

# Corrigé de l'épreuve de physique et chimie (filière PCSI, option PC) du concours des mines d'Albi, Alès, Douai et Nantes 2002

## Mécanique

### 1. Étude de l'orbite circulaire.

- 1-1- D'après la loi fondamentale de la dynamique,  $m \frac{V_0^2}{r_0} = \frac{GMm}{r_0^2} \Rightarrow V_0 = \sqrt{\frac{GM}{r_0}}$  ;  $E_0 = \frac{1}{2} m V_0^2 = \frac{GMm}{2r_0}$
- 1-2- L'énergie potentielle est  $E_p = -\frac{GMm}{r}$  ; l'énergie mécanique totale est  $E_m = -\frac{GMm}{2r_0} = -E_0$ .
- 1-3-  $V_0 = \sqrt{\frac{6,7 \cdot 10^{-11} \times 6,4 \cdot 10^{23}}{3,5 \cdot 10^6}} = 3500 \text{ m/s}$  ;  $E_0 = \frac{6,7 \cdot 10^{-11} \times 6,4 \cdot 10^{23} \times 100}{2 \times 3,5 \cdot 10^6} = 6,13 \cdot 10^8 \text{ J}$ .

### 2. Approche de la planète.

2-1-  $E_m = 0$ , car le genre de la conique décrite par le mobile dépend du signe de l'énergie : c'est une ellipse si  $E_m < 0$ , une parabole si  $E_m = 0$  et une branche d'hyperbole si  $E_m > 0$ .

2-2- L'énoncé suggère de répondre que, si la trajectoire est une parabole, la vitesse très loin de Mars est très petite, donc le voyage est très long. En réalité, la trajectoire la plus économique est celle pour laquelle la vitesse de lancement de la Terre est la plus petite ; c'est une ellipse de Hohmann, tangente aux orbites de la Terre et de Mars aux deux extrémités de son grand axe. Le caractère économique se détermine par la petitesse de la vitesse de lancement en référentiel terrestre et non par la petitesse de l'énergie en référentiel marsocentrique.

### 3. Mise en orbite du satellite.

3-1-  $E_m = \frac{1}{2} m V_s^2 - \frac{GMm}{r_0} = 0 \Rightarrow V_s = \sqrt{\frac{2GM}{r_0}} = V_0 \sqrt{2}$

3-2- Le système {véhicule spatial, gaz éjectés} est quasi isolé, car les forces qui s'exercent sur lui ont une action négligeable pendant le temps de l'éjection ; leur effet est proportionnel à la durée et la durée de l'éjection est négligeable. Donc la quantité de mouvement du système {véhicule spatial, gaz éjectés} est conservée.

3-3- Les gaz doivent être éjectés dans la direction et le sens de la vitesse.

#### Introduction aux questions 3-4- et 3-5-

Cette partie est mal définie :

- La formule « L'éjection peut être considérée comme instantanée au point S » est ambiguë : elle peut vouloir dire que la masse est éjectée d'un seul coup, ou bien que la masse est éjectée progressivement pendant que le véhicule spatial parcourt une distance négligeable devant  $r_0$ .
- Comme le véhicule spatial change de vitesse, la vitesse  $u$  des gaz éjectés n'est pas la même selon qu'on la détermine par rapport au véhicule spatial avant que celui-ci ne change de vitesse, pendant (si l'éjection est progressive) ou après.
- Enfin la notion de travail fourni est à préciser. Il vaut mieux parler du travail de telles et telles forces ou du travail reçu par tel système.

3-4- Exprimons la conservation de la quantité de mouvement.

- **Première interprétation** : l'éjection se fait d'un seul coup et  $u$  est défini par rapport au véhicule spatial après éjection.

$$(1 + \tau)m\vec{V}_s = m\vec{V}_0 + \tau m(\vec{V}_0 + \vec{u}) \Rightarrow \tau = \frac{V_s - V_0}{V_0 - V_s + u} = \frac{1}{\frac{\alpha}{\sqrt{2}-1} - 1} = \frac{1}{\frac{3000}{3500(\sqrt{2}-1)} - 1} = 0,935$$

- **Deuxième interprétation** : l'éjection est progressive, bien qu'ayant lieu en un temps très court, et  $u$  est défini par rapport au véhicule spatial à l'instant considéré.

$$(1 + \tau)mV = (1 + \tau)mV + d((1 + \tau)mV) + (-d\tau m)(V + u) \Rightarrow (1 + \tau)dV = u d\tau$$

$$V_0 - V_s = \int dV = u \int \frac{d\tau}{1 + \tau} = -u \ln(1 + \tau) \Rightarrow \tau = e^{\frac{\sqrt{2}-1}{\alpha}} - 1 = 0,621$$

En pratique, la solution la plus économique est de ralentir le véhicule grâce à l'atmosphère martienne, qui, bien que ténue, permet de freiner. Ce freinage transforme l'orbite parabolique en une orbite elliptique dont la plus grande partie est située hors de l'atmosphère, tandis que le périhélie est dans l'atmosphère. A chaque passage au périhélie, le véhicule spatial est freiné, ce qui abaisse l'apogée sans modifier le périhélie. Quand l'apogée est à l'altitude désirée, on accélère grâce à un moteur fusée lors du passage à cette apogée pour obtenir la vitesse correspondant à l'orbite circulaire.

**3-5-** En général, le travail dépend du référentiel, mais le travail des forces internes à un système, en l'occurrence le véhicule spatial et les gaz éjectés, ne dépend pas du référentiel. Considérons que le travail fourni est ce travail et calculons le par le théorème de l'énergie cinétique. Il s'agit d'un problème à deux corps : l'énergie cinétique est la somme de l'énergie cinétique du mouvement d'ensemble, qui ne varie pas, et de l'énergie cinétique du mouvement relatif, qui est nulle avant éjection et non nulle après. La variation de l'énergie cinétique est donc égale à l'énergie cinétique du mouvement relatif après éjection.

