Révisions chimie organique

Exercice n°1 : Configuration électronique, Tableau périodique, Electronégativité, Polarisabilité

Le numéro atomique du soufre est Z=16.

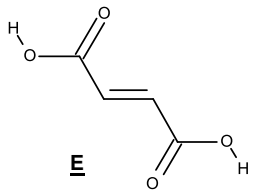
1. Déterminer la position du soufre dans le tableau périodique.
2. Ecrire la configuration électronique (dans leur état fondamental) du soufre et de l'ion S^{2-}. Commenter.
3. Ecrire la configuration électronique (dans son état fondamental) de l'atome X situé juste au-dessus du soufre dans la classification périodique. Quel est son numéro atomique ? Comparer l'électronégativité et la polarisabilité des atomes S et X.
4. Ecrire la configuration électronique (dans son état fondamental) de l'atome Y situé dans la même ligne que l'atome de soufre mais dans la 1ère colonne de la classification périodique. Quel est son numéro atomique ? Comparer l'électronégativité et la polarisabilité des atomes S et Y.

Exercice n°2 : Représentation de Lewis, Mésomérie, VSEPR

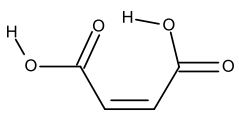
1. Donner la configuration électronique fondamentale de l'arsenic $_{33}As$. Donner le nombre d'électrons de valence et de cœur pour l'arsenic.
2. Situer l'arsenic dans la classification périodique.
3. *L'arsenic peut donner deux bromures $AsBr_3$ et $AsBr_5$. On indique que l'élément brome appartient à la famille des halogènes.* Représenter selon Lewis la formule de chacun de ces bromures.
4. *L'arsenic est susceptible de donner des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniates AsO_4^{3-}.* Donner une représentation de Lewis de chacun de ces ions. On précise que ces structures ne présentent pas de liaison O–O.
5. Dans chacun des deux ions précédents, les liaisons As-O ont même longueur mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Proposer une explication. On s'appuiera sur l'écriture éventuelle de formes mésomères

Exercice n°3 : Polarité, Polarisabilité, Interactions, Propriétés physique

L'acide maléique et l'acide fumarique ont une formule semi-développée identique : HOOC-CH=CH-COOH. Cependant, la double liaison carbone-carbone de l'acide maléique a pour configuration Z, tandis que celle de l'acide fumarique a pour configuration E :



E



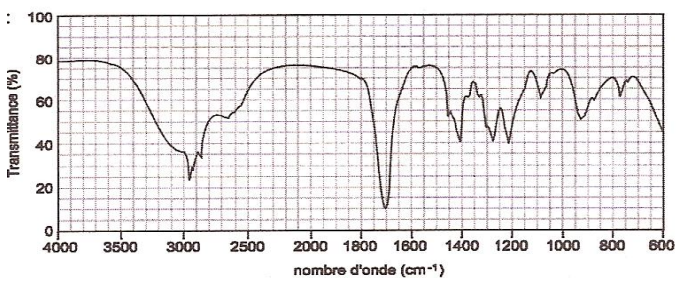
Z

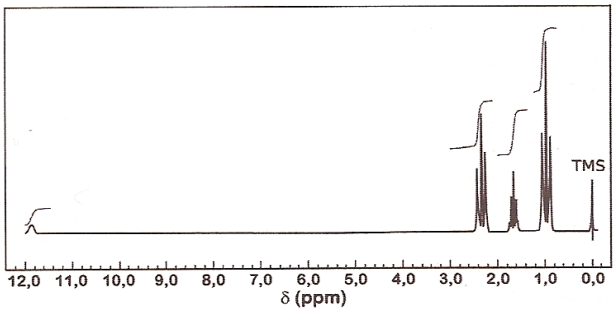
1. Discuter de la polarité de ces deux molécules.
2. Interpréter les données expérimentales suivantes pour ces deux composés :

	T_{fus} (°C)	Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$)
Acide fumarique	287	7
Acide maléique	139	790

Exercice n°4 : Spectroscopies IR, RMN

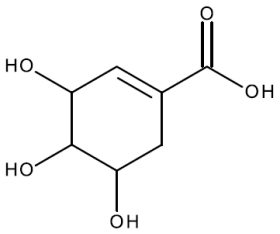
Identifier, en justifiant, le composé de formule brute $C_4H_8O_2$ caractérisé par les spectres IR et RMN suivants :



