

CONCOURS COMMUN 2005

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

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

CORRIGE du sujet : « Continuités, discontinuités »

Première partie : Mécanique

Question 1. Le théorème du centre d'inertie appliqué au mobile M dans le référentiel galiléen s'écrit : $\mathbf{f} = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = m \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ car m est constante. \mathbf{F} étant toujours définie, le vecteur vitesse est une fonction dérivable du temps, donc continue. On peut aussi raisonner sur la puissance : $\mathbf{f} \cdot \mathbf{v} = \frac{dE_c}{dt}$; \mathbf{f} est toujours définie, \mathbf{v} est majorée par c, la puissance reste finie, donc l'énergie cinétique est dérivable, donc continue et la masse étant constante, v est continue.

Question 2. On applique le théorème du centre d'inertie au mobile dans la base polaire indiquée sur le schéma de l'énoncé :

$$\text{Sur } \mathbf{u}_r : -T + mg \cos \theta = -mL \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2$$

$$\text{Sur } \mathbf{u}_\theta : 0 - mg \sin \theta = mL \frac{d^2\theta}{dt^2}$$

On en déduit l'équation différentielle du second ordre non linéaire $L \frac{d^2\theta}{dt^2} + g \sin \theta = 0$

Question 3. L'hypothèse des petits angles permet d'écrire une équation d'oscillateur harmonique

$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{g}{L} \theta = 0$ La pulsation propre est $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{L}}$, la période propre $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{L}{g}}$. La première phase du mouvement correspond à un quart (un demi - aller) du mouvement complet périodique

(un aller - retour) du pendule. On en déduit $\delta t_1 = \frac{T_0}{4} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{L}{g}}$

Question 4. On utilise le théorème de l'énergie cinétique (ou la conservation de l'énergie mécanique) entre $t = 0$ et $t = t_1^-$. Le travail de la tension du fil est nul car elle est normale à la trajectoire à tout instant. Le travail du poids est moteur : $W(\mathbf{P}) = mgh = mgL(1 - \cos \theta_0)$. Par suite :

$$\frac{1}{2} m v_1^{-2} - 0 = mgL(1 - \cos \theta_0)$$

d'où $v_1^- = \sqrt{2gL(1 - \cos \theta_0)}$ D'après l'expression des coordonnées du vecteur vitesse en

coordonnées cylindriques données par l'énoncé, on a en norme : $v = L \left| \frac{d\theta}{dt} \right|$. On en déduit

$$\omega_1^- = -\frac{v_1^-}{L} = -\sqrt{\frac{2g(1-\cos\theta_0)}{L}}$$

Question 5. On utilise la continuité de la norme de la vitesse et $v_1^+ = v_1^- = \sqrt{2gL(1 - \cos\theta_0)}$

En revanche, après la date t_1 , la longueur du fil est devenue $\frac{2L}{3}$. Par suite :

$$\omega_1^+ = -\frac{v_1^+}{\frac{2L}{3}} = -\sqrt{\frac{9g(1-\cos\theta_0)}{2L}}$$

Question 6. On fait l'hypothèse que l'on reste sous l'hypothèse des petits angles bien que le fil monte un peu plus haut (cf. question suivante) et on peut appliquer à la deuxième phase les résultats obtenus pour la première : on observe un quart d'oscillation d'oscillateur harmonique, dont la durée

est obtenue en remplaçant L par $\frac{2L}{3}$: $\delta t_{II} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2L}{3g}}$

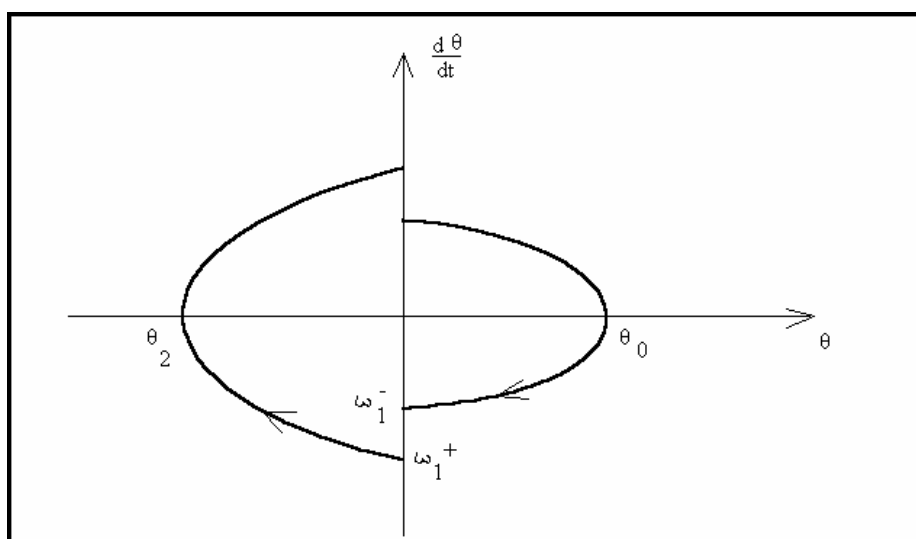
Question 7. Il y a conservation de l'énergie mécanique entre $t = 0$ et $t = t_2$ car il n'y a pas de frottement et le blocage du fil ne s'accompagne d'aucun transfert énergétique. L'énergie cinétique étant nulle de chaque côté, il y a donc conservation de l'énergie potentielle de pesanteur et l'altitude

des deux points est identique, soit $\frac{2L}{3}(1 - \cos\theta_2) = L(1 - \cos\theta_0)$ d'où $\cos\theta_2 = \frac{-1 + 3 \cos\theta_0}{2}$

Question 8. Le mouvement de la phase II se poursuit et la solution oscillatoire harmonique est symétrique ; le pendule rejoindra le point bas de la trajectoire avec la même vitesse (par conservation de l'énergie mécanique), le fil se libérera du clou, et on retrouvera le mouvement symétrique de la phase I. Le mouvement est donc périodique, et présente une demi-oscillation de type phase I et une demi-oscillation de type phase II. La période est donc

$$T = 2(\delta t_I + \delta t_{II}) = \pi \sqrt{\frac{L}{g}} \left[1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \right]$$

Question 9. On utilise la propriété des oscillateurs harmoniques : le portrait de phase est un arc d'ellipse. On trace donc les deux arcs d'ellipse des deux phases I et II, puis on complète par symétrie.