- **Première interprétation** : l'éjection se fait d'un seul coup et  $u$  est défini par rapport au véhicule spatial après éjection.

La masse réduite est  $\mu = \frac{\pi m}{(1 + \tau)}$ . D'où  $W = \frac{1}{2} \mu u^2 = (\sqrt{2} - 1) \alpha E_0 = \frac{(\sqrt{2} - 1) \times 3000 \times 6,13 \cdot 10^8}{3500} = 2,17 \cdot 10^8 \text{ J}$

- **Deuxième interprétation** : l'éjection est progressive, bien que très rapide,  $u$  est défini par rapport au véhicule spatial à l'instant considéré et le travail fourni est la somme des travaux successifs.

Comme la masse éjectée  $-d\pi m$  est infiniment petite, elle est égale à la masse réduite.

$$W = \int \frac{1}{2} d\pi m u^2 = \frac{1}{2} \pi m u^2 = \frac{100}{2} \times 0,621 \times 3000^2 = 2,79 \cdot 10^8 \text{ J}.$$

En mécanique courante, le travail représente le coût d'une opération. Pour une manœuvre spatiale réalisée à l'aide d'un moteur fusée, le coût est la somme des normes des variations de vitesse nécessaires, et non le travail à fournir. Il est donc peu intéressant de se poser la question du travail lors d'une manœuvre spatiale.

## Électronique

- 1- L'AO est a priori saturé, car c'est l'entrée non inverseuse qui est reliée à la sortie.  
 2- En régime permanent, les potentiels sont constants et le courant est nul dans R, donc  $V_+ = -V_0 < V_- = 0$ , donc  $V_s = -E$ .

3- L'énergie d'un condensateur, donc sa tension, est une fonction continue du temps (sauf si le circuit ne comporte ni résistance, ni autoinductance).

Le changement de  $V_e$  fait que  $V_- = -U$  tandis que  $V_+ = -V_0$ , donc que  $V_- < V_+$ , donc que l'AO bascule :  $V_s = E$ .

Comme la tension aux bornes du condensateur est continue,  $V_+$  devient  $2E - V_0$ .

Le retour de  $V_e$  à 0 n'entraîne pas de basculement immédiat, puisque  $V_+ > V_-$ .

4- Soit  $i$  le courant traversant la résistance mesuré vers le haut :

$$i = C \frac{d(V_+ - V_s)}{dt} = -\frac{V_+ + V_0}{R} \text{ où } V_s \text{ est constant tant que } V_+ > 0.$$

$$V_+ = -V_0 + A \exp(-t/RC) \text{ où } A \text{ est déterminé par la condition initiale } V_+(t=0) = 2E - V_0 = A - V_0 \Rightarrow A = 2E.$$

Donc, tant que  $V_+ > 0$ ,  $V_+ = -V_0 + 2E \exp(-t/RC)$ .

$$\text{L'AO bascule quant } V_+ = 0 \Rightarrow t = t_0 = RC \ln \frac{2E}{V_0}; C = \frac{t_0}{R \ln \frac{2E}{V_0}} = \frac{10^{-3}}{10^3 \ln 12} = 0,402 \mu\text{F}.$$

A l'instant  $t_0$ ,  $V_s$  bascule de  $E$  à  $-E$ ; comme la tension aux bornes du condensateur est continue,  $V_+$  bascule de 0 à  $-2E$ . Ensuite,  $V_+$  revient à  $-V_0$  suivant une exponentielle en  $\exp(-t/RC)$ .

Ce circuit est appelé monostable parce qu'il n'a qu'un état stable pour une valeur donnée de  $V_e$ .

5- Soit  $T = 1/f$ ;  $V_m = \langle V_s \rangle = \frac{t_0 E + (T - t_0) \times -E}{T} = E(2ft_0 - 1)$ .

6- Le courant est le même dans  $R_1$  et dans  $C_1$ :  $R_1 + \frac{1}{jC_1\omega} = \frac{V_2}{\frac{1}{jC_1\omega}} \Rightarrow \underline{H} = \frac{1}{1 + jR_1C_1\omega}$

$$G_{dB} = 20 \log|H| = -10 \log[1 + (R_1C_1\omega)^2]$$

Le graphe de  $G_{dB}$  est voisin de ses deux asymptotes d'équations  $G_{dB} = 0$  et  $G_{dB} = -20 \log(R_1C_1\omega)$ . Ce filtre est un filtre passe-bas.

7- Le filtre doit laisser passer la composante continue et arrêter la composante alternative. Il faut  $R_1C_1\omega \gg 1$ . Alors  $V_L = V_m - (-E) = 2ft_0E$

qui est proportionnel à  $f$ .

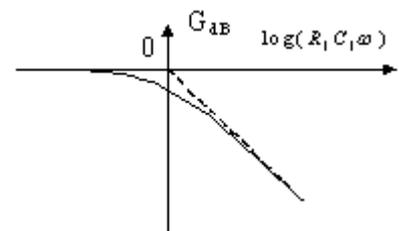
8- Le compteur reçoit entre 200/60 et 16000/60 impulsions par seconde.

