

SESSION 2021

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE SPÉCIAL

Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101A	0591

Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500B	101B	0590

PARTIE À DOMINANTE CHIMIE

Depuis le prix Nobel de Chimie attribué à D. Cram, J.-M. Lehn et C. Petersen en 1987, la chimie supramoléculaire s'est fortement développée et un second prix Nobel de Chimie a été attribué en 2016 à J.-P. Sauvage, B. Feringa et J.F. Stoddart pour leurs travaux sur les machines moléculaires. La chimie supramoléculaire a été définie par J.-M. Lehn comme « la chimie au-delà de la molécule ». Une part importante de cette chimie est basée sur l'utilisation de molécules cages, soit covalentes, soit auto-assemblées. Dans ce contexte, les composés de type cyclotribenzylène CTB (Figure 1) possèdent une structure macrocyclique concave qui a permis de construire des molécules cages aux applications allant de la reconnaissance moléculaire à la catalyse. Nous allons tout d'abord nous intéresser à leurs synthèses puis à leurs propriétés.¹

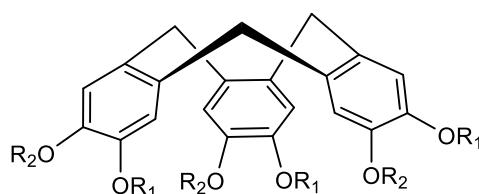


Figure 1. Structure générale d'un CTB

I) Synthèse

La synthèse du CTB-1 est représentée sur le schéma 1 ci-dessous.

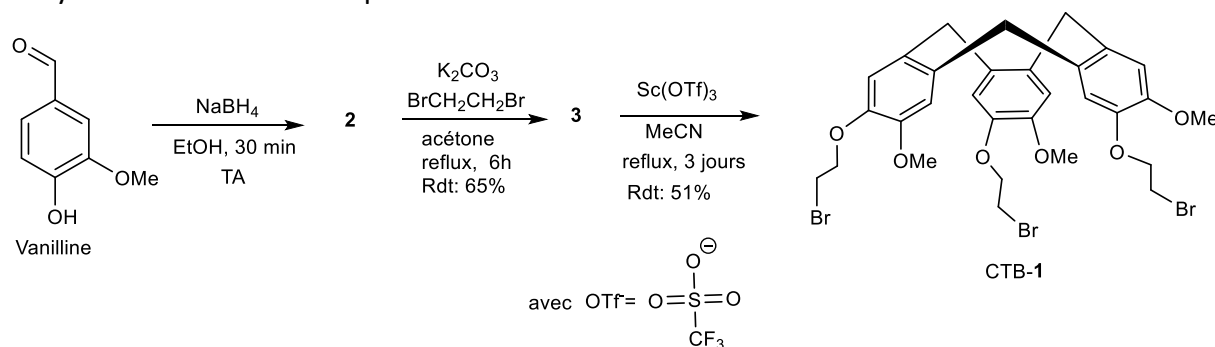


Schéma 1. Synthèse du CTB-1

- 1) Donner la structure du produit **2**.
- 2) Commenter les conditions réactionnelles, à savoir le choix de NaBH₄ plutôt que LiAlH₄, et le rôle du solvant.

Le protocole suivi pour la préparation du composé **2** est le suivant :

« Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant à air, introduire 3,00 g de vanilline puis 25 mL d'éthanol. Refroidir le ballon à 0°C puis ajouter par petites portions 0,90 g de borohydrure de sodium. Maintenir sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol. L⁻¹. Agiter pendant 5 minutes. Procéder à une extraction avec 3 fois 20 mL de diéthyléther. Réunir les phases organiques dans un erlenmeyer et les laver

¹ a) D. Zhang, A. Martinez, J. P. Dutasta *Chemical Review*, 2017, 117, 4900 – 4942. b) T. Brotin, J. P. Dutasta *Chemical Review*, 2009, 109, 88 – 130.

avec 10 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 . Sécher la phase organique et éliminer le diéthyléther. On obtient 2,5 g de composé **2**. »

Ce protocole peut être mis en œuvre lors d'une séance expérimentale en formation post-baccalauréat. À l'issue de ce travail expérimental, il est demandé un compte rendu dans lequel le rôle de chaque étape du protocole doit être explicité et commenté et une caractérisation du composé **2** proposée.

- 3) Évaluer les risques associés à cette activité expérimentale et préciser les précautions à prendre.
- 4) Indiquer les explications et les caractérisations que vous voulez voir apparaître dans le compte rendu demandé à l'issue de la réalisation expérimentale.
- 5) Donner la structure de **3** et proposer un mécanisme pour sa formation. Préciser le rôle du carbonate de potassium.
- 6) Quel(s) sous-produit(s) est(sont) susceptible(s) de se former au cours de cette réaction. Comment limiter sa(leur) formation ?

Le spectre RMN ^1H du composé **3** est le suivant :

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K) δ (ppm): 6,95 (s, 1H); 6,92 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H); 6,85 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 4,63 (d, $J = 5,7$ Hz, 2H); 4,33 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H); 3,88 (s, 3H) ; 3,65 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H) ; 1,65 (t, $J = 5,7$ Hz, 1H).

- 7) Rappeler la formule définissant le déplacement chimique.
- 8) Pourquoi utilise-t-on un solvant deutéré en RMN ? Comment est-il choisi ?
- 9) Interpréter ce spectre RMN.

II) Propriétés : cinétique de racémisation

Ce CTB-1 est un composé chiral. Le mélange racémique de ce CTB-1 peut être dédoublé par HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) chirale, ce qui permet d'isoler les deux énantiomères *M* et *P*. Une fois ces composés énantiomériquement purs obtenus, le suivi cinétique de la racémisation de l'énantiomère *M* est réalisé par polarimétrie : le composé *M* énantiopur est dissous dans le DMF (diméthylformamide) et le mélange est chauffé à 60°C . L'évolution du pouvoir rotatoire au cours du temps est suivi par polarimétrie (Tableau 1) à cette température, à la longueur d'onde de 365 nm. Le processus de racémisation se fait par simple dissolution dans le solvant, via des rotations autour des liaisons simples C-C qui permettent de passer de l'énantiomère *M* à l'énantiomère *P* (schéma 2).

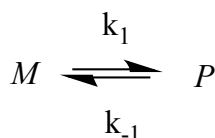


Schéma 2. Racémisation de CTB-1

10) Préciser les conditions nécessaires et suffisantes concernant les groupes R_i repérables sur la figure 1 pour qu'un CTB soit chiral.

11) Énoncer la loi de Biot, préciser la signification des différents termes et leurs unités.

12) De quoi dépend le pouvoir rotatoire spécifique ?

13) À quelle longueur d'onde et quelle température est habituellement mesuré le pouvoir rotatoire ? Proposer une explication pour les valeurs non-usuelles (365 nm et 333K) utilisées ici.

14) Expliquer brièvement le principe du dédoublement de deux énantiomères.

15) Donner la relation liant k_1 et k_{-1} . Expliquer le raisonnement.

16) Établir la relation suivante :

$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(-2k_1t)$ où α est le pouvoir rotatoire de la solution à l'instant t et α_0 est le pouvoir rotatoire de la solution à $t = 0$.

17) Déduire du tableau 1 ci-dessous, les valeurs de k_1 et k_{-1} à 333K.

Temps t (min)	0	14	32	50	70	94	123	154	215
α_{365}^{60}	1,357	1,348	1,336	1,324	1,311	1,296	1,279	1,260	1,223

Tableau 1. Évolution du pouvoir rotatoire au cours du temps du CTB-1 dans le DMF à 333 K.

18) Calculer le temps de demi-réaction à 333K associé à cette racémisation.

III) Propriétés : diagramme binaire d'énantiomères

Suivant leur structure, les CTB peuvent cristalliser en présentant un diagramme binaire solide-liquide de type conglomérat ou de type racémique (Figure 2). Trois solides apparaissent sur ces diagrammes de principe : $(P)_{sol}$, $(M)_{sol}$ et $(PM)_{sol}$. Les deux énantiomères sont totalement miscibles à l'état liquide.

