

Mines Physique et Chimie PCSI 2000 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Yannick Alméras (ENS Ulm) ; il a été relu par Valérie Bourrel (agrégée de chimie) et Benoît Faucherand (Ponts et Chaussées).

Ce sujet se compose de deux problèmes, un premier de chimie et un second de physique. Il est relativement long et favorise par conséquent les candidats rapides et sûrs de leurs connaissances.

Le problème de chimie commence par une partie de chimie organique des alcènes (réactions d'addition électrophile) et se poursuit par l'étude de la cinétique d'une réaction de substitution nucléophile sur un halogénoalcane. Il demande des connaissances en chimie organique, cinétique, atomistique et stéréochimie.

Le problème de physique, quant à lui, s'intéresse tout d'abord au satellite Hipparcos. Une analyse de son orbite, puis de son télescope (partie la plus difficile), sont proposées. Ensuite, dans une partie complètement indépendante, le principe de fonctionnement d'une centrale thermique est étudié. Ce problème de physique demande la maîtrise des cours de mécanique, d'optique et de thermodynamique.

Indications

Problème de chimie

- A-I-2 La réaction de dihalogénéation d'un alcène est une trans-addition stéréospécifique.
- B-IV-3-b C'est à partir du point anguleux que le bromure d'argent commence à précipiter.
- B-IV-4-a Écrire les lois de conservation pour **D** et I^- .
- B-IV-4-b Utiliser la question B-IV-3-c.
- B-V-1 Quel a été l'effet des réactions **(2)** et **(2')** sur les concentrations en **E** et **E'** ?
- B-V-2-c Écrire la loi de conservation pour **E** et **E'**.

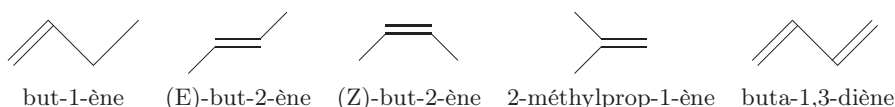
Problème de physique

- A-I-1 Appliquer le théorème du moment cinétique.
- A-I-2 Utiliser le résultat de la question A-I-1.
- A-II-1 Exprimer le principe fondamental de la dynamique.
- A-II-2 Calculer $\vec{e} \cdot \vec{U}_\theta$.
- A-III-1 Attention, les apogée et périégée sont respectivement aux distances $R + H$ et $R + h$ du centre de la Terre.
- A-IV-2 Penser à l'orbite géostationnaire.
- B-I-2 On veut que l'image se forme sur le détecteur qui se trouve au sommet S du miroir concave.
- B-I-3 Faire une figure avec un rayon incident non parallèle à l'axe optique. Penser à utiliser un rayon fictif se réfléchissant au sommet de M_c . C'est la taille du détecteur qui limite le champ angulaire observé.
- B-II-3 Question difficile si l'on ne parvient pas à faire une figure, très claire et très précise, présentant le trajet du rayon incident avant et après rotation du satellite autour de l'axe (Sz) d'un angle θ . Il faut arriver à montrer que l'image intermédiaire par le miroir M_c , après rotation du satellite, se trouve à la position de son foyer *avant rotation*.
- C-I-1 Placer d'abord C, puis D et A.
- C-I-2 Penser au théorème des moments.
- C-III-1 Placer en premier D_1 , D_2 et enfin C_1 .

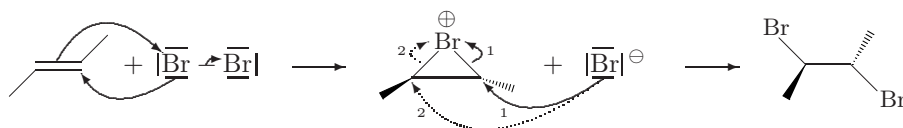
Problème de chimie

Partie A Réactions d'addition

A-I-1 Les alcènes *non cycliques* à quatre atomes de carbone sont les suivants :



