

Les corrigés des écrits du CAPES externe de physique chimie 2014 - 2021

- ✓ Les corrections des épreuves de compositions
- ✓ Les corrections des épreuves d'exploitation d'un dossier documentaire

Un document disponible sur :

www.phy-chim.fr

Préambule

Ce livre numérique rassemble des propositions de corrections des épreuves écrites (composition et exploitation d'un dossier documentaire) du CAPES externe de physique-chimie. Ces corrections ne doivent pas être considérées comme des modèles de copies à rendre mais plutôt comme des aides à la correction.

Il est possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette version. Si vous pensez en avoir trouvé une, merci de me contacter via l'adresse phy-chim@laposte.net ou en flashant le QR-code suivant ;



Si vous appréciez la qualité de ce document vous pouvez me soutenir en effectuant un don en cliquant [ICI](#) ou en flashant le QR-code ci-dessous :



Ce document est mis à disposition gratuitement selon les termes de la Licence Creative Commons : Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.



Historique des versions :

- juillet 2018 : création de ce document
- juillet 2019 : corrections diverses
- juillet 2020 : refonte des styles et ajout des corrigés de 2019
- octobre 2020 : ajout des corrigés de 2020

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Préambule..... | 2 |
| 2021 – EXPLOITATION D’UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : LA PHYSIQUE DANS LA MAISON..... | 9 |
| Partie 1 – L’alimentation électrique d’une maison..... | 9 |
| Le soleil une source d’énergie inépuisable..... | 9 |
| La cellule photovoltaïque..... | 10 |
| Capteur de champ électrique..... | 12 |
| Partie 2 – Vers une maison basse consommation..... | 14 |
| Diagnostic simplifié de performance énergétique..... | 14 |
| Baisser la température intérieure..... | 15 |
| Isoler le toit..... | 15 |
| Opter pour du double vitrage..... | 15 |
| Se chauffer avec une pompe à chaleur..... | 16 |
| Partie 3 – Communications par ondes électromagnétiques dans la maison..... | 17 |
| Le téléviseur..... | 17 |
| Caractéristiques d’un écran numérique..... | 17 |
| La télécommande du téléviseur..... | 17 |
| Transmission par fibre optique..... | 18 |
| Partie 4 – Caractéristiques du son émis par un piano..... | 19 |
| Travaux pratiques..... | 19 |
| Le piano à cordes..... | 21 |
| 2021 – COMPOSITION : CHIMIE ET SPORT..... | 25 |
| I – Des matériaux innovants au service de la performance..... | 25 |
| II – Optimiser les apports énergétiques – l’alimentation du sportif..... | 26 |
| 1) Du saccharose au glucose, le « carburant » du sportif..... | 26 |
| 2) La chimie de l’effort : utilisation du glucose, ATP..... | 27 |
| a) Le glucose..... | 27 |
| b) Le rôle métabolique de l’ATP..... | 29 |
| c) Résolution de problème..... | 30 |
| 3) Compenser les pertes dues à l’effort..... | 30 |
| III – Étude d’un produit dopant..... | 33 |
| 1) Étude de la molécule de salbutamol..... | 33 |
| 2) Synthèse du salbutamol..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 3) Dosage du salbutamol..... | 34 |
| 2020 – EXPLOITATION D’UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : L’OR BLEU..... | 37 |
| 1 – Quelques caractéristiques de l’eau..... | 37 |
| A) L’eau : une source de dihydrogène..... | 37 |
| A.1) Approche historique..... | 37 |
| A.2) Étude de l’électrolyse de l’eau..... | 38 |
| A.3) Étude du vaporeformage du méthane..... | 39 |
| A.4) Comparaison des deux processus de production..... | 39 |
| B) Isotopes et conséquences..... | 40 |
| C) Changements d’état physique..... | 42 |
| 2 – Une pollution de l’eau par les ions nitrate..... | 44 |
| 3 – Le chitosane, « couteau suisse de la dépollution »..... | 46 |
| A) Le chitosane pour piéger les métaux lourds..... | 46 |
| B) Une variété de structures pour une variété de propriétés..... | 48 |
| C) Des associations fructueuses..... | 49 |
| 2020 – COMPOSITION : ÉTUDE DE QUELQUES EXPÉRIENCES DÉTERMINANTES EN PHYSIQUE..... | 51 |
| I - Expérience sur la chute des corps..... | 51 |
| a) Quelques aspects historiques..... | 51 |
| b) Saut en chute libre de Félix Baumgartner..... | 51 |
| II – Expérience des trous d’Young..... | 53 |
| a) Quelques aspects historiques..... | 53 |
| b) Applications..... | 54 |
| III – Expérience de Joule..... | 55 |
| a) Quelques aspects historiques..... | 55 |
| b) Autre exemple de conversion d’un travail en transfert thermique : la bouilloire..... | 56 |
| IV – Expérience de Hertz..... | 58 |
| a) Quelques aspects historiques..... | 58 |
| b) Étude d’une transmission hertzienne..... | 60 |
| c) Principe d’une transmission hertzienne..... | 60 |
| 2019 – EXPLOITATION D’UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : LA PHYSIQUE DANS LA CUISINE..... | 63 |
| 1. De l’huile dans l’eau..... | 63 |
| 2. La cuisson des pâtes..... | 66 |
| 3. Le choix d’une plaque de cuisson électrique..... | 70 |
| 2019 – COMPOSITION : LES DÉFENSES NATURELLES..... | 72 |