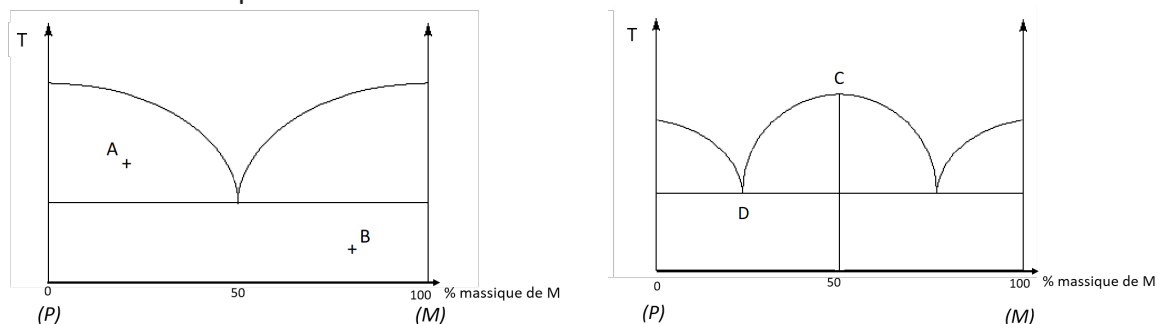


Figure 2. Diagrammes binaires liquide-solide de type conglomérat (gauche) et de type racémique (droite).

19) La figure donnée en annexe 1 est reproduite sur le document réponse à rendre avec la copie. Sur ce document réponse, identifier les solidus et liquidus et préciser les composés présents dans les différentes phases.

20) Déterminer la variance aux points A et B

Soit 100 g d'un mélange liquide composé de 65 % de P et 35 % de M ; on le refroidit régulièrement.

21) Donner la courbe d'analyse thermique correspondant au refroidissement de ce mélange, pour le diagramme de droite.

22) Quelle quantité maximale d'énantiomère P pur peut-on obtenir dans chacun des deux cas ?

IV) Propriétés de complexation

Lorsque deux CTB sont liés entre eux, on obtient une molécule cage appelée cryptophane (Figure 3). Ces cryptophanes sont capables de complexer le méthane au sein de leur cavité. Le complexe ainsi formé est noté $\text{CH}_4@$ cryptophane.

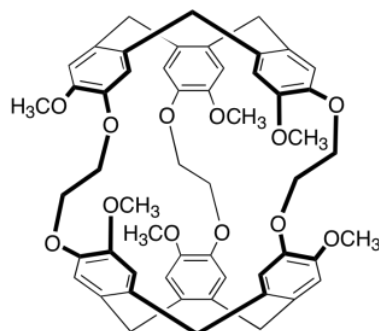


Figure 3. Structure du cryptophane-A

23) Écrire l'équation de la réaction de complexation du méthane par le cryptophane-A. Donner une expression de la constante d'équilibre $K_{@}$. On assimilera l'activité d'une espèce en solution au rapport de la concentration en solution C sur la concentration standard notée C° .

24) Quelles sont les interactions responsables du processus de complexation du méthane par cette molécule de cryptophane ?

On considère la RMN du proton d'une solution de cryptophane-A dans du 1,2-didéutéro-1,1,2,2-tétrachloroéthane $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ saturé par du méthane. La figure 4 présente une partie du spectre RMN de cette solution et l'intégration relative aux deux pics.

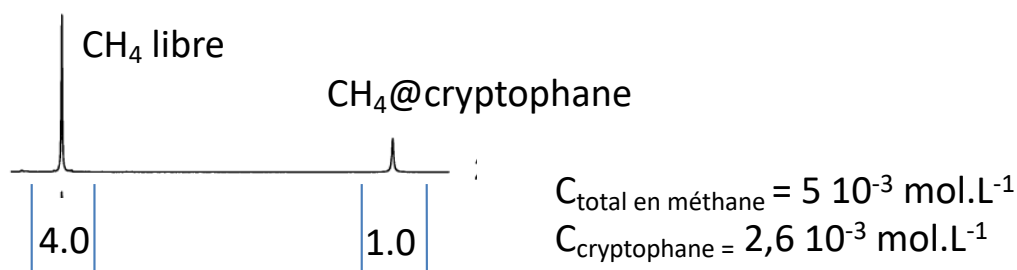


Figure 4. Partie du spectre RMN ^1H d'une solution de $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ saturée en méthane en présence de cryptophane-A (T = 298 K).

- 25) Expliquer le déplacement chimique vers des valeurs négatives observé en RMN pour les protons du méthane complexé dans la cavité.
- 26) Calculer la concentration de méthane complexé.
- 27) Calculer la constante d'équilibre $K_{@}$ à 298K.
- 28) Expliquer pourquoi le chloroforme deutéré n'a pas été utilisé pour cette étude.

V) Propriétés acido-basiques

Lorsque l'unité CTB est liée à une autre unité de symétrie C_3 , la molécule cage obtenue est nommée hémicryptophane. Soit l'hémicryptophane représenté à la figure 5. La partie inférieure de la cage est une unité appelée azaphosphatrane.

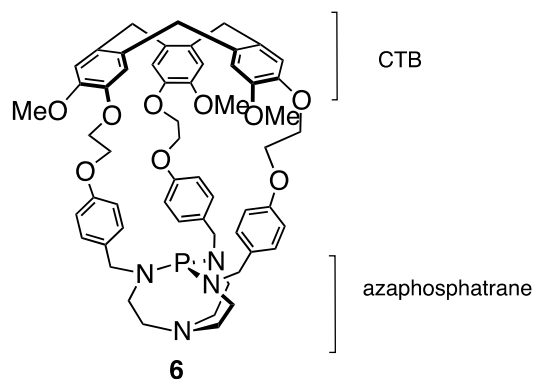


Figure 5. Structure de l'hémicryptophane 6

Le protocole suivi pour réaliser la synthèse du composé 6 est le suivant.

A solution of CTB-1 (1 equiv.), p-hydroxybenzaldehyde (3.3 equiv.) and Cs_2CO_3 (4.41 equiv.) in DMF was stirred overnight at 80°C . The mixture was cooled to room temperature, the solvent was evaporated and distilled water was added (100 mL). The aqueous mixture was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic phases were washed with 10% aqueous NaOH (200 mL) and with distilled water (200 mL), then dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was removed under vacuum to give the compound 4 (95%). To a solution of the isolated compound 4 (200 mg, 1 eq) in a mixture of chloroform and methanol (80 mL, v/v 1/1) was added dropwise a solution of tris(2-aminoethyl)amine (1.1 eq) in a mixture of chloroform and methanol (40

mL, v/v 1/1) for 2 hours and the mixture was stirred overnight. Sodium borohydride (30 eq) was added to the reaction mixture cooled to 0°C, which was then allowed to warm up to room temperature and stirred for 3 h. The solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved in chloroform (50 mL) and 10% aqueous NaOH (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous phase was extracted with chloroform (2×50 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the organic solvent was removed under vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel to give the cage compound **5**. In an ice-bath cooled round bottom flask, tris(dimethylamino)phosphine (0.135 mL; 0.75 mmol) was dissolved in acetonitrile (10 mL) and phosphorous trichloride (0.033 mL; 0.35 mmol) was then added drop-wise. The reaction mixture was vigorously stirred at 0°C for 0.5 h, and a solution of cage **5** (710 mg; 0.75 mmol) in acetonitrile (6 mL) was added dropwise. The mixture was then heated to 40°C for 2 days. The solvent was then removed under vacuum and the residue was purified by column chromatography to give pure [6·H]⁺Cl⁻ (267 mg; 35% yield) as a white solid. [6·H]⁺Cl⁻ (0.059 mmol) was placed in a Schlenk flask, and dissolved in THF (4 mL). Then t-BuOK (14 mg, 0.125 mmol) was added and the mixture was stirred vigorously for 2 h. The solvent was evaporated directly with a vacuum pump and toluene (4 mL) was added. The mixture was stirred for an additional 0.5 h, and then the suspension was let to settle, and filtered under argon on a fritted glass. The filtrate was placed in a Schlenk tube and the solvent was removed under vacuum to give pure superbases **6** (80% yield).