On observe la discontinuité de la vitesse angulaire, qui ne contredit pas la continuité de la vitesse ; elle est provoquée par la variation brusque de la longueur du fil.

Deuxième partie : Electricité

Question 10. L'énergie électrique emmagasinée par un condensateur $E_{e1} = \frac{1}{2} C u_C^2$ et l'énergie magnétique emmagasinée par une bobine $E_{mg} = \frac{1}{2} L i_L^2$ ne peuvent être discontinues qu'avec l'apport instantané d'une quantité d'énergie non nulle, ce qui correspondrait à une puissance infinie, ce qui peut être exclu. La continuité des énergies et la constance des grandeurs C et L entraîne la continuité de u_C et de i_L .

Question 11. L'impédance équivalente de l'association R//C est $\underline{Z} = \frac{R \frac{1}{jC\omega}}{R + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{R}{1 + jRC\omega}$. On en

déduit la fonction de transfert en appliquant le diviseur de tension : $\underline{H} = \frac{\underline{u}}{\underline{e}} = \frac{\underline{Z}}{\underline{Z} + jL\omega}$ soit, après simplification :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + j \frac{L}{R} \omega - LC\omega^2}$$

Question 12. On fait le produit en croix, on fait apparaître les multiplication des grandeurs complexes par $j\omega$: $\left(1 + \frac{L}{R}(j\omega) + LC(j\omega)^2\right) \underline{u} = \underline{e}$ et on utilise l'équivalence temporelle-complexe (multiplier par $j\omega$ revient à dériver par rapport au temps), d'où

$$u + \frac{L}{R} \frac{du}{dt} + LC \frac{d^2u}{dt^2} = e(t)$$

Question 13. La nature du régime dépend du signe du discriminant de l'équation caractéristique $\Delta = \frac{L^2}{R^2} - 4LC$, il y a oscillations amorties si $\Delta < 0$, soit $R > \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{C}}$. La résistance critique est donc

$$R_c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{C}}$$

Contrairement au circuit RLC série où les oscillations naissent lorsque la résistance est assez faible, ici, il y a bien oscillations si R est assez forte : quand R est grande, le courant va préférentiellement dans le condensateur, et le circuit se rapproche du circuit oscillant LC série.

Question 14. A la date $t = 0^-$, $u_C = 0$ et $i_L = 0$.

- par continuité : à $t = 0^+$, $u_C = 0$
- $u_R = u_C$ donc à $t = 0^+$, $u_R = 0$
- la loi d'additivité des tensions s'écrit à $t = 0^+$: $E = u_L + u_R$ donc $u_L = E$
- la loi d'Ohm donne : à $t = 0^+$, $i_R = \frac{u_R}{R} = 0$
- par continuité : à $t = 0^+$, $i_L = 0$
- la loi des nœuds donne : à $t = 0^+$, $i_C = i_L - i_R = 0$

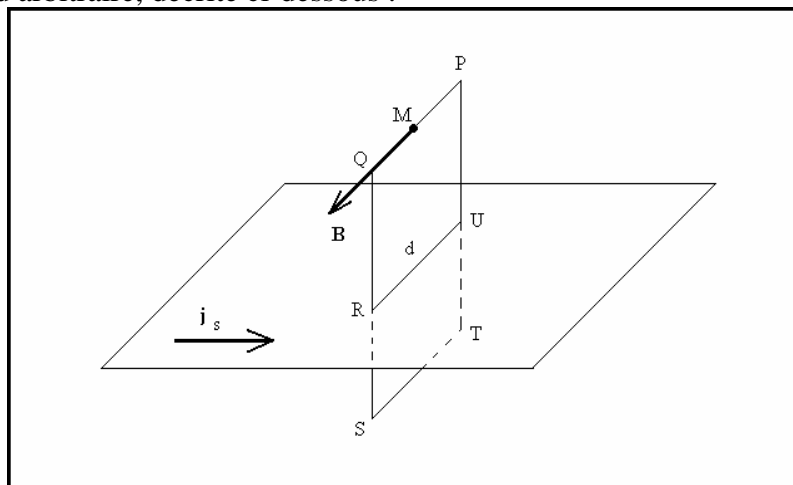
En somme toutes les grandeurs sont continues sauf u_L

Question 15. La capacité du condensateur plan est $C = \epsilon_0 \frac{S}{e}$ donc $e' = \frac{e}{2} \Rightarrow C' = 2C$. Si C varie instantanément, il ne faut pas oublier que cette variation peut nécessiter un apport énergétique, et l'énergie n'est pas nécessairement continue. En revanche, la charge du condensateur, elle, est due à la présence des électrons, de masses non nulles, sur l'une des plaques, et leur transfert ne peut être instantané. Par suite, la charge q est continue. D'après la relation $q = C u_C$, si C est multipliée par 2, alors u_C est divisée par 2, et d'après $E_{\text{él}} = \frac{1}{2} C u_C^2$, l'énergie électrique est divisée par 2. En somme :

$$C' = 2C, q' = q, u'_C = 2u_C, E'_{\text{él}} = \frac{E_{\text{él}}}{2}$$

La diminution de l'énergie électrique peut être interprétée ainsi : la force d'interaction entre les deux plaques est attractive, et fournit donc un travail positif lors de leur rapprochement : l'énergie électrique emmagasinée diminue.

