Concours e3a-Polytech, France

Session 2024, filière PC

Physique et chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Physique, partie 1 : une étude de la stratosphère
- Physique, partie 2 : le mouvement de l'avion
- Physique, partie 3 : les panneaux photovoltaïques
- Chimie, problème 1, partie I : structure cristallographique du chlorure de sodium
- Chimie, problème 1, partie II : production du sel par dissolution
- Chimie, problème 2, partie I : augmentation de la taille du cycle
- Chimie, problème 2, partie II : cyclisation et transformation de groupements fonctionnels

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/e3a/pc/2024/physique-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

e3a POLYTECH

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE ET CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Ne pas utiliser de correcteur.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux parties indépendantes, une de physique et une de chimie.

- Tout résultat donné dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le ou la candidat(e).
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ou avec une unité fausse ne sont pas comptabilisés.

Partie physique

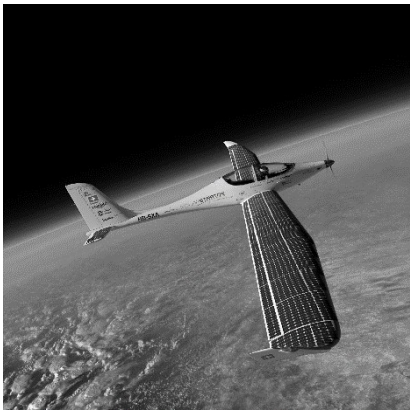
L'avion SolarStratos

Le problème se déroulera en 3 parties :

Partie 1 - Une étude de la stratosphère

Partie 2 - Le mouvement de l'avion

Partie 3 - Regardons les panneaux de plus près



SolarStratos est un avion solaire bi-place avec lequel l'explorateur suisse Raphaël Domjan et son équipe envisagent de réaliser un record absolu d'altitude.

La mission « To the edge of space » a pour but de lui permettre d'atteindre une altitude supérieure à 25 000 mètres.

Le premier vol en tandem à basse altitude a été réalisé le 20 août 2020.

Source : https://www.raphaeldomjan.com/projets/solarstratos/

L'explorateur Raphaël Domjan déclare : « Au-delà des innovations technologiques, SolarStratos a pour objectif de promouvoir les énergies renouvelables afin de protéger le climat de notre planète des gaz à effet de serre. SolarStratos vise aussi à démontrer qu'avec les technologies actuelles, il est possible de réaliser des prouesses qui dépassent le potentiel des énergies fossiles. Notre avion, qui pourra voler dans la stratosphère, ouvre une porte sur cette aviation électrique et solaire et sur la mobilité de demain. L'appareil fonctionne grâce au soleil et aux batteries lithium-ion embarquées, constituant une première mondiale également. Afin de limiter le poids de l'avion et de rendre cet exploit possible, SolarStratos ne sera pas pressurisé, obligeant son pilote, Raphaël Domjan, à porter une combinaison pressurisée d'astronaute. Le défi est à la fois technique et humain. La mission durera environ six heures. L'ascension de l'avion vers la stratosphère et son maintien à une vitesse constante dans l'espace durera 2 heures 45 minutes. L'avion et son pilote seront soumis à des températures extrêmes, de l'ordre de - 70°C. »

D'après https://www.solarstratos.com

Données : Quelques caractéristiques de l'avion SolarStratos

Longueur	8,5 m
Envergure	24,8 m
Habitacle	Deux places en tandem
Masse	M = 450 kg
Propulsion	Hélice 2,2 m ; 4 pales
Rendement du moteur électrique	90 %
Surface des panneaux	22 m^2
Rendement des panneaux photovoltaïques	24 %
Batteries	Lithium-ion

Données générales

Constante gravitationnelle : G = 6,67.10^{-11} SI
La Terre est supposée sphérique de rayon R_T = 6 370 km
Masse de la Terre : M_T = 5,96.10^{24} kg
Masse volumique de l'air à 25,0 km d'altitude : μ_1 = 7,0×10^{-2} kg.m^{-3}
Surface totale des ailes de l'avion : S = 24 m^2
Expression de la force modélisant la portance : $R_Z = \frac{1}{2}\ \mu_1\ C_Z\ v^2\ S$
Expression de la force modélisant la traînée : $R_X = \frac{1}{2}\ \mu_1\ C_X\ v^2\ S$
Coefficient de portance de l'aile : C_z = 1,1 USI
Coefficient de trainée de l'aile : C_x = 2,0.10^{-2} USI
Masse molaire de l'air : M_{air} = 29 g.mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : R = 8,31 USI
Célérité de la lumière dans le vide : *c* = 3,00.10^8 m.s^{-1}
Charge élémentaire : *e* = 1,60.10^{-19} C
Constante de Planck : *h* = 6,63.10^{-34} kg.m^2.s^{-1}
Permittivité diélectrique du vide : $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi\times10^9}$ F.m^{-1}
Pour le silicium :