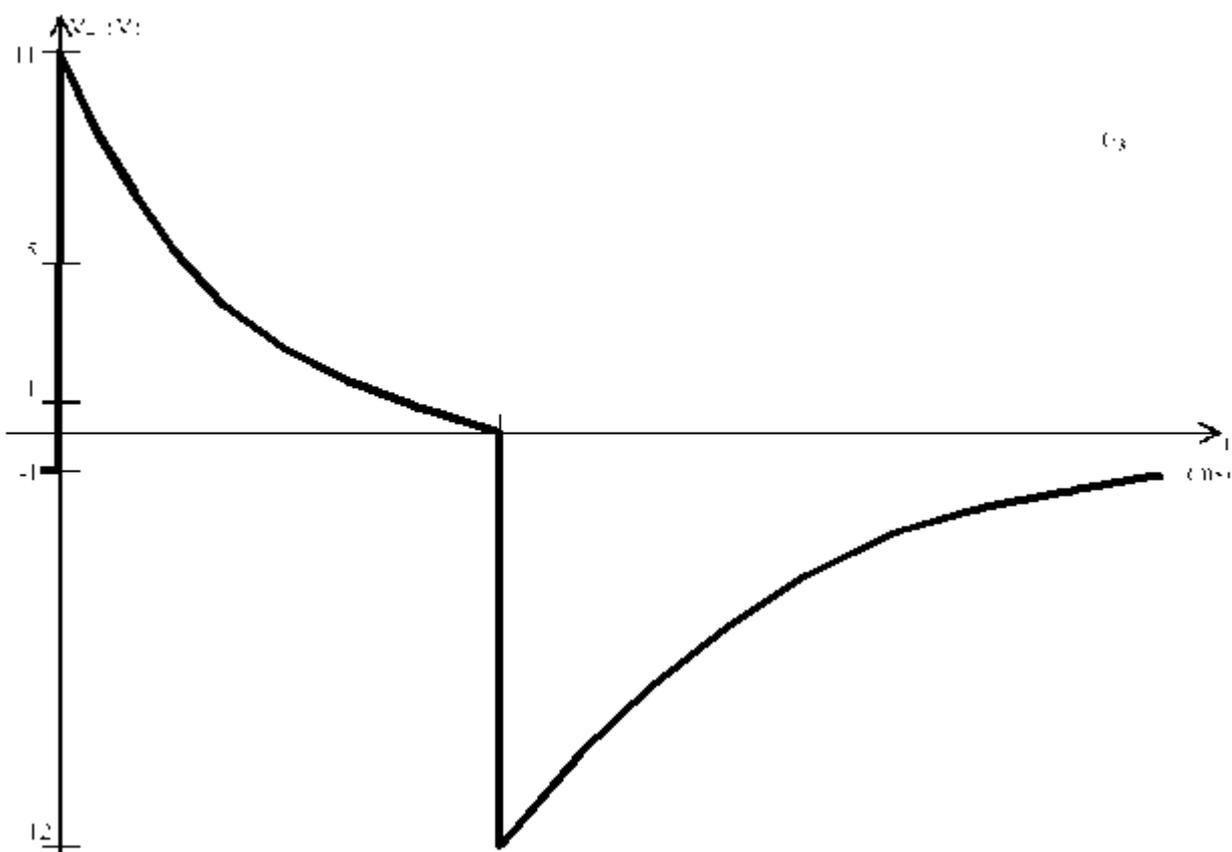
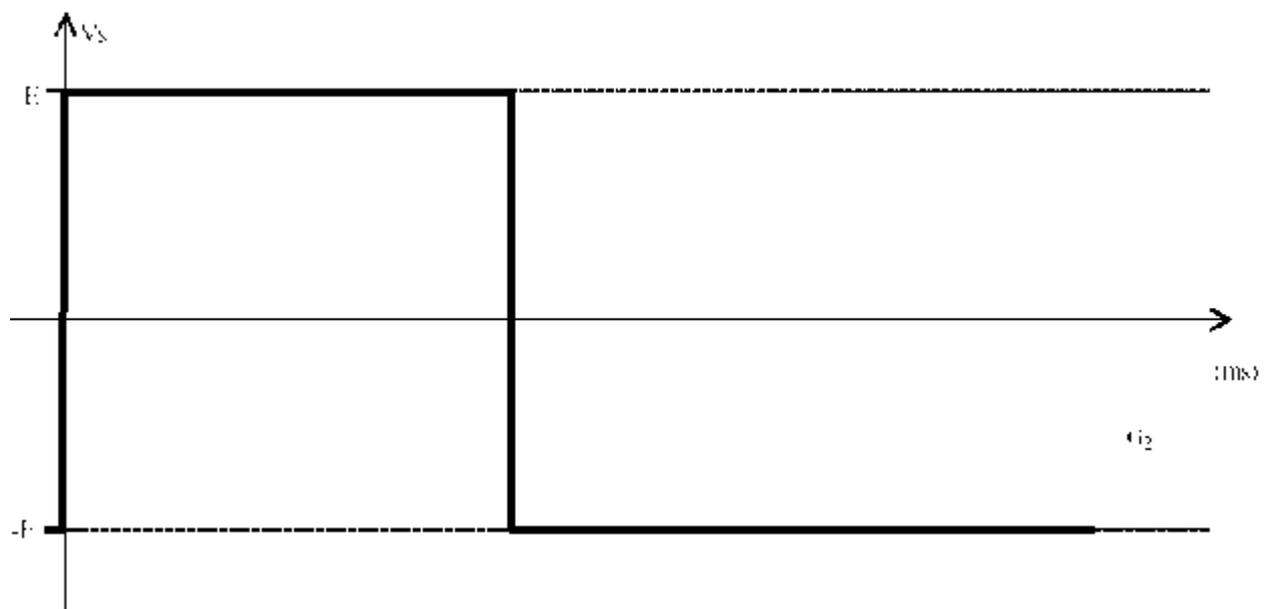
Donc  $V_L$  varie de  $\frac{2 \times 200 \times 10^{-3} \times 6}{60} = 0,04 \text{ V}$  à  $\frac{2 \times 16000 \times 10^{-3} \times 6}{60} = 3,2 \text{ V}$ .