Remarque : dans les questions qui suivent, l'écriture de la partie supérieure de la molécule (CTB) pourra être simplifiée.

29) Donner la structure du composé **4**.

30) Donner la structure du composé **5** et proposer un mécanisme pour sa formation.

L'atome de phosphore du composé **6** est hautement basique et peut être protoné facilement, conduisant tout d'abord au composé protoné [6·H]⁺Cl⁻. Lors de la protonation de l'atome de phosphore, l'atome d'azote de l'amine tertiaire vient se lier simultanément à ce même atome de phosphore.

31) À l'aide de la théorie VSEPR, donner la géométrie autour de l'atome de phosphore une fois protoné et représenter la structure de [6·H]⁺Cl⁻. On pourra écrire **6** sous la forme suivante (Figure 6) et [6·H]⁺Cl⁻ sous une forme analogue.

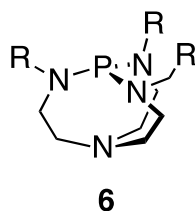


Figure 6. Structure simplifiée du composé **6**

32) Expliquer le rôle de t-BuOK lors de la dernière étape de cette synthèse.

33) Expliquer l'intérêt du changement de solvant (THF à toluène) puis de la filtration sur verre fritté lors de la dernière étape.

Le pKa du couple ($[6\cdot H]^+Cl^-/6$) a été déterminé par une expérience compétition de RMN ^{31}P . Le composé $[6\cdot H]^+Cl^-$ est dissous dans l'acétonitrile en présence de l'azaphosphatrane modèle **7** (Figure 7) dont le pKa du couple associé ($[7\cdot H]^+Cl^-/7$) vaut 32,7 d'après la littérature. Cette superbasse modèle **7** peut déprotoner le solvant qui peut alors à son tour déprotoner $[6\cdot H]^+Cl^-$. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, le pKa du couple ($[6\cdot H]^+Cl^-/6$) peut être calculé. Le spectre RMN ^{31}P (découplé proton) de ce mélange à l'équilibre donne les intégrations relatives suivantes pour les signaux correspondant à chacune des espèces présentes (Tableau 2).

Composé	7	7-H⁺	6-H⁺	6
Intégrations relatives	1,0	5,0	1,0	0,16

Tableau 2. Intégrations relatives des signaux en RMN ^{31}P dans CD_3CN , à 298K, des composés présents à l'équilibre thermodynamique.

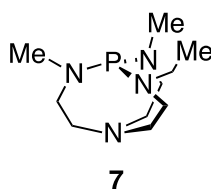


Figure 7. Azaphosphatrane modèle **7**

- 34) Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'acétonitrile.
- 35) Donner l'expression du pH dans ce solvant.
- 36) Écrire l'équation de la réaction permettant de définir la constante d'acidité Ka_6 du couple ($[6\cdot H]^+/6$) et donner l'expression de Ka_6 . On assimilera l'activité d'une espèce en solution au rapport de la concentration en solution C sur la concentration standard notée C° .
- 37) On note Ka_7 la constante d'acidité du couple ($[7\cdot H]^+/7$). Donner l'expression du rapport Ka_6/Ka_7 en fonction des concentrations $[6\cdot H]^+$, $[6]$, $[7\cdot H]^+$, $[7]$.
- 38) En déduire la valeur du pKa du couple associé à ($[6\cdot H]^+Cl^-/6$) à 298 K.
- 39) Afin d'étudier l'effet du confinement sur la basicité de l'atome de phosphore, le pKa du couple ($[6\cdot H]^+/[6]$) a été comparé à celui du couple ($[8\cdot H]^+/[8]$) (figure 8) et non du couple ($[7\cdot H]^+/[7]$). Justifier.

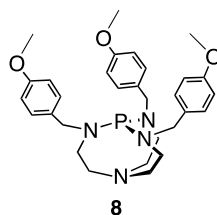


Figure 8. Structure du composé **8**

40) Le pKa du couple ($[8 \cdot H]^+ / [8]$) vaut 31,9 à 298 K. Comparer la basicité de **8** et **6** et proposer une interprétation.

VI) Propriétés en catalyse

La cage **6** a été testée comme catalyseur dans une réaction de Morita-Baylis-Hilman (MBH) dont l'équation bilan est donnée dans le schéma 3 ci-dessous :

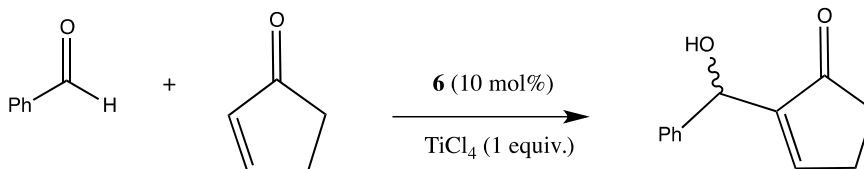


Schéma 3. Réaction de MBH

41) L'atome de phosphore du composé **6** est non seulement très basique mais également très nucléophile. Préciser la différence entre ces deux notions.

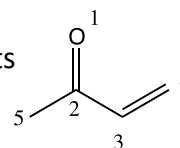
La première étape est l'addition nucléophile de l'atome de phosphore du composé **6** sur la cyclopent-2-énone. Afin d'interpréter la régiosélectivité de cette addition, des calculs utilisant la méthode de Hückel simple ont été réalisés en modélisant la cyclopent-2-énone par la but-3-én-2-one.

42) Rappeler les approximations utilisées pour appliquer la méthode de Hückel simple.

43) Rappeler les significations de α et β

Les calculs théoriques utilisant la méthode de Hückel simple permettent d'obtenir les résultats donnés dans le tableau 3 ci-dessous. Le groupement méthyle a été modélisé par un hétéroatome contribuant par deux électrons π (modèle hétéroatomique).

Tableau 3. Énergies des orbitales moléculaires de symétrie π et coefficients des orbitales atomiques dans ces orbitales moléculaires. La numérotation des atomes est précisée dans la figure ci-contre.



Énergie	$\alpha + 2,409\beta$	$\alpha + 1,584\beta$	$\alpha + 1,000\beta$	$\alpha - 0,413\beta$	$\alpha - 1,580\beta$
C ₁	0,33	0,59	0,58	0,39	0,23
C ₂	0,46	0,35	0,00	-0,55	-0,60
C ₃	0,23	0,36	-0,58	-0,27	0,64
C ₄	0,10	0,23	-0,58	0,67	-0,40
C ₅	0,79	-0,58	0,00	0,16	0,12

44) En déduire, sous contrôle orbitalaire cinétique, la régiosélectivité de l'addition du composé **6** sur la but-3-én-2-one.

La vitesse de formation de cet intermédiaire de réaction est fortement augmentée par l'ajout d'un acide de Lewis comme $TiCl_4$.

45) Donner la configuration électronique du titane dans son état fondamental.

- 46) Donner le nombre d'électrons de valence du complexe et le nombre d'oxydation du titane dans le complexe $TiCl_4$.
- 47) Justifier alors le caractère acide de Lewis de $TiCl_4$.
- 48) Quelle est l'incidence de la présence de cet acide de Lewis sur la modélisation des orbitales moléculaires considérées dans le tableau 3 ?
- 49) Justifier alors l'augmentation de la vitesse observée.
- 50) En présence de l'acide de Lewis $TiCl_4$, la molécule modèle **8** ne présente aucune activité catalytique pour cette réaction. Proposer une explication.

VII) Propriétés d'oxydoréduction et spectroscopie UV-Visible

L'addition d'un équivalent de perchlorate de cuivre (II) au ligand cage **5** (1 équivalent) dans un mélange chloroforme/méthanol (50/50) conduit à la formation du complexe **9** (figure 9) :

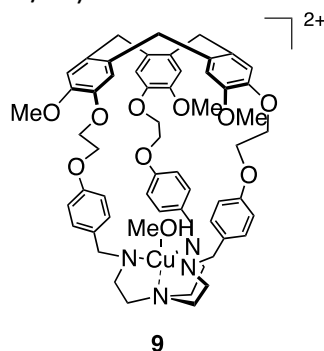


Figure 9. Structure du complexe **9**

Ce complexe a été caractérisé par différentes techniques : RPE (résonance paramagnétique électronique), électrochimie, spectrométrie de masse, UV visible... Nous nous limiterons ici à l'étude de son spectre UV-visible. Le spectre UV suivant est celui d'une solution obtenue par dissolution du complexe **9** dans le méthanol (la concentration en complexe **9** vaut $C = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la cuve mesure 1,0 cm). Il présente une bande d'absorption au voisinage de 850 nm qui peut être attribuée aux transitions d-d.