Question 16. $(O, \mathbf{u}_y, \mathbf{u}_z)$ est plan de symétrie des courants donc le champ \mathbf{B} est perpendiculaire à ce plan et $\mathbf{B} = B \mathbf{u}_x$. De plus, la distribution est invariante par translations selon \mathbf{u}_x et selon \mathbf{u}_y donc $\mathbf{B} = B(z) \mathbf{u}_x$. Le sens du champ est donné par la règle de la main droite ou du bonhomme d'Ampère : il est selon \mathbf{u}_x quand $z > 0$ et selon $-\mathbf{u}_x$ quand $z < 0$. On choisit la boucle d'Ampère PQST, de largeur d arbitraire, décrite ci-dessous :



Le segment $[S,T]$ est symétrique du segment $[P,Q]$ et le champ magnétique \mathbf{y} est opposé. Sur ces deux segments, \mathbf{B} et $d\mathbf{l}$ sont colinéaires, tandis que sur les segments $[Q,S]$ et $[T,P]$, les vecteurs sont perpendiculaires. Par application du théorème d'Ampère :

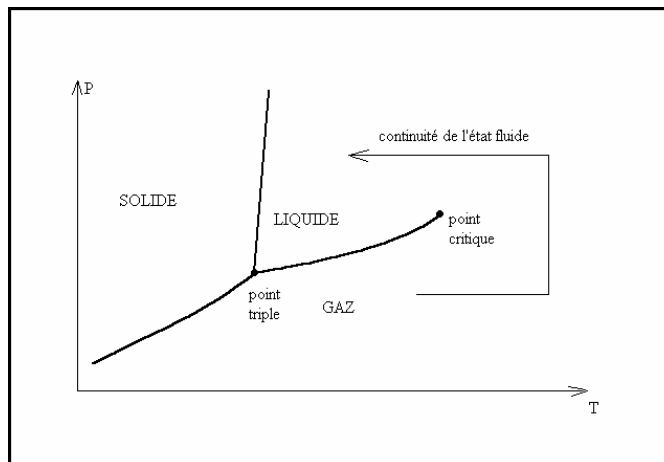
$$\int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \int_P^Q \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} + \int_Q^S 0 + \int_S^T \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} + \int_T^P 0 = 2 B d = \mu_0 j_s d$$

d'où $\mathbf{B} = \mu_0 \frac{j_s}{2} \mathbf{u}_x$ si $z > 0$ et $\mathbf{B} = -\mu_0 \frac{j_s}{2} \mathbf{u}_x$ si $z < 0$ Il y a donc une discontinuité du champ

magnétique à la traversée du plan $\delta \mathbf{B} = \mu_0 j_s \mathbf{u}_x$

Question 17. Le champ à l'extérieur est nul, le champ à l'intérieur est uniforme, il est donc égal à sa valeur juste au dessous de la surface. Par suite $\mathbf{B}_{\text{int}} - \mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 j_s \mathbf{u}_x$ et en norme $B_{\text{int}} = \mu_0 j_s$. Par définition de la densité surfacique de courant, j_s est le rapport du courant total traversant un segment de longueur d à cette longueur d , soit $j_s = \frac{n d i}{d} = n i$. On en conclut $B_{\text{int}} = \mu_0 n i$

Question 18. C'est une question de cours : au point critique, on observe l'opalescence critique, avec une brume fluctuante. La continuité de l'état fluide est la possibilité de passer de l'état liquide à l'état gazeux sans franchir la courbe de vaporisation, en contournant le point critique comme indiqué sur le schéma :



Question 19. La détente de Joule Gay-Lussac est adiabatique ($Q=0$) et contre le vide ($W=0$) ; elle est iso énergétique ($U = \text{constante}$, $dU=0$). On étudie un gaz parfait, il suit la première loi de Joule et l'énergie interne ne dépend donc que de la température, donc $T = \text{constante}$ et $T' = T$. On applique la loi des gaz parfaits pour en déduire $P' = P/3$. $T' = T, V' = 3V, P' = \frac{P}{3}$ La variation d'entropie peut être calculée en appliquant l'identité thermodynamique : $dU = -P dV + T dS$ donc ici $dS = \frac{P}{T} dV = nR \frac{dV}{V}$ d'où, en intégrant entre V et $V' = 3V$

$$\Delta S = \int_V^{3V} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{3V}{V} = nR \ln 3$$

Il y a donc variation d'entropie strictement positive car le système est isolé et évolue de manière irréversible : la discontinuité de pression constitue une hétérogénéité, source d'irréversibilité.

Question 20. Le système est isolé, sa variation d'énergie interne est nulle, soit $\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C \Delta T_1 + C \Delta T_2$; on en déduit $\Delta T_1 + \Delta T_2 = 0$. A l'équilibre, les deux

corps ont la même température T donc $(T - T_1) + (T - T_2) = 0$ soit enfin $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ L'entropie est extensive et la variation d'entropie est la somme des deux variations : $dS = dS_1 + dS_2$. Les deux sous-systèmes sont des phases condensées, on peut écrire $dS_1 = \frac{\delta Q_{2 \rightarrow 1}}{T_1}$ et $dS_2 = \frac{\delta Q_{1 \rightarrow 2}}{T_2}$.

