

Premier problème : Mécanique du yo-yo à débrayage.

I - 1

L'énergie mécanique se conserve. En effet, $dE_m = P_{int}^{nc} + P_{ext}^{nc}$. Le système est solide, donc $P_{int}^{nc} = 0$ et la puissance des forces de frottement, comme la réaction du support est nulle car il y a roulement sans glissement.

I - 2

$E_m = Cste \Leftrightarrow E_c + E_p = Cste$. $E_c = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} J \dot{\varphi}^2$. $E_p = -Mg \sin(\alpha) \cdot x$. La condition de roulement sans glissement est, si le sens positif est défini par le sens trigonométrique, $R_e \cdot \dot{\varphi} = -\dot{x}$, donc $E_m(0) = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} J \frac{\dot{x}^2}{R_e^2} - Mg \sin(\alpha) \cdot x$. On dérive une fois par rapport au temps cette équation pour obtenir

$0 = M \dot{x} \cdot \ddot{x} + J \frac{\dot{x} \ddot{x}}{R_e^2} - Mg \sin(\alpha) \dot{x}$, en simplifiant par $\dot{x}$, on obtient, l'équation différentielle du mouvement.

$$\ddot{x} \left(1 + \frac{J}{MR_e^2} \right) = g \sin(\alpha) \quad x(t) = \frac{g \sin(\alpha)}{1 + \frac{J}{MR_e^2}} \cdot \frac{t^2}{2}$$

. On intègre deux fois par rapport au temps, il vient,

$$J = MR_e^2 \left(\frac{g \sin(\alpha) t^2}{2 \cdot x(t)} - 1 \right) \quad \text{A.N. : } J = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ kg.m}^2.$$

Finalement,

II - 1

$$E = E(0) \Leftrightarrow \frac{1}{2} M \dot{z}^2 + \frac{1}{2} J \frac{\dot{z}^2}{r_m^2} - Mgz = 0 \quad \dot{z} = \sqrt{\frac{Mgz}{\frac{1}{2} \frac{J}{r_m^2} + \frac{1}{2} M}}$$

En utilisant un bilan d'énergie,

, on en déduit

II - 2 - a

La perte d'épaisseur est ε sur un tour, soit $d\rho = -\varepsilon \frac{d\varphi}{2\pi}$. On intègre $\rho = R_0 - \varepsilon \frac{\varphi}{2\pi}$

II - 2 - b

En coordonnées polaires (ρ, φ) , la longueur de fil déroulé est donnée par $dz = \sqrt{d\rho^2 + (\rho d\varphi)^2}$. En injectant

$$dz = \sqrt{\left(\varepsilon \frac{d\varphi}{2\pi} \right)^2 + \left(\left(R_0 - \varepsilon \frac{\varphi}{2\pi} \right) d\varphi \right)^2} \Leftrightarrow dz = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{2\pi} \right)^2 + \left(R_0 - \varepsilon \frac{\varphi}{2\pi} \right)^2} \cdot d\varphi$$

les expressions de ρ et $d\rho$, on trouve,

$$dz = R_0 \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{2\pi R_0} \right)^2 + \left(1 - \varepsilon \frac{\varphi}{2\pi R_0} \right)^2} \cdot d\varphi \Leftrightarrow dz \approx R_0 \left(1 - \varepsilon \frac{\varphi}{2\pi R_0} \right) \cdot d\varphi$$

. En intégrant, avec $z(0) = 0$ et $\varphi(0) = 0$, il vient,

$$z \approx R_0 \varphi \left(1 - \varepsilon \frac{\varphi}{4\pi R_0} \right) \quad \varepsilon \frac{\varphi^2}{4\pi R_0} + \varphi - \frac{z}{R_0} = 0 \quad \varphi = \frac{2\pi R_0}{\varepsilon} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon z}{\pi R_0^2}} \right)$$

. φ est la solution de l'équation en φ :

soit,

(1).

II - 2 - c

On procède comme à la question II - 1, En utilisant un bilan d'énergie. $E = E(0) \Leftrightarrow \frac{1}{2} M \dot{z}^2 + \frac{1}{2} J \dot{\phi}^2 - Mgz = 0$.

On évalue $\dot{\phi}$ en dérivant la relation (1) $\dot{\phi} = \frac{\dot{z}}{\left(\sqrt{R_0^2 - \frac{\varepsilon z}{\pi}} \right)}$. On en déduit $\dot{z} = \sqrt{\frac{2Mgz}{\frac{J}{R_0^2 - \frac{\varepsilon z}{\pi}} + M}}$.