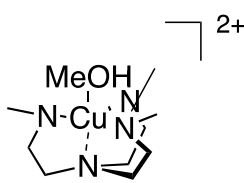
λ (nm)	550	650	750	850	950	1050	1150	1250
A	0,232	0,429	0,781	0,950	0,766	0,508	0,185	0,149

Tableau 4. Valeurs d'absorbance à différentes longueurs d'onde pour le complexe **9** dissous dans le méthanol à une concentration de $C = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 51) À l'aide du tableau 4, calculer le coefficient d'extinction molaire du composé **9** à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximale.

52) L'anion permanganate MnO_4^- présente un coefficient d'extinction molaire de $2250 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde de 525 nm, dans l'eau. En comparant les transitions électroniques mises en jeu dans le complexe **9** et l'ion permanganate, justifier la plus faible valeur obtenue dans le cas du complexe **9**.

53) Le complexe **9** n'a pas pu être cristallisé, mais la structure obtenue par diffraction des rayons X du composé modèle **10** (figure 10) présente une géométrie bipyramide à base trigonale pour le Cu(II). Par ailleurs, le spectre UV d'une solution du complexe **10** dans le méthanol présente un maximum d'absorption à 850 nm et un épaulement à 700 nm. Expliquer ce que l'on peut en déduire sur la géométrie du complexe **9** en solution.



10

Figure10. Structure du complexe **10**

54) Le complexe de Cu(I) correspondant est quant à lui incolore. Justifier.

Le complexe **9** a été testé comme catalyseur d'oxydation par l'eau oxygénée du cyclohexane en cyclohexanol. Pour ceci, $0,3 \mu\text{mol}$ de complexe **9** sont dissous dans $250 \mu\text{L}$ d'acétonitrile, puis $3,2 \text{ mL}$ ($30 \mu\text{mol}$) de cyclohexane sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 35°C et $300 \mu\text{mol}$ d' H_2O_2 sont ajoutés. La réaction est suivie par chromatographie en phase gaz et le rendement est calculé à l'aide de l'ajout d'un étalon externe. On obtient alors le tableau 5 suivant :

Temps (min)	20	60	120	240	360
Rendement (%) avec le complexe 9	5	15	28	28	28
Rendement (%) avec le complexe 10	5	14	16	16	15

Tableau 5. Évolution du rendement en cyclohexanol en fonction du temps pour les complexes **9** et **10**.

55) Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol par H_2O_2 .

56) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction à 298 K.

57) Estimer la vitesse initiale de formation du cyclohexanol lorsque **9** est utilisé comme catalyseur.

58) Expliquer l'apparition d'un plateau aussi bien avec le catalyseur **9** qu'avec le catalyseur **10**, sachant que même en ajoutant un excès d'eau oxygénée après 150 minutes le rendement reste le même.

59) Expliquer alors le meilleur rendement obtenu en présence du catalyseur **9**.

Données

Constantes fondamentales

Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Potentiels standard d'oxydoréduction, à 298 K

$E^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{12}) = 0,59 \text{ V}$

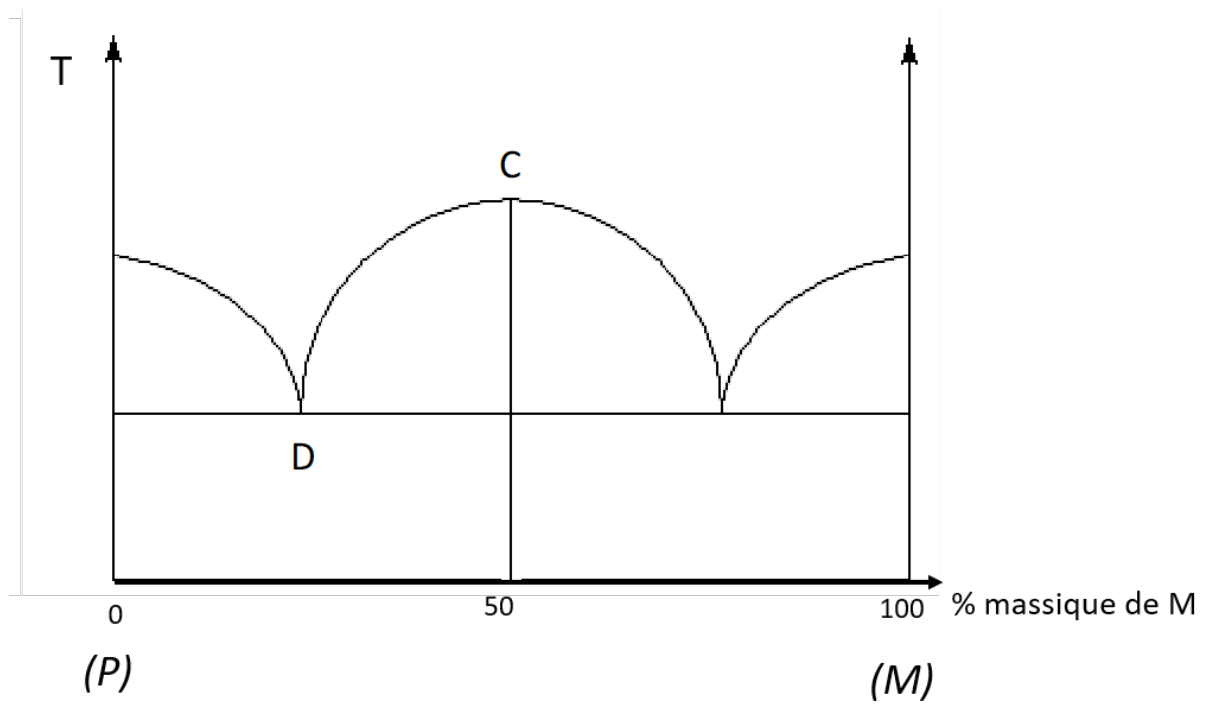
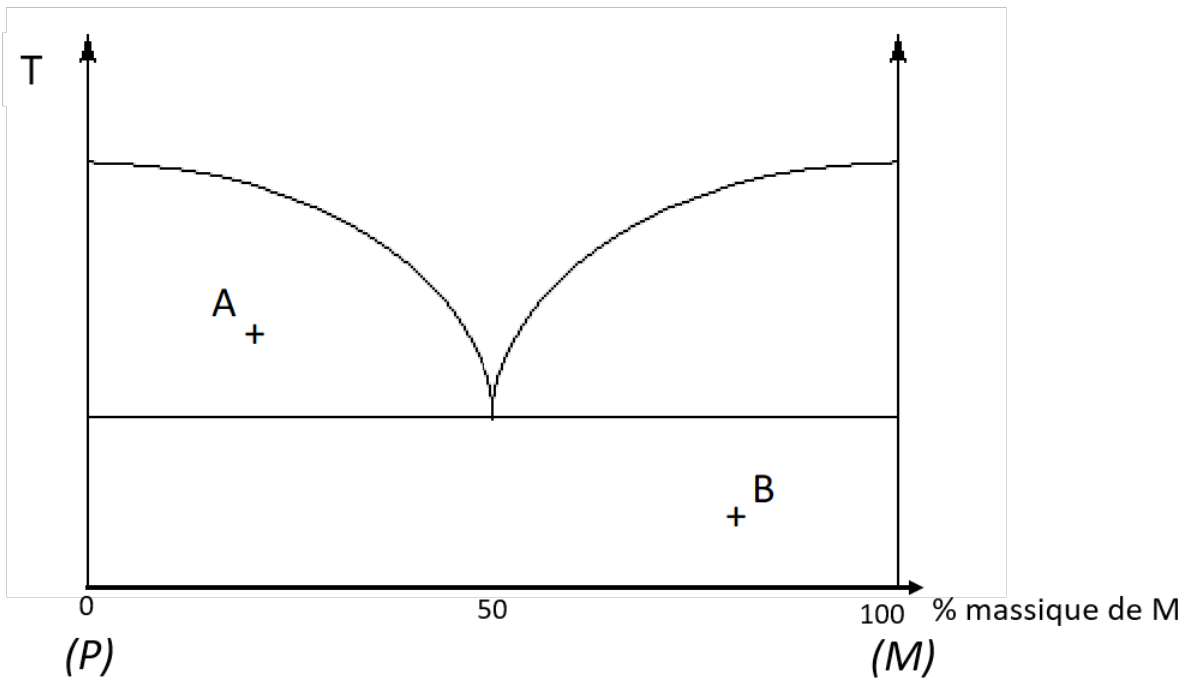
$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$

