

CONCOURS COMMUN 2004
DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

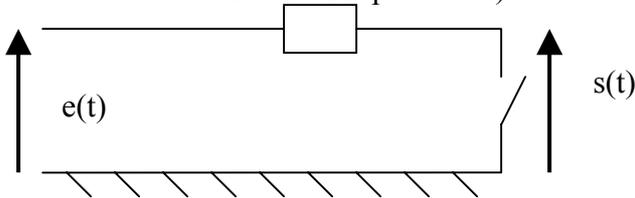
**Épreuve Spécifique de Physique-Chimie
(Filière PCSI-PC)**

Proposition de Correction

CORRIGE PHYSIQUE

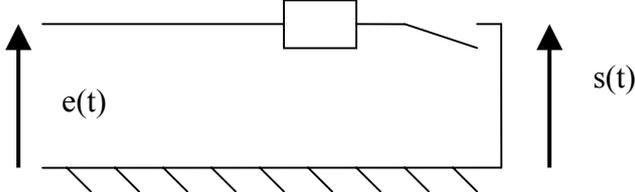
PARTIE 1 : LE FACTEUR DE QUALITE EN ELECTRONIQUE : ETUDE D'UN FILTRE PASSIF

1. Aux basses fréquences (BF), le schéma équivalent est : (inductance=court-circuit ; condensateur=coupe-circuit)



donc $s(t) = e(t)$: le filtre laisse passer les basses fréquences.

- Aux hautes fréquences (HF), le schéma équivalent est : (inductance=coupe-circuit ; condensateur=court-circuit)



donc $s(t) = 0$: le filtre coupe les hautes fréquences.

Il s'agit donc d'un filtre passe-bas.

2. On reconnaît la structure d'un pont diviseur de tension : $\underline{s} = \frac{\frac{1}{Cj\omega}}{R + Lj\omega + \frac{1}{Cj\omega}} \underline{e}$

Donc $\underline{H}(j\omega) = \frac{S_m}{E_m} = \frac{1}{1 + RCj\omega + LC(j\omega)^2}$ donc $\underline{H}(j\omega) = \frac{1}{1 + j \frac{1}{Q} \frac{\omega}{\omega_0} + \left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^2}$

avec $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $Q = \frac{L\omega_0}{R} = \frac{1}{RC\omega_0}$

Ce filtre est d'ordre 2 (degré du dénominateur, polynôme en $j\omega$).

L'équation différentielle est : $s(t) + \frac{1}{Q\omega_0} \frac{ds(t)}{dt} + \frac{1}{\omega_0^2} \frac{d^2s(t)}{dt^2} = e(t)$. Les coefficients $(1, \frac{1}{Q\omega_0}, \frac{1}{\omega_0^2})$ sont de même signe : le filtre est stable.

3. $|\underline{H}(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\omega}{Q\omega_0}\right)^2}}$

4.

Pour savoir si $|H(jw)|$ passe par un maximum, on étudie le dénominateur

$$f(x) = (1 - x^2)^2 + \left(\frac{x}{Q}\right)^2 \text{ avec } x = \frac{w}{w_0}.$$

$$f'(x_r) = 2 * -2 * (1 - x_r^2) + \frac{2x_r}{Q} = 0 \Rightarrow x_r = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}. \text{ Cette solution n'existe que si } Q > \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

C'est le phénomène de résonance (si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$): il a lieu pour la pulsation $w_r = w_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$.

$$5. G_{dB} = 20 \log |H(jw)| = -20 \log \sqrt{\left(1 - \left(\frac{w}{w_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{w}{Qw_0}\right)^2}$$

Basses fréquences : $w \ll w_0$. $G_{dB} \approx -20 \log 1 \approx 0$ (Asymptote horizontale à GdB=0)

Hautes fréquences : $w \gg w_0$, $G_{dB} \approx -20 \log \sqrt{\frac{w^4}{w_0^4}} \approx -40 \log w + 40 \log w_0$ (Asymptote oblique de pente -40dB/décade coupant l'axe des abscisses en w_0).

$$G_{dB}(w = w_0) = -20 \log \sqrt{\left(\frac{1}{Q}\right)^2} = 20 \log Q$$

6.

$$|H(jw_c)| < \frac{|H(jw)|_{\max}}{\sqrt{2}} \Rightarrow 20 \log |H(jw_c)| < \frac{20 \log |H(jw)|_{\max}}{\sqrt{2}} \Rightarrow$$

$$G_{dB}(w_c) = G_{dB \max} + 20 \log \frac{1}{\sqrt{2}} = G_{dB \max} - 3.$$

7.

$$a. w_r \approx w_0, I(w_0) = I_{\max} \text{ et } \varphi(w_0) = 0.$$

$$b. \text{ En notations complexes, } \underline{u}_c = \frac{\underline{i}}{Cjw_0} \Rightarrow \begin{cases} U_m = \frac{I_m}{Cw_0} \\ \varphi_{u/i} = -\frac{\pi}{2} \end{cases}$$

$$\text{Donc } u_c(t) = \frac{I_m}{Cw_0} \cos(w_0 t - \frac{\pi}{2}) = \frac{I_m}{Cw_0} \sin(w_0 t)$$

$$c. P_{\text{Joules}}(t) = u(t)i(t) = Ri(t)^2 = RI_m^2 \cos^2(w_0 t)$$

$$\text{donc } \Delta W = \int_0^T P_{\text{Joules}}(t) dt = RI_m^2 \int_0^T \cos^2(w_0 t) dt = RI_m^2 * T \frac{1}{2} = \frac{RI_m^2 \pi}{w_0}$$

$$d. P_{\text{reçeparC}}(t) = u_c(t)i(t) = \frac{I_m^2}{Cw_0} \sin(w_0 t) \cos(w_0 t)$$

$$\text{donc } W_{\text{reçueparC}} = \int_0^t P_{\text{reçueparC}}(t') dt' = \int_0^t \frac{I_m^2}{Cw_0} \sin(w_0 t') \cos(w_0 t') dt' = \int_0^t \frac{I_m^2}{Cw_0^2} \sin(w_0 t') d \sin(w_0 t')$$

$$\text{donc } W_{\text{reçueparC}} = \frac{I_m^2}{2Cw_0^2} \sin^2(w_0 t) \text{ donc } W_m = \frac{I_m^2}{2Cw_0^2}$$

$$\text{e. } \frac{W_m}{\Delta W} = \frac{I_m^2}{2Cw_0^2} * \frac{w_0}{\pi R I_m^2} = \frac{1}{2\pi R C w_0} = \frac{Q}{2\pi} \text{ donc } \boxed{Q = 2\pi \frac{W_m}{\Delta W}}$$

PARTIE 2 : LE FACTEUR DE QUALITE EN MECANIQUE : ETUDE D'UN OSCILLATEUR HARMONIQUE AMORTI

1. Tension de rappel du ressort : $\vec{T} = -k\Delta l \vec{i} = -kx \vec{i}$

Force de frottement fluide : $\vec{f} = -h\vec{v}$

Poids : $\vec{P} = m\vec{g}$

Réaction normale (pas de frottement) : $\vec{R}_N = \overline{R_N} \vec{k}$

Il existe une force de frottement fluide, qui est une force dissipative (qui ne dérive pas d'une énergie potentielle) : le système n'est pas conservatif.