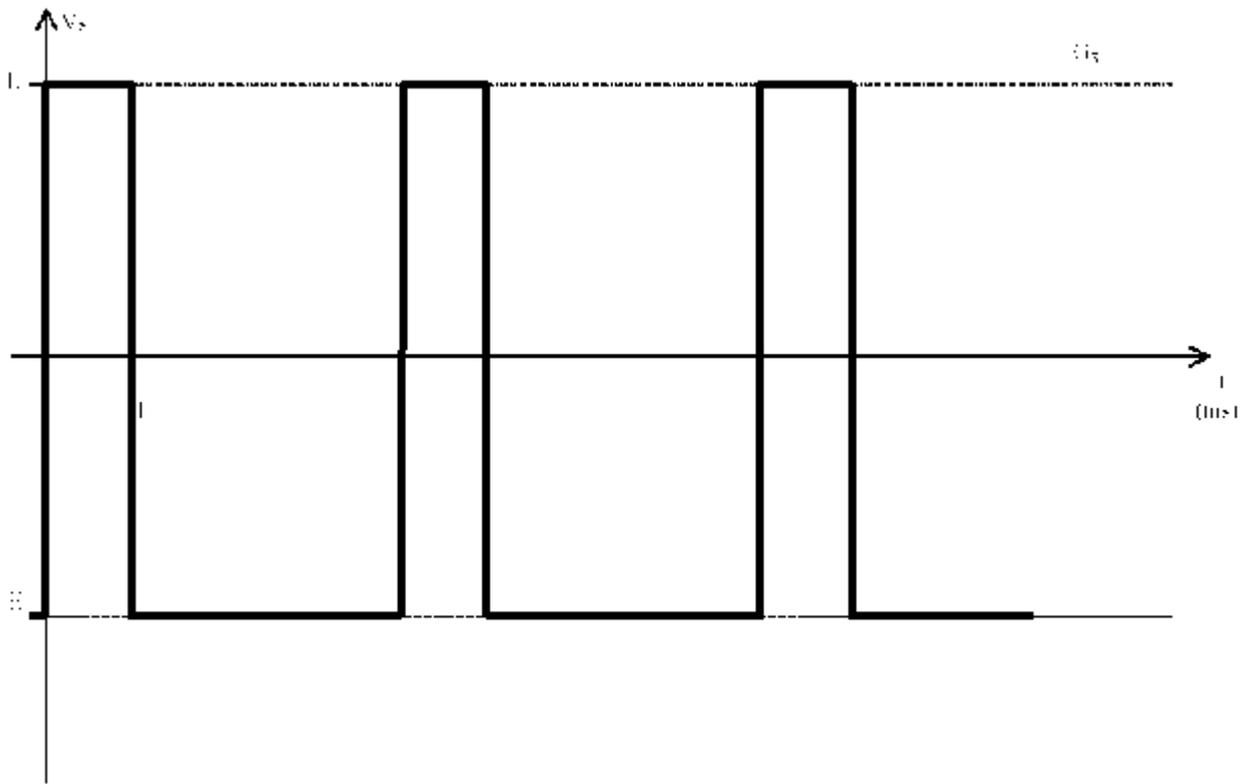
Il faut que  $f > 200 \text{ min}^{-1} \Rightarrow R_1C_1\omega \gg 1$ , donc

$$C_1 \gg \frac{1}{2\pi R_1 f} = \frac{60}{2\pi \times 200 \times 10^6} \Rightarrow C_1 \gg 48 \text{ nF}.$$

En fait, un voltmètre réglé en continu affiche souvent la valeur moyenne de la tension qu'il subit. Le filtre n'est nécessaire que quand le moteur tourne au voisinage de 100 tours par minute (en supposant que le moteur ne cale pas), car alors le voltmètre fluctuerait.

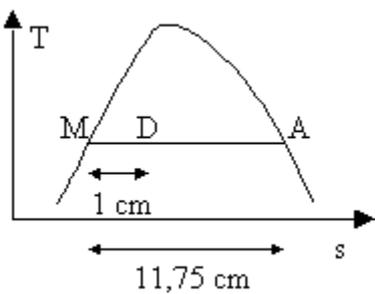






## Thermodynamique : étude d'un climatiseur.

### 1. Généralités.



**1-1-** Un détendeur est un robinet, c'est-à-dire un passage étroit qui freine le passage d'un fluide.

La transformation du fluide dans un détendeur est la détente de Joule-Thomson.

**1-2-** Il faut considérer  $\Delta h$  et non  $\Delta u$ , car le travail  $w$  ne tient pas compte du travail de la pression exercée sur la tranche de fluide considéré par le fluide situé en amont et en aval et qui ne fait pas partie du système.

Cet énoncé du premier principe est valable si l'écoulement dans l'organe est stationnaire ou s'il est considéré entre deux instants pour lesquels l'état de l'organe et de l'écoulement est le même. Il faut aussi que la différence entre l'énergie cinétique à l'entrée et à la sortie soit négligeable. Par contre l'organe peut être actif ou passif (détendeur).

**1-3-** Bien que l'énoncé ne le précise pas, il faut supposer que la transformation de

l'ammoniac dans le détendeur est réversible. Alors, la loi de Laplace donne  $\frac{T_s}{T_e} = \frac{p_s^{1-1/\gamma}}{p_e^{1-1/\gamma}}$ .

**1-4-** Par lectures des enthalpies, on peut déterminer les enthalpies de vaporisation :

à  $0^\circ\text{C}$ ,  $L_v = h_v - h_l = 1672 - 435 = 1237 \text{ kJ/kg}$  ;

à  $20^\circ\text{C}$ ,  $L_v = h_v - h_l = 1690 - 540 = 1150 \text{ kJ/kg}$  ;

à  $40^\circ\text{C}$ ,  $L_v = h_v - h_l = 1705 - 645 = 1060 \text{ kJ/kg}$ .