On en déduit $\Delta S = \int_{T_1}^T C \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_2}^T C \frac{dT_2}{T_2}$ soit $\Delta S = C \ln \frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2}$ La différence entre le

numérateur et le dénominateur de la fraction est $\frac{T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2}{4}$ et elle est nulle si $T_1 = T_2$, strictement positive si $T_1 \neq T_2$. Le rapport est donc strictement supérieur à 1 si et seulement si $T_1 \neq T_2$ et la variation d'entropie est donc strictement positive dès qu'une discontinuité de température est observée. La conclusion est analogue à celle de la question précédente.

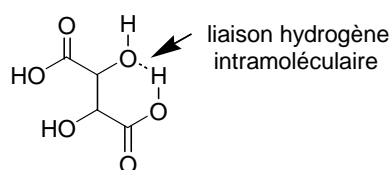
Premier problème :

Dosage d'une solution de glucose par la méthode de Bertrand

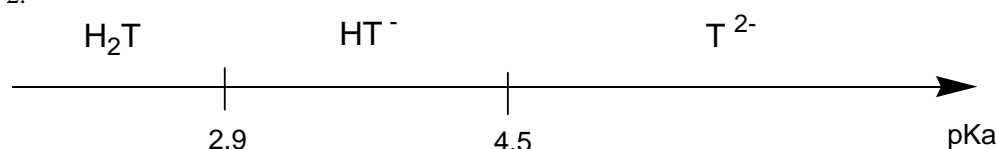
1. Etude de l'acide tartrique :

1. La liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire ; Elle résulte d l'interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (N,O,F,...) et un atome électronégatif porteur d'un doublet non liant (N,O,...).

Les deux pKa ne sont pas égaux car un groupement hydroxyle d'une des deux fonctions acide carboxylique forme une liaison hydrogène intramoléculaire. Cela diminue le caractère acide du proton mis en jeu d'où $pK_{a2} > pK_{a1}$:



2.

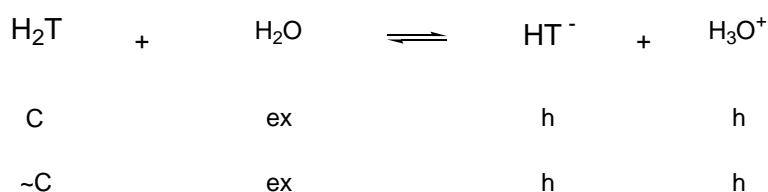


3. courbe a : pH en fonction du volume v
 courbe b : % H_2T en fonction du volume v
 courbe c : % HT^- en fonction du volume v
 courbe d : % T^{2-} en fonction du volume v

4. On lit sur la courbe un pH = 2 environ.

- Hypothèses :
- 1 Seconde acidité négligeable
 - 2 Autoprotolyse de l'eau négligeable
 - 3 Acide très faiblement dissocié

La RP est alors :



D'où $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pC)$ AN : pH = 1,9

- Vérification des hypothèses :
- 1 $pH < pK_{a1}$ seconde acidité négligeable
 - 2 $pH < 6,5$ donc autoprotolyse de l'eau négligeable
 - 3 $pH = pK_{a1} - 1$ acide faible dissocié à 10% donc nous sommes à la limite de validité du modèle

Donc bon accord.

5. On observe un seul saut de pH car les deux acidités sont dosées simultanément. ($pK_{a2} - pK_{a1} = 1,6 < 4$), on peut aussi le constater en analysant les courbes b, c, d.

6. Pour 10 mL sur les courbes de prédominance nous lisons : % H_2T = % T^{2-} .

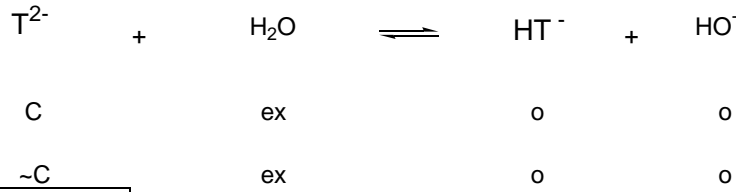
Donc les deux couples acide-base fixent simultanément le pH, cela revient à calculer le pH d'une solution ampholyte : $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 3,7$.

En écrivant cela nous avons négligé l'autoprotolyse de l'eau ce qui est justifié, vu la valeur du pH obtenue.

7. Pour 20 mL de la solution de soude versée nous sommes à l'équivalence, donc cela revient à calculer le pH d'une solution de tartrate T^{2-} de concentration : $[T^{2-}] = 0,033 \text{ mol/L}$.

- Hypothèses :
- 1 Seconde basicité négligeable
 - 2 Autoprotolyse de l'eau négligeable
 - 3 base très faiblement dissociée

d'où la RP :



Soit $pH = 7 + 1/2(pKa_2 - pC)$ AN : $pH = 8,5$

Vérification des hypothèses :
 1 Seconde basicité négligeable car $pH > pKa_2$
 2 Autoprotolyse de l'eau négligeable car $pH > 7,5$
 3 base très faiblement dissociée car $pH > pKa_2 + 1$

2. Etude de la solution A :

8. Nous utilisons le modèle des solutions diluées qui permet de définir le pH par la relation :

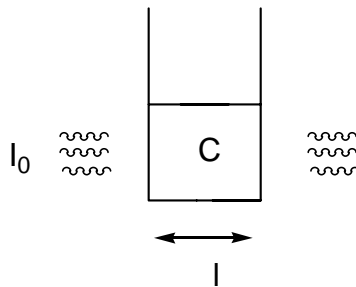
$$pH = -\log \left[\frac{C}{C^o} \right] \text{ avec } C^o = 1 \text{ mol.L}^{-1}; \text{ Cela n'est plus possible pour des concentrations supérieures à } 1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

9. On peut quand même définir les concentrations :

$$\begin{aligned}
 [Na^+] &= 4,5 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [HO^-] &= 3,5 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [K^+] &= 1 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [T^{2-}] &= 1 \text{ mol.L}^{-1}
 \end{aligned}$$

3. Etude de la solution B :

10.



