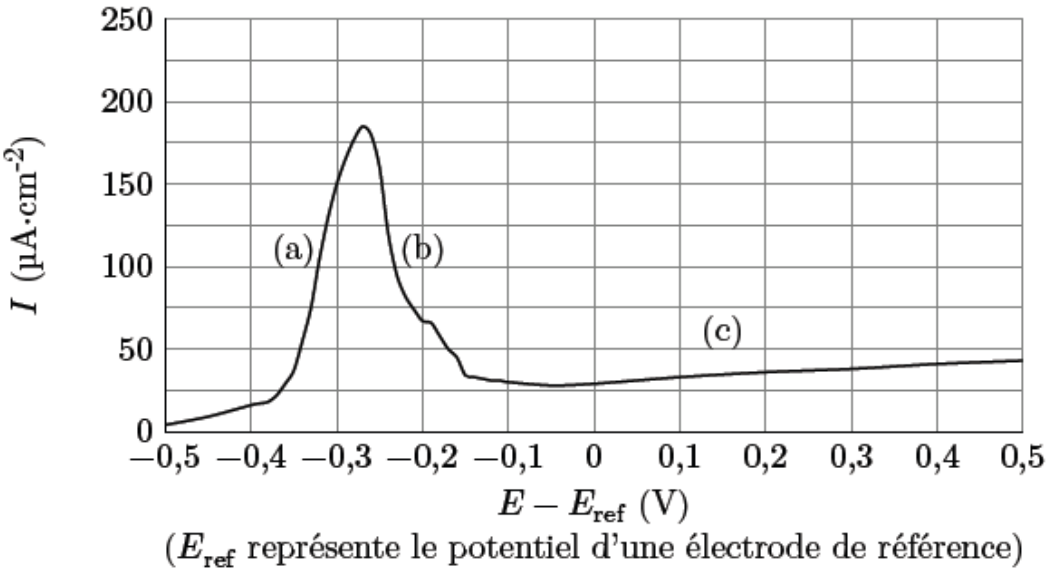


Figure 21 Courbes courant-potentiel avec une électrode de travail en aluminium

a) Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).

b) Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.

c) En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à −0,25 V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

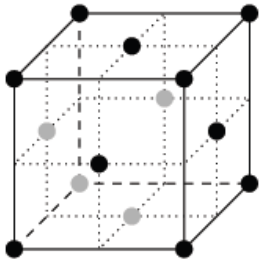
Annexe 3 : Les alliages

Extrait de Wikipedia

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage ».
L'aluminium est l'élément de base de l'alliage 2024. Le cuivre est l'élément d'alliage.

Réseau cubique à faces centrées

L'aluminium pur cristallise selon un réseau compact cubique à faces centrées dont une vue éclatée est reproduite ci-dessous :



Vue éclatée d'un réseau cubique à faces centrées

Extrait de Principes de chimie, Atkins, Jones & Laverman, Ed. De Boeck, 2014

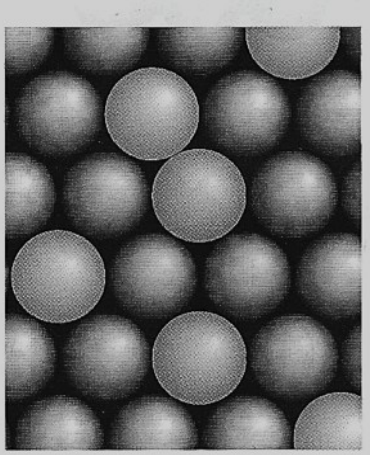


FIGURE 7.5 Dans un alliage par substitution, les positions de certains des atomes de l'un des métaux sont prises par des atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons similaires.

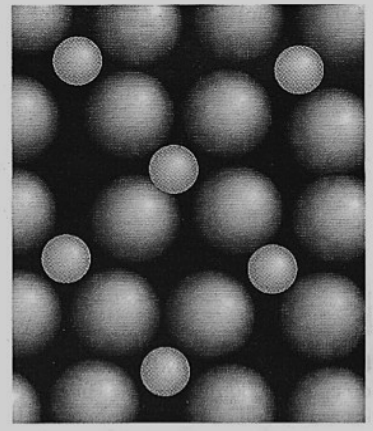


FIGURE 7.6 Dans un alliage interstitiel, les atomes de l'un des métaux se placent dans les trous entre les atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons très différents.

