CONCOURS COMMUN 2006

DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve Spécifique de Physique et Chimie (filière PCSI option PC)

Vendredi 12 mai 2006 de 08h00 à 12h00

Barème indicatif : Chimie 1/2 - Physique 1/2

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend : 16 pages dont 12 sont numérotées 1/12, 2/12, ...12/12 et 4 pages centrales annexées.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette à code à barres correspondante.

L'emploi de la calculatrice est interdit

Feuilles jointes : Le feuillet central est à détacher et à rendre avec la copie.

Ne pas oublier d'indiquer votre code d'inscription sur au moins une des pages.

3 pages concernent la Physique (feuille 1, feuille 2, papier millimétré semi-logarithmique)

1 page concerne la Chimie (papier millimétré)

PHYSIQUE

QUELQUES EXPERIENCES A L'AIDE D'UN BAROMETRE

Nous allons dans la première partie de ce problème envisager différentes expériences réalisables (ou pas !) à l'aide d'un baromètre.

Les différentes parties sont indépendantes et certaines questions intermédiaires aussi.

Pour les applications numériques, on n'exprimera qu'un ordre de grandeur.

Les réponses aux questions doivent être concises.

L'usage de la calculatrice est interdit.

A-PREMIERE PARTIE : MESURE DE LA HAUTEUR D'UN BUILDING A L'AIDE D'UN BAROMETRE

On se propose de déterminer <u>la hauteur du building</u> 'Yi-Ling-Yi' situé à Taïpeh, capitale de Taïwan, de différentes façons :

A-I: Première méthode: Utilisation directe du baromètre

Le fluide étudié ici est l'atmosphère terrestre. Le principe fondamental de la statique des fluides s'écrit ici : $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ (si l'axe Oz est dirigé verticalement vers le haut, où P est la pression, ρ la masse volumique du fluide et g la norme du champ de pesanteur terrestre).

 $\underline{\textbf{A-I-1}}$: On assimile localement l'air à un gaz parfait isotherme à la température T_0 . Quelle est l'expression de la masse volumique ρ en fonction de la masse molaire de l'air M, de la pression P, de la constante des gaz parfaits R et de la température T_0 ?

A-I-2: La masse molaire de l'air est M = 29 g.mol⁻¹. Justifier ce nombre.

A-I-3:

<u>A-I-3-a</u>: Déduire, des questions précédentes, l'expression littérale de la pression en fonction de l'altitude z, de M, g, R, T_0 et P_0 (pression atmosphérique au niveau du sol), en admettant que g reste constant dans l'atmosphère.

<u>A-I-3-b</u>: Justifier l'hypothèse 'g constant' (on donnera un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche atmosphérique).

 $\underline{A-I-4}$: Le baromètre indique une pression de $P_0=1\,010\,$ mbar au niveau du sol et $P=950\,$ mbar en haut de la tour.

 $\underline{\textbf{A-I-4-a}}$: En déduire que la hauteur H de celle-ci peut s'écrire sous la forme approchée : $H=k\frac{P_0-P}{P_0}$ où k est une constante dont on définira l'unité, la valeur approximative et la signification.

A-I-4-b: Donner l'ordre de grandeur de H.

Données numériques : $g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$, $R = 8.31 \text{ S.I et } T_0 = 300 \text{ K.}$

A-II: Deuxième méthode: Utilisation indirecte du baromètre

On se propose ici d'étudier la chute libre du baromètre depuis le sommet du building sans vitesse initiale et en l'absence de frottement.

Soit le référentiel géocentrique O, X, Y, Z. où O est le centre de la Terre.

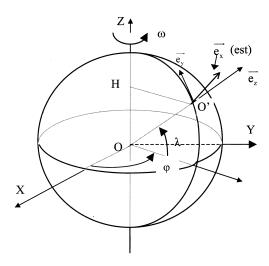
Les axes OX, OY et OZ sont dirigés vers des étoiles fixes.

Le référentiel géocentrique O, X, Y, Z est supposé galiléen.