Déplacement chimique δ approximatif de quelques protons en RMN ^1H

R désigne un groupement alkyle ; Ar un groupe phényle, éventuellement substitué ; CO le groupement carbonyle

CH3		CH2		CH	
proton	δ / ppm	proton	δ / ppm	proton	δ / ppm
$\text{H}_3\text{C-R}$	0,8 – 1,0	R_2CH_2	1,2 – 1,5	R_3CH	1,4 – 1,7
$\text{H}_3\text{C-Ar}$	2,1 – 2,5	$\text{R-CH}_2\text{-C-O}$	1,8 – 2,0	Ar-H	6,0 – 8,5
$\text{H}_3\text{C-C-O}$	1,2 – 1,7	$\text{R-CH}_2\text{-CO-R}$	2,1 – 2,7	C=C-H	5,0 – 6,0
$\text{H}_3\text{C-O-R}$	3,1 – 3,4	$\text{R-CH}_2\text{-O}$	3,4 – 4,0	ArCO-H	9,5 – 9,9
$\text{H}_3\text{C-O-Ar}$	3,5 – 4,0	$\text{Ar-CH}_2\text{-O}$	3,6 – 4,5	R-OH	0,5 – 5,5
$\text{H}_3\text{C-CO}$	2,2 – 2,6	$\text{R-CH}_2\text{-Br}$	3,1 – 3,7		

Annexe 1. Diagrammes binaires d'énantiomères



Annexe 2. Classification périodique des éléments

Periodic Table of the Elements

hydrogen 1 H 1.0079	lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122	helium 2 He 4.0026
sodium 11 Na 22.990	lithium 3 Li 6.941	magnesium 12 Mg 24.305	neon 10 Ne 20.180
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	argon 18 Ar 39.948
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	titanium 22 Ti 47.867	chlorine 17 Cl 35.453
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	vanadium 23 V 50.942	sulfur 16 S 32.065
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	chromium 24 Cr 51.996	nitrogen 7 N 14.007
		manganese 25 Mn 54.938	oxygen 8 O 15.999
		iron 26 Fe 55.845	fluorine 9 F 18.998
		cobalt 27 Co 58.933	neon 10 Ne 20.180
		nickel 28 Ni 58.693	argon 18 Ar 39.948
		copper 29 Cu 63.546	potassium 19 K 39.098
		zinc 30 Zn 65.38	calcium 20 Ca 40.078
		gallium 31 Ga 69.723	strontium 38 Sr 87.62
		germanium 32 Ge 72.64	barium 56 Ba 137.33
		arsenic 33 As 74.922	radium 88 Ra [226]
		selenium 34 Se 78.96	
		bromine 35 Br 79.904	
		krypton 36 Kr 83.798	
		rubidium 37 Rb 85.468	
		strontium 38 Sr 87.62	
		yttrium 39 Y 88.906	
		zirconium 40 Zr 91.224	
		niobium 41 Nb 92.906	
		molybdenum 42 Mo 95.96	
		technetium 43 Tc [98]	
		ruthenium 44 Ru 101.07	
		rhodium 45 Rh 102.91	
		palladium 46 Pd 106.42	
		silver 47 Ag 107.87	
		cadmium 48 Cd 112.41	
		indium 49 In 114.82	
		tin 50 Sn 118.71	
		antimony 51 Sb 121.76	
		tellurium 52 Te 127.60	
		iodine 53 I 126.90	
		xenon 54 Xe 131.29	
		caesium 55 Cs 132.91	
		barium 56 Ba 137.33	
		lanthanum 57 La 138.91	
		cerium 58 Ce 140.12	
		praseodymium 59 Pr 140.91	
		neodymium 60 Nd 144.24	
		promethium 61 Pm [145]	
		samarium 62 Sm 150.36	
		euroium 63 Eu 151.96	
		gadolinium 64 Gd 157.25	
		terbium 65 Tb 158.93	
		dysprosium 66 Dy 162.50	
		holmium 67 Ho 164.93	
		erbium 68 Er 167.26	
		thulium 69 Tm 168.93	
		ytterbium 70 Yb 173.05	
		lutetium 71 Lu 174.97	
		actinium 89 Ac [227]	
		thorium 90 Th 232.04	
		protactinium 91 Pa 231.04	
		uranium 92 U 238.03	
		neptunium 93 Np [237]	
		plutonium 94 Pu [244]	
		americium 95 Am [243]	
		curium 96 Cm [247]	
		berkelium 97 Bk [247]	
		californium 98 Cf [251]	
		einsteinium 99 Es [252]	
		fermium 100 Fm [257]	
		mendelevium 101 Md [258]	
		nobelium 102 No [259]	
		lawrencium 103 Lr [262]	
		rutherfordium 104 Rf [261]	
		dubnium 105 Db [262]	
		seaborgium 106 Sg [266]	
		bohrium 107 Bh [264]	
		hassium 108 Hs [277]	
		meitnerium 109 Mt [268]	
		darmstadtium 110 Ds [271]	
		roentgenium 111 Rg [272]	
		gold 79 Au 196.97	
		mercury 80 Hg 200.59	
		thallium 81 Tl 204.38	
		lead 82 Pb 207.2	
		bismuth 83 Bi 208.98	
		polonium 84 Po [209]	
		astatine 85 At [210]	
		radon 86 Rn [222]	

PARTIE À DOMINANTE PHYSIQUE

Les pyramides d'Égypte

Les pyramides d'Égypte, construites il y a plus de 4 500 ans sont des merveilles architecturales. Le mystère demeure entier sur la façon dont elles ont été construites, ce qui passionne scientifiques et égyptologues. La plus célèbre d'entre elles est la pyramide de Khéops (décrite dans le document 1 de l'annexe 3) considérée dans l'Antiquité comme la première des Sept Merveilles du Monde.

A) Le sable mouillé d'Égypte

Les matériaux n'étant pas disponibles sur le site de construction, comment les Égyptiens faisaient-ils pour transporter jusqu'au chantier des pyramides les blocs de pierre et les statues? Des physiciens ont montré qu'en mouillant le sable, il était possible, sous certaines conditions, de diminuer le frottement des traineaux pour faciliter leur déplacement. Des résultats de leurs études sont présentés dans le document 2 de l'annexe. Une fresque retrouvée dans un tombeau (figure 1) semblerait montrer que cette méthode ait été utilisée.