Annexe 4 : Valeurs numériques

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro	$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96{,}5 \times 10^{3}\ C \cdot mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$H^+/H_{2\,(g)}$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	I_2/I^-	$NO_3^-/NO_{(g)}$	$O_{2\,(g)}/H_2O$
E° (V)	−1,66	0,00	−0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III) $Al(OH)_3$

$$Al(OH)_{3\,(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3\,HO^-_{(aq)} \qquad pK_S = 32$$

Produit ionique de l'eau

$$H_2O_{(l)} = H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad pK_e = 14$$

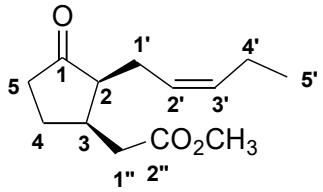
Données thermodynamiques

	$Al_{(s)}$	$Al_2O_{3\,(s)}$	$O_{2\,(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0	−1700	0
Entropie molaire standard S_m° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	27	51	205

Problème n°2 : Trois synthèses du jasmonate de méthyle (CCP PC1 2014)

Il est recommandé d'utiliser, uniquement pour l'écriture des mécanismes, des **représentations simplifiées** des molécules ne pouvant faire apparaître que le seul groupe caractéristique concerné par la transformation étudiée.

Les jasmonates sont des hormones végétales dont le rôle principal est de réguler la croissance et le développement des plantes. Les jasmonates comprennent l'acide jasmonique et ses esters, tel que le **jasmonate de méthyle** représenté ci-dessous :



jasmonate de méthyle

L'objectif de cette partie est d'étudier et de comparer trois synthèses du jasmonate de méthyle partant de la cyclopent-2-èn-1-one, composé **2**.

2.1. Étude préliminaire

- **Étude stéréochimique du jasmonate de méthyle**

2.1.1. Déterminer la configuration des atomes de carbone asymétriques, ainsi que celle de la double liaison C=C du jasmonate de méthyle. Justifier votre réponse.

2.1.2. Combien de stéréoisomères de configuration le jasmonate de méthyle possède-t-il ?

- **Préparation de la cyclopent-2-èn-1-one**

La cyclopent-2-èn-1-one **2** est formée par un chauffage prolongé du composé **1**, de formule brute $C_5H_8O_2$, dans le méthanol en présence de carbonate de sodium Na_2CO_3.

Le spectre infrarouge de **1** présente, entre autres, une bande large centrée vers 2900 cm^{-1}, une bande vers 2760 cm^{-1} et deux bandes voisines à 1735 et 1725 cm^{-1}. Aucune bande n'est observée au-delà de 3200 cm^{-1}. Le spectre RMN $_1H$ de **1** présente les signaux donnés dans le tableau ci-dessous :

protons	déplacement chimique en ppm	multiplicité	constante de couplage en Hz	intégration
H_a	2,1	singulet		3 H
H_b	2,7	triplet	7,4	2 H
H_c	2,9	***à définir***		2 H
H_d	9,6	triplet	2,5	1 H

Tableau 1

2.1.3. Déterminer le nombre d'insaturations du composé **1** et représenter les structures topologiques de **1** et **2**.

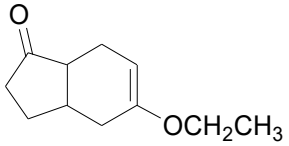
2.1.4. Attribuer les bandes IR aux liaisons concernées et l'ensemble des signaux observés en RMN aux différents protons notés H_a – H_d du composé **1**.

2.1.5. Quelle est la multiplicité attendue pour le signal à 2,9 ppm ?

2.1.6. Quel est le rôle du carbonate de sodium Na_2CO_3 pour la transformation **1** → **2** ? Proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.

- **Réaction de la cyclopent-2-èn-1-one avec un diène**

La cyclopent-2-èn-1-one **2** est mise en solution dans le xylène (diméthylbenzène) en présence de 2-éthoxybuta-1,3-diène **3**. On obtient majoritairement le composé **4**.