| | |
|--|------------|
| 1. Se défendre dans le monde végétal..... | 72 |
| 2. Se défendre dans le monde animal..... | 74 |
| 3. L'homme pour défendre la nature..... | 78 |
| 2018 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : CHIMIE ET ENVIRONNEMENT..... | 83 |
| Partie A – Biocarburant à base d'éthanol..... | 83 |
| 1 – Filières de production de bioéthanol..... | 83 |
| 2 – Avantages et inconvénients de l'éthanol..... | 83 |
| 3 – Contenu énergétique..... | 84 |
| 4 – Problèmes de corrosion..... | 86 |
| Partie B – Produire autrement : principes de la chimie verte..... | 88 |
| B.1 – Notion d'économie d'atomes..... | 88 |
| 5 – Formation du triène 5..... | 88 |
| 6 – Formation du composé cyclique 4 par RCM..... | 89 |
| B.2 – Les polymères de l'acide lactique..... | 90 |
| 2018 – COMPOSITION : LES VOYAGES EXTRAORDINAIRES DE JULES VERNE..... | 92 |
| Partie 1 : Jules Verne poète devant la nature : le rayon vert..... | 92 |
| Approche théorique simplifiée..... | 92 |
| Approche expérimentale..... | 93 |
| Partie 2 : Jules Verne visionnaire : la pile à combustible..... | 94 |
| Partie 3 : Jules Verne s'amuse avec la science : recul d'un canon..... | 96 |
| Partie 4 : Jules Verne et la veille technologique : appareil de Rhumkorff..... | 97 |
| Partie 5 : Jules Verne entre réalité et anticipation : étude du Nautilus..... | 99 |
| Partie 6 : Jules Verne et l'énergie des mers : énergie thermique des mers..... | 101 |
| 2017 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : CRÉER ET INNOVER EN CHIMIE..... | 103 |
| Partie 1 : Pierre Potier et la recherche contre le cancer..... | 103 |
| Partie 2 : Dans les pas de Potier..... | 105 |
| Partie 3 : Des bicarbonates innovants..... | 108 |
| Partie 4 : L'innovation en marche..... | 111 |
| 2017 – COMPOSITION : LES PANNEAUX PHOTOVOLTAÏQUES ET LEUR INSTALLATION..... | 113 |
| Partie A : Propriétés électriques des semi-conducteurs..... | 113 |
| Partie B : Modification des caractéristiques électriques des semi-conducteurs..... | 115 |
| B.1. Diffusion d'impuretés..... | 115 |
| B.2. Dopage N et P du silicium..... | 116 |
| Partie C : De la jonction P-N à l'effet photovoltaïque..... | 117 |