D'après le théorème de l'énergie cinétique appliqué au point M:

$$\frac{dEc}{dt} = P_{\text{forcesconservatives}} + P_{\text{forcesdissipatives}} = -\frac{dEp}{dt} + P_{\text{forcesdissipatives}} \Rightarrow \frac{d(Ec + Ep)}{dt} = P_{\text{forcesdissipatives}} = \vec{f} \cdot \vec{v}$$

$$\text{donc } \boxed{\frac{dEm}{dt} = -hv^2 < 0.}$$

2. PFD appliqué à la bille dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen :

$$m\vec{a} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{T} + \vec{f}$$

En projection sur les axes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{i} : m\ddot{x} = -kx - h\dot{x} \Rightarrow \ddot{x} + \frac{h}{m}\dot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \\ \vec{k} : 0 = mg - \overline{R_N} : \text{les deux forces se compensent} \end{array} \right.$$

$$\text{donc } \boxed{\ddot{x} + \frac{w_0}{Q}\dot{x} + w_0^2 x = 0} \text{ avec } w_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ et } Q = \frac{mw_0}{h}$$

3.

a. $Q > \frac{1}{2}$. Seule l'allure est demandée (toutes les conditions initiales et les régimes permanents sont acceptés)

b. Dans le cas de l'amortissement faible ($Q \gg 1$):

$$T = \frac{2\pi}{w} = \frac{2\pi}{w_0 \sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}} = T_0 \left(1 - \frac{1}{4Q^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \approx T_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1}{4Q^2}\right) \approx T_0 \left(1 - \frac{1}{8Q^2}\right) \Rightarrow \left|\frac{\Delta T}{T_0}\right| = \frac{1}{8Q^2}$$

donc pour $Q \gg 1$ $T \approx T_0$ et $w = w_0$.

4.

a. $\delta W = \vec{T} \cdot d\vec{M} = -kx\vec{i} \cdot d\vec{x}\vec{i} = -kxdx = -d(Ep)$ avec $Ep(x) = \frac{1}{2}kx^2 + cste$. On choisira

$$cste = 0. Ep(t) = \frac{1}{2}kx^2(t) = \frac{1}{2}kA^2 e^{-\frac{2w_0 t}{2Q}} \cos^2(\omega t + \varphi)$$

$$b. Ec(t) = \frac{1}{2}m\dot{x}(t) = \frac{1}{2}mA^2 w_0^2 e^{-\frac{2w_0 t}{2Q}} \sin^2(\omega t + \varphi)$$

$$c. Em(t) = Ec(t) + Ep(t) = \frac{1}{2}kA^2 e^{-\frac{2w_0 t}{2Q}} (\cos^2(\omega_0 t + \varphi) + \sin^2(\omega_0 t + \varphi)) = \frac{1}{2}kA^2 e^{-\frac{2w_0 t}{2Q}}$$

$$\text{car } w_0^2 = \frac{k}{m}$$

$$\text{donc } \boxed{E_m(t) = K_1 e^{-K_2 t}} \text{ avec } \boxed{K_1 = \frac{kA^2}{2}} \text{ et } \boxed{K_2 = \frac{w_0}{Q}}$$

$$d. \Delta E_m(t) = |E_m(t+T) - E_m(t)| = \frac{1}{2}kA^2 e^{-\frac{w_0 t}{Q}} \left(1 - e^{-\frac{w_0 T}{Q}}\right) = \frac{1}{2}kA^2 e^{-\frac{w_0 t}{Q}} \left(1 - e^{-\frac{2\pi}{Q}}\right) \approx E_m(t) * \frac{2\pi}{Q}$$

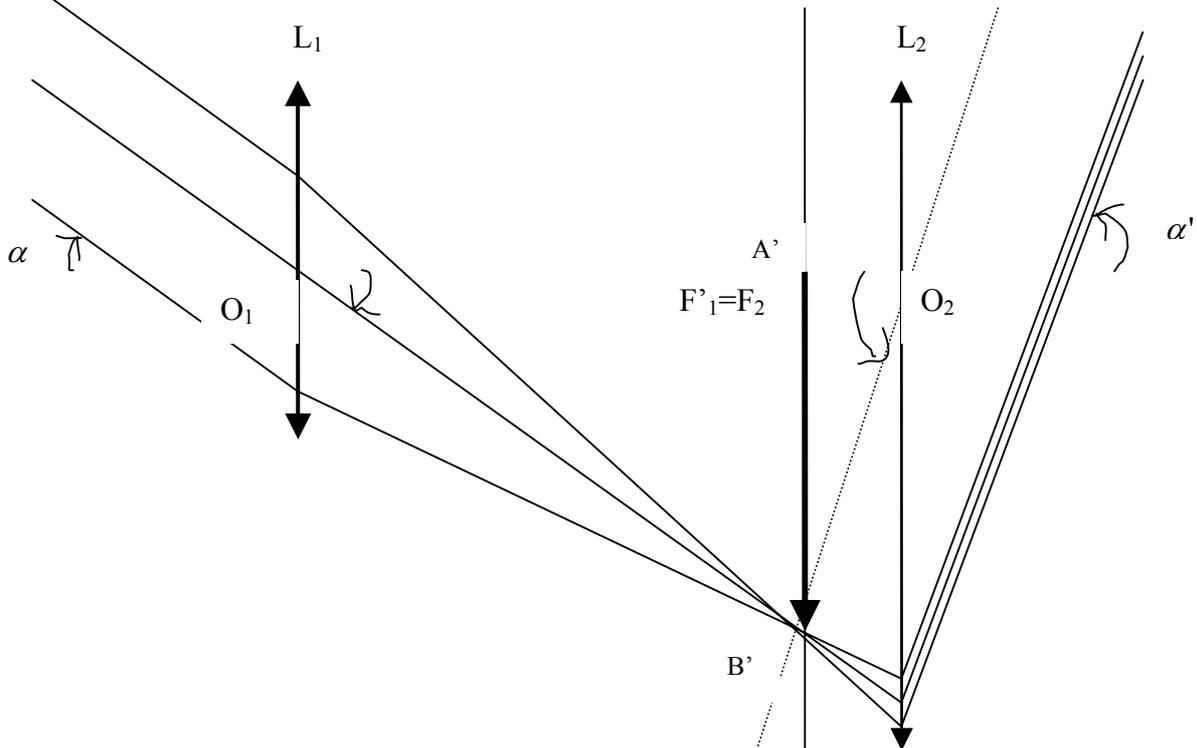
$$\text{donc } \boxed{Q = 2\pi \frac{E_m}{\Delta E_m}}$$

PARTIE 3 : LE GROSSISSEMENT EN OPTIQUE : ETUDE D'UNE LUNETTE ASTRONOMIQUE

1.

a. Un système afocal forme d'un objet à l'infini, une image à l'infini. Cela implique que $F_2 = F'_1$.

b.



c. Il faut placer la pellicule au niveau du plan de l'image intermédiaire A'B'.

2.

a. L'image est renversée.

b. $\alpha \approx \tan \alpha \approx \frac{\overline{A'B'}}{O_1F'_1} < 0$ et $\alpha' \approx \tan \alpha' \approx \frac{\overline{A'B'}}{O_2F_2} > 0$

$$\text{donc } G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\overline{O_2F_2}}{\overline{O_1F'_1}} = \frac{f_2}{f'_1} = -\frac{f_1}{f'_2}$$

c. La lentille est un milieu dispersif : l'indice n dépend de la longueur d'onde λ : les rayons ont donc un parcours différent dans la lentille selon leur longueur d'onde : l'image finale est une tâche.

3.

a. $A_\infty \xrightarrow{L_1} A'_\infty = F'_1 \xrightarrow{L_3} A''_\infty = F_2 \xrightarrow{L_2} A'''_\infty$
 donc L_3 conjugue F'_1 et F_2 .