4

Les conditions expérimentales de cette transformation ont été optimisées lors de l'étude d'une réaction modèle entre le prop-2-ènal et le diène **3** dont les orbitales π frontières sont précisées en données. On admet que les réactions entre ces différents réactifs ont lieu sous contrôle orbitalaire.

2.1.7. Nommer la réaction conduisant au composé **4**.

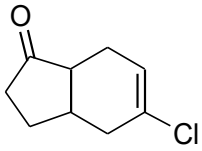
2.1.8. Identifier les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction entre le prop-2-ènal et le diène **3**.

2.1.9. Représenter l'interaction orbitalaire prépondérante entre le prop-2-ènal et le diène **3**. En déduire la formule topologique du produit obtenu.

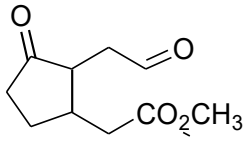
2.1.10. Représenter, en convention de Cram, le ou les stéréoisomère(s) du composé **4** formé(s) par réaction de la cyclopent-2-èn-1-one **2** avec le diène **3**. La solution obtenue présente-t-elle une activité optique ? Justifier votre réponse.

2.2. Une synthèse industrielle du jasmonate de méthyle

Une synthèse industrielle du jasmonate de méthyle utilise le chloroprène ou 2-chlorobuta-1,3-diène, dont la réaction avec la cyclopent-2-èn-1-one **2** donne la chloroindénone **5**. Cette dernière est ensuite transformée en deux étapes, décrites ci-après, en ester méthylique **7** :



chloroindénone 5



7

- **Ouverture du cycle insaturé de la chloroindénone**

La chloroindénone **5** est traitée à basse température par l'ozone O_3 dans l'éthanoate d'éthyle. L'ajout d'un large excès de diméthylsulfure $(CH_3)_2S$ conduit au composé **6** de formule brute $C_9H_{11}ClO_3$. Cette réaction se nomme une ozonolyse, elle réalise un clivage de la double liaison C=C de manière similaire à l'oxydation de Lemieux-Johnson qui utilise OsO_4 en quantité catalytique et $NaIO_4$ en proportion stœchiométrique.

Le composé **6**, mis en solution dans le méthanol en présence de pyridine C_5H_5N, est transformé en ester méthylique **7**.

2.2.1. Représenter la formule topologique plane du composé **6**.

2.2.2. Proposer un mécanisme pour la réaction de transformation de **6** en **7**.

- **Obtention du jasmonate de méthyle**

Le jasmonate de méthyle est préparé à partir de l'ester méthylique **7** selon une réaction réalisée à partir du réactif **8**. Ce dernier est formé en deux étapes :

1ère étape : le 1-bromopropane soumis à un excès de triphénylphosphine PPh_3 conduit à la formation d'un solide ionique **9** ;
2ème étape : le solide ionique **9**, mis en solution dans un solvant approprié, est traité par du butyllithium pour obtenir le réactif **8**.

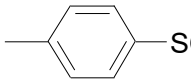
2.2.3. Représenter la formule topologique du sel **9**. Préciser le mécanisme mis en jeu pour sa formation.

2.2.4. Quel solvant, du méthanol ou du toluène (ou méthylbenzène), utiliser pour former le réactif **8** dans la seconde étape ?

2.2.5. Nommer la réaction permettant de préparer le jasmonate de méthyle à partir de l'ester méthylique **7** et de **8**. Représenter la formule topologique du réactif **8**.

2.3. Une deuxième synthèse avec cyclisation intermédiaire

Une autre voie de synthèse, également développée à partir de la cyclopent-2-èn-1-one **2**, consiste à transformer cette dernière en un composé **10** à l'aide d'éthane-1,2-diol en présence d'acide para-toluènesulfonique (ou APTS) représenté ci-après :



APTS

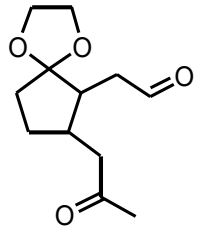
2.3.1. Représenter la formule topologique du composé **10**. Nommer la fonction formée.

2.3.2. Quel est l'intérêt d'utiliser l'acide para-toluènesulfonique dans la transformation de **2** en **10** ? Proposer un mécanisme pour la formation de **10**.