Le référentiel <u>terrestre</u> de base $(O', \overrightarrow{e_x}, \overrightarrow{e_y}, \overrightarrow{e_z})$ est tel que : O' est à la surface de la Terre, $\overrightarrow{e_x}$ est dirigé vers l'est $(\overrightarrow{e_x})$ rentre dans la feuille), $\overrightarrow{e_y}$ est dirigé vers le nord, $\overrightarrow{e_z}$ passe par le centre de la Terre.

L'angle λ définit la latitude du point O' (c'est l'angle entre $\overrightarrow{e_z}$ et le plan équatorial).

La Terre effectue un tour sur elle-même à la vitesse angulaire constante $\omega = d\phi/dt \approx 7.10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$. ϕ est l'angle entre OX et la projection de $\overrightarrow{e_z}$ dans le plan OXY. Le référentiel terrestre n'est donc pas galiléen.



On donne aussi le rayon de la Terre $R_T = 6400 \text{ km}$.

On lâche le baromètre de masse m depuis une altitude H, sans vitesse initiale.

<u>A-II-1</u>: Exprimer les composantes du vecteur rotation $\overset{\rightarrow}{\omega}$ dans la base (O', $\overset{\rightarrow}{e_x}$, $\overset{\rightarrow}{e_y}$, $\overset{\rightarrow}{e_z}$) en fonction de ω et λ .

A-II-2 : Soient x, y, z, les composantes de M dans le référentiel terrestre.

A-II-2-a: Exprimer les composantes des trois forces appliquées à l'objet M.

 $\underline{\textbf{A-II-2-b}}$: En déduire les équations différentielles rigoureuses vérifiées par x, y, z et leurs dérivées par rapport au temps.

<u>A-II-3</u>: Dans le système d'équations différentielles précédent, quels termes peut-on négliger? (On précisera par rapport à quoi on les néglige.)

Simplifiez alors le système d'équations différentielles et le résoudre littéralement en fonction de H, ω , λ , g et R_T .

A-II-4: Au bout de combien de temps le baromètre touche-t-il le sol?

En déduire l'ordre de grandeur des composantes x_1 et y_1 de M, lorsque l'objet tombe sur le sol.

On donne: H = 500 m, $\lambda = 30^{\circ} (\sin 30^{\circ} = 0.5 \text{ et } \cos 30^{\circ} \approx 0.9)$, $g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$.

<u>A-II-5</u>: Si on fait l'expérience, on constate que, selon la direction $\overrightarrow{e_y}$, le baromètre n'est absolument pas dévié par rapport à la direction d'un fil à plomb. Pour quelle raison ?

B- DEUXIEME PARTIE : THERMODYNAMIQUE DU BAROMETRE

<u>B-I</u>: On définit une capacité calorifique à volume constant C_V , et une capacité calorifique à pression constante C_P .

B-I-1: Rappeler les définitions de C_V et C_P.

B-I-2: Proposer en quelques lignes une méthode simple pour mesurer C_P.

<u>B-I-3</u>: Pour un solide, ces deux capacités sont considérées comme identiques. Pour quelle raison?

Peut-on identifier C_P et C_V pour un gaz ? Pourquoi ?

Quelle relation relie C_P et C_V pour un gaz parfait ?

B-II: Calorimétrie

Le baromètre, assimilé à un corps solide de capacité calorifique C, est initialement à une température T_1 . On le plonge dans un lac dont la température T_0 est constante et on attend l'équilibre thermique. On définit la variable x par : $x = \frac{T_1}{T}$.

<u>**B-II-1**</u>: Exprimer la variation d'entropie du baromètre ΔS_B en fonction de C et de x $(C = C_P = C_V)$.

B-II-2: Exprimer la variation d'entropie du lac ΔS_L en fonction de C et de x.

<u>**B-II-3**</u>: En déduire que la variation d'entropie de l'ensemble « baromètre + lac » est : $\Delta S_{B+L} = C \lceil (x-1) - \ln x \rceil$.

<u>B-II-4</u>: Montrer graphiquement que ΔS_{B+L} est toujours positive.

B-III: Machine thermique avec pseudo-source

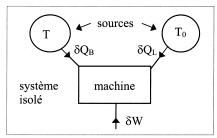
Le baromètre est initialement à une température T_1 . On dispose d'un lac dont la température T_0 est constante, avec $T_1 > T_0$.