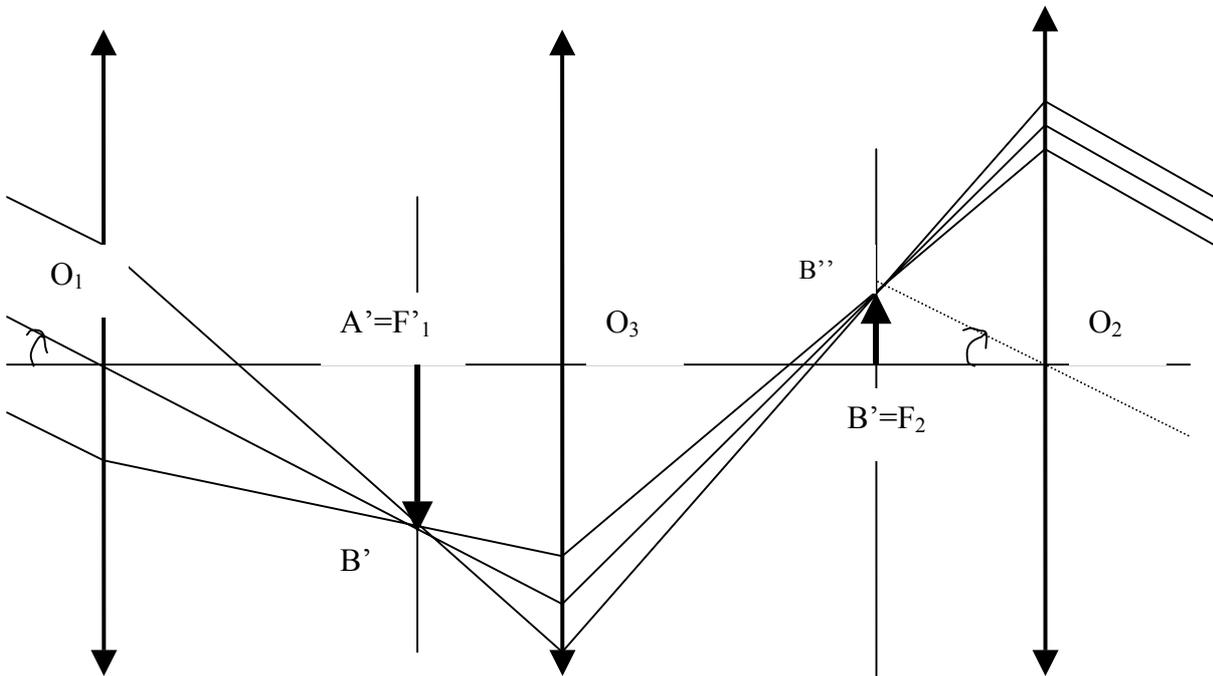
b.

- Grandissement : $\gamma_3 = \frac{\overline{O_3 F_2}}{\overline{O_3 F'_1}}$

- Relation de conjugaison : $-\frac{1}{\overline{O_3 F'_1}} + \frac{1}{\overline{O_3 F_2}} = \frac{1}{f'_3} \Rightarrow -\frac{1}{\overline{O_3 F'_1}} + \frac{1}{\gamma_3(\overline{O_3 F'_1})} = \frac{1}{f'_3}$

Donc $\boxed{\overline{O_3 F'_1} = \frac{1 - \gamma_3}{\gamma_3} f'_3} < 0$.

c. .



d. $\alpha' = \frac{\overline{F_2 B''}}{\overline{O_2 F_2}} < 0$ et $\alpha = \frac{\overline{F'_1 B'}}{\overline{O_1 F'_1}} < 0$

$\Rightarrow G' = \frac{\alpha'}{\alpha} = -\frac{\overline{O_1 F_1}}{\overline{O_2 F_2}} \frac{\overline{F_2 B''}}{\overline{F'_1 B'}} = -\gamma_3 \frac{f'_1}{f'_2}$. donc $\boxed{G' = -\gamma_3 \frac{f'_1}{f'_2}}$

- $G' > 0$ (car $\gamma_3 < 0$) : l'image est droite
- $|G'| > |G|$: le grossissement a augmenté.

CORRIGE CHIMIE

Première partie : Etude cinétique de l'addition de diiode sur un alcène

I) Etude cinétique de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

A) Etude théorique de la loi de vitesse suivant que la réaction est d'ordre partiel 1, 2 ou 3 par rapport au diiode I₂

$$\text{I.A.1.a) } v = - \frac{d[\text{alcène}]}{dt} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt}$$

$$\text{I.A.1.b) } v = k \cdot [\text{alcène}]^p \cdot [\text{I}_2]^n ; \text{ ordre global : } p + n.$$

$$\text{I.A.1.c) } n_{\text{alcène}} = [\text{alcène}] \cdot V_{\text{alcène}} = 0,6 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ mol} ; n_{\text{I}_2} = [\text{I}_2] \cdot V_{\text{I}_2} = 0,04 \times 50 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ;$$

$n_{\text{alcène}} \gg n_{\text{I}_2}$, l'alcène est introduit en large excès par rapport au diiode. On peut alors considérer que la concentration en alcène dans le milieu réactionnel n'évolue pratiquement pas au cours du temps : $[\text{alcène}] \approx [\text{alcène}]_0$ où $[\text{alcène}]_0$ est la concentration de l'alcène dans le mélange réactionnel à $t = 0$.

$$\text{Alors } v = k \cdot [\text{alcène}]^p \cdot [\text{I}_2]^n \approx k \cdot [\text{alcène}]_0^p \cdot [\text{I}_2]^n \approx k_{\text{app}} \cdot [\text{I}_2]^n.$$

Cette technique, appelée **dégénérescence de l'ordre** par rapport au réactif en excès (ici, l'alcène), permet de déterminer l'ordre partiel n de la réaction en diiode.

I.A.2.a) Si $p = 1$, $v = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{I}_2]$. Par intégration de cette équation différentielle du premier ordre à coefficients constants, on obtient : $[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 \cdot e^{-k_{\text{app}} \cdot t}$. En prenant le logarithme népérien de cette expression :

$$\ln[\text{I}_2] = \ln[\text{I}_2]_0 - k_{\text{app}} \cdot t$$

Si la réaction est d'ordre partiel $n = 1$ par rapport à I₂, la représentation graphique de $\ln[\text{I}_2]$ en fonction du temps t doit être une droite de pente $-k_{\text{app}}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln[\text{I}_2]_0$.

I.A.2.b) Si $p = 2$, $v = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{I}_2]^2$. Soit $-\frac{d[\text{I}_2]}{[\text{I}_2]^2} = k_{\text{app}} \cdot dt$. Par intégration de cette équation

différentielle entre l'instant initial et l'instant t , on obtient : $\left[\frac{1}{[\text{I}_2]} = k_{\text{app}} \cdot t + \frac{1}{[\text{I}_2]_0} \right] ; [\text{I}_2] =$

$$\frac{[\text{I}_2]_0}{1 + k_{\text{app}} \cdot t \cdot [\text{I}_2]_0}$$

Si la réaction est d'ordre partiel $n = 2$ par rapport à I₂, la représentation graphique de $\frac{1}{[\text{I}_2]}$ en fonction du

temps t doit être une droite de pente k_{app} et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[\text{I}_2]_0}$.

I.A.2.c) Si $p = 3$, $v = -$ $\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app} \cdot [I_2]^3$. Soit $-\frac{d[I_2]}{[I_2]^3} = k_{app} \cdot dt$. Par intégration de cette équation

différentielle en l'instant initial et l'instant t , on obtient : $\frac{1}{[I_2]^2} = 2 \cdot k_{app} \cdot t + \frac{1}{[I_2]_0^2}$; $[I_2] =$

$$\sqrt{\frac{[I_2]_0^2}{1 + 2 \cdot k_{app} \cdot t \cdot [I_2]_0^2}}$$

Si la réaction est d'ordre partiel $n = 3$ par rapport à I_2 , la représentation graphique de $\frac{1}{[I_2]^2}$ en fonction du temps t doit être une droite de pente $2 \cdot k_{app}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[I_2]_0^2}$.