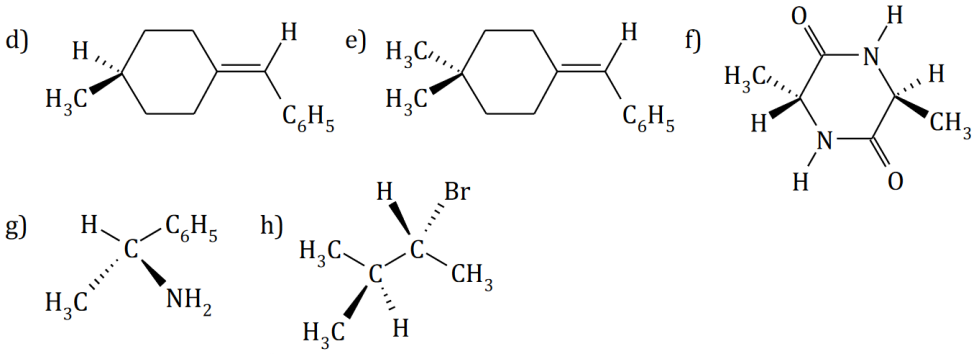


Exercice n°5 : Stéréoisomérie

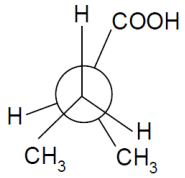
1. L'acide (-)-shikimique (dont la structure est donnée ci-dessous) ou acide (3R, 4S, 5R)-3,4,5-trihydroxycyclohex-1-ène-1-carboxylique est extrait de l'anis étoilé. Donner la représentation spatiale de cette molécule (représentation de Cram).



2. Déterminer si les molécules suivantes sont chirales :



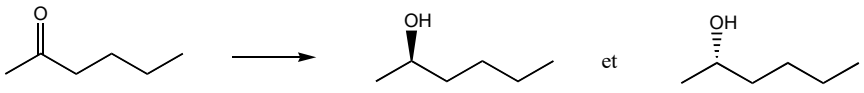
3. On donne la structure d'un des stéréoisomères de l'acide 2-méthylbutanoïque :
   - **a.** Donner la représentation de Cram associée.
   - **b.** Indiquer si la molécule est chirale.
   - **c.** La conformation représentée est-elle la plus stable ?
   - **d.** Combien de stéréoisomères existe-t-il de cette molécule ?



Exercice n°6 : Sélectivité

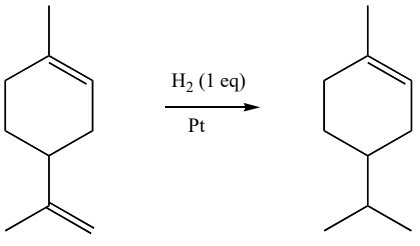
Indiquez si les réactions ci-dessous sont chimiosélectives, régiosélectives, stéréosélectives ou stéréospécifiques, ou bien n'ont pas de sélectivité particulière.

Réaction 1 :



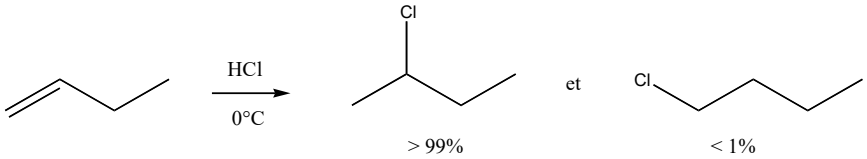
> 99% et <1%

Réaction 2 :