A l'aide de ces deux sources, on fabrique un moteur dont la machine effectue des cycles réversibles.

Le schéma classique de ce moteur figure ci-dessous.

Soient δQ_B et δQ_L les transferts thermiques échangés par la machine avec le baromètre et avec le lac, et δW le travail du moteur fourni au cours d'un cycle.

Au cours d'un cycle, la température du baromètre passe de la valeur T (comprise entre T_1 et T_0) à la température T+dT.



<u>B-III-1</u>: Quelle relation a-t-on entre δW , δQ_B et δQ_L ?

<u>B-III-2</u>: Quelle relation a-t-on entre δQ_B , δQ_L , T et T_0 ?

<u>B-III-3</u>: Le moteur s'arrête de fonctionner lorsque la température du baromètre atteint la valeur T_0 .

Exprimer alors les valeurs de Q_B , Q_L en fonction de T_1 et T_0 .

<u>B-III-4</u>: Définir le rendement de ce moteur en fonction de W et Q_B , puis en fonction de C, T_1 et T_0 .

C-TROISIEME PARTIE: OPTIQUE

 $\underline{\textbf{C-I}}$: Etude d'un doublet comportant <u>deux lentilles</u> L_1 et L_2 , de centres O_1 et O_2 représenté sur la feuille 1

Sur la gauche un rayon incident pénètre dans le système et émerge sur la partie droite, comme indiqué sur la figure. Un carreau correspond à un centimètre.

<u>C-I-1</u>: Ce système est-il globalement convergent ou divergent ? (Justifier rapidement votre réponse)

<u>C-I-2</u>: Compléter sur la feuille 1 le trajet du rayon lumineux.

<u>C-I-3</u>: En déduire la nature de chacune des deux lentilles (convergente ou divergente?).

 $\underline{C\text{-I-4}}$: Soient F_1 et F'_1 les foyers objet et image de la lentille L_1 , F_2 et F'_2 les foyers objet et image de la lentille L_2 .

Trouver graphiquement la position de ces foyers. Préciser les valeurs algébriques $\overline{O_1F_1^{\cdot}}$ et $\overline{O_2F_2^{\cdot}}$

<u>C-I 5</u>: Qu'appellent-on foyer objet F, foyer image F' d'un système optique?

Trouver graphiquement la position de ces foyers. Préciser les valeurs algébriques $\overline{O_1F}$ et $\overline{O_1F}$. On choisira une couleur pour chaque trajet réel des rayons lumineux,

<u>C-I-6</u>: Si $\overline{O_1F_1'} = +4$ cm, $\overline{O_2F_2'} = -2$ cm et $\overline{O_1O_2} = +7$ cm, déterminer par le calcul les valeurs algébriques $\overline{O_1F}$ et $\overline{O_1F'}$.

 $\underline{\text{C-II}}$: Etude d'un doublet comportant <u>une lentille L₃</u> de centre O₃ et <u>un miroir M₄</u> de sommet S₄ représenté sur la feuille 2

Sur la gauche un rayon incident pénètre dans le système et après réflexion sur le miroir il se déplace comme indiqué sur la figure.

Un carreau correspond à un centimètre.

<u>C-II-1</u>: Compléter sur la feuille le trajet du rayon lumineux entre la lentille et le miroir.

<u>C-II-2</u>: Soient F_3 et F'_3 les foyers objet et image de la lentille L_3 , F_4 le foyer objet-image du miroir M_4 et C_4 le centre de ce même miroir.

Trouver graphiquement la position des points F_3 , F'_3 , F_4 et C_4 . Préciser les valeurs algébriques O_3F_3 et $\overline{S_4F_4}$.

<u>C-II-3</u>: En déduire le trajet du rayon émergent du système. Ce système est-il globalement convergent ou divergent ?

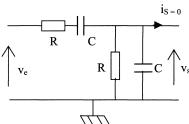
 $\underline{\mathbf{C-H-4}}$: La lentille L₃ est-elle convergente ou divergente? Le miroir M₄ est-il convergent ou divergent?