| | |
|--|------------|
| C.1. la jonction PN à l'équilibre..... | 117 |
| C.2. L'effet photovoltaïque..... | 119 |
| C.3. La cellule photovoltaïque..... | 120 |
| Partie D : Des panneaux photovoltaïques au réseau électrique..... | 121 |
| D.1. L'onduleur..... | 121 |
| D.2. Production d'énergie chez un particulier..... | 123 |
| Partie E : Optimisation de l'installation des panneaux solaires..... | 123 |
| 2016 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : VOIR L'INTÉRIEUR DU CORPS HUMAIN..... | 126 |
| Partie 1 : Les rayons X et la radiographie..... | 126 |
| Étude des documents de l'annexe 1 et quelques utilisations pédagogiques..... | 126 |
| Tâche complexe..... | 128 |
| Exercice d'évaluation..... | 128 |
| Analyse de documents..... | 129 |
| Partie 2 : La tomographie par émission de positons (TEP)..... | 129 |
| Partie 3 : L'imagerie par résonance magnétique..... | 131 |
| 2016 – COMPOSITION : LES ÉLÉMENTS « RARES » OU LES ÉLÉMENTS « TRACES »..... | 134 |
| Partie A : Le Sélénium, un oligoélément..... | 134 |
| Partie B : Analyse des roches et de l'atmosphère martienne..... | 136 |
| 1. Le LASER..... | 136 |
| 2. Le télescope..... | 136 |
| 3. Le plasma..... | 137 |
| 4. Traces de méthane dans l'atmosphère..... | 138 |
| Partie C : Le Calix-Dans4, un ligand pour la détection de cations polluants..... | 138 |
| 1. Complexation des ions plomb par le Calix-Dans4..... | 138 |
| 2. Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène..... | 140 |
| 3. Synthèse du Calix-Dans4..... | 141 |
| Partie D : Des isotopes du carbone pour détecter les fraudes..... | 142 |
| 1. Synthèse historique de la vanilline à partir de l'eugénol..... | 142 |
| 2. Distinction entre vanilline et éthyvanilline..... | 143 |
| Distinction entre vanilline naturelle et synthétique..... | 144 |
| 2015 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : ART ET SCIENCES PHYSIQUES..... | 146 |
| Partie I : La couleur..... | 146 |
| 1.1. Perception de la couleur (Annexes 3.1 et 3.2)..... | 146 |
| 1.2. Synthèse additive et synthèse soustractive des couleurs..... | 146 |

| | |
|--|------------|
| Partie II : Chimie et art..... | 148 |
| 2.1. Analyse documentaire sur la synthèse de la laurionite (khôl égyptien)..... | 148 |
| 2.2. Quelques aspects de la photographie argentique..... | 151 |
| 2.3. Quand la chimie rime avec poésie : le chant du styrène..... | 154 |
| Partie III : Analyse d'œuvres d'art..... | 156 |
| 3.1. La méthode PIXE (annexe 3.6)..... | 156 |
| 3.2. À propos du synchrotron SOLEIL (annexe 3.7)..... | 157 |
| 2015 – COMPOSITION : VERS UNE « TERRE EXTRASOLAIRE »..... | 159 |
| 1. Analyse de la composition chimique des météorites..... | 159 |
| 2. Décomposition de la lumière des étoiles..... | 160 |
| 3. Réalisation d'un spectre à l'aide d'un réseau de diffraction..... | 162 |
| 3.1. Diffraction par une fente..... | 162 |
| 3.2. Utilisation d'un réseau par transmission..... | 162 |
| 3.3. Le spectrographe de l'observatoire de Haute Provence..... | 164 |
| 4. Analyse du spectre d'absorption des étoiles..... | 164 |
| 4.1. Effet Doppler..... | 164 |
| 4.2. Analyse du mouvement d'un système à deux corps..... | 165 |
| 4.3. Détection de la première planète extrasolaire par la méthode des vitesses radiales..... | 166 |
| 4.4. Étude du système planétaire HD134987..... | 167 |
| 5. Étude cinétique de la formation de molécules prébiotiques..... | 168 |
| 6. Des planètes habitables ?..... | 169 |
| 2014 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE : LA PERFORMANCE ET LE SPORT..... | 171 |
| 1. La performance en rugby : entre contact et évitement..... | 171 |
| 2. La performance en athlétisme..... | 172 |
| Le lancer de poids..... | 172 |
| Le saut en longueur..... | 175 |
| Le sprint..... | 176 |
| 3. La performance en football..... | 176 |
| 4. La crampe : source de contre-performance..... | 177 |
| 5. La plongée : les bulles circulantes..... | 179 |
| 2014 – COMPOSITION : DE LA CHIMIE ET DE LA PHYSIQUE AUTOURS DES CINQ SENS..... | 182 |
| A. La vue..... | 182 |
| A.I. L'œil et la vision des objets..... | 182 |
| A. II. Polarisation de la lumière..... | 182 |