II - 2 - d

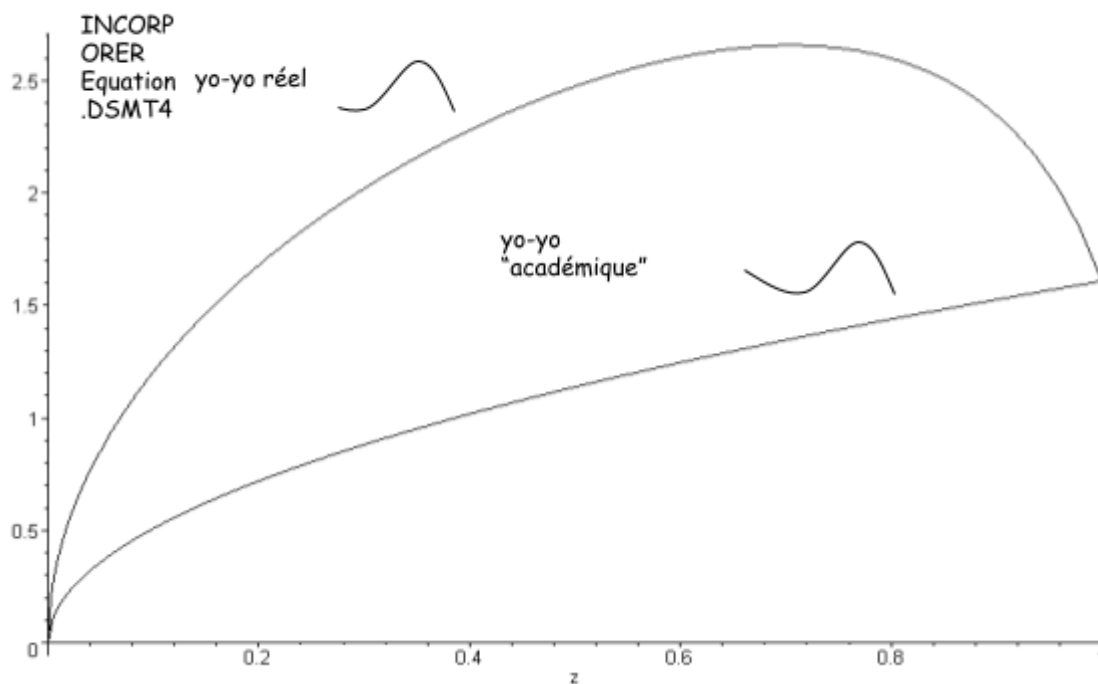
La longueur de la ficelle est l . $\rho = r_m$ quand toute la ficelle est déroulée et par conséquent quand $\phi = \phi_{\max}$.

$r_m = R_0 - \frac{\varepsilon}{2\pi} \phi_{\max}$ et $\phi_{\max} = \frac{2\pi R_0}{\varepsilon} \cdot \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon l}{\pi R_0^2}} \right)$ donc $R_0^2 = r_m^2 + \frac{\varepsilon l}{\pi}$. Il suffit de remplacer dans