<u>C-II-5</u>: Si le point C_4 est confondu avec le point O_3 , où se situe le point B' image finale de B par L_3 , M_4 et L_3 ?

D-: QUATRIEME PARTIE: ELECTRONIQUE

D-I: Etude d'un filtre de WIEN en régime sinusoïdal permanent, puis en régime transitoire

Soit le filtre ci-dessous où les résistances R sont identiques, ainsi que les capacités C des condensateurs.



D-I-1: Filtre en régime sinusoïdal permanent

Le filtre est alimenté par une tension d'entrée $v_e = V_e \cos(\omega t)$.

A la sortie, on a alors une tension $v_s = V_s \cos(\omega t + \phi)$. Il n'y a pas de charge à la sortie. On associe à ces tensions les grandeurs complexes :

$$\underline{v_{_e}} = \underline{V_{_e}} e^{j\omega t} \ avec: \ \underline{V_{_e}} = V_{_e} \,, \, et \ \ \underline{v_{_s}} = \underline{V_{_s}} e^{j\omega t} \ avec: \ \underline{V_{_s}} = V_{_s} e^{j\phi} \,.$$

D-I-1-a: Etablir la fonction de transfert sous la forme :
$$\underline{H} = \frac{A}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$$

en précisant les valeurs de A, de Q et l'expression de ω₀ en fonction de R et C.

 $\underline{\text{D-I-1-b}}$: Après avoir fait une étude asymptotique de cette fonction de transfert, tracer son diagramme de Bode, en gain G_{dB} et en phase ϕ , sur la feuille jointe (en coordonnées semi-logarithmiques, on utilisera la coordonnée réduite $x=\frac{\omega}{\omega_0}$; on donne log $3\approx 0,5$).

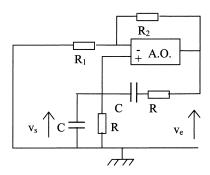
D-I-2 : Filtre en régime quelconque

Le filtre est à présent alimenté par une tension d'entrée quelconque, dont la valeur instantanée est $v_{\rm e}(t)$.

Etablir l'équation différentielle liant $v_s(t)$ et $v_e(t)$: on pourra pour cela utiliser la fonction de transfert de la question D-I-1-a.

D-II: Oscillateur quasi-sinusoïdal

Le filtre de Wien est couplé à un amplificateur opérationnel (A.O.) parfait, dont le fonctionnement est supposé linéaire : voir schéma ci-dessous.



Aucun générateur n'est présent dans ce circuit.

<u>D-II-1</u>: Qu'appelle t-on amplificateur opérationnel 'parfait' (ou idéal) ? Que signifie l'expression 'fonctionnement linéaire' ?

<u>D-II-2</u>: Etablir la relation reliant v, potentiel à l'entrée inverseuse de l'A.O, et v_e en fonction de R_1 et R_2 .

D-II-3

 $\underline{\textbf{D-II-3-a}}$: En déduire que l'équation différentielle suivie par $v_s(t)$ est :

$$\frac{d^{2}v_{S}}{dt^{2}} + \frac{\omega_{0}}{Q} \Bigg[1 - Q \Bigg(\frac{R_{1} + R_{2}}{R_{1}} \Bigg) \Bigg] \frac{dv_{S}}{dt} + \omega_{0}^{\ 2}v_{S} = 0$$

D-II-3-b : A quelle condition la solution de cette équation est-elle purement sinusoïdale ?

 $\underline{\textbf{D-II-3-c}}: \text{Que se passe-t-il si le terme } 1 - Q \bigg(\frac{R_1 + R_2}{R_1} \bigg) \text{ est strictement négatif ?}$

Quel est alors le mode de fonctionnement de l'amplificateur opérationnel ?

FIN DE LA PHYSIQUE

CHIMIE

ETUDE DE QUELQUES COMPOSES AZOTES

I) Généralités sur quelques composés azotés

Le numéro atomique de l'azote est Z = 7. Celui de l'oxygène est Z = 8.