$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A = \log \left[\frac{I_0}{I} \right] = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

Si une seule espèce absorbante.

Avec : A : absorbance. Sans unité

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction ou d'absorption molaire fonction de l'espèce chimique utilisée et de la longueur d'onde pour une espèce donnée. En $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

l : longueur de la cuve. En cm

C : concentration molaire de l'espèce absorbante. En mol.L^{-1}

11. Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, le spectrophotomètre utilisé ayant toujours une largeur spectrale non nulle (généralement 10 nm pour les appareils de TP), il faut se placer soit au niveau d'un maximum d'absorption, soit sur un plateau d'absorption on choisit ici une longueur d'onde de 800 nm. (le maximum est

préférable pour augmenter la sensibilité $s = \frac{dA}{dC} = \varepsilon \cdot l$

12. Méthode des ajouts dosés.

On pose $A = k \cdot C_0 + k \cdot n \cdot C_1$, on trouve alors $C_0 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$

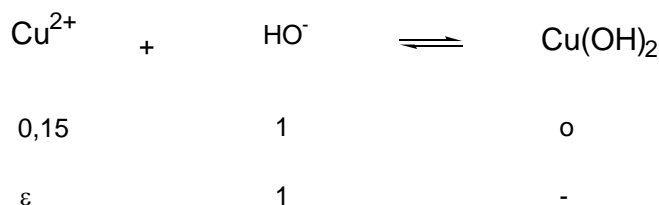
4. Etude de la liqueur de Fehling :

$$\begin{aligned}
 13. \quad [T^{2-}] &= 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [Cu^{2+}] &= 0,15 \text{ mol.L}^{-1} \\
 [HO^-] &= 1 \text{ mol.L}^{-1}
 \end{aligned}$$

14. Nous vérifions qu'il y a précipitation du dihydroxycuivre II car:

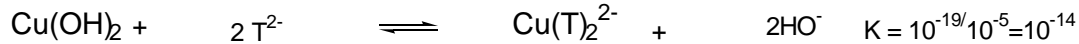
$$Q = [Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 0,15 \gg Ks$$

Donc nous pouvons faire le bilan de matière :



Donc tous les ions cuivre II sont sous la forme du précipité : $\varepsilon = 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous constatons alors que la formation du complexe n'est pas suffisante pour redissoudre le précipité :

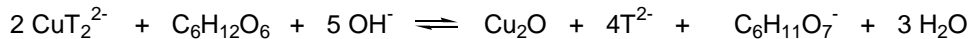
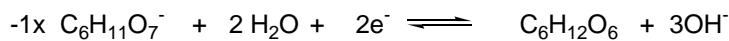
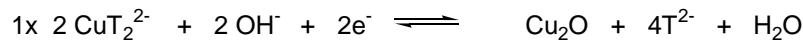


Soit $[\text{Cu}(\text{T})_2^{2-}] = 2.5110^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$

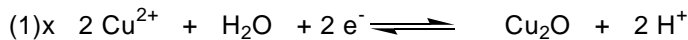
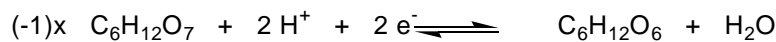
15. Nous observons une solution limpide bleu foncé donc le complexe s'est formé vraisemblablement au détriment du précipité. Donc la réaction de précipitation doit présenter un blocage cinétique. Cela justifie que le mélange des solutions A et B doit être effectué juste avant l'utilisation de la liqueur de Fehling..

5. Dosage d'une solution de glucose par la méthode de Bertrand :

16

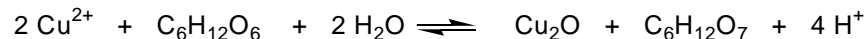


17. En utilisant les données de l'énoncé calculons la constante thermodynamique de la réaction d'oxydation du glucose par les ions cuivre II :



d'où :

$$K_1^\circ = 10^{\frac{(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.06}}$$



Soit : $K_1^\circ = 10^{21}$

Mais nous devons tenir compte que les ions cuivre II sont complexés et que nous travaillons en milieu basique,

soit : $K^\circ = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-] \cdot [\text{T}^{2-}]^4}{[(\text{CuT}_2)^{2-}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \cdot [\text{OH}^-]^5}$ Ce que l'on peut aussi écrire :

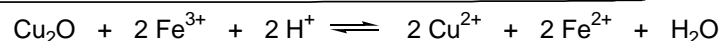
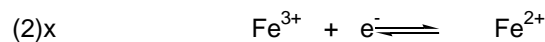
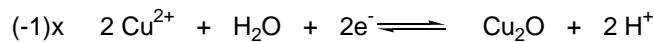
$$K^\circ = \frac{[\text{T}^{2-}]^4 [\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[(\text{CuT}_2)^{2-}] [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7] \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \cdot [\text{Cu}^{2+}]^2} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7] [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{OH}^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^5}$$

$$K^\circ = \frac{[\text{T}^{2-}]^4 [\text{Cu}^{2+}]^2}{[(\text{CuT}_2)^{2-}] \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7]} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] \cdot [\text{Cu}^{2+}]^2} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7] [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{OH}^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^5} \cdot 1$$

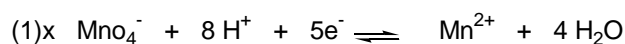
Donc : $K_1^\circ = \frac{1}{\beta_1^2} \cdot K_{a_g} \cdot K_1^\circ \cdot \frac{1}{K_e^5} = 10^{76}$ Donc la réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens

de l'oxydation du glucose. La réaction est donc quantitative.