A-I-2 On cherche l'isomère **C** qui, mis à réagir avec du dibrome, donne *un seul produit de chaîne carbonée linéaire*. L'expérience montre que la réaction de dihalogénéation d'un alcène est une *trans-addition stéréospécifique* interprétable par le mécanisme suivant, présenté avec le (E)-but-2-ène :

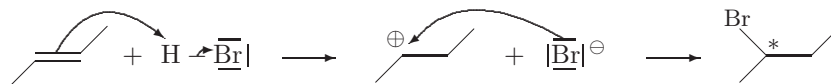


Les deux attaques nucléophiles, 1 et 2, possibles de l'ion bromure sur le pont bromonium conduisent, en l'occurrence, à un seul produit qui est la forme méso (R,S) du 2,3-dibromobutane. On voit donc ici que le (E)-but-2-ène doit être l'isomère **C** cherché. Vérifions tout de même que les autres isomères ne conviennent pas :

- on peut écarter tout de suite le 2-méthylprop-1-ène qui donne un produit de chaîne ramifiée, le 1,2-dibromo-2-méthylpropane ;
- le buta-1,3-diène ne convient pas car il donne un mélange des énantiomères (R,R) et (S,S) et de la forme méso (R,S) du 1,2,3,4-tétra-bromobutane ;
- le but-1-ène donne un mélange racémique des énantiomères (R) et (S) du 1,2-dibromobutane et est par conséquent à écarter ;
- le (Z)-but-2-ène donne un mélange racémique des énantiomères (R,R) et (S,S) du 2,3-dibromobutane et n'est donc pas non plus l'isomère **C**.

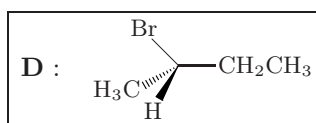
L'isomère **C** est le (E)-but-2-ène.

A-II-1 Le mécanisme d'addition électrophile du bromure d'hydrogène sur l'alcène **C**, le (E)-but-2-ène, est le suivant :



On obtient un mélange racémique de 2-bromobutane.

A-II-2 On remarque, d'après le mécanisme précédent, que l'on obtient **D**, le (S)-2-bromobutane, et son **énantiomère D'**, le (R)-2-bromobutane. La représentation spatiale selon Cram de **D** est la suivante, compte tenu de l'ordre $\text{Br} > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$ des substituants portés par son carbone asymétrique :



Partie B Cinétique de substitution S_N2

B-I-1 Les définitions demandées sont les suivantes :

- un solvant est **polaire** s'il est constitué de molécules portant un moment dipolaire non nul ;
- il est de plus **protique** (ou protonique) si ces molécules contiennent au moins un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électro-négatif (généralement l'oxygène ou l'azote), ce qui lui confère la possibilité de création de liaisons hydrogènes avec des partenaires possédant un doublet libre.

On peut proposer comme exemples de solvants polaires et protiques l'eau H_2O , le méthanol CH_3OH , l'éthanol CH_3CH_2OH , l'ammoniac NH_3 ...

B-I-2 Étudions l'effet du solvant sur la réaction de substitution nucléophile de type S_N2 . Un solvant peu polaire solvate moins bien les ions qu'un solvant polaire. Analysons seulement l'effet de la polarité du solvant sur le mécanisme de type S_N2 sachant qu'il en est de même pour les effets dus à son caractère aprotique (un solvant aprotique solvate moins bien les anions qu'un solvant protique). Pour cela, on représente son profil réactionnel (*cf* figure suivante).

Dans la réaction de type S_N2 , la charge est plus dispersée dans l'état de transition que dans les réactifs. Si on augmente la polarité du solvant, la solvata-tion abaisse l'énergie de chacune des espèces chargées en solution. Plus l'ion sera petit et plus la solvata-tion sera importante. Un solvant polaire solvatera donc mieux les produits de départ que l'état de transition. L'effet est visible sur le profil réactionnel représenté sur la figure suivante : $E'_a > E_a$ et la réaction de type S_N2 est favorisée dans un solvant peu polaire.

Un solvant peu polaire aprotique favorise un mécanisme de type S_N2 .