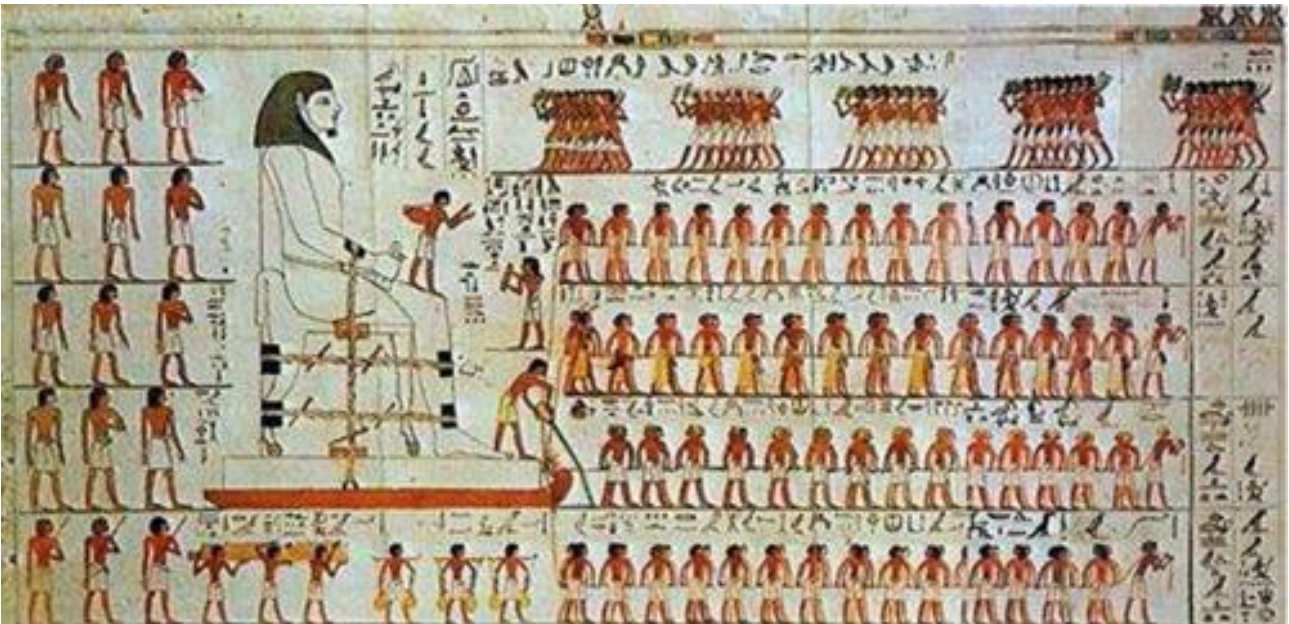


Figure 1 : Fresque datant de 1880 av. J.-C. découverte dans le tombeau du monarque Djéhouthyhotep. On y distingue une statue colossale sur un traineau tiré par des hommes. Un homme à l'avant du traineau verse de l'eau sur le sable.

1. Les lois de Coulomb sont rappelées dans le document 5 de l'annexe.
À quel type d'interaction fondamentale appartient le frottement solide?
Sur un schéma, représenter la force de réaction, ainsi que ses composantes tangentielle et normale, s'exerçant sur un bloc de pierre lorsqu'il glisse sur un sol horizontal (on fera apparaître la vitesse de déplacement du bloc par rapport au sol).
2. Quelle fraction volumique d'eau est-il préférable d'utiliser avec le sable égyptien pour déplacer un objet? Que vaut alors le coefficient de frottement? Pour quelle raison le sable égyptien est-il particulièrement intéressant?

- Déterminer l'ordre de grandeur de la masse totale de l'objet et du traineau déplacé sur le sable, dans l'expérience décrite dans le document 2 de l'annexe 3.

B) Les rampes ou l'intérêt du plan incliné

- Donner la définition générale du travail W d'une force \vec{F} s'appliquant sur un objet pour un déplacement AB . Comment se simplifie cette expression si la force est constante?

- Exprimer l'intensité F_1 de la force de traction nécessaire pour lever verticalement d'une hauteur d , à vitesse constante et à l'aide d'une corde, un bloc de pierre de masse m (Figure 2). Exprimer le travail W_1 de cette force lors du déplacement. Estimer les valeurs de F_1 et W_1 pour un bloc de pierre de la pyramide de Khéops monté d'une hauteur égale à 10 m .

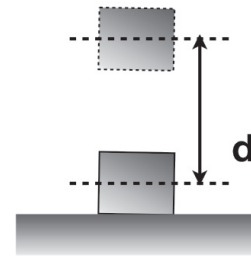


Figure 2 : Élévation d'un bloc de pierre

- Des rampes de sable ont sans doute été utilisées pour monter les blocs de pierre pour la construction de la pyramide. Exprimer l'intensité F_2 de la force de traction nécessaire en l'absence de frottement, ainsi que son travail W_2 , si l'on suppose que le bloc de pierre est tiré à vitesse constante sur un plan incliné faisant un angle α avec l'horizontale (Figure 3). Quel est l'intérêt du plan incliné ?

Estimer les valeurs de F_2 et W_2 pour un bloc de pierre de la pyramide de Khéops monté d'une hauteur d égale à 10 m sur une rampe inclinée de $\alpha = 10^\circ$ par rapport à l'horizontale.

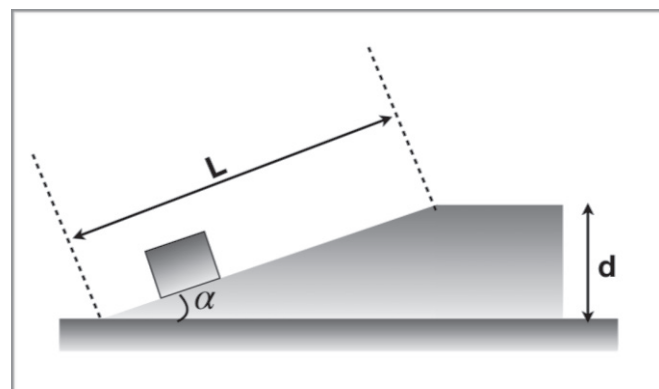


Figure 3 : Plan incliné

- On prend en compte dans cette question les frottements solides entre le bloc de pierre et la rampe en sable. Exprimer l'intensité de la force de frottement T en fonction de m la

masse du bloc de pierre, g l'intensité de la pesanteur, α et μ_d le coefficient de frottement. Exprimer l'intensité F_3 de la nouvelle force de traction nécessaire. Calculer l'intensité de cette force dans le cas d'une rampe de sable ISO mouillé à 5 % en fraction volumique d'eau, inclinée de $\alpha = 10^\circ$ par rapport à l'horizontale. Les frottements peuvent-ils être réellement négligés ?

C) La construction de la pyramide de Khéops

8. **Résolution de problème** : Les historiens estiment que 1 000 ouvriers étaient chargés de hisser les blocs de pierre lors de la construction de la pyramide de Khéops. Estimer le travail mécanique total, et la durée nécessaire pour sa construction.

Données éventuellement nécessaires

- Le centre de masse d'une pyramide à base carrée homogène est situé à 1/4 de sa hauteur.
- 1,00 cal = 4,18 J

D) La mission ScanPyramids

La mission ScanPyramids a été lancée le 25 octobre 2015 sous l'égide du Ministère Égyptien des Antiquités Nationales. Elle a été initiée, conçue et est coordonnée par la Faculté des Ingénieurs de l'Université du Caire et l'Institut français HIP (Heritage, Innovation, Preservation). Des spécialistes utilisent en particulier la thermographie infrarouge pour établir une carte thermique des pyramides et y révéler des vides sous la surface visible des pyramides (voir documents 3 et 4 de l'annexe 3).

9. Donner leur nom et décrire les différents types de transferts thermiques.
10. Énoncer la loi de Fourier en notant T la température, λ la conductivité thermique du matériau (dont on donnera l'unité), et \vec{j} le vecteur densité de courant de diffusion thermique.
À quelles conditions est-elle valable ?
Sur un schéma faire apparaître \vec{j} lors de la phase de refroidissement de la pyramide.
Préciser la dimension de \vec{j} ainsi que son interprétation physique.
11. En appliquant le premier principe de la thermodynamique à une tranche de matériau de section S située entre x et $x + dx$ (Figure 4), établir la relation suivante de la diffusion thermique pour un solide homogène, dans le cas d'une situation à géométrie unidimensionnelle où la température T ne dépend que de x et du temps :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Les parois latérales seront supposées parfaitement isolées. On note ρ la masse volumique du solide et c sa capacité thermique massique.