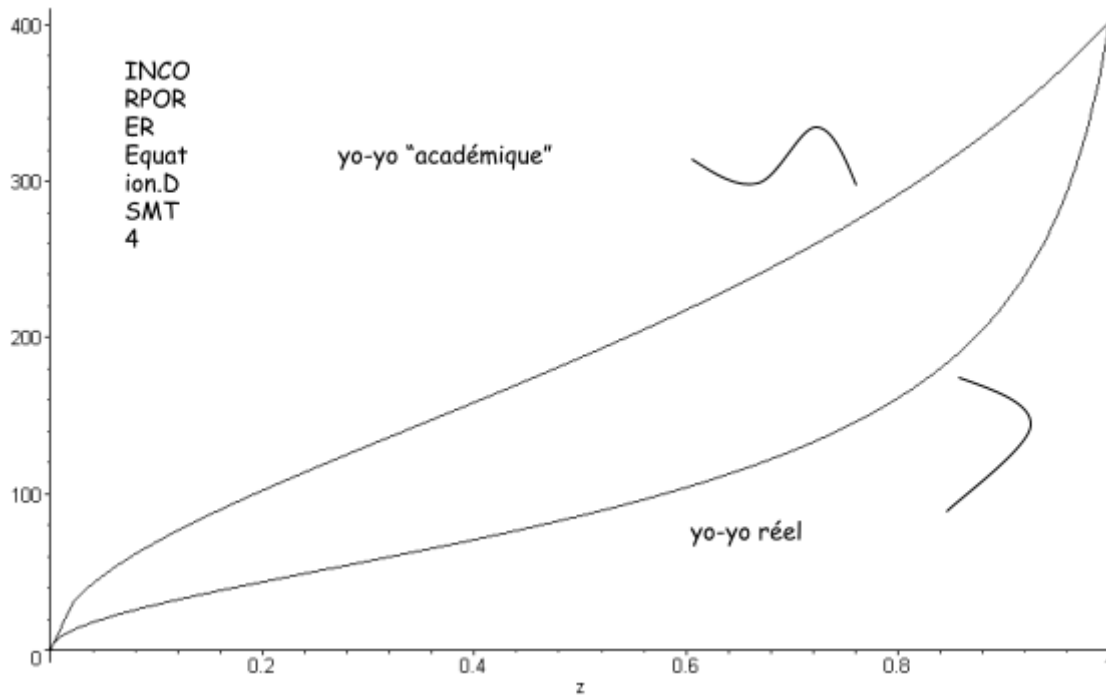
l'expression de la question précédente : $\dot{z} = \sqrt{\frac{2Mgz}{\frac{J}{r_m^2 - \frac{\varepsilon(z-l)}{\pi}} + M}}$.

II - 2 - e

Le yo-yo réel possède une vitesse de chute plus grande, et celle-ci passe par un maximum. Les vitesses finales sont identiques.



Pour la vitesse angulaire, le résultat est inverse. Le yo-yo réel est moins rapide. En bout de ficelle, les vitesses sont aussi identiques et valent 400 rad.s^{-1} .



II - 2 - f

Le calcul donne immédiatement $t = 1,07 \text{ s}$ pour le yo-yo académique. La différence vient du frottement de l'air, mais aussi de la façon dont s'enroule la ficelle sur l'anneau.

III - 1

L'énergie potentielle a deux origines, l'énergie potentielle d'inertie d'entraînement et l'énergie potentielle élastique du ressorts. On peut calculer le travail élémentaire et en déduire $E_{p,i}$.

$$\delta T = \vec{F}_{i,e} \cdot d\vec{r} \cdot \vec{e}_r \Leftrightarrow \delta T = -m \frac{v^2}{r} \cdot dr \Leftrightarrow \delta T = -m \dot{\varphi}^2 r \cdot dr$$

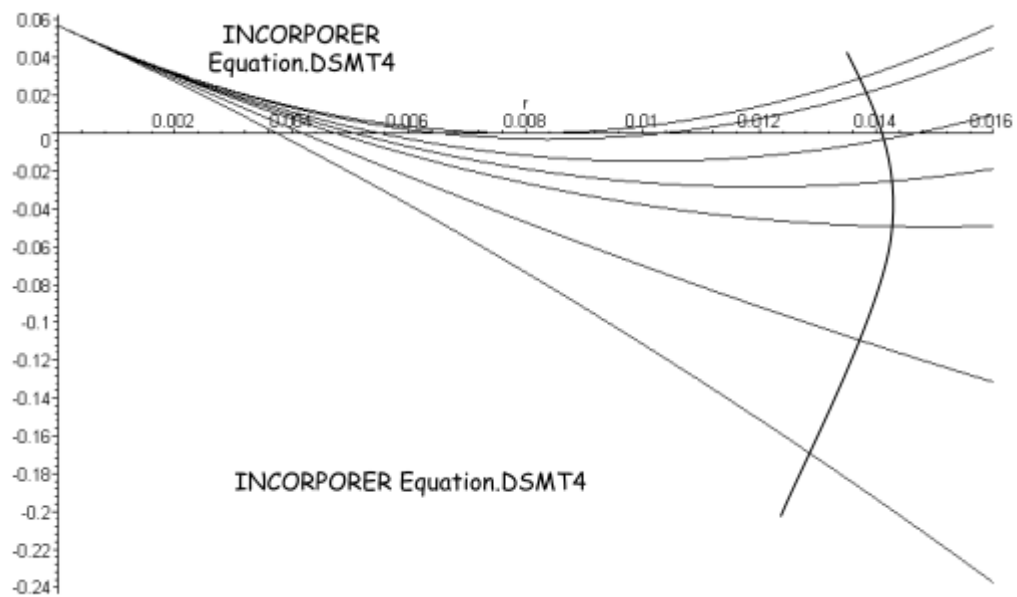
. On tire de l'expression du travail élémentaire l'énergie

potentielle d'inertie d'entraînement pour les quatre ressorts : $E_{p,i} = -2.m.\dot{\varphi}^2 r^2 + Cste$

Pour l'énergie potentielle élastique : $E_{p,k} = 4 \left(\frac{1}{2} k ((R - e - r) - l_0)^2 \right) + Cste$. On néglige le poids.