On peut aussi les déterminer par lecture des entropies :

à  $0^\circ\text{C}$ ,  $L_v = T(s_v - s_l) = 273 \times 5 \times 11,75 \text{ cm} / 13,15 \text{ cm} = 1220 \text{ kJ/kg}$  ;

à  $20^\circ\text{C}$ ,  $L_v = T(s_v - s_l) = 293 \times 5 \times 10,2 \text{ cm} / 13,15 \text{ cm} = 1136 \text{ kJ/kg}$  ;

à  $40^\circ\text{C}$ ,  $L_v = T(s_v - s_l) = 313 \times 5 \times 8,8 \text{ cm} / 13,15 \text{ cm} = 1047 \text{ kJ/kg}$ .

### 2. Fonctionnement hivernal du climatiseur (chauffage).

**2-1-** Voir graphe. On y lit  $T_B = 56^\circ\text{C}$ .

**2-2-**  $h_A = 1672$  ;  $h_B = 1775$  ;  $h_C = h_D = 540$ .

$w = h_B - h_A = 103 \text{ kJ/kg}$ .

$q_c = h_C - h_B = -1235 \text{ kJ/kg}$ .

$q_f = h_A - h_D = 1132 \text{ kJ/kg}$ .

Ces valeurs vérifient le premier principe pour le cycle, soit  $w + q_c + q_f = 0$ .

**2-3-** Le gain de l'opération est le chauffage  $q_c$  et son coût est le travail  $w$ , donc le coefficient de performance est :  $\eta = -q_c/w = 1235/103 = 12$ .

Est-il rentable de brûler du combustible dans une centrale thermique pour produire de l'énergie électrique, puis de produire de la chaleur à l'aide de cette énergie électrique grâce à une pompe à chaleur ? Oui en théorie, car la température de la source chaude du moteur thermique est bien plus élevée que celle de la source chaude de la pompe à chaleur. En pratique, il faut tenir compte des pertes, des investissements nécessaires...

Par rapport à un chauffage par chaudière, cette installation présente l'avantage de rafraîchir en été le local. Par contre, l'ammoniac a l'inconvénient de sa toxicité.

Pour un cycle de Carnot, dont la représentation dans le diagramme  $T,s$  est un rectangle à cotés horizontaux et verticaux :

$$\left. \begin{array}{l} W + Q_0 + Q_1 = 0 \\ \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \eta' = -\frac{Q_0}{W} = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_0}} = \frac{1}{1 - \frac{273}{293}} = 14,6$$

Ce climatiseur, bien qu'idéalisé, est moins performant qu'un cycle de Carnot parce que :

- le détendeur fonctionne de façon irréversible ;
- l'échange de chaleur entre l'ammoniac gazeux dont la température varie de  $56^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  et le local à  $20^\circ\text{C}$  est irréversible.

**2-4-**  $X_D = MD / MA = 1 \text{ cm} / 11,75 \text{ cm} = 0,085$ .

**2-5-**  $\gamma = \frac{1}{1 - \frac{\ln(T_s / T_e)}{\ln(p_s / p_e)}} = \frac{1}{1 - \frac{\ln((273 + 56) / 273)}{\ln(8,2 / 4,3)}} = 1,406$ .

On s'attend à trouver  $\gamma = 1,3$ . En fait, la méthode de détermination de  $\gamma$  proposée par l'énoncé est fautive, parce qu'elle suppose que l'ammoniac gazeux se comporte comme un gaz parfait, alors qu'il ne satisfait pas à la deuxième loi de Joule : les isenthalpiques sont très différentes de droites horizontales dans la région vapeur où on raisonne.

### 3. Fonctionnement estival du climatiseur (rafraîchissement).

**3-1-**  $T_A = 71^\circ\text{C}$ .

**3-2-**  $h_A' = 1780 ; h_C' = h_D' = 645 ; h_B' = 1692$   
 $w' = h_A' - h_B' = 88 \text{ kJ/kg} ;$   
 $q_1' = h_B' - h_C' = 1047 \text{ kJ/kg} ;$   
 $q_2' = h_D' - h_A' = -1135 \text{ kJ/kg}.$