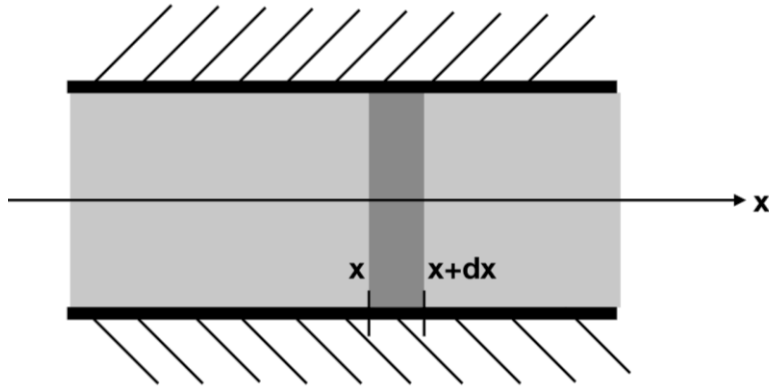


Figure 4 : Système d'étude

Pour la suite du problème, la géométrie sera supposée unidimensionnelle.

Pour modéliser les variations de la température au sein de la pyramide, on considère un bloc de pierre s'étendant entre $x = 0$ (au contact de l'air extérieur) et $x = \infty$ (où la température est constante). On cherche des solutions en notation complexe de l'équation de la diffusion thermique sous la forme :

$$\underline{T}(x, t) = T_m e^{i(\omega t - kx)} + T_0$$

12. Justifier la forme des solutions proposées. Pourquoi choisir \underline{k} complexe? Que représentent T_0 et T_m ? Pour un bloc de pierre soumis à une alternance jour/nuit de température, quelle est la valeur de ω ?
13. Écrire la relation de dispersion complexe reliant \underline{k}^2 et ω .
14. Exprimer \underline{k} en fonction de ω et montrer qu'il peut se mettre sous la forme (i est le nombre complexe tel que $i^2 = -1$) : $\underline{k} = \frac{1-i}{\delta}$
Donner δ en fonction de ω , ρ , c et λ .
15. En revenant en notation réelle, écrire l'expression de la température $T(x, t)$. Que représente physiquement δ ?
16. Comment varie δ en fonction de ω ? Est-ce cohérent avec ce qui est écrit dans le document 4 de l'annexe 3 ?
17. Calculer la valeur de δ pour un bloc de béton de capacité thermique $880 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de masse volumique 2000 kg.m^{-3} , et de conductivité thermique $0,92 \text{ USI}$, pour un cycle jour/nuit puis pour un cycle annuel des saisons. Sur quelle échelle de temps est-il le plus intéressant de travailler pour étudier les anomalies thermiques ?
18. Comment sont mises en évidence les anomalies thermiques sur la pyramide de Kuhu (voir document 3 de l'annexe 3) ? À quoi peuvent-elles être dues ?

ANNEXE 3



Document 1 : La pyramide de Khéops, source : Wikipedia (extrait)

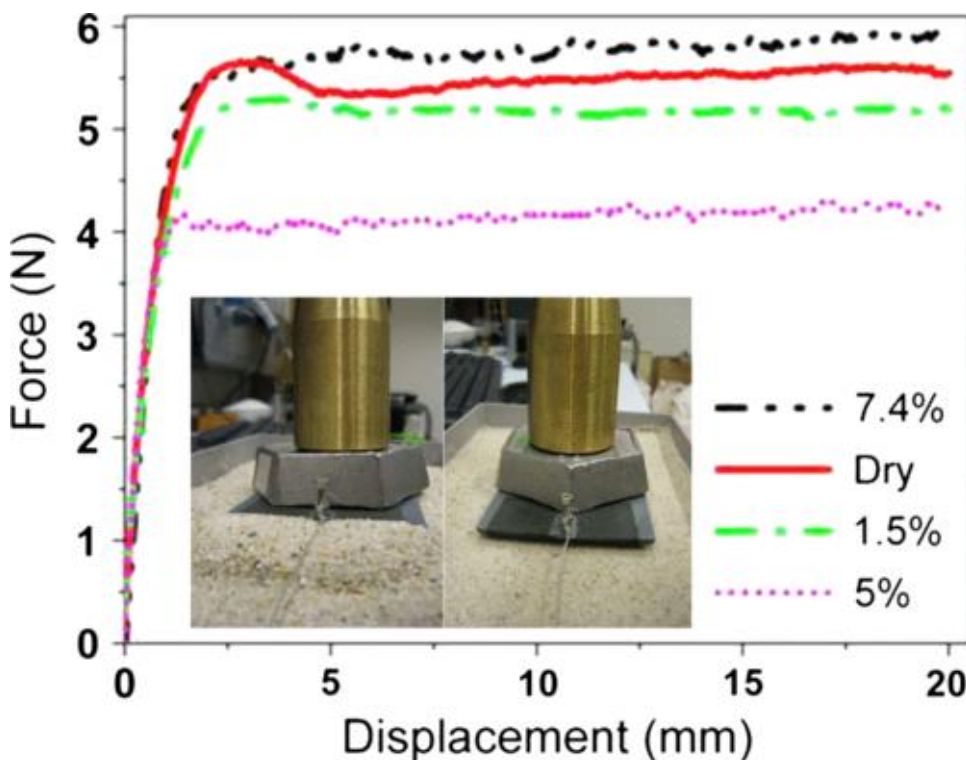
Ce monument forme une pyramide à base carrée de 440 coudées royales anciennes, soit environ 230,5 mètres. La pyramide construite sur un socle rocheux avait une hauteur initiale de 146,58 m, c'est-à-dire plus haute que la basilique Saint-Pierre à Rome de 139 m, mais l'érosion l'a réduite de 9,58 m pour atteindre 137 m de hauteur. Elle fait un périmètre de 922 m, une surface de 53 056 m² et un

volume originel de 2 592 341 m³ (aujourd'hui 2 352 000 m³).

L'estimation traditionnelle du nombre de blocs de pierres qui composent la pyramide est de 2,3 millions mais le calcul des égyptologues va de 600 000 à quatre millions. La pyramide pèse près de cinq millions de tonnes. Le volume de matériau entassé (corps et revêtement) s'élevait à 2,5 millions de m³ ; aujourd'hui, il n'en reste qu'environ 2,34 millions.

Document 2 : Sliding Friction on Wet and Dry Sand (Source : Fall A., M. Pakpour, N. Lenoir, N. Shahidzadeh, J. Fiscina, C. Wagner & D. Bonn (2014). Sliding Friction on Wet and Dry Sand, Physical Review Letters, 112)

Figure 5 : Force-displacement curves for wet and dry Iranian sand.



Inset: Picture of the setup. The picture on the left was taken while sliding over dry normalized sand. The picture on the right was taken while sliding over normalized sand wetted with 5% water (volume fraction). In the dry sand, a heap clearly builds up in front of the sled. The 11×7.5cm sled is made out of PVC with rounded edges (as the Egyptian sled) and a roughness of 35µm with sandpaper on its bottom;

the results were qualitatively similar but less reproducible with a smooth bottom.

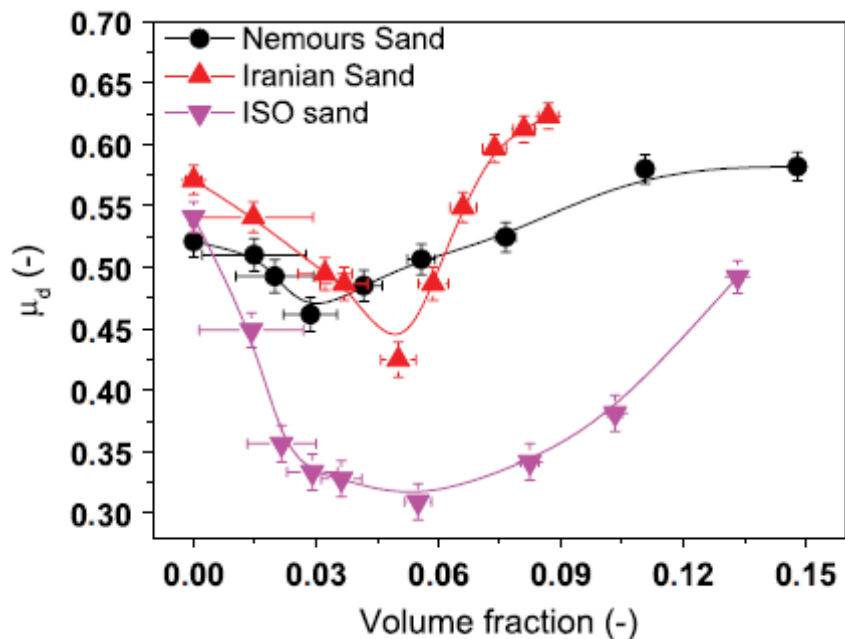


Figure 6 : Friction coefficient for different types of sand

Nemours sand : sable de Nemours (Seine et Marne)

ISO sand : sable normalisé de composition proche de celle du sable égyptien

Document 3 : Mission ScanPyramids (Source HIP INSTITUTE on Behalf of Faculty of Engineering & Ministry of Antiquities)

Thermal measurements, performed at different times, allowed to observe the pyramids during their warm-up phase (early morning until sunrise) and during their cooling phase (late afternoon until sun set and early night). In cooling phase, the heat transfer is usually happening from the inside to the outside; while in heating phase, it is the opposite. If an object is full, that is to say, built with blocks of the same material and have an identical “heat emissivity”, one should not observe any brutal temperature differences. To the contrary, if there are heterogeneities in the structure (type of material, cavity... etc.), we should observe temperature differences as some parts will heat up or cool down faster due to difference in “heat emissivity”.