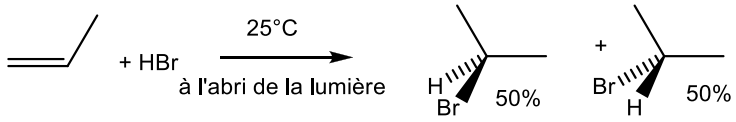


> 99%

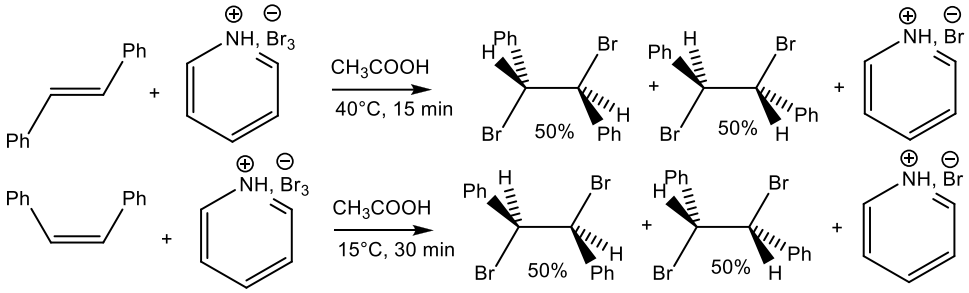
Réaction 3 :



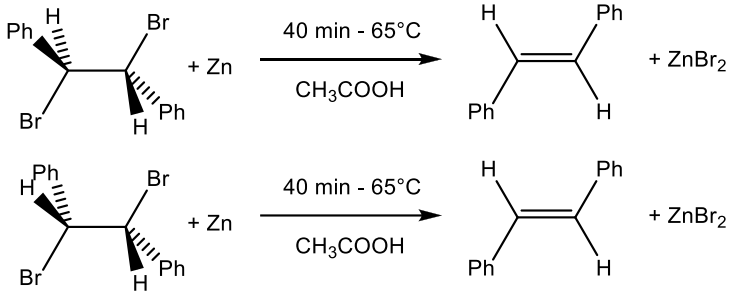
Réaction 4 :



Réaction 5 :

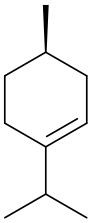


Réaction 6 :



Exercice n°7 : Addition électrophile sur une double liaison C=C

On fait réagir le menth-3-ène en présence d'eau et d'acide sulfurique

menth-3-ène 

Donner la structure du ou des produits obtenus et proposer un mécanisme clair pour leur formation. Justifier notamment la sélectivité observée.

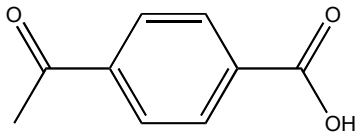
Exercice n°8 : Substitutions nucléophiles

Après avoir rappelé les deux mécanismes limites de substitutions nucléophiles, répondre aux questions suivantes :

1. Prévoir le mécanisme S_N1 ou S_N2 de la réaction entre le (2*R*)-2-bromobutane et le cyanure de potassium ($K^{\oplus}$ + $CN^{\ominus}$) dans l'acétone (propanone).
2. Le composé **C** (1*S*)-1-chloro-1-phényléthane est traité par de la soude diluée en solution aqueuse. Le produit **D** obtenu est dépourvu d'activité optique. Déterminer la nature du mécanisme et représenter les molécules **C** et **D**.
3. Le composé **E**, (2*R*)-2-chloropentane, traité par de la soude diluée en solution aqueuse donne un produit **F** présentant une activité optique. Déterminer la nature du mécanisme et représenter les molécules **E** et **F**.
4. Dans certaines conditions, le (1*R*)-1-bromo-1-phényléthane, traité par le méthanolate de sodium ($CH_3O^{\ominus}$ + $Na^{\oplus}$) en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange 77,5/22,5 de deux isomères *S*/*R*. Que peut-on en déduire quant à la nature du mécanisme ?
5. La vitesse de la réaction du cyanure de sodium sur le 1-bromobutane dans l'acétone augmente avec la concentration en ions cyanure. Déterminer la nature du mécanisme et représenter le produit obtenu.

Exercice n°9 : Addition nucléophile -organomagnésiens mixtes

1. Indiquer les réactifs nécessaires et donner trois précautions expérimentales à prendre pour synthétiser un organomagnésien mixte (ou réactif de Grignard).
2. *On considère le composé **A** ci-contre :*