Finalement, $E_p = -2.m.\dot{\varphi}^2 r^2 + 2.k((R - e - r) - l_0)^2 + Cste$

III - 2



Commentaires des courbes.

L'énergie potentielle est la somme de l'énergie potentielle due à la rotation des masses, c'est une parabole de concavité négative, et de l'énergie potentielle due aux ressorts, c'est une parabole de concavité positive. La rupture du contact en P à lieu quand l' E_p passe par un minimum en $r = r_0$. C'est l'objet de la question suivante.

III - 3

La vitesse de rotation limite correspond l'annulation de la dérivée de E_p pour $r = r_0$ soit,

$$\frac{dE_p}{dr} = 0 \Leftrightarrow -m\dot{\varphi}^2 r_0 - k(R - e - l_0 - r_0) = 0 \quad . \text{ On peut alors exprimer } \dot{\varphi}_1 = \sqrt{\frac{k(e + l_0 + r_0 - R)}{m.r_0}} .$$

III - 4

Le calcul donne une vitesse de 320 rad.s^{-1} . Ceci voudrait dire que le dispositif anti roue libre se déclenche durant la chute libre puisque cette vitesse est inférieure à la vitesse maximale observée dans la chute libre. La mesure de cette vitesse montre que le calcul théorique est en deçà de la valeur réelle et que par conséquent des frottements solides doivent intervenir. Le yo-yo doit être lancé avec de l'énergie cinétique afin de faire apparaître la mise en roue libre.

Deuxième problème de physique : Etude d'un capteur solaire.

1 -

$$dU = \delta U^e + \delta U^p$$

... Si il y a une variation de U dans le volume élémentaire considéré, ...
... c'est parce que de l'énergie a été échangée...
... ou produite, au sens algébrique.

Le bilan d'énergie se limite à l'énergie interne : . Le système élémentaire considéré est la tranche d'absorbeur comprise entre x et $x + dx$. Il n'y a que de l'énergie échangée, par de création (production) d'énergie.

$$dU = M_a \cdot \frac{dx}{L} \cdot C_a \cdot dT_a \quad , \quad \delta U^e = [-\alpha_0 (T_a(x, t) - T_0) - \alpha_f (T_a(x, t) - T(x, t))] \cdot l \cdot dx \cdot dt + P_s(t) \cdot l \cdot dx \cdot dt$$

En séparant $T_a(x, t)$ des autres variables :

$$M_a \cdot \frac{C_a}{L \cdot l} \cdot \frac{\partial T_a(x, t)}{\partial t} + (\alpha_0 + \alpha_f) \cdot T_a(x, t) = \alpha_0 \cdot T_0 + \alpha_f \cdot T(x, t) + P_s(t)$$

2 -

Le bilan d'énergie pour le fluide nécessite de bien définir le système fermé que l'on étudie.

On définit d'abord la surface de contrôle : S_c est la surface de l'enveloppe de fluide compris entre x et $x + dx$.

A t , le système est constitué de la masse entrant entre t et $t + dt$ dans la surface de contrôle et de la masse de fluide à l'intérieur de cette surface à t .

A $t + dt$, le système est constitué de la masse sortant entre t et $t + dt$ de la surface de contrôle et de la masse de fluide à l'intérieur de cette surface à $t + dt$.