B) Dosage du diiode restant par le thiosulfate de sodium

I.B.1.a) Le diiode est une molécule diatomique homonucléaire donc **apolaire** ; le diiode est en conséquence peu soluble dans un solvant polaire comme l'eau. Un système où les molécules d'eau sont entourées d'autres molécules d'eau et où les molécules de diiode sont entourées de molécules de diiode est en effet plus stable qu'un système où molécules de diiode avoisinent des molécules d'eau.

Les interactions entre deux molécules de diiode sont de type Van der Waals (interaction de London entre dipôles induits) de faible énergie.

Les interactions entre deux molécules d'eau sont de type Van der Waals (interaction de Keesom entre dipôles permanents, de Debye entre dipôle permanent et induit et de London entre dipôles induits) auxquelles s'ajoutent des liaisons hydrogènes bien plus énergétiques.

Cet ensemble d'interactions est énergétiquement plus stable que les interactions de type Debye et London entre une molécule de diiode et une molécule d'eau.

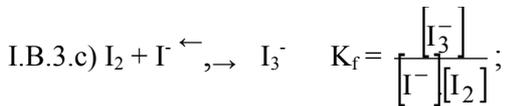
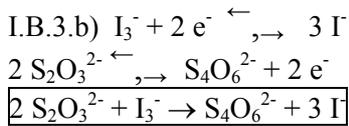
Les molécules de diiode apolaires sont plus solubles dans un solvant organique peu polaire que dans l'eau. La majorité des molécules de diiode se trouvent donc dans la **phase organique**.

I.B.1.b) On ajoute une solution d'iodure de potassium K^+, I^- en excès au mélange réactionnel afin de transformer toutes les molécules de diiode I_2 en ions I_3^- et de les faire passer en phase aqueuse. Lors du titrage ultérieur par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, cela permet aux deux espèces qui réagissent d'être dans la même phase (aqueuse).

I.B.2) La date t est imprécise car le dosage du diiode est loin d'être instantané. C'est un des inconvénients des méthodes chimiques, la détermination de la concentration en diiode prend quelques minutes. Pendant que l'on réalise le titrage, la réaction de dihalogénéation continue.

Afin d'améliorer la précision sur la date t , on peut agir sur l'un des facteurs cinétiques pour stopper la réaction de dihalogénéation pendant le titrage. On peut jouer sur un premier facteur cinétique important : les **concentrations** ; en ajoutant un relativement grand volume de solution de iodure de potassium, on dilue fortement le mélange réactionnel ce qui a pour effet de ralentir la réaction de dihalogénéation. On peut jouer sur un second facteur cinétique, la température : on réalise une **trempe** en plongeant le prélèvement dans un bain d'eau froide (ce qui a pour effet de ralentir la réaction d'après la loi d'Arrhénius).

I.B.3.a) Le degré d'oxydation (ou nombre d'oxydation n.o) de l'oxygène dans ce type de composé est de -II. La somme des nombres d'oxydation des différents atomes devant redonner la charge de l'édifice, on a pour $S_2O_3^{2-}$: $2 \times n.o(S) + 3 \times n.o(O) = -2$; d'où $n.o(S) = (-2 - 3 \times (-2))/2 = +II$.



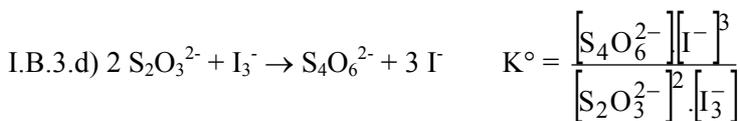
$$I_3^- + 2 e^- \xrightarrow{\leftarrow, \rightarrow} 3 I^- \quad \text{D'après la relation de Nernst, } E_1 = E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right)$$

$$I_2 + 2 e^- \xrightarrow{\leftarrow, \rightarrow} 2 I^- \quad \text{D'après la relation de Nernst, } E_2 = E^\circ(I_2/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right)$$

Dans une solution contenant I_3^- , I_2 et I^- , le potentiel de la solution est unique donc $E_1 = E_2$;

$$E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) = E^\circ(I_2/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right); \quad E^\circ(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) - 0,03 \cdot \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-][I_2]} \right);$$

$$\text{D'où } \boxed{E^\circ(I_3^-/I^-) = E^\circ(I_2/I^-) - 0,03 \cdot \log K_f}; \quad E^\circ(I_3^-/I^-) = 0,62 - 0,03 \log 10^{2,9} = 0,62 - 0,03 \times 2,9 = 0,533 \text{ V.}$$



$$I_3^- + 2 e^- \xrightarrow{\leftarrow, \rightarrow} 3 I^- \quad \text{D'après la relation de Nernst, } E_1 = E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right)$$

$$2 S_2O_3^{2-} \xrightarrow{\leftarrow, \rightarrow} S_4O_6^{2-} + 2 e^- \quad \text{D'après la relation de Nernst, } E_3 = E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right)$$

$$\text{D'après l'unicité du potentiel : } E^\circ(I_3^-/I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) = E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[S_4O_6^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right);$$

$$E^\circ(I_3^-/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,03 \log \left(\frac{[S_4O_6^{2-}][I^-]^3}{[S_2O_3^{2-}]^2 \cdot [I_3^-]} \right); \quad E^\circ(I_3^-/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,03 \log K^\circ;$$

$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{E^\circ(I_3^-/I^-) - E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})}{0,03}}}; \quad K^\circ = 10^{\frac{0,533 - 0,09}{0,03}} = 10^{14,77} = 5,8 \cdot 10^{14} \gg 1.$$

La réaction est **quantitative**, largement déplacée vers la formation des produits, elle peut être utilisée pour un dosage.

I.B.3.e) D'après la réaction de dosage $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3 \text{I}^-$, $(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versés}} = 2 \cdot (n_{\text{I}_3^-})_{\text{présents}}$

Par ailleurs, en raison de la formation de l'ion I_3^- suivant $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$: $(n_{\text{I}_3^-})_{\text{présents}} = (n_{\text{I}_2})_{\text{restant à t}}$.

D'où $(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versés}} = 2 \cdot (n_{\text{I}_2})_{\text{restant à t}}$; $(n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versés}} = c \cdot v_{\text{eq}}$; $(n_{\text{I}_2})_{\text{restant à t}} = [\text{I}_2] \cdot v_0$. D'où $[\text{I}_2] = c \cdot \frac{v_{\text{eq}}}{2 \cdot v_0}$

C) Détermination de l'ordre partiel par rapport au diiode de la réaction d'addition de diiode sur le cyclohexène en solution dans le 1,2-dichloroéthane

I.C.1) La courbe représentative de $\frac{1}{[\text{I}_2]} = f(t)$ n'est pas une droite, la réaction n'est donc pas d'ordre 2 par