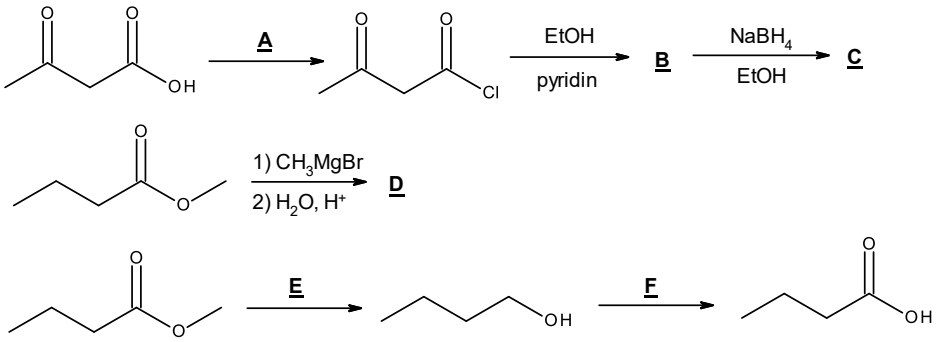


*Le composé **A** est soumis à l'action de l'iodure de méthylmagnésium **en excès** dans l'éther anhydre. Au cours de la réaction, du méthane se dégage. Après hydrolyse du milieu réactionnel, on obtient un produit **B**.*

   a. Rappeler les propriétés d'un organomagnésien
   b. Quelle est l'action d'un organomagnésien sur une fonction acide carboxylique ? Quelle est l'action d'un organomagnésien sur une cétone ?
   c. Donner alors la formule du composé **B'** formé avant hydrolyse du milieu réactionnel, puis la formule du composé **B**.

Exercice n°10 : Addition nucléophile suivie d'élimination et autres transformations

Identifier les agents ou molécules A, B, C, D, E et F dans les séquences réactionnelles suivantes :



Révisions Electricité

Exercice n°1 : Circuit électrique en régime continu : Mesure piézorésistive de la pression artérielle

Afin d'obtenir une mesure de la pression artérielle en continu, la réalisation d'un *transducteur de pression* est nécessaire. Un *transducteur de pression* convertit un signal de pression $P(t)$ en une tension électrique directement mesurable $u_{mes}(t)$.

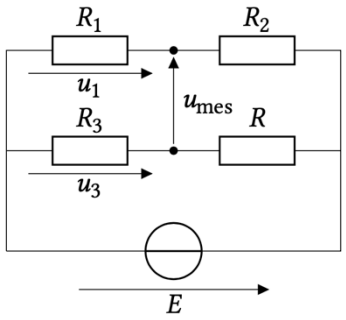
Un transducteur de pression largement utilisé dans le domaine de la santé exploite le phénomène de *piézorésistivité*. La *piézorésistivité* traduit le fait que la résistance électrique de certains matériaux varie selon la pression à laquelle ils sont soumis. Cette dépendance n'est pas due aux variations des caractéristiques géométriques du matériau.

On considère un matériau piézorésistif dont la résistance dépend de la pression sous la forme suivante :

$$R = R_0[1 + k(P - P_{\text{atm}})] \qquad (1)$$

P_{atm} = 1,013 bar est la pression atmosphérique, k une constante appelée coefficient de piézorésistivité et R_0 est la valeur de la résistance pour $P = P_{atm}$.

Le matériau piézorésistif est placé dans le circuit représenté sur la figure ci-dessous.



E est une tension continue constante. R_1 est une résistance variable. R_2 et R_3 sont des résistances constantes. u_{mes} est la tension mesurée.

1. On cherche à exprimer u_{mes} en fonction des données de l'énoncé.

- **a.** Exprimer u_1 en fonction de R_1, R_2 et R_3, puis u_3 en fonction de R_3, R et E. *Indication : reconnaître des ponts diviseurs de tension.*
- **b.** En déduire que $\boldsymbol{u_{mes} = \left(\frac{R_1}{R_1+R_2} + \frac{R_3}{R+R_3}\right) E}$.

2. On veut ajuster la résistance R_1 afin d'avoir $u_{mes} = 0$ lorsque $P = P_{atm}$. Déterminer l'expression de R_1 permettant d'avoir $u_{mes} = 0$ lorsque $P = P_{atm}$, en fonction de R_0, R_2 et R_3.

3. On considère une variation de pression ΔP positive par rapport à P_{atm} de sorte que : $P = P_{atm} + \Delta P$.

- **a.** Montrer que la résistance R peut s'écrire sous la forme $R = R_0 + \Delta R$. Exprimer ΔR en fonction de k, ΔP et R_0. *Indication : partir de l'équation (1)*
- **b.** En pratique, pour les pressions artérielles usuelles, le coefficient de piézorésistivité k et la variation de pression ΔP sont tels que $\Delta R \ll R_0$ (ΔR très petit devant R_0). Proposer une condition reliant k et ΔP pour avoir $\Delta R \ll R_0$.