- <u>I-1</u> Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et indiquer sa place dans la classification périodique.
- <u>I-2</u> Donner une ou plusieurs représentations de Lewis pour chacun des composés suivants : NH₃, NO, NO₂, NO₃.
- <u>I-3</u> Que vaut l'angle entre 2 liaisons NO dans l'ion nitrate NO₃⁻? Les 3 liaisons NO ont-elles même longueur ? Justifier.
- <u>I-4</u> Comment peut-on expliquer que NO_2 soit en équilibre avec N_2O_4 à température ambiante selon $2\ NO_2 = N_2O_4$? (1)
- <u>I-5</u> Les enthalpies standard de formation de NO₂ et N₂O₄ valent respectivement 33,4 et 12,5 kJ.mol⁻¹. En déduire si la réaction (1) est endo- ou exothermique.
- <u>I-6</u> Donner les nombres d'oxydation de l'élément azote dans les composés NO, NO₃ et N₂O₄. L'une des étapes de la synthèse de l'acide nitrique est l'hydrolyse de N₂O₄. Ecrire l'équation de la réaction correspondante sachant qu'elle conduit à la formation de NO₃ et NO.
- <u>I-7</u> Les gaz d'échappement sortant des voitures contiennent des oxydes d'azote toxiques pour l'environnement. Quel moyen technique a été trouvé pour réduire le problème ?

II) Solutions aqueuses

La diéthylènetriamine (notée dien) et l'ion éthylènediaminetétraacétate (noté Y⁴) sont des composés azotés utilisés en analyse quantitative. Leurs formules respectives sont données cidessous.

S.
$$O_2^{\ominus}C-H_2C \qquad CH_2-CO_2^{\ominus}$$

$$N-CH_2-CH_2-N$$

$$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2 \qquad O_2^{\ominus}C-H_2C \qquad CH_2-CO_2^{\ominus}$$

- II-1) Citer deux propriétés communes à ces deux composés.
- II-2) Parmi les adjectifs suivants, préciser, en justifiant la réponse, celui qui s'applique à chacun des composés : monodenté, bidenté, tridenté, tétradenté, hexadenté.
- II-3) L'ion Y⁴⁻ est utilisé en travaux pratiques pour titrer les cations métalliques Mg²⁺ et Ca²⁺ présents dans les eaux minérales. Écrire l'équation de la réaction de titrage correspondante pour l'un des 2 cations.
- II-4) Sachant que les 4 pKa de H_4Y , tétraacide conjugué de Y^{4-} valent pKa₁ = 2,0; pKa₂ = 2,8; pKa₃ = 6,2 et pKa₄ = 10,3, tracer un diagramme de prédominance où figureront les espèces concernées.
- II-5) On effectue le titrage de 10 mL d'une solution contenant H_4Y à 10^{-2} mol. L^{-1} par de la soude à la même concentration. Dans toute cette partie, aucun calcul de pH n'est demandé.
 - <u>II-5-a</u> Quelles électrodes utiliseriez-vous pour suivre ce titrage par pH-métrie? Préciser leurs rôles respectifs.
 - <u>II-5-b</u> Pour quels volumes de soude versée devrait-on a priori observer des sauts de pH si l'on considère les titrages comme successifs? Justifier.
 - <u>II-5-c</u> Certains de ces sauts de pH ne sont pas observés expérimentalement ? Lesquels et pourquoi ?
 - <u>II-5-d</u> Tracer l'allure de la courbe de titrage pH = f(v), où v désigne le volume de soude versé. Préciser sur la courbe les volumes correspondant aux sauts de pH ainsi que le pKa le plus accessible expérimentalement.

III) Cinétique chimique

On note dans cette partie EDTA l'ensemble des formes acido-basiques de l'acide éthylènediaminetétraacétique (depuis H_4Y jusqu'à Y^4 -). [EDTA] désigne donc la somme des concentrations de toutes les espèces précédentes. Les ions Cu^{2+} forment des complexes avec la diéthylènetriamine (notée dien) et avec la forme ionique Y^4 - de l'EDTA. On se propose d'étudier la vitesse de la réaction :

$$Cu(dien)^{2+} + EDTA \rightarrow CuY^{2-} + dien$$

III-1) Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats d'une mesure de la concentration C en Cu(dien)²⁺ au cours du temps dans les conditions suivantes :

$$\theta = 25^{\circ}$$
C pH = 4.0 maintenu constant

concentrations initiales : $[Cu(dien)^{2^{+}}]_{o} = 2,00.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[EDTA]_{o} = 6,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

t(s)	(s) 10 20		30	40	50		
C (mol.L ⁻¹)	1,50.10 ⁻³	$1,10.10^{-3}$	0,80.10-3	$0,60.10^{-3}$	$0,43.10^{-3}$		