- Permittivité diélectrique relative : $\varepsilon_r = 11{,}7$
- Énergie de gap : $E_g = 1{,}11$ eV

Donnée mathématique

$$div\vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$$

Partie 1 - Une étude de la stratosphère

On considère que la Terre est sphérique à répartition homogène de masse et que l'atmosphère est répartie de manière uniforme autour de la Terre.

On assimilera le champ de pesanteur au champ de gravitation et on ne tiendra pas compte du terme d'entraînement et on négligera la masse de l'atmosphère.

Q1. À l'aide du théorème de Gauss pour la gravitation, établir l'expression du champ de pesanteur à une altitude z, dont l'origine sera choisie au niveau du sol et l'axe orienté dans le sens des altitudes croissantes.

L'avion Solarstratos volera dans la stratosphère entre $z_0 = 20{,}0$ km et $z_1 = 25{,}0$ km d'altitude.

Q2. Déterminer les valeurs du champ de pesanteur à z_0 et à z_1.

Q3. En déduire que l'on peut considérer le champ de pesanteur uniforme à ces altitudes, à une incertitude que l'on précisera. On prendra par la suite g = 9,7 m.s^{-2}.

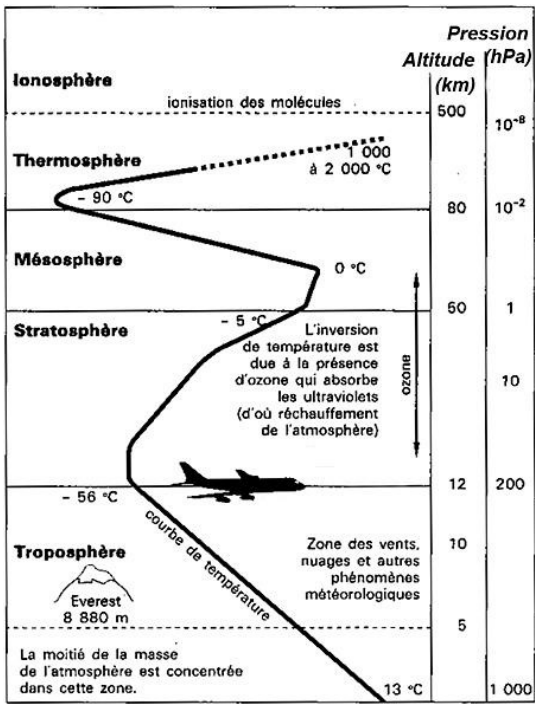


Figure 1 - Évolution de la température et de la pression avec l'altitude.
Source : Fondation Lamap

On considère qu'entre z_0 et z_1, l'évolution de la température en fonction de l'altitude z est de la forme $T(z) = T_0 + a(z - z_0)$ avec T_0 la température à l'altitude z_0 et a le gradient thermique adiabatique. On suppose de plus que l'air est assimilable à un gaz parfait.

Q4. Énoncer la relation fondamentale de l'hydrostatique puis la projeter sur l'axe z, vertical ascendant. On notera μ la masse volumique de l'air.

Q5. Montrer que l'évolution de la pression en fonction de l'altitude z est de la forme

$P(z) = P_0(1 + b(z - z_0))^{\alpha}$ avec $P_0 = P(z = z_0)$.

Déterminer les expressions de b et α en fonction de M_{air}, g, a, R et de T_0.

Q6. Déterminer alors l'expression de la masse volumique à l'altitude z_1. Effectuer l'application numérique

Données : $T_0 = 217$ K et $P_0 = 55\ hPa$ à l'altitude $z = z_0$. $a = 1{,}0 \times 10^{-3}$ USI.

Commenter le résultat obtenu et donner une explication sur la différence observée avec la valeur réelle $\mu_1 = 7{,}0 \times 10^{-2}$ kg.m^{-3}.

Partie 2 - Le mouvement de l'avion

On néglige dans cette partie la rotondité de la Terre et on considérera le référentiel lié à un point O fixe par rapport au sol et situé à 25,0 km d'altitude comme galiléen.

On modélisera l'action qui propulse l'avion par une force unique notée $\vec{F}$.

On rappelle que l'avion est soumis, entre autres, à une force de traînée et à une force de portance (données fournies dans l'énoncé)

Q7. Faire le bilan des forces auxquelles est soumis l'avion, puis les représenter sur un schéma.