Cette condition est supposée remplie dans la suite.

- **c.** Montrer qu'à une variation de pression ΔP est associée une tension mesurée

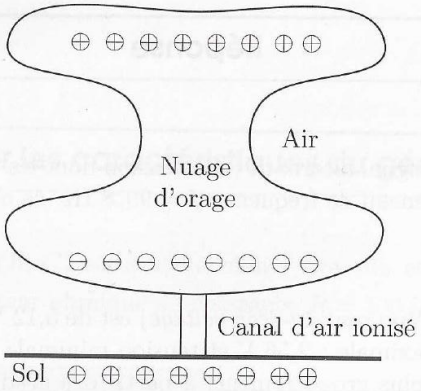
$$u_{\text{mes}} \approx \frac{R_3}{(R_0+R_3)^2} \times R_0 \times k\Delta P \times E \qquad \textit{remarque : question calculatoire}$$

- **d.** En déduire l'expression de la sensibilité du transducteur de pression $S = \frac{u_{\text{mes}}}{\Delta P}$ en fonction des données de l'énoncé. Précisé l'unité de S et donner le sens physique de cette grandeur.

4. Expliquer comment ce système peut être utilisé pour mesurer les variations de pression artérielle ΔP en fonction du temps.

Exercice n°2 : Circuit électrique en régime transitoire : estimation de la durée d'un éclair

Les nuages d'orage sont des cumulonimbus aussi appelés familièrement gros nuages, ils présentent une forme d'enclume ou de haute tour. Ils sont composés à la fois d'eau et de glace. Lors des orages, le cumulonimbus est fortement chargé électriquement. Globalement, le sommet du nuage est chargé positivement alors que sa base possède une charge négative. La partie du nuage qui se trouve en regard de la Terre étant chargée négativement, le sol se charge positivement par influence. Par temps d'orage, on peut comparer le système {base du nuage-sol} à un gigantesque condensateur constitué par de l'air placé entre le bas du nuage et le sol.
L'isolant entre les deux armatures est l'air ; dans certaines conditions, il devient localement conducteur. Il s'établit alors un canal ionisé entre le sol et le nuage dans lequel une ou plusieurs décharges se produisent. Ces décharges constituent la foudre proprement dite. L'éclair est le phénomène lumineux qui accompagne la foudre lors de la décharge. Les gaz, sur le trajet de la décharge électrique sont surchauffés et ionisés, ils émettent alors de la lumière. Le tonnerre est un son produit par l'expansion brutale de la fine colonne d'air qui a été chauffée très rapidement par la foudre au cours d'un orage.



Données : La foudre se déplace à une vitesse considérable et correspond à une tension maximale de l'ordre de 100 millions de volts et à une intensité maximale d'environ 30 kiloampères. La décharge est considérée comme complète lorsque la tension a diminué de 99%. L'énergie électrique mise en jeu lors de la décharge vaut 50 MJ.

Estimer la durée d'un éclair

Indication : revoir la résolution de la décharge d'un condensateur -> établir u(t) aux bornes de C ; on trouve alors l'expression du temps pour que cette tension soit égale à (1/100)E ; il nous faut R et C alors pour répondre à la question : obtenir C à partir de l'énergie (revoir énergie aux bornes de C) et R à partir de la donnée sur i (revoir le lien entre Imax, E et R pour un condensateur se déchargeant)

Révisions Thermodynamique

Afin de concentrer la lumière solaire, l'architecte allemand André Broessel a eu l'idée d'utiliser un dispositif simple comprend une sphère constituée d'un polymère acrylique à 99 % de transparence et remplie d'eau. La sphère a un diamètre de D. Les rayons du Soleil ou de la Lune, sont concentrés plus de 10 000 fois, ce qui permet au dispositif de fonctionner de jour, comme de nuit. Ce dispositif, appelé Rawlemon, est aussi monté sur une structure motorisée capable de suivre la course du Soleil ou de la Lune.

On envisage d'utiliser ce dispositif pour concentrer la lumière sur l'absorbeur d'un moteur de type Stirling.