- III-1-a) Donner l'expression de la vitesse de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre α par rapport à Cu(dien)²⁺ et β par rapport à EDTA.
- III-1-b) Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app}.
- **III-1-c)** Déterminer graphiquement, en utilisant le papier millimétré fourni, l'ordre partiel de la réaction par rapport à Cu(dien)²⁺? La démarche sera clairement justifiée. On pourra utiliser le tableau ci-dessous pour tracer la courbe adéquate.

C (mol.L ⁻¹)	1,50.10 ⁻³	1,10.10 ⁻³	0,80.10 ⁻³	0,60.10 ⁻³	0,43.10 ⁻³
$\frac{1}{C}$ (mol ⁻¹ .L)	6,67.10 ²	9,09.10 ²	1,25.10 ³	1,67.10 ³	$2,33.10^3$
C2 (mol2.L-2)	2,25.10 ⁻⁶	1,21.10 ⁻⁶	6,40.10 ⁻⁷	3,60.10 ⁻⁷	1,85.10 ⁻⁷
Ln C	- 6,50	- 6,81	-7,13	- 7,42	- 7,75

III-1-d) Calculer la constante apparente de vitesse k_{app} et déterminer le temps de demiréaction $t_{1/2}$. On donne Ln $10 \approx 2,30\,$ et Ln $2 \approx 0,69\,$.

III-2) Des mesures analogues ont conduit aux résultats suivants :

[EDTA] _o (mol.L ⁻¹)	0,01	0,02	0,04
$t_{1/2}$ (s)	138	70	35

En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'EDTA.

III-3) On étudie maintenant l'influence du pH sur la vitesse de la réaction. Le tableau suivant donne la constante de vitesse k_{app} en fonction du pH dans des conditions qui sont précisées:

$$\theta = 25^{\circ}\text{C}$$
 [Cu(dien)²⁺]_o = 2,00.10⁻³ moL.L⁻¹ [EDTA]_o = 1,00.10⁻² moL.L⁻¹

pН	3,5	4,3	4,5	4,9
$k_{app} (s^{-1})$	4,7.10 ⁻³	7,0.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³	14,5.10 ⁻³

- III-3-a) En supposant que les seules formes de l'EDTA présentes en solution dans cet intervalle de pH sont H_2Y^{2-} et HY^{3-} , exprimer les concentrations de ces deux espèces en fonction de [EDTA]_o, Ka₃ et h = [H₃O⁺]. (On précise que Ka₃ est la constante d'acidité du couple (H_2Y^{2-}/HY^{3-})).
- **III-3-b)** On suppose que la constante apparente de vitesse k_{app} est de la forme $k_{app} = k_2 \, [H_2 Y^{2-}] + k_1 \, [H Y^{3-}]$

III-3-b-ii Montrer que dans l'intervalle de pH de l'expérience h>>Ka₃.

En déduire que k_{app} peut se mettre sous la forme $k_{app}=A+\frac{B}{h}$, où A et B seront exprimés en fonction de constantes que l'on précisera.

<u>III-3-b-iii</u> Expliquer alors comment on pourrait accéder à k_1 et k_2 à partir des données expérimentales.

III-3-c) La mise en œuvre de la méthode proposée ci-dessus conduit à $k_1=20,0~L.mol^{-1}.s^{-1}$ et $k_2=0,43~L.mol^{-1}.s^{-1}$. Quelle est la forme la plus réactive de l'EDTA vis à vis de Cu(Dien)²⁺? Pourquoi ne fait-on pas intervenir les termes k_4 [H₄Y], k_3 [H₃Y⁻] et k_o [Y⁴⁻] dans l'expression de k_{app} ? (On pourra tenir compte, entre autre, de la charge des espèces considérées pour répondre à ces questions.)