**3-3-**  $\eta' = -q_1' / w' = 1047 / 88 = 11,9.$

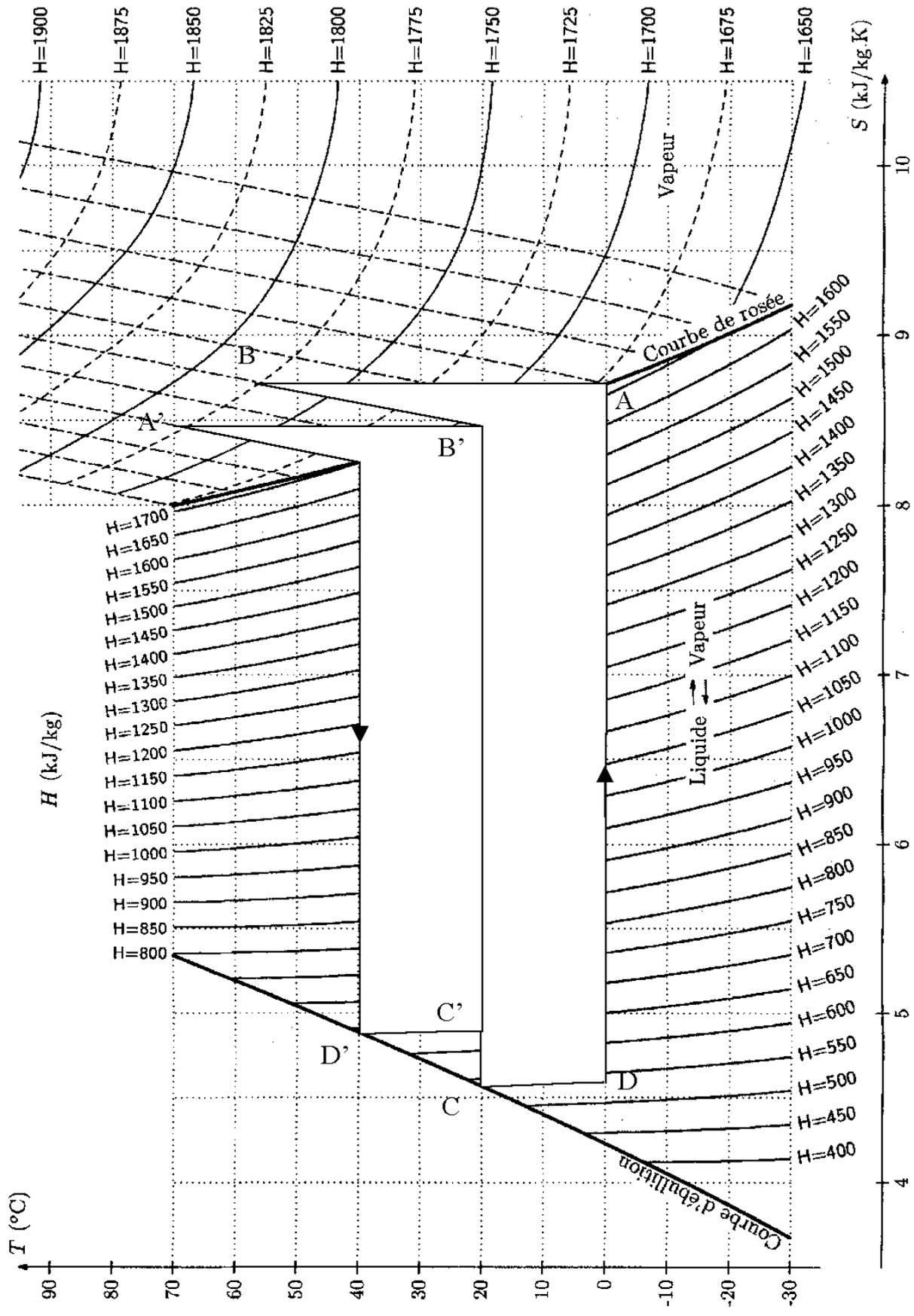


Diagramme entropique  $T(S)$  de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )

**PROBLEME DE CHIMIE**  
**Étude de quelques dérivés organostanniques**  
**Problème I. Étude de la cyclisation du 6-bromohex-1-ène**

**A. Étude cinétique**

1) Les deux d'hydrogènes représentés sur la figure sont du même coté du plan moyen des cycles ; Il en va de même pour les deux méthyles situés à droite. D'où quatre stéréoisomères de configuration selon les cotés où ils sont situés. Il n'y a pas de plan de symétrie : l'hexène est chiral.

2) La cyclisation est un mécanisme en chaîne, puisqu'elle régénère l'intermédiaire  $Bu_3Sn^{\bullet}$ .

3) La vitesse de formation du constituant numéroté  $i$  dépend de son coefficient stoechiométrique  $\nu_{ij}$  dans la réaction

numérotée  $j$  de vitesse  $v_j$  selon  $\frac{dc_i}{dt} = \sum \nu_{ij} v_j$ .

$$\frac{d[MCP]}{dt} = v_6 = k_6[MCP^{\bullet}][Bu_3SnH]$$

$$\frac{d[Hex]}{dt} = v_4 = k_4[Hex^{\bullet}][Bu_3SnH]$$

A ce stade, il est inutile et lourd d'exprimer ces vitesses comme le demande l'énoncé.

4) On peut appliquer l'AEQS à un intermédiaire s'il n'existe qu'en faible quantité et à un instant pas trop proche du mélange initial.

L'AEQS pour  $MCP^{\bullet}$  donne  $\frac{d[MCP^{\bullet}]}{dt} = v_5 - v_6 = 0$ .

Il est inutile d'écrire l'AEQS pour  $Hex^{\bullet}$ . Écrivons-la cependant :  $\frac{d[Hex^{\bullet}]}{dt} = v_3 - v_4 - v_5 = 0$ .

5.a) Il est inutile de résoudre cette question ; résolvons-la tout de même :

$$v_5 = v_6 \Rightarrow k_5[Hex^{\bullet}] = k_6[Bu_3SnH][MCP^{\bullet}] \Rightarrow [MCP^{\bullet}] = \frac{k_5[Hex^{\bullet}]}{k_6[Bu_3SnH]}$$

5.b) Prenons le rapport membre à membre des équations écrites à la question 3),

$$\frac{d[MCP]}{d[Hex]} = \frac{v_6}{v_4} = \frac{v_5}{v_4} = \frac{k_5[Hex^{\bullet}]}{k_4[Hex^{\bullet}][Bu_3SnH]} = \frac{k_5}{k_4[Bu_3SnH]} \Rightarrow \frac{[MCP]}{[Hex]} = \frac{k_5}{k_4[Bu_3SnH]}$$

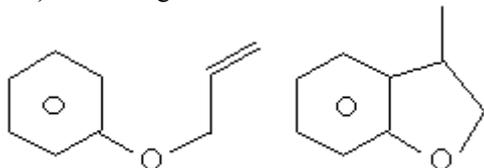
5.c) Si  $Bu_3SnH$  est solide à cette température, on peut mettre la solution en contact avec ce solide. Sinon, on peut produire ou apporter ce constituant au fur et à mesure qu'il est consommé. Si ce constituant est en grand excès, sa concentration reste naturellement constante.

6) On se demande comment  $k_4$  et  $k_5$  ont été mesurés avec trois chiffres significatifs.

Les unités de ces deux constantes diffèrent parce que le nombre de molécules dans le premier membre de la réaction est différent.

$$\text{On veut : } \frac{[MCP]}{[Hex]} > \frac{95}{5} \quad \frac{k_5}{k_4[Bu_3SnH]} > 19 \quad [Bu_3SnH] < \frac{k_5}{19k_4} = 9,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

7.a) Les analogues de Hex et MCP sont :



$$7.b) [Bu_3SnH] < \frac{k_5}{19k_4} = 0,742 \text{ mol/L}, \text{ donc la cyclisation est toujours prépondérante}$$

**B. Étude thermodynamique**

1) On brise C=C, C-Br et Sn-H ; on crée C-H, Sn-Br et deux liaisons C-C.