At the end of the First mission of ScanPyramids, the teams of the Faculty of Engineering, Cairo University, and the HIP Institute have concluded the existence of several thermal anomalies that were observed on all monuments, during the heating up or the cooling down phases. To explain such anomalies, a lot of hypothesis and possibilities could be drawn up from those observations: presence of voids behind the surface, internal air currents, different materials with specific thermal capacity, etc.

Among the various identified thermal anomalies, the team have observed a particularly impressive one located on the Eastern side of the Khufu Pyramid at ground level.

It is particularly interesting to observe that while sometimes temperature differences of 0.1 to 0.5 degrees are detected between two adjacent stones from limestone of different qualities, the Scanpyramids Infrared team has detected in this zone an area of few blocks having up to 6 degrees gap with neighboring blocks! This area should be the subject of further investigation during the subsequent phases of the project.

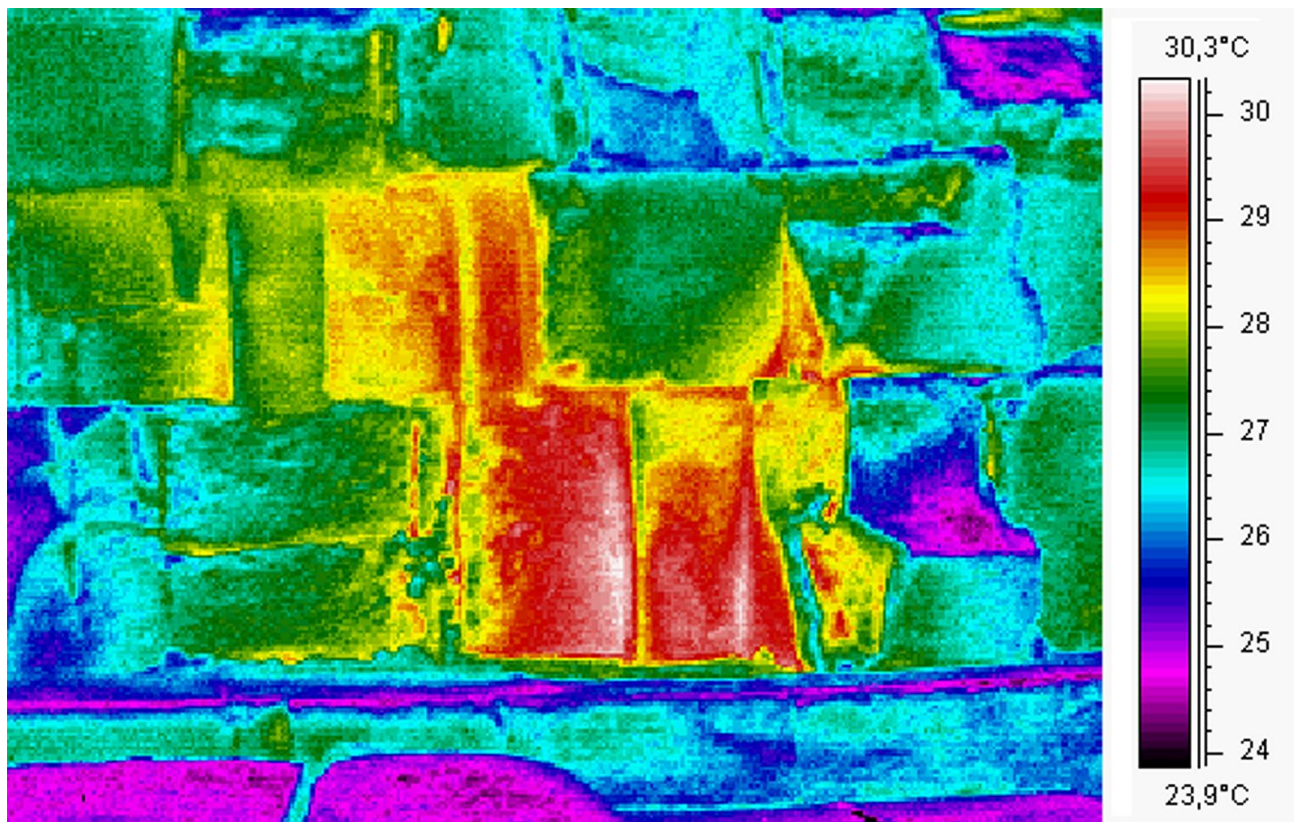


Figure 7 : East side of Khuhu Pyramid, pictures of the thermal anomaly

Document 4 : Mesures thermiques (Mission ScanPyramids)

Les mesures thermiques sont réalisées par une caméra infrarouge. Celle-ci enregistre l'évolution de la température en surface sous la forme d'images thermiques en fonction du temps. Un certain nombre de techniques sont disponibles pour améliorer ensuite les images thermiques obtenues, détecter et caractériser les défauts. De même, différentes techniques de chauffage existent pour stimuler l'objet ou la structure à l'essai. L'une de ces techniques consiste à moduler la source de chauffage de manière répétée suivant un motif donné (par exemple un sinus) et enregistrer la réponse thermique obtenue avec la caméra infrarouge.

Les images enregistrées sont ensuite traitées et réduites à une seule image qui condense toutes les informations liées aux anomalies internes de l'objet. Dans le cas de grands objets

tel un immeuble, le rayonnement solaire constitue une source de chauffage modulée intéressante, offrant des variations périodiques naturelles sur une grande surface (par exemple le cycle quotidien jour / nuit). Fait intéressant, plus la variation périodique du chauffage est lente, plus l'onde thermique engendrée pourra pénétrer profondément dans le matériau. Ainsi, une onde thermique produite par un cycle jour / nuit est capable de sonder plusieurs centimètres dans un mur en béton, tandis que les variations thermiques causées par le cycle annuel des saisons (température chaude l'été et froide l'hiver) engendrent des ondes thermiques pouvant pénétrer plus profondément encore. Les variations thermiques saisonnières annuelles sont donc l'approche privilégiée pour l'étude de la pyramide en quête de possibles cavités internes proches de sa surface.

Document 5 : Lois de Coulomb du frottement solide (frottement sec)

μ_d désigne le coefficient de frottement (on ne distinguera pas le coefficient de frottement statique et dynamique ici). Il ne dépend pas de l'étendue des surfaces en contact.

Soit \vec{R} la force de réaction du support sur un solide. La composante tangentielle de cette force est notée \vec{T} et sa composante normale \vec{N} . $\|\vec{A}\|$ désigne la norme d'un vecteur \vec{A} quelconque.

Si la vitesse de glissement du mobile est non nulle, alors $\|\vec{T}\| = \mu_d \|\vec{N}\|$. La composante tangentielle est dirigée dans la direction opposée à celle du vecteur vitesse de glissement.

Dans le cas contraire $\|\vec{T}\| \leq \mu_d \|\vec{N}\|$

On admettra que ces lois restent valides même si le contact est non ponctuel.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Diagrammes binaires d'énantiomères