Premièrement faisant un bilan d'énergie pour le système fermé précédemment défini :

$$U^f(t) = U(t) + \delta m \cdot C \cdot T(x, t)$$

Énergie interne du système fermé à t Énergie interne de la surface de contrôle à t Énergie interne entrant dans S_c entre t et $t + dt$

A t , soit $U^f(t) = \mu \cdot h \cdot l \cdot dx \cdot C \cdot T(x, t) + \mu \cdot h \cdot l \cdot v \cdot dt \cdot C \cdot T(x, t)$

$$U^f(t + dt) = U(t + dt) + \delta m \cdot C \cdot T(x + dx, t)$$

Énergie interne du système fermé à $t + dt$ Énergie interne de la surface de contrôle à $t + dt$ Énergie interne sortant, en $x + dx$, de S_c entre t et $t + dt$

A $t + dt$, soit

$$U^f(t + dt) = \mu \cdot h \cdot l \cdot dx \cdot C \cdot T(x, t + dt) + \mu \cdot h \cdot l \cdot V \cdot dt \cdot C \cdot T(x + dx, t)$$

Pour évaluer la variation d'énergie interne du système fermé, on fait la différence entre les deux

expression, $U^f(t + dt) - U^f(t) = dU^f$, soit $dU^f = \mu \cdot h \cdot l \cdot dx \cdot C \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \cdot dt + \mu \cdot h \cdot l \cdot v \cdot dt \cdot C \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \cdot dx$

On évalue maintenant les échanges d'énergie : δU^e . $\delta U^e = \alpha_f (T_a(x, t) - T(x, t)) \cdot l \cdot dx \cdot dt$

Finalement, $\mu \cdot h \cdot C \cdot \left(\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) = \alpha_f (T_a(x, t) - T(x, t))$

3 -

On néglige la capacité thermique de l'absorbeur : cela signifie que l'absorbeur cède aux fluides qui l'environnent, air ambiant, fluide caloporteur, toute la puissance solaire qu'il absorbe. L'équation établie en

1, se simplifie : $(\alpha_0 + \alpha_f) \cdot T_a(x, t) = \alpha_0 \cdot T_0 + \alpha_f \cdot T(x, t) + P_s(t)$

On substitue T_a dans l'équation établie en 2, soit :

$$\mu \cdot h \cdot C \cdot \left(\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) + \frac{\alpha_f \cdot \alpha_0 \cdot T(x, t)}{\alpha_0 + \alpha_f} = \alpha_f \left(\frac{\alpha_0 \cdot T_0 + P_s(t)}{\alpha_0 + \alpha_f} \right)$$

4 -

On se place en régime stationnaire. L'équation précédente s'écrit alors :

$$\mu \cdot h \cdot C \cdot v \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} + \frac{\alpha_f \cdot \alpha_0 \cdot T(x, t)}{\alpha_0 + \alpha_f} = \alpha_f \left(\frac{\alpha_0 \cdot T_0 + P_s(t)}{\alpha_0 + \alpha_f} \right) \quad \text{soit encore}$$

$$\frac{dT(x, t)}{dx} + \frac{\alpha_f \cdot \alpha_0}{(\alpha_0 + \alpha_f) \mu \cdot h \cdot C \cdot v} T(x, t) = \frac{\alpha_f \cdot \alpha_0}{(\alpha_0 + \alpha_f) \mu \cdot h \cdot C \cdot v} \left(T_0 + \frac{P_s(t)}{\alpha_0} \right), \quad \text{ou bien, en utilisant les notations}$$

proposées :

$$\frac{dT(x, t)}{dx} + \frac{\eta}{L} T(x, t) = \frac{\eta}{L} T^*$$

La solution de cette équation est de la forme (c'est une ED du 1^{er} ordre) :

$$T(x) = T^* + Cste \cdot \exp\left(-\frac{x\eta}{L}\right)$$

Comme $T(0) = T_e$, on obtient,

$$T(x) = T^* + (T_e - T^*) \cdot \exp\left(-\frac{x\eta}{L}\right)$$

$$[\eta] = \left[\frac{\alpha_f}{(\alpha_0 + \alpha_f)} \cdot \frac{\alpha_0 L}{\mu \cdot h \cdot C \cdot v} \right] = \left[\frac{\alpha_0 L}{\mu \cdot h \cdot C \cdot v} \right]$$

sans dimension

Dimension de η :

$[\alpha_0] = \text{Puissance} / \text{surface} / \text{température}$

$[C] = \text{énergie} / \text{masse} / \text{température}$

$$[\eta] = \frac{\text{Puissance}}{\text{Surface} \cdot \text{Température}} \cdot \frac{\text{Masse} \cdot \text{Température}}{\text{Energie}} \cdot \frac{\text{Longueur}}{\text{Masse} / \text{Volume} \cdot \text{longueur} \cdot \text{vitesse}} ;$$

soit

$$[\eta] = \frac{\text{Puissance}}{\text{Surface} \cdot \text{Energie}} \cdot \frac{\text{Volume}}{\text{vitesse}} = \frac{\text{Puissance}}{\text{Surface} \cdot \text{Energie}} \cdot \frac{\text{Volume} \cdot \text{Temps}}{\text{Longueur}} = \text{sans dimension.}$$

T^* est la température limite qu'attendrait le fluide pour un capteur infiniment long.