Q8. Déterminer, à l'aide d'une analyse dimensionnelle, la dimension des coefficients C_x et C_z.

Q9. Établir les équations différentielles vérifiées par v_x et v_z, en supposant le mouvement dans un plan xOz, avec O un point fixe dans le référentiel arbitrairement choisi.

Q10. Lors de son vol, l'avion atteint une vitesse v_C, appelée « vitesse de croisière », et le mouvement devient rectiligne et uniforme.

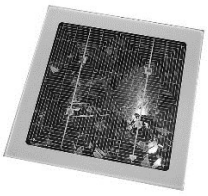
Déterminer l'expression de cette « vitesse de croisière ». Faire l'application numérique.

Q11. En déduire la force de propulsion, puis la puissance de la force associées à cette vitesse.

Q12. De quelle puissance électrique l'avion doit-il ainsi disposer pendant cette phase de vol ? Sachant que la puissance surfacique lumineuse reçue dans la stratosphère est de l'ordre de 1 200 W.m^{-2}, de quelle surface minimale de panneaux photovoltaïques l'avion doit-il disposer ? Commenter.

Partie 3 - Regardons les panneaux de plus près

Les panneaux photovoltaïques sont composés de silicium, un matériau semi-conducteur.



Source : wikipedia.fr

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction ». Elle peut être vide ou partiellement remplie.

L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap » (fossé, interstice en anglais, bande interdite en français). Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction électrique.

Découvert par Antoine Becquerel en 1839, l'effet photovoltaïque permet la « transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique ». Lorsqu'un photon suffisamment énergétique frappe la cellule, il fait passer un électron de charge -e de la bande de valence à la bande de conduction et laisse une liaison covalente incomplète, qu'on appelle trou, de charge +e. Les trous comme les électrons contribuent à la conduction électrique. Le silicium devient ainsi un « mauvais » conducteur.

Q13. Déterminer les énergies maximale et minimale (en eV) des photons dans le domaine du visible.

Que se passe-t-il lorsque le matériau est éclairé par de la lumière visible ?

On peut améliorer cette piètre conductivité en « dopant » le silicium, c'est-à-dire en incluant des éléments chimiques tiers au sein du silicium pur.

Si, au sein du silicium, on met un atome de phosphore avec ses cinq électrons, alors quatre d'entre eux serviront à former les liaisons chimiques, mais le dernier restera libre. Ce silicium est dit « dopé » au phosphore. Inversement, si l'on place du bore avec trois électrons dans la matrice de silicium, alors il y a un manque d'électron à un endroit. Il y a comme un trou.
Le dopage s'effectue par un phénomène de diffusion qui a lieu à température élevée. Lorsque le système est ramené à température ambiante, les impuretés sont alors figées.

On note $c(M,t)$ la concentration en impuretés en un point M à un instant t.

L'inhomogénéité entraîne un mouvement des impuretés, caractérisé par un vecteur densité de courant de particules $\overrightarrow{j_d}(M,t)$. On notera D le coefficient de diffusion dans le semi-conducteur. Le semi-conducteur est assimilé à un milieu homogène et on suppose la diffusion unidirectionnelle. On note $c(x,t)$ la concentration en impuretés.

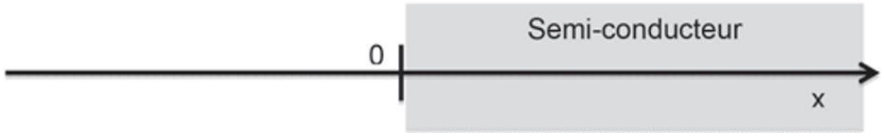


Figure 2 - Milieu semi-conducteur

Q14. En effectuant un bilan de matière dans un volume élémentaire de section S et d'épaisseur dx, situé entre les abscisses x et $x + dx$, traduisant la conservation du nombre d'impuretés, établir une relation entre $j_d(x,t)$ et $c(x,t)$.

Q15. En utilisant la loi de Fick, établir l'équation de diffusion sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\,. \quad (1)$$

À l'instant initial ($t = 0$), la concentration en impuretés est nulle en tout point du semi-conducteur. On note N_0 le nombre d'impuretés par unité de surface introduites à partir de l'instant initial en $x = 0$ à la surface du semi-conducteur considéré comme semi-infini (voir figure 2).