Le composé **10**, traité par le 2-méthylbuta-1,3-diène, conduit principalement au composé **11**.

2.3.3. En admettant que la réaction de formation du composé **11** suit le même type de régiosélectivité que celle observée pour la formation du composé **4**, écrire la formule topologique plane de **11**.

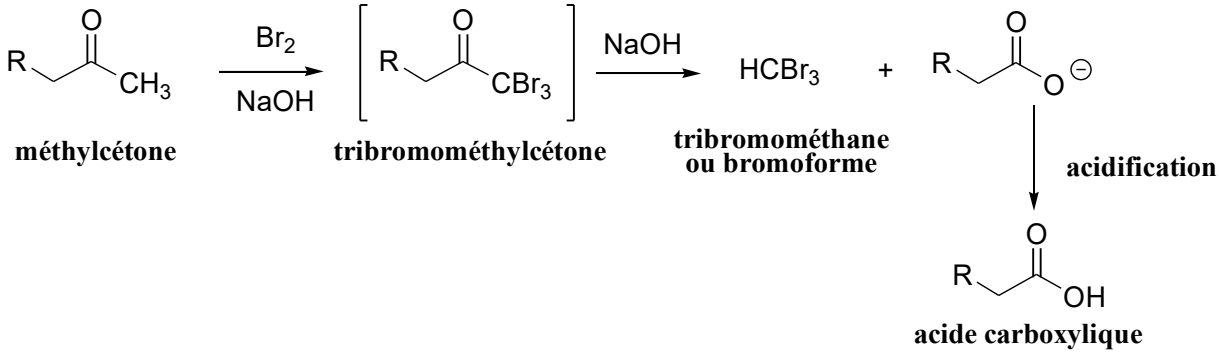
L'action sur **11** de tétraoxyde d'osmium OsO_4 conduit au composé **12**. Ce dernier est transformé par un réactif adéquat en composé **13** :



13

2.3.4. Représenter la formule topologique plane du composé **12**. Proposer un réactif adéquat pour transformer **12** en **13**.

La suite de la synthèse met en jeu une réaction dite « haloforme ». Celle-ci consiste à transformer une méthylcétone en acide carboxylique par action du dibrome en milieu basique, suivie d'une acidification. Il se forme au cours de cette transformation une tribromométhylcétone, non isolée, qui se transforme *in situ* en tribromométhane ou bromoforme et en ion carboxylate :



méthylcétone — **tribromométhylcétone** — **tribromométhane ou bromoforme**

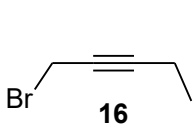
acide carboxylique

2.3.5. Proposer, par analogie avec l'action d'un nucléophile sur un dérivé d'acide carboxylique, un mécanisme pour la transformation de la tribromométhylcétone en ion carboxylate.

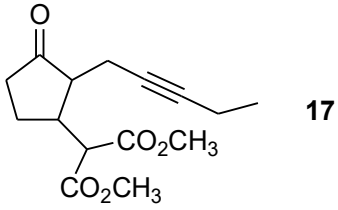
2.3.6. Proposer, en précisant les réactifs utilisés, une suite de réactions pour transformer le composé **13**, représenté à la question **2.3.4.**, en jasmonate de méthyle.

2.4. Une troisième synthèse par addition de Michael

Une autre synthèse utilise comme réactif dans la première étape l'acide malonique ou acide propanedioïque. Celui-ci est traité par le méthanol en présence d'acide sulfurique pour obtenir le composé **14**. Ce composé **14**, mis en solution dans le DMSO ou diméthylsulfoxyde, est traité par du méthanolate de sodium CH_3ONa. On ajoute ensuite la cyclopent-2-èn-1-one **2**. Il se forme alors un composé ionique **15** non isolé. On lui additionne alors le bromoalcyne **16** et on isole le diester **17**. Ces deux derniers composés sont représentés ci-après :



16



17

2.4.1. Écrire la formule topologique du composé **14**. Quel est l'intérêt de la transformation de l'acide malonique en **14** ?

2.4.2. Quelle est l'action du méthanolate de sodium sur le composé **14** ? Aurait-on pu utiliser pour cette même réaction l'éthanolate de sodium ? Justifier votre réponse.