5 -

$$T(L) = T^* + (T_e - T^*) \exp(-\eta L)$$

Naturellement $T_e <$

T^* . Optimiser $T(L)$, et par conséquent augmenter $T(L)$ exige d'augmenter η , soit les facteur A et B.

Pour A, il faut augmenter $\checkmark f$ devant $\checkmark 0$. Il faut donc favoriser les échanges thermiques avec l'eau et non avec l'air. C'est tout l'intérêt du dispositif.

A = 1 au maximum.

Pour B, INCORPORER Equation.DSMT4 . On a fait apparaître la surface d'échange de chaleur et le débit volumique (l . h.v)

B augmente comme la surface et diminue comme le débit volumique.

6 -

La puissance reçue par le capteur est : INCORPORER Equation.DSMT4 , soit INCORPORER Equation.DSMT4

7 - Application numérique.

INCORPORER Equation.DSMT4 .

INCORPORER Equation.DSMT4 or le débit volumique ($l \cdot h \cdot v$) = INCORPORER Equation.DSMT4 soit

INCORPORER Equation.DSMT4

INCORPORER Equation.DSMT4 .

INCORPORER Equation.DSMT4 .

CHIMIE : Partie C.

C - I - 1

Fluor, chlore, brome, iode, astate.

C - I - 2

Les halogènes appartiennent à la dernière colonne.

C - I - 3

F : $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$; [He] $(2s)^2 (2p)^5$; Cl : [Ne] $(3s)^2 (3p)^5$; Br : [Ar] $(4p)^5 (4s)^2 (3d)^{10}$; I : [Kr] $(4d)^{10} (5s)^2 (5p)^5$

On obtient ces configurations à l'aide du principe de Pauli et des règles de Kelchkowsky et Hünd.

C - I - 4

Le rayon ionique d'un ion est le rayon de la dernière O.A. occupée. Les configurations des ions sont :

F⁻ : [He] $(2s)^2 (2p)^6$; Cl⁻ : [Ne] $(3s)^2 (3p)^6$; Br⁻ : [Ar] $(3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6$; I⁻ : [Kr] $(4d)^{10} (5s)^2 (5p)^6$.

A l'aide de la formule donnée on trouve :

INCORPORER Equation.DSMT4 ; INCORPORER Equation.DSMT4 ; INCORPORER Equation.DSMT4 ;
INCORPORER Equation.DSMT4

On a donc $R_i(I^-) > R_i(Br^-) > R_i(Cl^-) > R_i(F^-)$.

C - I - 5

On constate que les valeurs théoriques sont bien inférieures aux valeurs expérimentales.

Le modèle de Slater n'est qu'approximatif.

C - I - 6

La polarisabilité correspond à la capacité qu'à un atome à subir la déformation d'un nuage électronique sous l'action d'un champ électrique.

Elle augmente : - quand la charge de l'anion augmente, - quand le rayon ionique de l'anion augmente.

Les halogénures ont la même charge, il suffit donc de comparer leur rayon ionique pour déterminer l'anion qui a la polarisabilité la plus importante, soit par ordre de polarisabilité croissante $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

C - I - 7

L'énergie d'ionisation diminue quand on descend la colonne des halogènes.

la charge effective d'un électron de valence augmente faiblement du F au Br puis est constante.

en revanche, le rayon atomique augmente du fluor à l'iode.

Il en résulte que l'interaction des électrons de valence avec le noyau est de plus en plus faible du F à l'I.

D'où une énergie d'ionisation qui diminue du fluor à l'iode.

C - II - 1

F₂ : gazeux ; Cl₂ : gazeux ; Br₂ : liquide ; I₂ : solide. Dans F₂, la liaison n'est pas fortement polarisable.

L'interaction du type London est faible. Cette interaction augmente dans Cl₂ puis Br₂ et enfin I₂ où les liaisons sont de plus en plus polarisables. Il en résulte une cohésion de plus en plus grande pour les molécules I₂ (I₂ sera donc solide), Br₂ sera liquide car la cohésion est moins forte. Cl₂ et F₂ seront gazeux, car les interactions sont faibles.