Q16. On cherche, pour $t > 0$, une solution de l'équation de diffusion de la forme :

$c(x,t) = A(t)e^{\left(\frac{-x^2}{B(t)}\right)}$ et $A(t) = \frac{K}{\sqrt{t}}$,avec K une constante positive.
En exploitant la relation (1) en $x = 0$ et en utilisant la conservation de la matière :

- Déterminer l'expression de K en fonction de N_0 et de D.
- Montrer que $B(t) = 4Dt$.

Donnée mathématique : $\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

Q17. Tracer sur un même graphe l'allure de la concentration c en fonction de x à deux instants t_1 et $t_2 > t_1$.

Q18. À une date t_0 fixée, à quelle profondeur δ la concentration est-elle moitié de celle en $x = 0$? Exprimer δ en fonction de D et de t_0. La calculer au bout d'une heure.

Donnée : Le coefficient de diffusion du phosphore dans le silicium à 1 000°C vaut $D = 3{,}4 \times 10^{-14} cm^2.s^{-1}$.

Si les impuretés augmentent la concentration en électrons libres dans le semi-conducteur, on dit que le semi-conducteur est dopé N et si c'est le nombre de trous qui est augmenté, on dit que le semi-conducteur est dopé P. Les électrons de la partie du semi-conducteur dopée N diffusent dans la partie dopée P où la concentration en électrons libres est plus faible, les trous de la partie du semi-conducteur dopée P diffusent dans la partie dopée N.

On obtient ainsi un état d'équilibre et une « jonction PN » (figure 3).

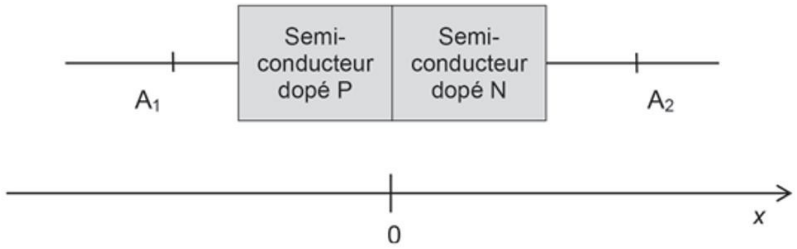


Figure 3 - Présentation de la jonction PN

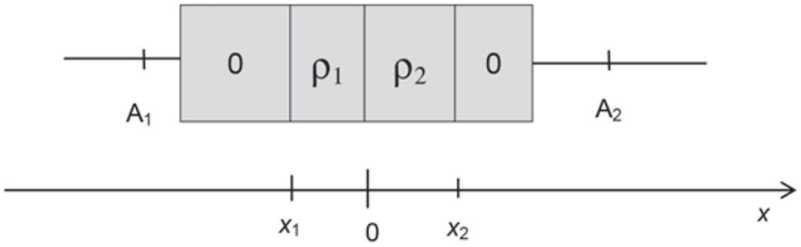


Figure 4 - Schéma représentant l'état d'équilibre

Une fois l'équilibre atteint :

- La région $[x_1, 0]$, avec $x_1 < 0$ est chargée avec une densité volumique algébrique de charge uniforme ρ_1 ;
- La région $[0, x_2]$, avec $x_2 > 0$ est chargée avec une densité volumique de charge algébrique uniforme ρ_2 ;
- En dehors de la zone $[x_1, x_2]$, appelée zone de déplétion, la densité de charge volumique est nulle (figure 4)

Q19. Justifier, dans la zone de déplétion, à l'équilibre, les signes des densités volumiques de charge ($\rho_1 < 0$ et $\rho_2 > 0$), puis établir, en exprimant la neutralité de la zone de déplétion, une relation entre ρ_1, ρ_2, x_1 et x_2.

Q20. On admet que le champ électrique peut s'écrire $\vec{E} = E(x)\vec{e}_x$ dans la jonction et qu'il est nul dans la zone $x < x_1$.

Exprimer le champ électrique en tout point et tracer l'allure de $E(x)$ en fonction de x.

PARTIE CHIMIE

PROBLÈME 1

Procédés de production du sel

Le chlorure de sodium, de formule brute NaCl, est constitué d'ions sodium Na^+ et d'ions chlorure Cl^- et se présente sous forme d'un solide cristallin dans les conditions usuelles de température et de pression. Il est naturellement abondant dans des gisements salifères de la croûte terrestre se situant à des profondeurs accessibles à des fins d'exploitation minière.

Nous nous proposons d'étudier la structure cristallographique du sel ainsi qu'une technique d'extraction : la méthode par dissolution du sel gemme contenu dans les gisements salifères. Des données permettant cette étude sont disponibles en fin de problème.