18.



19.



20. Pour les deux réactions précédentes on constate que les couples rédox mis en jeu possèdent des potentiels standard rédox fort distincts, donc nous pouvons prévoir des réactions très fortement favorisées dans le sens 1, donc le choix des réactions est pertinent en vue de ce titrage.

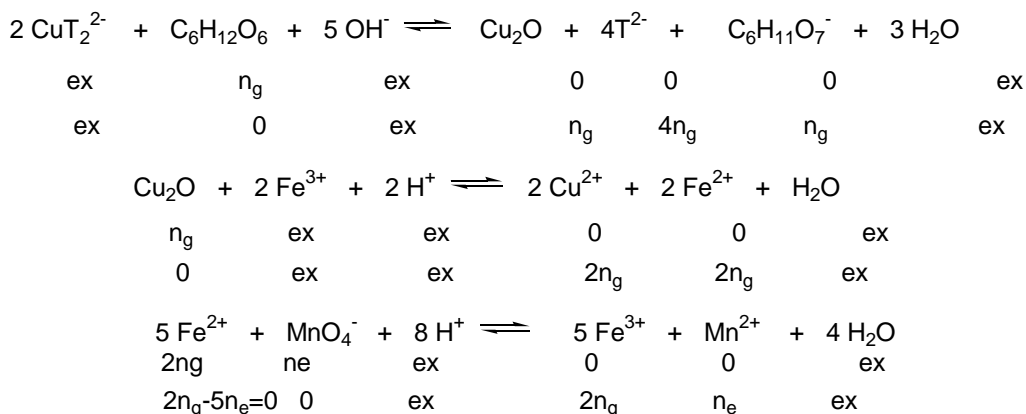
21. On doit incliner l'erenmeyer pour accélérer le dépôt des particules d'oxyde de cuivre I : effet Boycott.

22. Pour s'assurer que les ions cuivre II sont bien introduits en excès par rapport au glucose.

23. La solution de permanganate est colorée en violet alors que la solution de manganèse II est incolore. Donc pour détecter l'équivalence, il suffit d'introduire le permanganate en léger excès pour obtenir une solution rose violacé (réactif autoindicateur).

24. Le permanganate oxyde l'eau, on ne peut être sûr du titre de la solution qui est préparée à l'avance.

25. Exprimons les bilans de matière pour les trois réactions intervenant au cours du titrage :



soit : $n_g = V_g \cdot [G] = \frac{5}{2} \cdot V_e \cdot [\text{MnO}_4^-]$ $[G] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Soit une concentration molaire de $C_G = 9 \text{ g.L}^{-1}$

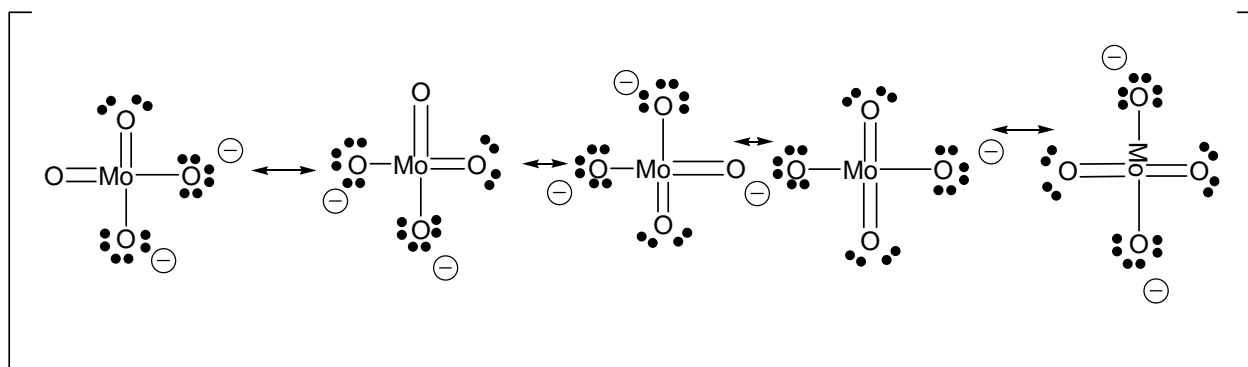
Deuxième problème :

Etude de la réaction d'oxydation d'un mélange de fructose et de glucose par les ions molybdates :

26. Mo : Z= 42 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$ (dans la théorie n'est pas exigible !).

27. MoO_4^{2-}
 Mo 6 électrons sur la couche de valence
 O 6 électrons sur la couche de valence
 2-

Soit un total de 32 électrons donc 16 doublets, ce qui nous permet d'écrire :



28. Par la méthode VSEPR molybdate de type AX_4 donc la géométrie est tétraédrique.

29. $\text{F} + \text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ constante de vitesse k_F $-\frac{d[\text{F}]}{dt} = k_F [\text{F}]^a [\text{Mo(VI)}]^\beta$

$\text{G} + \text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ constante de vitesse k_G $-\frac{d[\text{G}]}{dt} = k_G [\text{G}]^a [\text{Mo(VI)}]^\beta$

30. Si nous sommes dans un cas de dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions molybdène VI nous obtenons alors l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{d[F]}{dt} = k'_F [F] \text{ soit par intégration : } [F] = [F]_0 \cdot \exp(-k'_F t)$$