C - II - 2 - a

I₂ est un cristal moléculaire.

C - II - 2 - b

représente I - I.

Nombre de molécules par maille :

INCORPORER Equation.DSMT4 .

C - II - 2 - c

INCORPORER Equation.DSMT4

C - II - 3 - a

Le Cl₂ est un gaz toxique. Il est interdit au laboratoire (mortel).

C - II - 3 - b

INCORPORER Equation.DSMT4 . INCORPORER Equation.DSMT4 = 0.

C - II - 3 - c

INCORPORER Equation.DSMT4

C - II - 4 - a

A = HClO ; B = Cl₂ ; C = Cl⁻ ; D = ClO⁻.

C - II - 4 - b

Traçons sur le graphe les couples de l'eau :

H₂O/O₂ : H₂O = $\frac{1}{2}$ O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ ; INCORPORER Equation.DSMT4

soit INCORPORER Equation.DSMT4

H₂/H₂O : 2H⁺ + 2e⁻ = H₂(g) ; INCORPORER Equation.DSMT4

soit INCORPORER Equation.DSMT4

On peut tracer sur le graphe le domaine de l'eau. Cl₂ et H₂O ont des domaines disjoints, donc Cl₂ est instable.

En outre à pH = 2, il se dismute en HClO et Cl⁻.

C - II - 4 - c

Si on acidifie le milieu, on a ClO⁻ qui devient, à partir de pH = 7,6, HClO

A partir de pH < 2, HClO et Cl⁻ forme Cl₂ qui peut alors se dégazer. Le gaz est toxique.

C - II - 5 - a

On a I₂(sol) + 2 e⁻ = 2 I⁻(aq) INCORPORER Equation.DSMT4

2 I⁻(aq) = I₂(aq) + 2 e⁻ INCORPORER Equation.DSMT4

I₂(sol) = I₂(aq) INCORPORER Equation.DSMT4

INCORPORER Equation.DSMT4 soit INCORPORER Equation.DSMT4

C - II - 5 - b

On a K_s = s = 1,3.10⁻³ mol.L⁻¹ .

C - II - 5 - c

On ajoute des ions iodure I⁻ qui complexent I₂ pour donner I₂ + I⁻ = I₃⁻. I₂ peut ensuite être régénéré.

C - III - 1

On a R_c(F) < R_c(Cl) < R_c(Br) < R_c(I). Or d(C-X) = R_c(C) + R_c(X) . Le classement est donc le même puisque R_c(C) = C_{ste}.

C - III - 2

Quand deux atomes sont liés par une liaison covalente et que ces deux atomes n'ont pas la même

électronégativité, les barycentres des charges + et - sont décalés. On a alors apparition d'un moment dipolaire. INCORPORER Equation.DSMT4 . INCORPORER Equation.DSMT4 . Le moment dipolaire dépend de la charge mais aussi de la distance de la liaison .

Quand $\chi(X)$ augmente, μ augmente, mais la distance C-X augmente aussi quand on passe de F à I.

Conclusion, il y a donc pour le fluor deux effets antagonistes : la plus grande différence d'électronégativité et la plus petite longueur de liaison.

Finalement, μ augmente de F à Cl car c'est la longueur de liaison qui est prépondérante et μ diminue de Cl à I à cause de l'électronégativité.

C - III - 3

Pour les composés halogénés, les interactions de London sont plus importantes que pour CH₄. On a également des forces intermoléculaires (dipôle/dipôle) qui ne sont pas présentes pour CH₄. La T_{eb} (CH₄) < T_{eb} (composés halogénés).

C - IV - 1 - a

$\text{NaI} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br} = \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{I} + \text{NaBr}$.

$\text{NaI} + \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CH}_3 = \text{CH}_3\text{-CHI-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{NaBr}$.

C - IV - 1 - b

Le nucléophile est l'ion iodure, le nucléofuge l'ion bromure.

C - IV - 1 - c

I⁻ est un excellent nucléofuge (polarisable et chargé)

C - IV - 1 - d

Acétone = solvant polaire aprotique

C - IV - 1 - e

Un solvant aprotique ne solvate pas les anions et ne diminue pas la force du nucléophile.

Un nucléophile fort est favorable à une réaction du type S_N2, tout comme un solvant aprotique.