2) L'enthalpie de réaction en phase gazeuse est la différence de l'énergie des liaisons brisées et de l'énergie des liaisons créées :

$$\Delta_r H_{298K}^0 (\text{gazeux}) = D(C=C) + D(C-Br) + D(Sn-H) - D(C-H) - D(Sn-Br) - 2D(C-C)$$

$$= 602 + 285 + 308 - 411 - 273 - 2 \times 346 = -181 \text{ kJ/mol}$$

Comme l'enthalpie d'un constituant liquide est égale à la différence entre son enthalpie gazeuse et son enthalpie de vaporisation, il faut ajouter l'enthalpie de vaporisation du premier membre et retrancher celle du second membre :

$$\Delta_r H_{298K}^0 (\text{liquide}) = \Delta_r H_{298K}^0 (\text{gazeux}) + 35 + 45 - 32 - 55 = -188 \text{ kJ/mol}$$

Dans ce calcul, on a négligé l'énergie de contrainte du cycle formé ; il est vrai qu'un cycle pentagonal est peu contraint.

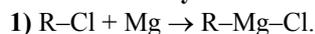
$$3) \frac{d\Delta_r H_T^0}{dT} = \Delta_r C_p = 150 + 220 - 185 - 200 = -15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta_r H_{60^\circ\text{C}}^0 = \Delta_r H_{25^\circ\text{C}}^0 - 15 \cdot 10^{-3} (60 - 25) = -188,5 \text{ kJ/mol}.$$

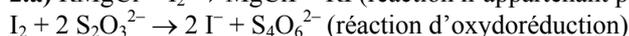
4) La réaction est exothermique. Si elle transforme deux moles à température constante 60°C, le milieu réactionnel reçoit du milieu extérieur la quantité de chaleur  $2 \times -188,5 = -377 \text{ kJ}$ .

### Problème II : Synthèse de dérivés organostanniques vinyliques

#### A. Première synthèse



Un ballon contient de l'éther et des copeaux de magnésium ; on lui ajoute progressivement l'halogénure d'alkyle, éventuellement en refroidissant.



2.b) Pourquoi prélever la solution rapidement ? Vraisemblablement pour éviter des réactions lentes, comme l'action de l'oxygène de l'air donnant  $\text{ROMgCl}$ .

Le prélèvement de 5 mL est fait à la pipette pour être précis. L'ajout de 25 mL peut être fait à la pipette ou à la rigueur à la burette. Les 10 mL du dosage sont faits à la burette, car il s'agit d'un volume inconnu a priori.

2.c)

$$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^- \quad E = 0,62 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad E = 0,09 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$K^0 = K(\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-})$$

$$\frac{0,06}{2} \log K^0 = 0,62 - 0,09$$

$$K^0 = 5 \cdot 10^{17}$$

Comme cette constante est élevée, la réaction de titrage est totale, ce qui est nécessaire pour qu'il se passe quelque chose à l'équivalence.

2.d) Après action de l'organomagnésien, il reste  $n(\text{I}_2) = \frac{1}{2} c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{0,1 \times 10}{2} = 0,5 \text{ mmol}$ .

Or, on avait mis  $n(\text{I}_2) = 25,0 \times 5,00 \cdot 10^{-2} = 1,25 \text{ mmol}$ .

L'organomagnésien a donc consommé  $n(\text{I}_2) = 1,25 - 0,5 = 0,75 \text{ mmol}$ .

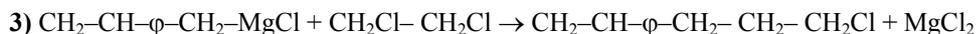
Le prélèvement correspond à 0,75 mmol d'organomagnésien.

On a préparé  $\frac{0,75 \times 500}{5} = 75 \text{ mmol}$  d'organomagnésien.

A est  $\text{CH}_2\text{-CH-}\phi\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ , soit  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$  dont la masse molaire est  $M = 9 \times (12 + 1) + 35,5 = 152,5$ .

Donc on est parti de  $15,2/152,5 = 0,1 \text{ mol}$  de A.

Le rendement est  $75/100 = 75 \%$ .



C'est une substitution nucléophile. Le mécanisme le plus probable est  $\text{S}_{\text{N}}2$ , car l'halogénure est primaire.

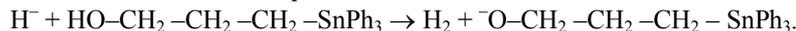
4) Dans  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ , le chlore porte une charge négative et l'étain une charge positive.

E est  $\text{Bu}_3\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$

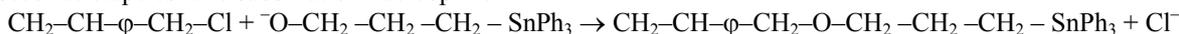
5) E peut se polymériser comme l'éthylène, car il a une double liaison. Le polymère est constitué par une longue chaîne  $\text{-CHR-CH}_2\text{-CHR-CH}_2\text{-}$ , où R- est le groupement  $\text{Bu}_3\text{Sn-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$

#### B. Deuxième synthèse

1) La première étape est une réaction acido-basique :



La seconde étape est une substitution nucléophile :



2) Il faut une base dont le  $\text{pK}_a$  est supérieur à 18, alors que celui de  $\text{OH}^-$  est 14.

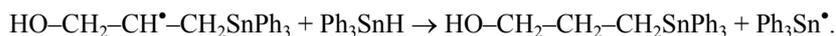


Un solvant polaire comme le DMF solvate moins l'état de transition, où la charge est répartie, que les ions du départ et de la fin, donc diminue l'énergie d'activation et accélère la réaction. La réaction a lieu plus lentement dans l'éther.