2.4.3. Proposer un mécanisme pour la réaction de Michael de formation du composé ionique **15**. Représenter sa formule topologique plane.

Le bromoalcyne **16** est formé selon la séquence réactionnelle suivante :

1ère étape : le but-1-yne est traité à basse température par le chlorure de méthylmagnésium ; lorsque le dégagement gazeux observé cesse, on ajoute du méthanal. Après hydrolyse acide, on obtient **18**.
2ème étape : le composé **18** est transformé en **16** par action d'un réactif adéquat.

2.4.4. Indiquer la nature du gaz formé lors de la première étape. À quelle famille de réaction appartient la transformation du but-1-yne par le chlorure de méthylmagnésium ?

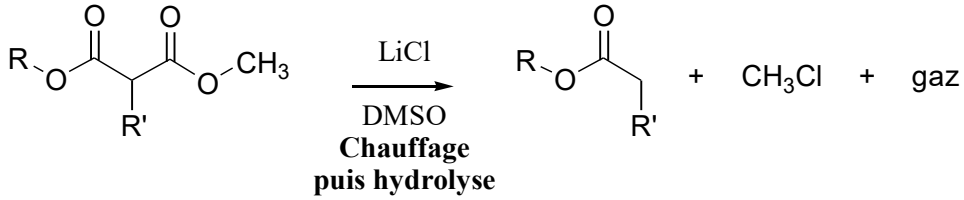
2.4.5. Représenter la formule topologique du composé **18**. Proposer un mécanisme pour sa formation.

2.4.6. Expliquer comment réaliser la transformation de **18** en **16**.

Cette synthèse se termine par une réaction de dihydrogénation de **17** en **19**, puis par une décarboxylation du diester **19**. Une décarboxylation est l'élimination de CO_2 d'une molécule.

2.4.7. Quel catalyseur utiliser pour hydrogéner **17** en **19** en vue de la synthèse du jasmonate de méthyle ? Représenter la formule topologique de **19**.

La réaction de décarboxylation à chaud du β-diester **19** a été réalisée selon des conditions opératoires développées par Krapcho : traitement de **19** en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) en présence d'un excès de chlorure de lithium LiCl. On obtient dans ces conditions un dégagement gazeux et du chlorométhane et, après hydrolyse, un ester :



2.4.8. Préciser le mécanisme de la réaction de décarboxylation dans les conditions opératoires développées par Krapcho, sachant que la première étape met en jeu l'anion chlorure et conduit à la formation de chlorométhane et d'un intermédiaire anionique.

Données à 300 K :

DONNÉES SPECTRALES :

Données RMN ^1H : gamme de déplacements chimiques δ en ppm :

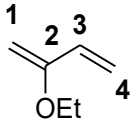
Proton H	-CH-C-	-CH-C=C-	-CH-C=O	-CH-OR	-CH=C-	-CH=O
δ (ppm)	0,9 - 1,3	1,6 - 2,5	2,0 - 3,0	3,3 - 3,7	4,5 - 6,0	9,5 - 10,0

Données INFRAROUGE : nombres d'onde σ (en cm^{-1}) de vibration de quelques liaisons :

liaison	OH	CH	$CH_{aldéhyde}$	C=C	C=O
σ (cm^{-1})	3300 – 3600	2910 – 2970	2750 – 2900	1580 – 1620	1710 – 1750

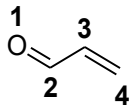
Orbitales moléculaires π frontières du 2-éthoxybuta-1,3-diène et du prop-2-ènal :
Les coefficients représentent la contribution de chaque OA $2p_z$ de l'atome considéré à l'OM.

2-éthoxybuta-1,3-diène



Énergie	α + 0,59β	α - 0,63β
C(1)	0,64	0,58
C(2)	0,37	- 0,37
C(3)	- 0,34	- 0,39
C(4)	- 0,57	0,61

prop-2-ènal



Énergie	α + β	α - 0,35β
O(1)	0,58	0,43
C(2)	0	- 0,58
C(3)	- 0,58	- 0,23
C(4)	- 0,58	0,66

α et β sont deux paramètres négatifs.