Ce moteur de type Stirling est composé d'un cylindre qui entraine l'axe de rotation d'un alternateur triphasé. Chaque cylindre contient 0, 04 mole de gaz ($H2$) décrivant un cycle de Stirling. On suppose que le cycle est idéal réversible. Au cours d'une première phase AB, le gaz subit un réchauffement isochore de $Tmin$ = 300 K à $TMax$ = 975 K. Pendant la phase BC, le gaz effectue une détente isotherme de $Vmin$ = 180 cm^3 à $VMax$ = 2 $Vmin$ avant de subir un refroidissement isochore pendant CD. Finalement, au cours de la phase DA, il subit une compression isotherme. On indique que la capacité thermique molaire, à volume constant, d'un gaz diatomique s'exprime $CV = 5R/2$, où R est la constante des gaz parfaits.

Quel diamètre *D* de la « boule » Rawlemon doit-on choisir pour alimenter un lotissement d'une quinzaine de maisons ?

On considère que la puissance solaire reçue par unité de surface au sol est : $E_{soleil} = 1000\ W \cdot m^{-2}$ et que la consommation moyenne par foyer vaut : $Cons = 20000\ kWh/an$

Indication : 1) construire le cycle de Stirling dans un diagramme (P,V) 2) exprimer le rendement du moteur en fonction des grandeurs échangées sur les étapes du cycle 3) exprimer les grandeurs échangées 3) calculer le rendement 4) donner l'expression du rendement en fonction de la puissance fournie par la lentille 5) calculer la puissance utile à partir de la consommation moyenne 6) en déduire la puissance que doit fournir la lentille 7) en déduire à partir de la donnée sur l'éclairement, le diamètre que doit avoir la lentille

Révisions Conduction thermique

Exercice n°1 : Association de résistances thermiques

Les conductivités thermiques de quelques matériaux sont précisées :

Matériau	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Verre	1,2
Béton	0,90
Air	0,025
Laine de verre (isolant)	0,040

Epaisseur et surface d'une vitre : e_V = 2,4 mm et S_V = 1,0 m^2

Epaisseur et surface du mur en béton (hors fenêtre) : e_B = 9,0 cm et S_B = 10,0 m^2

Température de la pièce : 20°C

Température de l'extérieur : 0°C

Afin de limiter les pertes d'énergie à travers un mur en béton sur lequel on a placé une fenêtre, on envisage deux solutions :

placer une fenêtre double vitrage (deux vitres en verre séparées par une couche d'air)

ou

déposer une couche d'isolant de part et d'autre sur un mur en béton.

Indiquez la meilleure des deux solutions.

Exercice n°2 : Loi de Newton

Une bouteille de vin, choisie dans la cave à une température de T_0 = 8,0°C est mise « en chambre » dans la cuisine dont la température vaut T_A = 22°C.

La bouteille est assimilée à un cylindre de hauteur H = 19,5 cm, de diamètre d= 7,6 cm et d'épaisseur e = 3mm. Dans cette modélisation, les échanges thermiques entre l'extérieur et le vin se font uniquement par la surface latérale de la bouteille.

Par ailleurs, la température T(t) du vin est supposée uniforme, mais dépend lentement du temps ; celle du verre, en revanche, est fonction de r (distance à l'axe vertical centré de la bouteille) et le régime est quasi-stationnaire.

L'échange thermique avec l'air ambiant et la bouteille est un échange de type conducto-convectif bien représenté par la loi de Newton : $\varphi_{bouteille \to air} = hS(T_{bouteille} - T_{air})$ où $\varphi_{bouteille \to air}$ est le flux thermique cédé par la bouteille à l'air ambiant, h le coefficient d'échange thermique supposé constant et uniforme sur toute la surface S d'échange entre l'air et la bouteille.

Données : *coefficient d'échange convectif : h = 10 (USI)*
capacité thermique massique du vin : c= 4,0 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$

1. Déterminer la dimension de la grandeur h

2. Exprimer la résistance thermique de convection R_{conv} de la surface latérale de la bouteille en fonction des données. Réaliser l'application numérique.

3. Rappeler l'expression du premier principe sous sa forme infinitésimale. En déduire une équation différentielle vérifiée par la température T(t). La résoudre.