Partie I - Structure cristallographique du chlorure de sodium

Le chlorure de sodium cristallise sous forme d'halite dans un système cubique. Les ions chlorure Cl^- sont agencés dans un empilement cubique à faces centrées et les ions sodium Na^+ en occupent les sites octaédriques.

Q21. Écrire la configuration électronique du sodium et du chlore dans leur état fondamental. Justifier la stabilité des ions Na^+ et Cl^-.

Q22. Représenter la maille NaCl.

Q23. Exprimer la condition de contact entre les ions de la maille. En déduire la valeur du paramètre de maille a.

Q24. Montrer que la masse volumique du chlorure de sodium vaut $2\ 144\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En déduire le volume qu'occuperait un gisement contenant une masse m égale à 500 tonnes de chlorure de sodium.

Partie II - Production du sel par dissolution

Une partie de la production française de sel est assurée par le procédé de dissolution. Lorsqu'un gisement salifère est identifié (à une profondeur de l'ordre de $1\ 000$ m à $2\ 000$ m), un forage est réalisé et un double tubage est introduit dans la cavité formée. Le tubage interne permet d'injecter de l'eau déminéralisée à l'intérieur du gisement salifère et le tubage externe permet d'aspirer la saumure, c'est-à-dire la solution saturée résultant de la dissolution du sel dans l'eau. On supposera que l'extraction s'opère en deux temps : l'eau pure est d'abord injectée dans la cavité puis, après un certain temps, la saumure obtenue est pompée vers l'extérieur de la cavité pour être stockée dans une cuve en attendant d'être traitée.

Le procédé d'extraction du sel par dissolution peut être résumé par le schéma de la **figure 1** suivante :

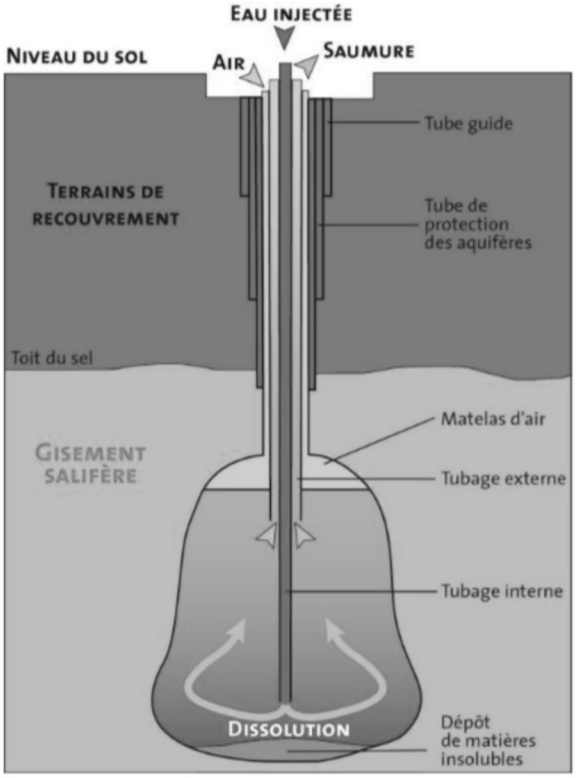


FIGURE 1 – Schéma du procédé d'extraction du sel par dissolution (extrait d'un rapport du Bureau de Recherches Géologiques et Minières)

Q25. Écrire l'équation modélisant la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau pure à 25 °C.

Q26. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H°$ à 298 K. Commenter son signe.

Q27. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G°$ à 298 K et déterminer si la dissolution est favorable thermodynamiquement.

Q28. Déterminer s'il est plus judicieux d'injecter de l'eau à 60 °C ou de l'eau à 25 °C dans la cavité afin de favoriser la dissolution du sel. *Détailler le raisonnement.*

D'autres ions sont présents dans la saumure extraite tels que le calcium Ca^{2+}, présent à la concentration en masse de 6,0 g·L^{-1}, et le magnésium Mg^{2+}, présent à la concentration en masse de 8,0 g·L^{-1} ; c'est pourquoi elle doit être traitée afin de retirer ces impuretés. Pour ce faire, le pH de la solution est augmenté par l'ajout de soude. Le calcium précipite alors sous forme d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et le magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Q29. Tracer le diagramme d'existence de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et déterminer le pH à la frontière.

Q30. Déterminer le pH auquel il faut porter la solution afin de faire précipiter 99 % des ions magnésium.

L'hydroxyde de calcium précipite à partir de pH = 11,8 et 99 % des ions Ca^{2+} auront précipité à pH = 12,8. On supposera que ce sont les deux seules espèces qui précipitent.

Q31. En déduire le pH auquel il faut porter la saumure pour retirer 99 % des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} qu'elle contient.