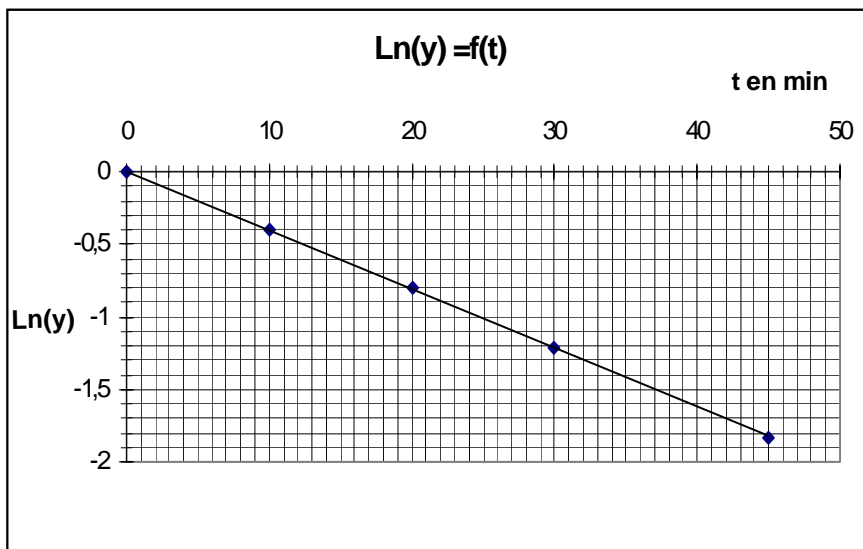
31. La concentration de molybdène V de la solution est égale à la quantité de fructose oxydée soit :

$$\frac{[Mo(V)]}{[Mo(V)]_\infty} = \frac{[F]_0 - [F]}{[F]_0} = 1 - \exp(-k'_F t)$$

$$\text{d'où : } [Mo(V)] = [Mo(V)]_\infty (1 - \exp(-k'_F t))$$

32. La constante de vitesse d'une réaction suit la loi d'Arrhénius : $k = C \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$, où E_a est l'énergie d'activation et T la température absolue en K.

Si l'on fait chuter la température T la constante de vitesse diminue, ce qui permet d'arrêter l'évolution du système chimique étudié, c'est le principe de la trempe. Intérêt on peut ensuite réaliser l'analyse du système en prenant tout le temps nécessaire.



33.

Ln(y) en fonction du temps est une droite affine, donc l'hypothèse d'une réaction d'ordre un par rapport au fructose est bien vérifiée.

34. Par lecture sur le graphique on trouve :
 $k'_F = 4.10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

$$35. y = \frac{[Mo(V)]_\infty - [Mo(V)]_\tau}{[Mo(V)]_\infty}$$

$$\text{avec } [Mo(V)]_\tau = [F]_0 \cdot (1 - \exp(-k'_F \tau)) + [G]_0 \cdot (1 - \exp(-k'_G \tau))$$

$$\text{et } [Mo(V)]_\infty = [F]_0 + [G]_0$$

$$\text{D'où finalement : } y = \frac{[F]_0 \cdot \exp(-k'_F \tau) + [G]_0 \cdot \exp(-k'_G \tau)}{[F]_0 + [G]_0}$$

36. Si l'on introduit la fraction molaire en fructose du mélange, $x_{F0} = \frac{[F]_0}{[F]_0 + [G]_0}$ alors nous obtenons la relation : $y = x_{F0} \cdot (\exp(-k'_F \tau) - \exp(-k'_G \tau)) + \exp(-k'_G \tau)$

On reconnaît l'équation d'une droite d'ordonnée à l'origine $\exp(-k'_G \tau)$, ce qui permet de calculer k'_G . De plus si $x_{F0}=1$ nous constatons que $y = \exp(-k'_F \tau)$

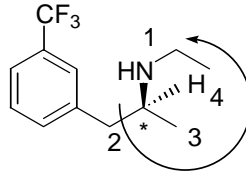
37. Nous constatons que le fructose réagit moins vite que le glucose, cela peut permettre d'effectuer un dosage différentiel des deux sucres.

Troisième problème :

Synthèse de la (S) fenfluramine

6. Etude de la molécule de fenfluramine :

38. Un atome d'azote dans une amine ne peut être un centre de chiralité à cause de l'inversion très rapide de l'atome d'azote à température ambiante. La molécule est chirale car elle possède un

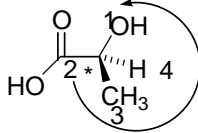


carbone asymétrique seulement et en appliquant les règles CIP nous constatons que ce centre de chiralité est bien S.

39 La (S) fenfluramine est dextrogyre car elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement vers la droite.

Il n'existe pas de relations simples entre propriétés optiques et nomenclature en R et S (donc elle n'est pas absolue !).

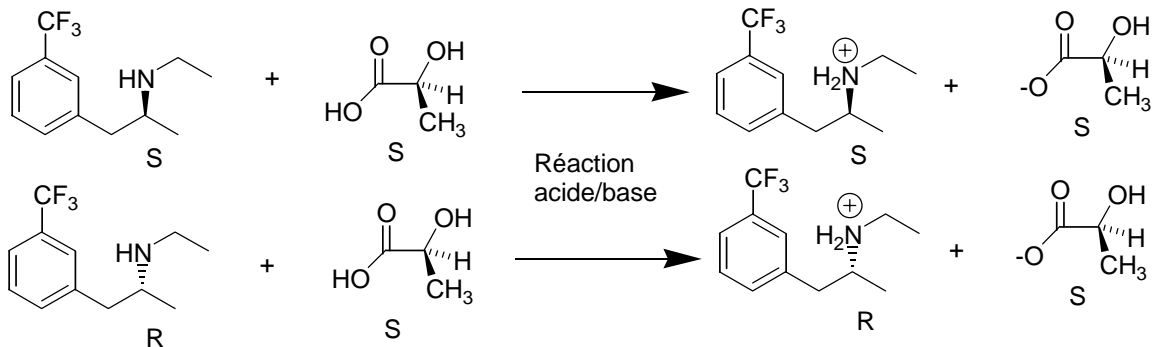
40.