Conclusion : la substitution est de type S_N2.

C - IV - 1 - f

La réactivité des halogénures primaires est plus importante que celle des halogénures secondaires. La réaction de substitution est plus rapide. Moins d'encombrement stérique.

C - IV - 2 - a

Le nucléophile est l'éthanol. C'est un mauvais nucléophile. Espèce non chargée et peu polarisable.

C - IV - 2 - b

Le solvant éthanol est polaire protique.

C - IV - 2 - c

Le nitrate d'argent a pour but de rompre facilement la liaison C - Br pour donner le précipité AgBr(sol).

C - IV - 2 - d

Le nucléophile est faible, ce qui est défavorable à une S_N2, mais favorable à une S_N1.

L'iodure d'argent permet de rompre la liaison C-Br et de former le carbocation.

Le solvant EtOH est protique et polaire. Le caractère protique stabilise le nucléophile en le rendant moins nucléophile. Le caractère polaire permet l'existence d'espèces ioniques : carbocations, halogénures.

Tous ces éléments favorisent une réaction du type S_N1.

La réactivité des halogénures tertiaires est plus grande que pour des halogénures secondaires (relâchement

stérique, et stabilisation de carbocation), pour une SN1.

C - IV - 2 - e

On étudie le mécanisme SN1 à partir de l'halogénure tertiaire.

C - V - 1

Il s'agit du 1-bromo-4-éthyl-1-méthylcyclohexane

C1 (Br et CH₃) et C3 (CH₃CH₂) sont asymétriques. C1 est R, C3 est S.

C - V - 2 - a

C'est une SN1.

J1 :

J2 :

C - V - 2 - b

J1 et J2 sont diastéréoisomères de pouvoir rotatoire spécifique différents. Le mélange a donc une activité optique.

C - V - 3

Deux types de réactions sont possibles. SN2 et E2.

La SN2 se fera avec inversion de configuration. Elle est stéréosélective et stéréospécifique. L'élimination E2 est anti-stéréospécifique.

(i) et (j) sont d'après la règle de Saytzeff les produits majoritaires.

C - V - 4 - a

C - V - 4 - b

L'élimination E2 est une anti-élimination. Les deux liaisons C-H et C-Br doivent être de plus anti-périplanaire.

Le groupement tertiobutyle a une occupation spatiale importante et pour éviter les interactions 1,3 diaxiales le groupement tertiobutyle impose la conformation où il est en équatorial.

Pour M :

Il y a deux hydrogènes en position anti-périplanaire.

Pour N. Pour avoir des liaisons C-Br et C-H antipériplanaire, la conformation doit s'inverser ce qui est très coûteux en énergie. N réagit moins vite que M.

C - VI - 1

On a le même nucléophile, l'halogène I⁻. Comme les composés halogénés sont de même classe, c'est le nucléofuge qui fait la différence. I⁻ est meilleur nucléofuge que Br⁻ car la liaison C-I est plus polarisable que C-Br et que I⁻ est moins basique que Br⁻.

Le 2-bromobutane est donc le plus réactif.

C - VI - 2

Le nucléophile le plus fort réagira le plus vite. Le pouvoir nucléophile dépend :

de la charge : plus l'espèce est chargée, plus le pouvoir nucléophile est fort.
plus l'espèce est polarisable, plus le pouvoir nucléophile est fort.
Ici, les nucléophiles ont la même charge, mais I⁻ est plus polarisable que Br⁻. C'est donc I⁻ qui réagit plus vite.

C - VII - 1 - a

On obtient le dérivé halogéné le plus substitué. En effet, la règle de Markovnikov s'applique et le produit majoritaire est issu de carbocation le plus stable, c'est à dire de classe la plus élevée.

C - VII - 1 - b

est issu du carbocation suivant stabilisé par mésomérie :
est issu du carbocation qui ne possède pas de formes mésomères :

D'après la règle de Markovnikov, on obtient majoritairement le produit issu du carbocation le plus stable soit le composé (i).

C - VII - 2 - a

C - VII - 2 - b

On ne forme pas le composé méso. Ce composé s'obtient lorsque les deux bromes s'additionnent du même côté. C'est donc un anti-addition.

C - VIII

Les chloro-fluoro-carbone (CFC) utilisés dans les aérosols sont susceptibles d'être responsables du trou dans la couche d'ozone.

Quelques précisions sur l'attaque S_N2 sur un cyclohexane :