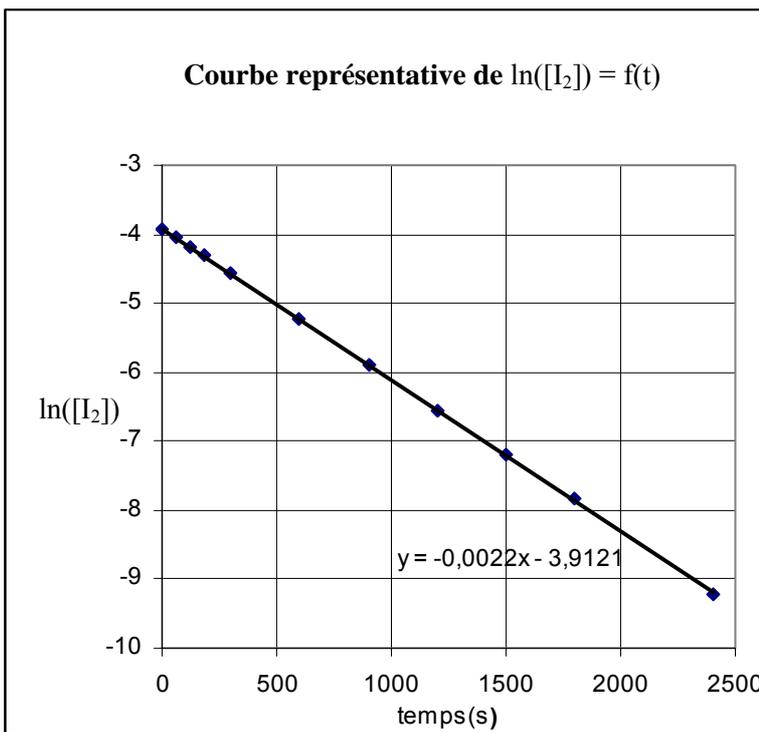
rapport au diiode. La courbe représentative de $\frac{1}{[\text{I}_2]^2} = f(t)$ n'est pas une droite, la réaction n'est donc pas

d'ordre 3 par rapport au diiode. Pour déterminer avec certitude l'ordre partiel par rapport au diiode, il faut tracer la courbe permettant de tester l'hypothèse d'un ordre partiel $n = 1$, c'est-à-dire la courbe représentative de $\ln[\text{I}_2]$ en fonction du temps t .

I.C.2) On trace donc la courbe représentative de $\ln(c \cdot \frac{v_{\text{eq}}}{2 \cdot v_0}) = f(t)$

Tableau de valeurs :

t(s)	0	60	120	180	300	600	900	1200	1500	1800	2400
$v_{\text{eq}}(\text{mL})$	20	17,5	15,3	13,5	10,3	5,35	2,8	1,45	0,75	0,4	0,1
$[\text{I}_2] \times 10^{-2} (\text{mol.L}^{-1})$	2,0	1,75	1,53	1,35	1,03	0,54	0,28	0,14	0,075	0,04	0,01
$\ln(c \cdot \frac{v_{\text{eq}}}{2 \cdot v_0})$	-3,91	-4,05	-4,18	-4,31	-4,58	-5,23	-5,88	-6,57	-7,20	-7,82	-9,21



La courbe représentative de $\ln[\text{I}_2] = f(t)$ est une droite, la réaction est donc d'ordre 1 par rapport au diiode.

I.C.3) La pente de la droite obtenue est : $-k_{\text{app}}$.

On en déduit la valeur de $k_{\text{app}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{app}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

I.C.4) Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du diiode présent initialement a réagi (cas d'une réaction totale).

Quant $t = t_{1/2}$, $[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_0}{2}$;

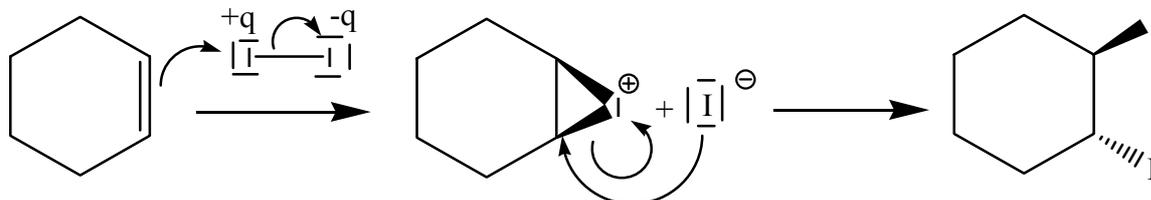
Or $\frac{[\text{I}_2]_0}{2} = [\text{I}_2]_0 \cdot e^{-k_{\text{app}} \cdot t_{1/2}}$.

D'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}}$; $t_{1/2} \approx \frac{0,69}{2 \cdot 10^{-3}} \approx 3 \cdot 10^2 \text{ s}$.

Valeur exacte : $t_{1/2} = 315 \text{ s}$.

II) Etude du mécanisme de la réaction d'addition de diiode sur un alcène

II.1.a) Mécanisme de l'addition de diiode sur le cyclohexène :



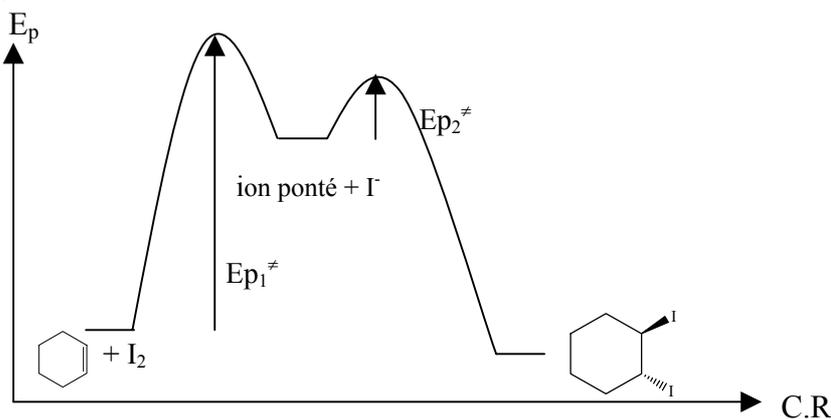
Polarisation de I_2 et attaque nucléophile de la liaison π sur le site électrophile de I_2 .
Etape cinétiquement déterminante.

Attaque nucléophile par l'ion iodure de l'ion ponté iodonium, en anti du pont.

II.1.b) D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de l'étape la plus lente, c'est-à-dire ici l'étape de formation de l'ion ponté. En appliquant la règle de Van't Hoff à l'étape cinétiquement déterminante on a : $v = k.[I_2].[alcène]$.

D'après cette écriture, on retrouve que l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode est de 1. L'ordre partiel par rapport à l'alcène est de 1.

II.1.c) Profil réactionnel de la réaction :



La première étape étant cinétiquement déterminante, $E_{p1}^{\ddagger} > E_{p2}^{\ddagger}$.

II.1.d) La formation de l'ion ponté étant équiprobable sur une face ou sur l'autre, puis l'attaque de l'iodure sur l'un ou l'autre atome de carbone du pont étant également équiprobable, on obtient un **mélange racémique** : 50 % de (1R, 2R)-1,2-diiodocyclohexane et 50 % de (1S, 2S)-1,2-diiodocyclohexane.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux énantiomères étant opposés, le produit obtenu est **optiquement inactif** par compensation.

II.1.e) Parmi les trois stéréoisomères de configuration que l'on peut a priori obtenir lors de la réaction d'addition du diiode (le (1R, 2R), le (1S, 2S) et le composé méso (R,S)), seuls deux sont effectivement obtenus en pratique. La réaction est donc **stéréosélective**.

Lors d'une addition de dihalogène sur un alcène, on obtient des stéréoisomères de configuration différents suivant que l'on part de l'alcène (Z) ou de l'alcène (E). La réaction est donc **stéréospécifique**.

II.1.f) Les produits obtenus sont des cyclohexanes disubstitués. Leur conformation la plus stable est la conformation chaise où un maximum de substituants -I (plus volumineux que -H) sont en position équatoriale.

Pour le (1R, 2R)-1,2-diiodocyclohexane :



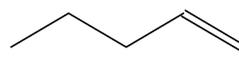
Pour le (1S, 2S)-1,2-diiodocyclohexane :



II.2.a) Un changement de solvant peut changer l'ordre partiel de la réaction par rapport au diiode. Ceci se traduit à l'échelle moléculaire par un changement de mécanisme.