Données

- Masses molaires et numéros atomiques :

élément	H	C	O	Na	Mg	Cl
numéro atomique	1	6	8	11	12	17
masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	23,0	24,3	35,5

- Rayons ioniques : $r(Na^+) = 102$ pm ; $r(Cl^-) = 181$ pm
- Constantes d'équilibre à 298 K : $K_s(Mg(OH)_2) = 5,61 \cdot 10^{-12}$; $K_e = 10^{-14}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J·mol^{-1}·K^{-1}
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
- Enthalpies standard de formation : $\Delta_f H°(Na^+_{(aq)}) = -240,12$ kJ·mol^{-1} ; $\Delta_f H°(Cl^-_{(aq)}) = -167,16$ kJ·mol^{-1} ; $\Delta_f H°(NaCl_{(s)}) = -411,15$ kJ·mol^{-1}
- Entropie standard de dissolution de $NaCl_{(s)}$: $\Delta_r S° = 43,37$ J·mol^{-1}·K^{-1}

PROBLÈME 2

Synthèse totale du longifolène

Le longifolène est un hydrocarbure tricyclique de formule brute $C_{15}H_{24}$ appartenant à la catégorie des sesquiterpènes et est présent dans la résine de certains pins. Il constitue un intermédiaire de synthèse utile dans la préparation d'un agent d'hydroboration chiral.

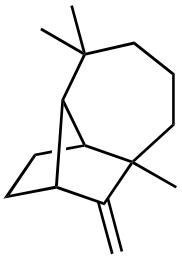


FIGURE 2 – Structure du longifolène

Sa synthèse totale a été réalisée pour la première fois par E.J. Corey et son équipe (1961) à partir de la cétone de Wieland-Miescher, un intermédiaire couramment utilisé dans la synthèse de terpènes à cette époque.

Nous nous proposons d'étudier la synthèse historique au cours de laquelle une grande variété de réactifs sont utilisés. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté au **document 1** et les abréviations permettant d'éclaircir les notations employées au **tableau 1**.

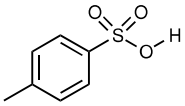
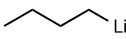
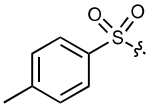
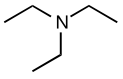
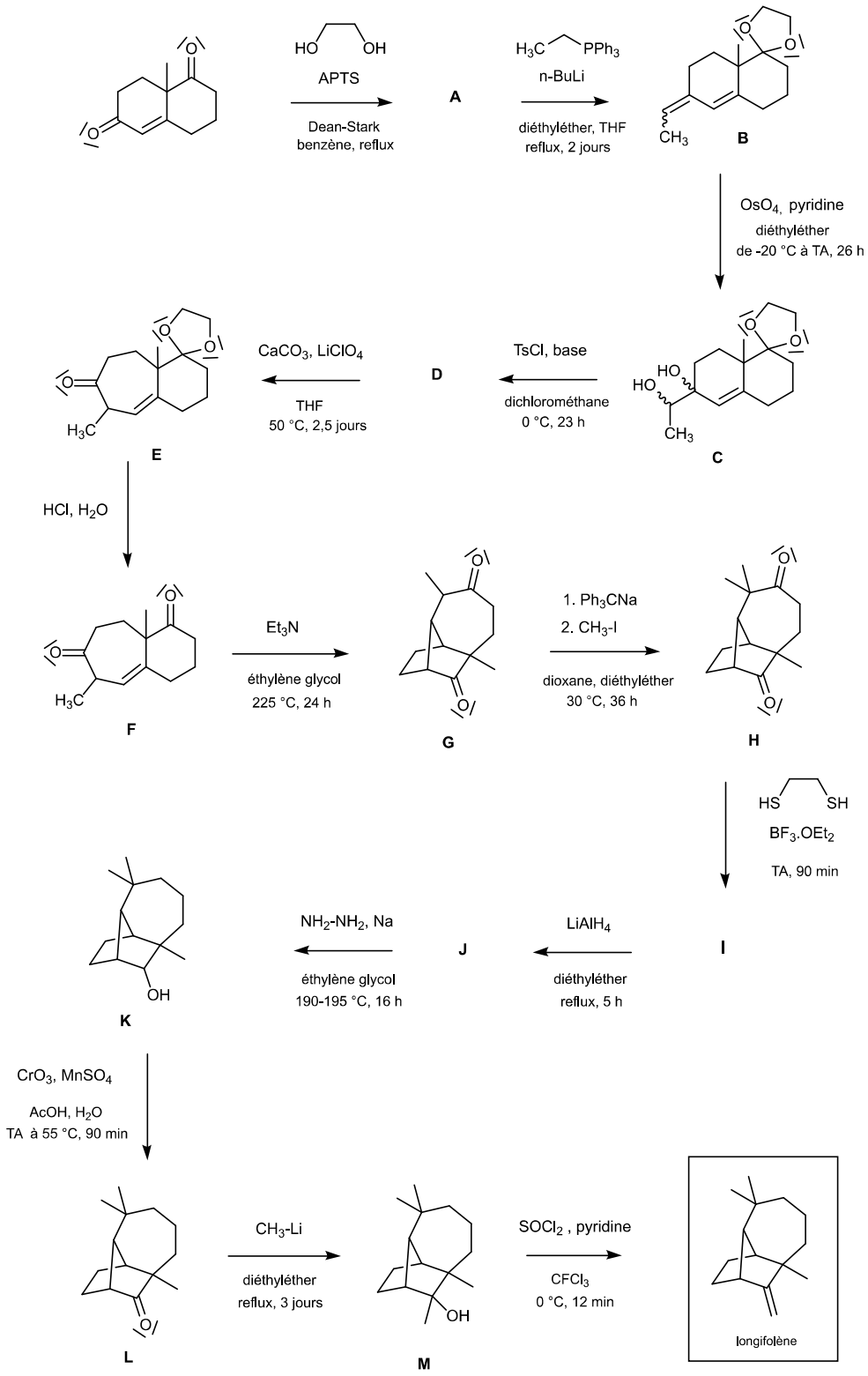
abréviation	nom	formule	abréviation	nom	formule
APTS	acide *p*-toluènesulfonique		Ph	phényle	
n-BuLi	n-butyllithium		pyr	pyridine	
Ts	tosyle		AcOH	acide éthanoïque	/
THF	tétrahydrofurane		TA	température ambiante	/
Et_3N	triéthylamine				