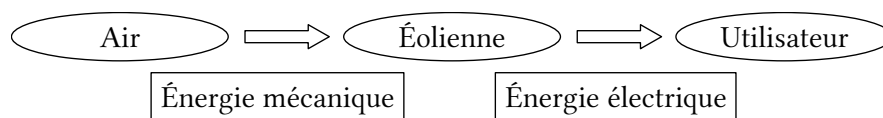
| | |
|---|-----|
| A. III. Les films polarisants..... | 183 |
| A. IV. Utilisation des films polarisants pour le cinéma en relief..... | 184 |
| B. Le goût..... | 185 |
| B.I. Le goût umami..... | 185 |
| B. II. Le goût sucré..... | 185 |
| C. Le toucher..... | 186 |
| C.I. Fabrication d'une chaufferette..... | 186 |
| C. II. Composition d'une chaufferette..... | 187 |
| C. III. Aspect énergétique..... | 187 |
| D. L'odorat..... | 188 |
| D.I. Étape n°1..... | 188 |
| D. II. Étape n°2..... | 190 |
| D. III. Étape n°3..... | 190 |
| D. IV. Étape n°4..... | 191 |
| D.V. Étape n°5, n°6 et n°7..... | 191 |
| D. VI. Étape n°8..... | 192 |
| E. L'ouïe..... | 193 |
| E.I. Obtention d'une mousse métallique pour l'isolation sonore..... | 193 |
| E.I.1. Procédé n°1 : soufflage de gaz dans le métal liquide..... | 193 |
| E.I.2. Procédé n°2 : décomposition d'un porogène dans le métal liquide..... | 193 |
| E. II. Acoustique d'une salle..... | 195 |
| E.II.1. Étude de la réverbération d'une salle..... | 195 |
| E.II.2. Optimisation du temps de réverbération..... | 195 |

2021 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE :

LA PHYSIQUE DANS LA MAISON

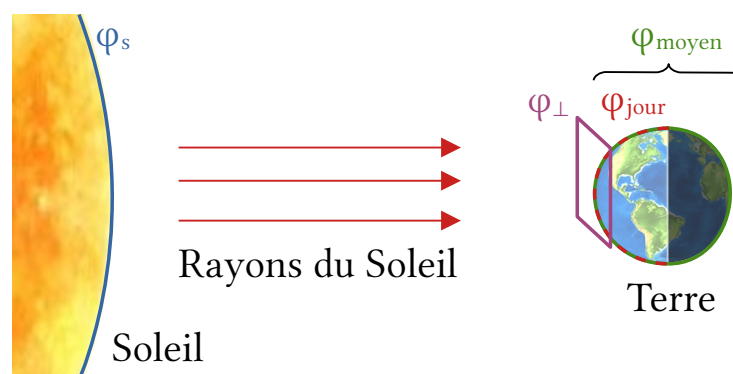
Partie 1 – L'alimentation électrique d'une maison

1. On peut citer la conversion de l'énergie nucléaire vers l'énergie électrique dans les centrales nucléaires, celle de l'énergie rayonnante dans les panneaux solaires photovoltaïques et enfin celle de l'énergie mécanique dans les barrages hydroélectriques.



Le soleil une source d'énergie inépuisable

1. L'équation 4 modélise une dissolution (C)
 2. L'équation 3 modélise une transformation physique (A)
 3. Deux nucléides isotopes ont le même nombre de protons (B)
 4. Le nucléide ${}_{92}^{238}U$ a pour isotope(s) ${}_{92}^{235}U$ (B)
3. Les réponses à la question 1 mettent en évidence une confusion entre fusion et dissolution. Celles de la question 3 mettent en évidence une confusion entre atome et noyau d'atome. D'après les résultats de la question 4, certains élèves ne savent pas à quoi correspondent les nombres dans la notation symbolique d'un noyau. Pour remédier à cette lacune il est possible de rappeler les conventions permettant d'écrire une notation symbolique. Ensuite les élèves travaillent par binôme, l'un propose une notation symbolique, l'autre donne la composition (protons, neutrons, nucléons) du noyau associé.
4. Dans la loi de Stefan φ s'exprime en $W.m^{-2}$, il s'agit d'une puissance surfacique.