Nous sommes en présence de l'isomère S de l'acide lactique.

41. Deux énantiomères ont mêmes propriétés physiques donc il est impossible de les séparer par distillation ou cristallisation fractionnée.

Par contre deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques ce qui facilite leur séparations. D'où le protocole envisagé :



Les composés ioniques obtenus sont diastéréoisomères l'un de l'autre d'où la possibilité de les séparer par cristallisation fractionnée ; Il suffit ensuite après séparation de se placer en milieu basique aqueux (soude) pour obtenir la précipitation de l'énantiomère dextrogyre de la fenfluramine par exemple.

42. Pasteur réalisa le premier la séparation de deux énantiomères.

7. Synthèse de la fenfluramine :

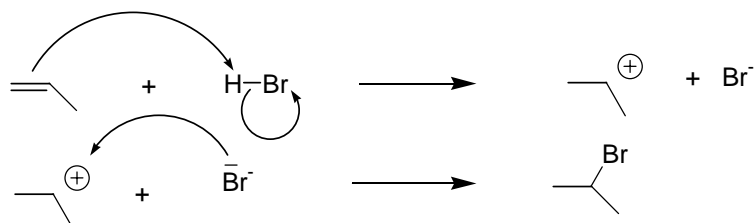
43. On doit choisir un solvant aprotique pour éviter toute réaction acide base.

De plus le solvant doit être une base de Lewis (donneur de doublet d'électrons) pour stabiliser l'organomagnésien mixte. On peut choisir par exemple l'éthoxyéthane.

Les réactions parasites à éviter sont :

- action sur l'eau (garde à chlorure de calcium)
- action sur le dioxygène (solvant très volatil)
- action sur le dioxyde de carbone
- couplage de type Wurtz (halogénoalcane introduit au goutte à goutte).
- Réaction exothermique, le solvant est fortement volatile et inflammable, il faut prévoir un reflux (un cristallisateur d'eau froide à portée de main).

44.

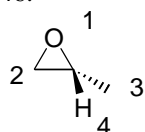


La réaction se fait sous contrôle cinétique l'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation, donc il y a passage par le carbocation le plus stable, d'où la régiosélectivité observée (loi de Markovnikov). On admet un état de transition tardif pour la réaction de formation du carbocation et l'on applique le postulat de Hammond.

45. Dispositif : chauffe ballon, bicol, réfrigérant à boules.

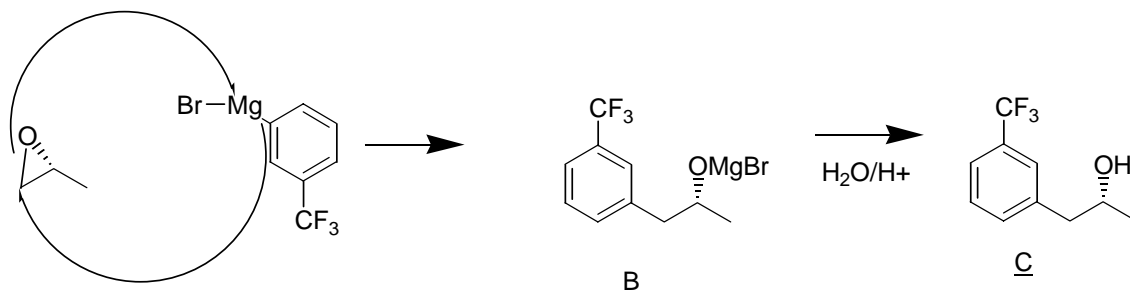
Un chauffage à reflux permet de chauffer une solution à la température d'ébullition du solvant sans qu'il y ait perte de solvant par évaporation.

46.



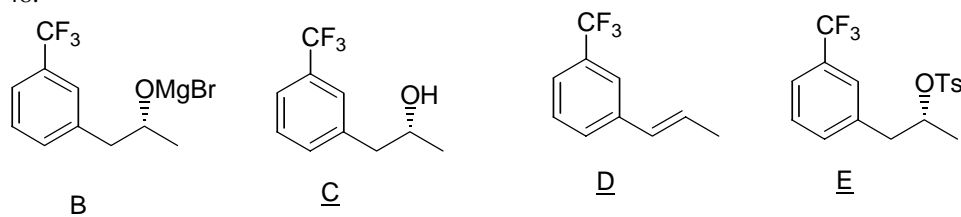
Cette molécule est chirale, nous sommes en présence du stéréoisomère R.

47. Cette réaction se fait sous contrôle stérique, donc on obtient majoritairement l'isomère présentant la gêne stérique la plus faible. Mécanisme de type SN2



Le centre de chiralité n'est pas modifié il reste R

48.



49. Cette réaction met en jeu les propriétés nucléophiles de l'atome d'azote de la molécule d'éthylamine. La réaction est une substitution nucléophile.

50. L'étude cinétique de cette réaction prouve une substitution nucléophile bimoléculaire.

51. La dernière étape de cette réaction est bimoléculaire donc la synthèse de la fenfluramine est stéréospécifique on obtient un seul stéréoisomère si l'on part d'oxypropane R.

Remarque : hélas cette synthèse s'avère peu rentable car son rendement est très faible de l'ordre de 16% !!!