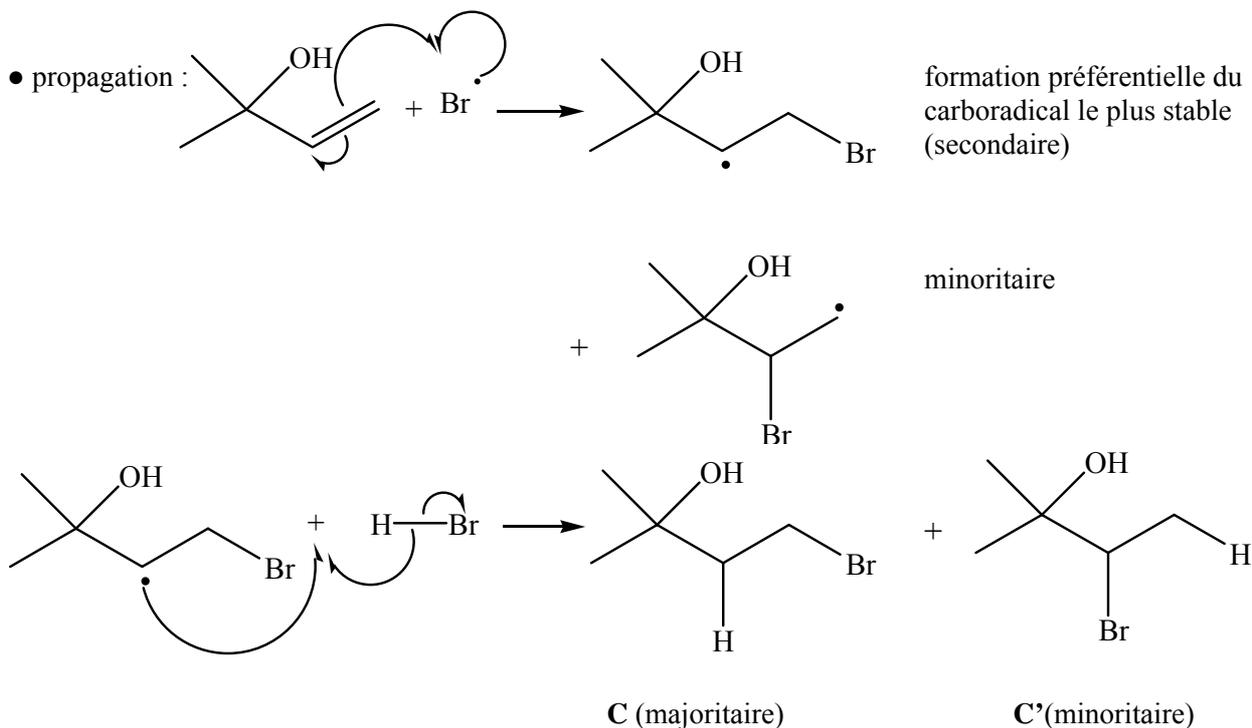
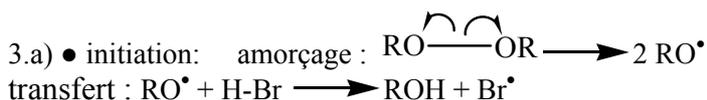
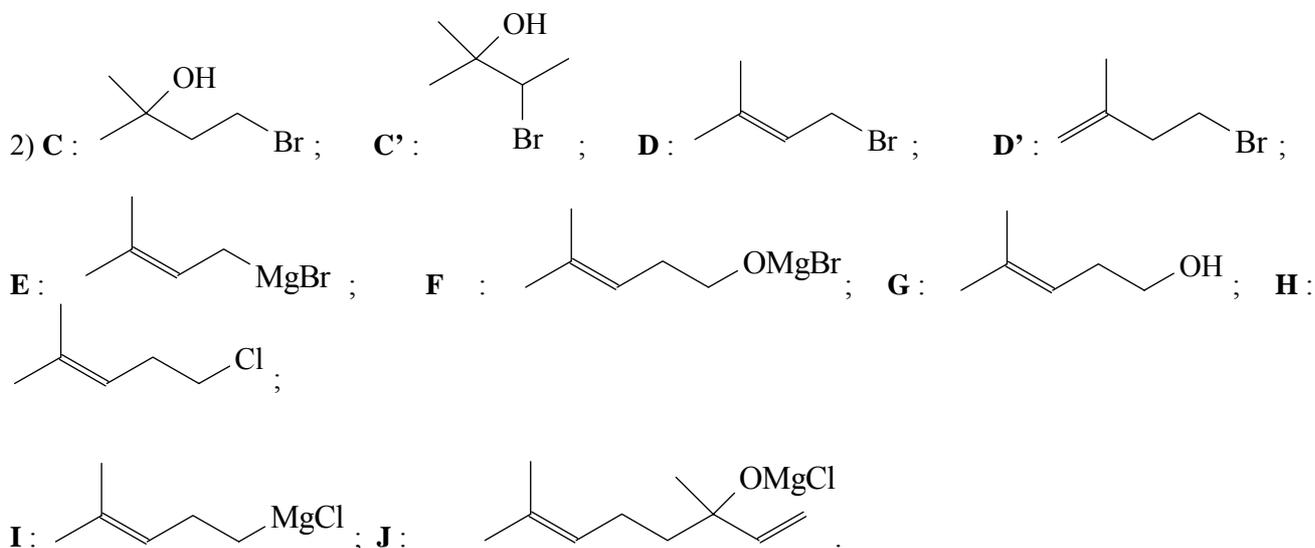
Remarque : En effet, l'utilisation d'un solvant plus polaire ou plus dispersant favorise la dissociation du diiode lors de l'étape cinétiquement déterminante (on a alors un ordre partiel 1) par rapport à la formation d'une paire d'ions qui nécessite alors l'intervention ultérieure d'une seconde molécule de I_2 (on a alors un ordre partiel 2).

II.2.b) Pour un même solvant, le temps de demi-réaction diminue, c'est-à-dire que la vitesse de réaction augmente lorsque l'on remplace le pent-1-ène par le cyclohexène. En effet la vitesse d'une addition électrophile sur la double liaison $C=C$ d'un alcène augmente quand le degré de substitution de l'alcène augmente. Ceci s'explique par le fait que la liaison $C=C$ est plus riche en électrons donc constitue un meilleur nucléophile, et est donc plus réactive vis-à-vis d'un électrophile.

 : pent-1-ène (alcène monosubstitué), le cyclohexène est disubstitué.

Deuxième partie : Synthèse organique du linalol et du géranol

1) Le nom du linalol en nomenclature officielle est : **3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol**.

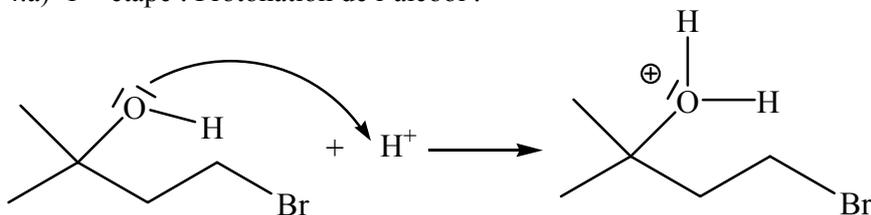


On forme majoritairement le produit résultant de la fixation de H^\bullet sur le carboradical le plus stable (secondaire plutôt que primaire). C'est l'effet Kharasch (orientation anti-Markovnikov).