TABLEAU 1 – Abréviations et structures des réactifs utilisés au cours de la synthèse

Document 1 - Synthèse totale du longifolène



Sources : *Total synthesis of d,l-longifolene*, E.J. Corey, M. Ohno, P.A. Vatakencherry, and R.B. Mitra, *JACS*, **1961** 83 (5), 1251-1253
Total synthesis of longifolene, E.J. Corey, M. Ohno, R.B. Mitra, and Paul A. Vatakencherry, *JACS*, **1964** 86 (3), 478-485

Partie I - Augmentation de la taille du cycle

La première partie de la synthèse concerne les molécules **A** à **E** et vise à augmenter le nombre d'atomes de carbone du cycle.

Q32. Schématiser le montage Dean-Stark utilisé lors de la première étape et expliquer son intérêt.

Q33. Indiquer la structure du produit **A** et le mécanisme de sa formation.

Le produit **C** obtenu est mis en réaction avec du chlorure de tosyle, noté TsCl, en présence d'une base. C'est ici le groupement hydroxyle le moins encombré qui réagit et on supposera que la base utilisée est de la pyridine.

Q34. Indiquer la structure du produit **D** et proposer un mécanisme pour sa formation.

La transformation de **E** en **F** est une hydrolyse de la fonction acétal de **E** par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Q35. Expliquer l'utilité du passage par un acétal.

Partie II - Cyclisation et transformation de groupements fonctionnels

La transformation chimique de **F** en **G** est une cyclisation réalisée en présence d'une base, la triéthylamine, notée Et_3N. La transformation ne se fait pas directement à partir de **F** mais à partir d'un intermédiaire généré *in situ*, noté **F'**, et de formule topologique :

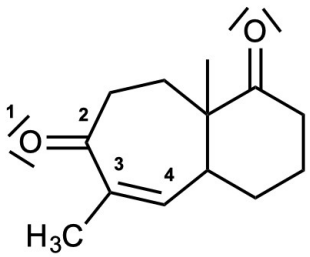
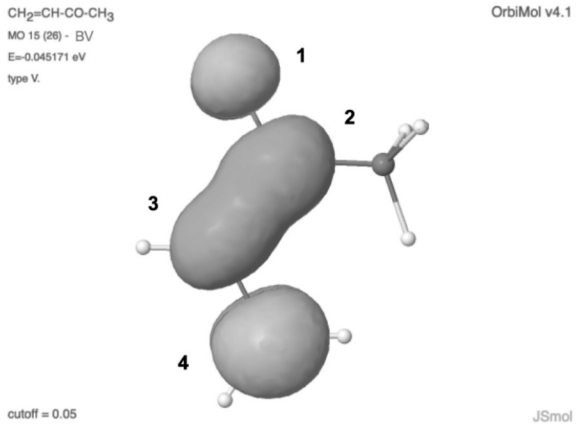


FIGURE 3 – Structure de l'intermédiaire **F'**

Pour expliquer sa réactivité, on peut modéliser la fonction α-énone de l'intermédiaire **F'** par la molécule de but-3-èn-2-one qui présente un système conjugué similaire. Des informations complémentaires sont proposées dans le **document 2**.