IV) Chimie organique : synthèse d'un composé azoté

On se propose de synthétiser la molécule \underline{I} ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène, noté \underline{A} .

IV-1) Préliminaire

- IV-1-a) Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et température élevées. On obtient le cyclohexane. Ecrire l'équation de la réaction.
- IV-1-b) Dans les mêmes conditions, on peut hydrogéner A. Combien la molécule obtenue possède-t-elle de stéréoisomères de configuration? Quelle relation d'isomérie lie ces stéréoisomères? Représenter chacun d'eux en perspective dans sa conformation la plus stable. Justifier. Les nommer et préciser leur configuration relative cis ou trans.

IV-2) Etude de la synthèse

Pour obtenir le composé \underline{I} on réalise la suite de transformations suivantes :

$$\underline{\mathbf{A}} + Mg \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \underline{\mathbf{B}} \xrightarrow{1) \text{CO}_2} \underline{\mathbf{C}} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{HOOC} \underbrace{\underline{\mathbf{D}}} \text{NO}_2$$

$$\underline{\mathbf{p}} \xrightarrow{\text{Fe, H}^{+}} \text{HOOC} \xrightarrow{\underline{\mathbf{E}}} \xrightarrow{\Theta} \text{OOC} \xrightarrow{\underline{\mathbf{F}}} \text{NH}_{2}$$

$$\underline{\mathbf{F}} \xrightarrow{\text{Cl-CH}_{2}\text{-CH}=\text{CH}_{2}} \xrightarrow{\mathbf{G}} \xrightarrow{1) O_{3}} \xrightarrow{\mathbf{H}} \xrightarrow{\text{hydrogénation du cycle}} \underline{\mathbf{I}}$$

- IV-2-a) Ecrire les formules topologiques des composés $\underline{\mathbf{B}}$ et $\underline{\mathbf{C}}$.
- IV-2-b) Sous quel état physique utilise-t-on le dioxyde de carbone dans le passage de <u>B</u> à <u>C</u>? Donner un schéma réactionnel pour la réaction entre <u>B</u> et le dioxyde de carbone, ainsi que l'équation de l'hydrolyse acide. Quel est l'intérêt d'être en milieu acide au cours de l'hydrolyse?
- **IV-2-c)** Le composé $\underline{\mathbf{C}}$ étant solide, citer une méthode expérimentale permettant de l'identifier.
- **IV-2-d)** Au cours de la réaction $\underline{\mathbf{D}} \to \underline{\mathbf{E}}$, le fer est oxydé en ions Fe^{2^+} . Ecrire l'équation associée à cette réaction.
- IV-2-e) A quel type de réaction appartient la transformation $\underline{E} \rightarrow \underline{F}$?
- IV-2-f) Ecrire une formule mésomère du composé <u>F</u> faisant intervenir le doublet non liant de l'azote. En déduire si <u>F</u> est meilleur ou moins bon nucléophile que la méthylamine CH₃-NH₂. Justifier.
- **IV-2-g)** L'action de $\underline{\mathbf{F}}$ sur Cl-CH₂-CH=CH₂ en excès conduit en fait à un mélange de produits liquides. Comment peut-on séparer au laboratoire un mélange de 2 liquides miscibles?
- **IV-2-h)** Sachant que **G** résulte de l'action de 2 molécules Cl-CH₂-CH=CH₂ sur **F**, donner la représentation topologique de **G** ainsi que le mécanisme de sa formation (On pourra pour le mécanisme, symboliser **F** par R-NH₂ et le dérivé chloré par R'-CH₂-Cl).
- IV-2-i) Comment appelle-t-on la transformation <u>G→H</u>? Donner la représentation topologique de <u>H</u>. Quel autre composé carbonylé obtient-on au cours de la transformation? En l'absence de zinc ou de diméthylsulfure, quels auraient été les produits de la réaction?
- **IV-2-j)** Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé <u>I</u> ? Justifier. On représentera le stéréoisomère dont tous les descripteurs stéréochimiques sont rectus.

FIN DE LA CHIMIE

								-
								·
	*							
Carlo Com								:
								!
								: (
								į
								1 (1