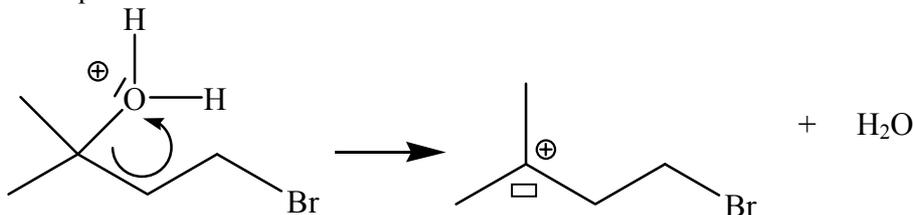
• terminaison : recombinaison des différents radicaux ; la réaction principale met en jeu les radicaux les plus présents dans le milieu : $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{M} \longrightarrow \text{Br-Br} + \text{M}^*$ (M est un partenaire de choc qui absorbe l'énergie libérée par la formation de la liaison Br-Br).

3.b) En l'absence de peroxyde, l'addition aurait suivi un mécanisme ionique. Les produits obtenus auraient été identiques : obtention de **C** et **C'**, mais les proportions relatives auraient été inversées (orientation Markovnikov). Il y aurait eu majoritairement formation du produit où Br se fixe sur l'atome de carbone le plus substitué, produit issu du carbocation intermédiaire le plus stable.

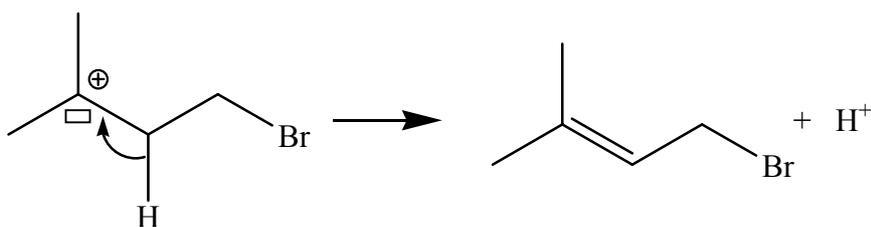
4.a) 1^{ère} étape : Protonation de l'alcool :



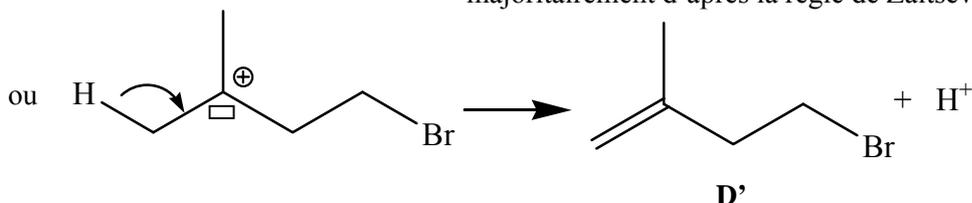
2^{ème} étape : Formation d'un carbocation (mécanisme de type E1 car on part d'un alcool tertiaire), étape cinétiquement limitante.



3^{ème} étape : Déprotonation du carbocation :

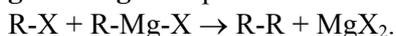


D, alcène le plus stable (le plus substitué) formé majoritairement d'après la règle de Zaitsev.



b) En milieu basique, on aurait réalisé l'élimination d'une molécule de HBr. On aurait donc obtenu le produit **B**.

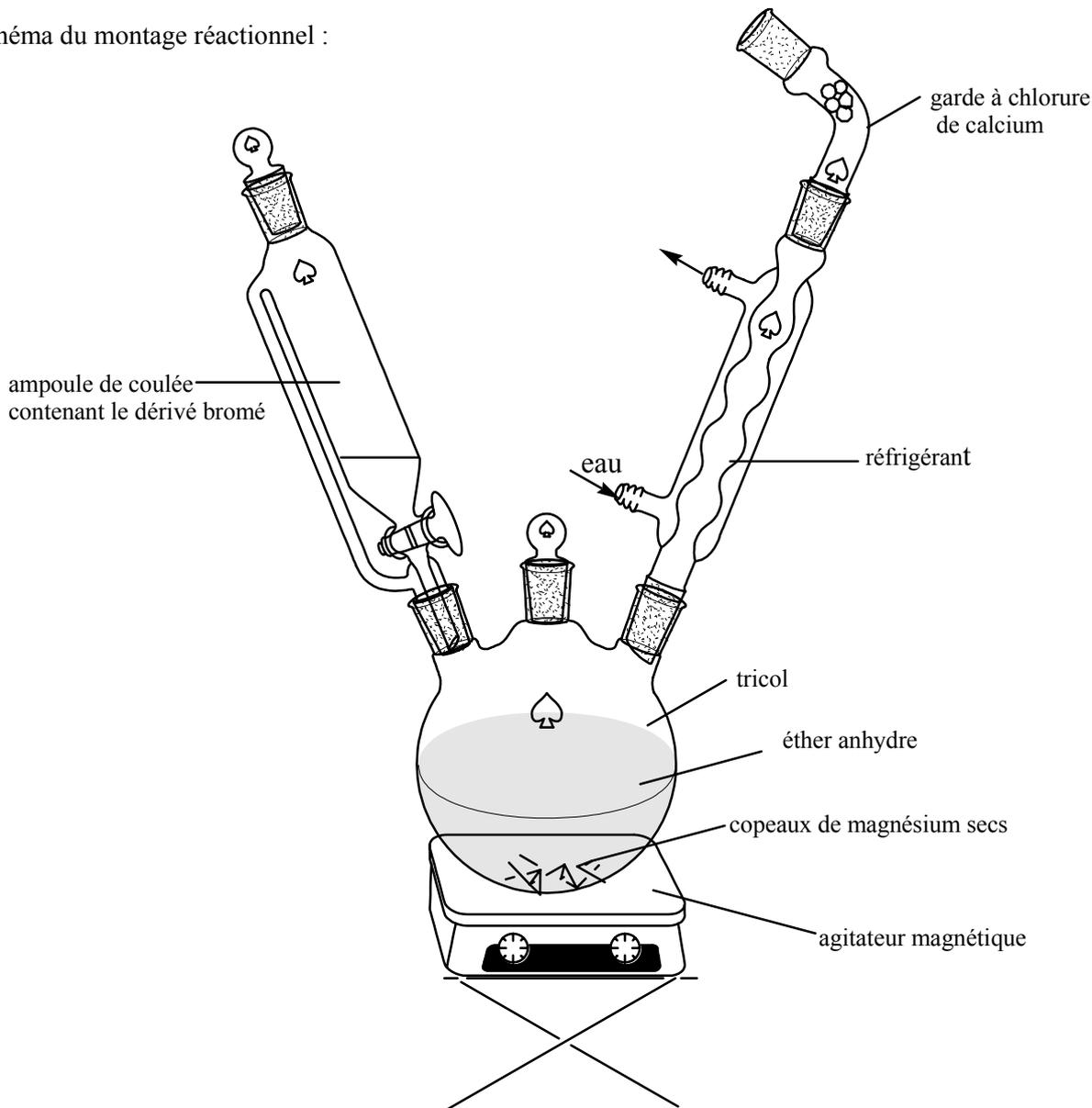
5) Pour réaliser la synthèse d'un organomagnésien, on utilise de la **verrerie** préalablement **séchée à l'étuve** pour éviter la réaction de destruction de l'organomagnésien, au cours de sa formation, suivant une réaction acide-base avec l'eau présente dans le milieu réactionnel. Des copeaux secs de magnésium sont introduits dans un ballon tricol en présence d'éther diéthylique, qui joue le rôle de solvant. On fixe sur le tricol un **réfrigérant** à eau surmonté d'une **garde à chlorure de calcium CaCl₂**, destinée à piéger l'eau du mélange réactionnel. On fixe également sur le tricol, une **ampoule de coulée** contenant le dérivé halogéné en solution dans l'éther diéthylique. On démarre la réaction en introduisant dans le tricol une petite quantité de dérivé halogéné et en chauffant le milieu réactionnel à l'aide d'un bain marie. On ajoute ensuite le dérivé halogéné **goutte à goutte** pour éviter la réaction secondaire de duplication :



Pour éviter cette réaction secondaire, on introduit également le **magnésium en excès** par rapport au dérivé halogéné.