Document 2 - Orbitales frontalières de la but-3-èn-2-one

L'orbitale basse vacante (BV) de la but-3-èn-2-one est représentée ci-dessous. La numérotation sur le document correspond à la numérotation des atomes du système conjugué.



numéro de l'atome	1	2	3	4
nature de l'atome	O	C	C	C
coefficients	0,42	-0,48	-0,44	0,61

Source : http ://www/lct.jussieu.f/pagesperso/orbimol/, P. Chaquin et F. Fuster, OrbiMol, Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC.

Q36. Identifier deux sites électrophiles possibles appartenant au système conjugué de **F'**. Justifier par l'écriture des formes mésomères de la but-3-èn-2-one.

Q37. Compte tenu de la structure du produit **G**, interpréter la régiosélectivité de la transformation à l'aide de la théorie des orbitales frontalières.

Q38. En déduire le mécanisme de la réaction de cyclisation du composé **F'**.

La transformation de **G** en **H** est une C-alkylation en α de la fonction cétone. Cette réaction implique la formation d'un énolate grâce à l'action du carbanion trityle Ph_3C^- qui joue le rôle de base.
Il est possible d'adopter la représentation suivante afin de simplifier l'écriture de la molécule **G**.

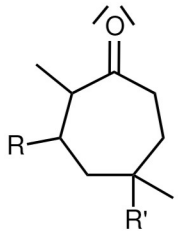


FIGURE 4 – Représentation simplifiée de la molécule **G**

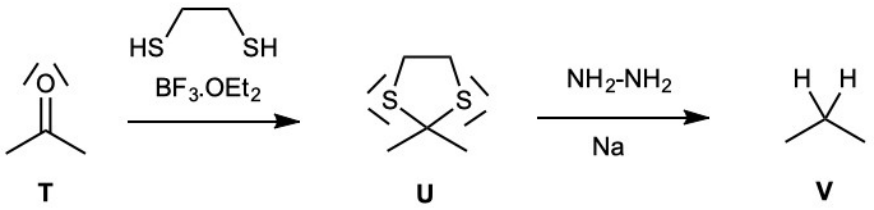
Q39. Écrire les structures des deux énolates possiblement formés lors de la transformation de **G** en **H** et indiquer, en justifiant, lequel est le plus stable. Indiquer si le produit **H** est issu de l'énolate le plus stable ou le moins stable et proposer une justification.

Q40. Écrire le mécanisme de la transformation conduisant au composé **H**.

Les propriétés voisines des atomes de soufre et d'oxygène permettent de réaliser des réactions analogues. La transformation de **H** vers **I** est une thioacétalisation qui fonctionne sur le modèle de la réaction d'acétalisation. La molécule **I** est ensuite mise en présence du tétrahydruroaluminate de lithium $LiAlH_4$, puis le produit **J** obtenu est ensuite mis en présence d'hydrazine NH_2-NH_2 et de sodium métallique Na pour obtenir le composé **K**.

Document 3 - Variante de la réduction de Wolff-Kishner

Cette réaction est constituée d'un enchaînement de deux transformations chimiques. La première est une thioacétalisation et permet de former un thioactétal à partir d'un dérivé carbonylé. La deuxième est une réduction, adaptée de la réduction de Wolff-Kishner, qui permet de réduire le thioacétal en rompant les deux liaisons C-S avec la chaîne carbonée principale.



On rappelle les électronégativités de quelques éléments selon l'échelle de Pauling : $\chi_H = 2,20$; $\chi_C = 2,55$; $\chi_O = 3,44$.

Q41. Montrer que la variante de la réaction de Wolff-Kishner présentée dans le **document 3** correspond à une réduction du groupement carbonyle de **T** en alcane **V**.

Q42. Déterminer la structure des molécules **I** et **J** .

Q43. Indiquer les deux objectifs de l'enchaînement des transformations chimiques conduisant de la molécule **H** à **K**. Justifier.

FIN

IMPRIMERIE NATIONALE – 24 1103 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Grandeurs, unités, analyse dimensionnelle et ordres de grandeur
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions de dissolution et de précipitation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/e3a/pc