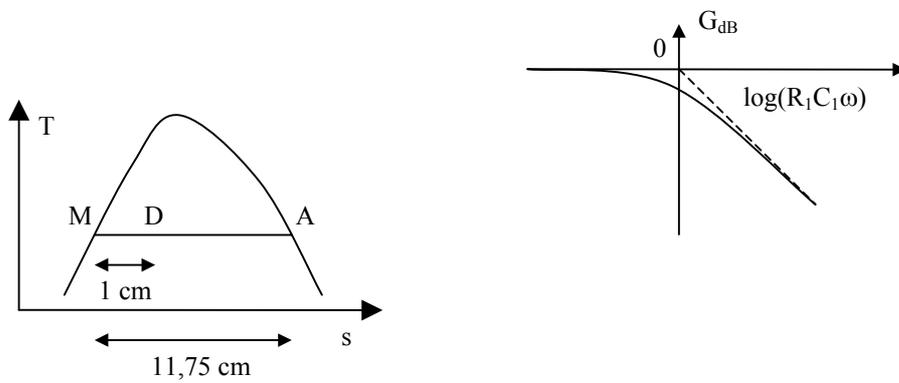
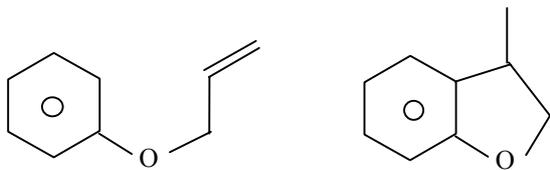
4) La réaction a lieu en deux étapes ; la première est :



Le radical libre secondaire étant plus stable, il sera produit davantage et le produit majoritaire est celui de la seconde étape suivante :



Annexe : dessins originaux



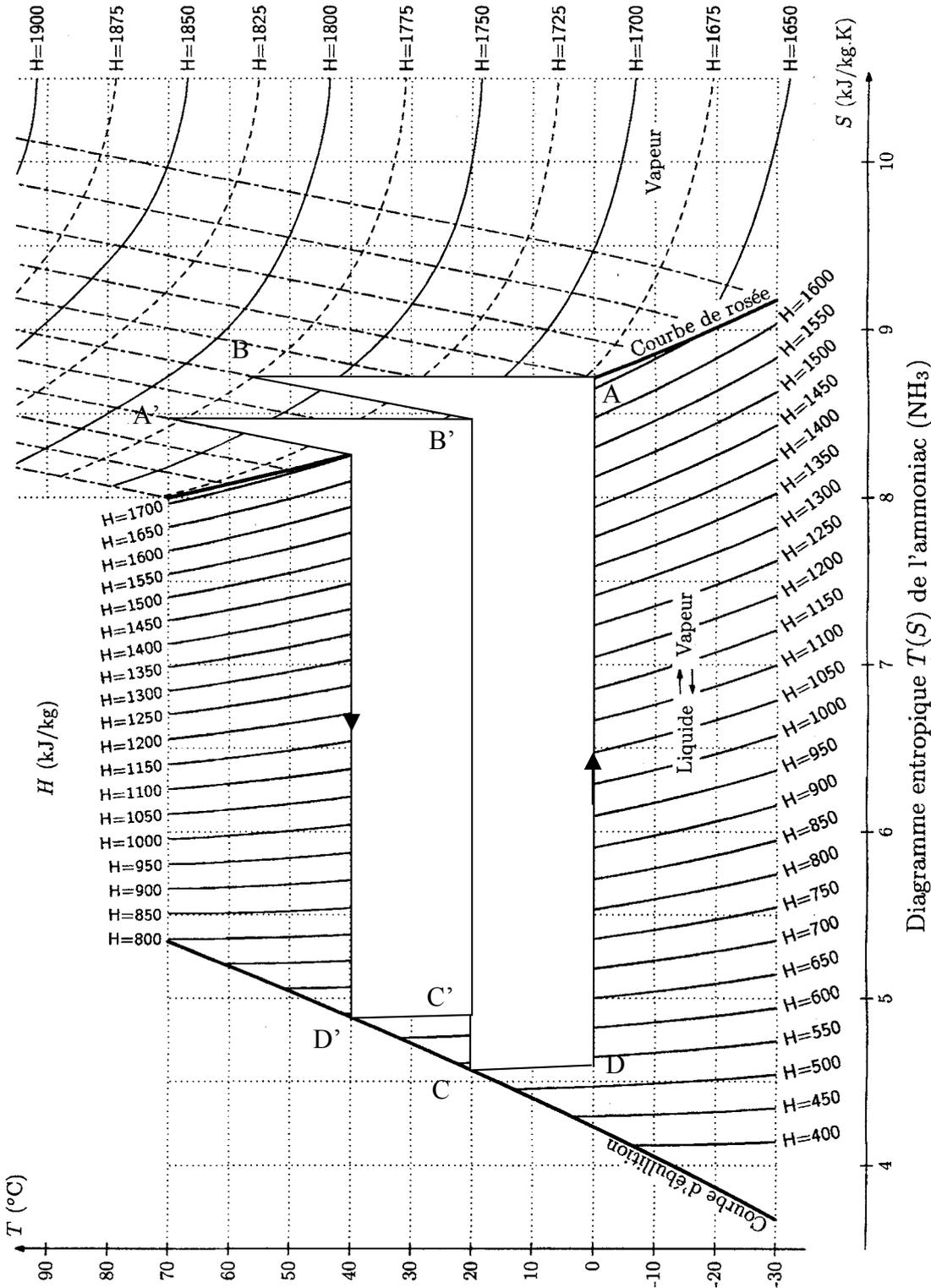


Diagramme entropique  $T(S)$  de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )