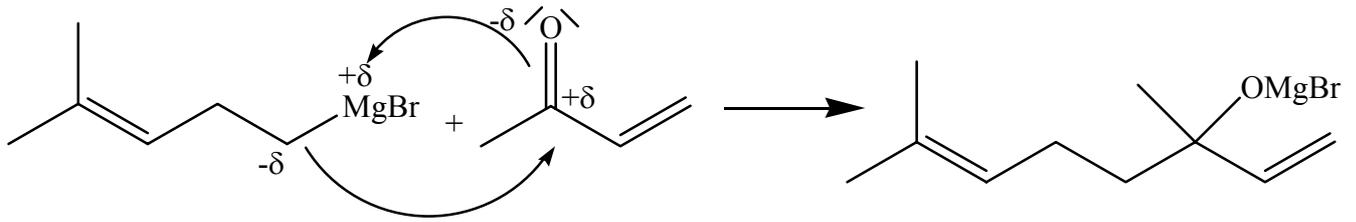
La réaction se poursuit sous agitation, le milieu réactionnel devient opaque gris-marron. On peut travailler sous atmosphère inerte (diazote ou argon) si l'on veut éviter également les réactions secondaires de l'organomagnésien avec le dioxygène de l'air (formation d'un alcool) et le dioxyde de carbone (formation d'un acide carboxylique).

Schéma du montage réactionnel :



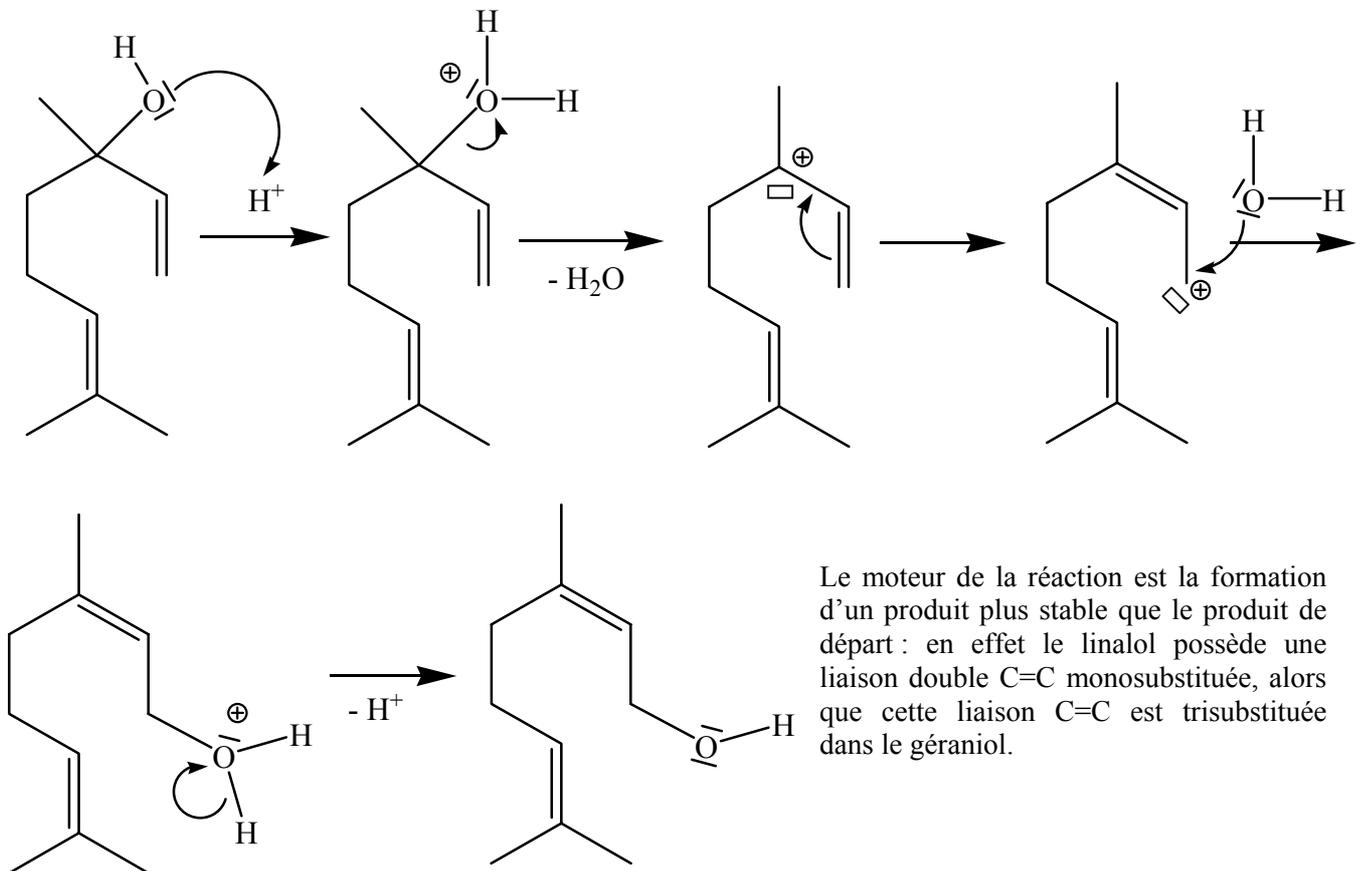
6) Pour réaliser la transformation **G** → **H**, on aurait pu utiliser également comme agent chlorurant le trichlorure de phosphore PCl_3 ou le pentachlorure de phosphore PCl_5 .

7) Mécanisme de l'étape **I** → **J** d'addition de l'organomagnésien sur une cétone :



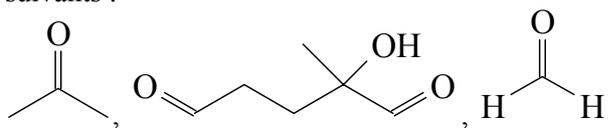
L'attaque de l'atome de carbone $-\delta$ de l'organomagnésien **I** se fait de manière équiprobable sur les deux faces de la fonction cétone. On obtient donc 50 % de l'énantiomère (R) et 50 % de l'énantiomère (S), soit un mélange racémique optiquement inactif par compensation. Aucun des stéréoisomères a priori possible n'étant formé préférentiellement, cette étape n'est pas stéréosélective. N'étant pas stéréosélective, elle n'est a fortiori pas stéréospécifique.

8) Mécanisme permettant de synthétiser le linalol à partir du géranol :

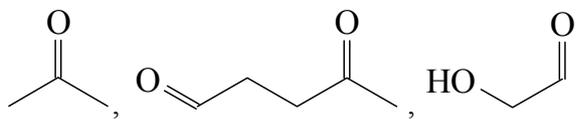


9.a) On soumet, lors d'une première étape, le dérivé éthylénique à l'action de l'ozone O_3 . Dans une seconde étape, l'ozonide obtenu est hydrolysé en présence de **zinc en milieu acide** ou en présence de **diméthylsulfure Me_2S** .

9.b) L'ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur conduit dans le cas du linalol aux produits suivants :



Dans le cas du géraniol, on obtient :



Les produits étant différents, l'analyse des produits d'ozonolyse permet de distinguer le linalol et le géraniol.