Le Soleil émet une puissance surfacique $\varphi_s = \sigma \cdot T^4 = 5,7 \cdot 10^{-8} \times (5500 + 273)^4 = 6,3 \cdot 10^7 W/m^2$.

Cette puissance est émise par toute la sphère solaire de rayon $R_S = 7,0 \cdot 10^5 \text{ km}$.

Elle se retrouve ensuite répartie sur une sphère de rayon $d_{ST} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ km}$.

On en déduit la puissance surfacique reçue perpendiculairement aux rayons du Soleil :

$$\varphi_{\perp} = \varphi_S \times \left(\frac{R_S}{d_{ST}} \right)^2 = 6,3 \cdot 10^7 \times \left(\frac{7,0 \cdot 10^5}{1,5 \cdot 10^8} \right)^2 = 1,4 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

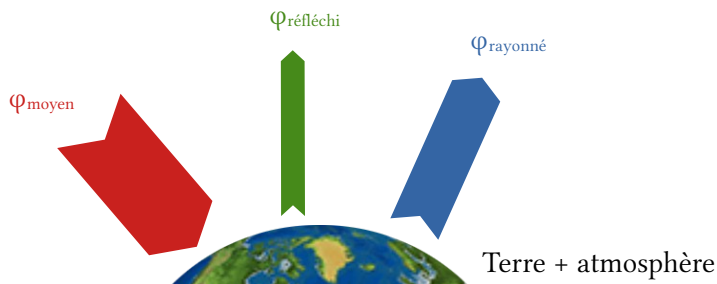
Cette puissance surfacique est interceptée par le disque terrestre de rayon R_T puis répartie sur un demi-globe terrestre ensoleillé.

$$\varphi_{\text{jour}} = \varphi_{\perp} \times \frac{\pi \cdot R_T^2}{4\pi \cdot R_T^2 / 2} = \frac{\varphi_{\perp}}{2} = \frac{1,4 \cdot 10^3}{2} = 7,0 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

Sans oublier l'alternance jour-nuit :

$$\varphi_{\text{moyen}} = \frac{\varphi_{\text{jour}}}{2} = \frac{7,0 \cdot 10^2}{2} = 3,5 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

5.



On a :

- $\varphi_{\text{moyen}} = 3,5 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ d'après la question précédente
- $\varphi_{\text{réfléchi}} = A \times \varphi_{\text{moyen}}$
- $\varphi_{\text{rayonné}} = \sigma \times T_{\text{Terre}}^4$ en assimilant le système Terre+atmosphère à un corps noir
- $\varphi_{\text{moyen}} = \varphi_{\text{réfléchi}} + \varphi_{\text{rayonné}}$ en supposant que la Terre est en équilibre thermique dynamique.

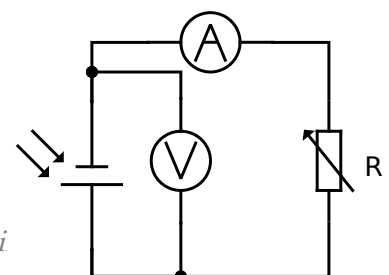
$$\text{On en déduit : } T_{\text{Terre}} = \sqrt[4]{\frac{\varphi_{\text{moyen}} \cdot (1 - A)}{\sigma}} = \sqrt[4]{\frac{3,5 \cdot 10^2 \cdot (1 - 0,34)}{5,7 \cdot 10^{-8}}} = 252 \text{ K} = -21^\circ \text{C}$$

En réalité la température moyenne sur Terre est plutôt de $+20^\circ \text{C}$. La différence peut s'expliquer par l'influence de l'effet de serre. Une partie du rayonnement infrarouge terrestre est bloquée sur Terre par les gaz à effet de serre (eau, dioxyde de carbone, méthane, ...).

La cellule photovoltaïque

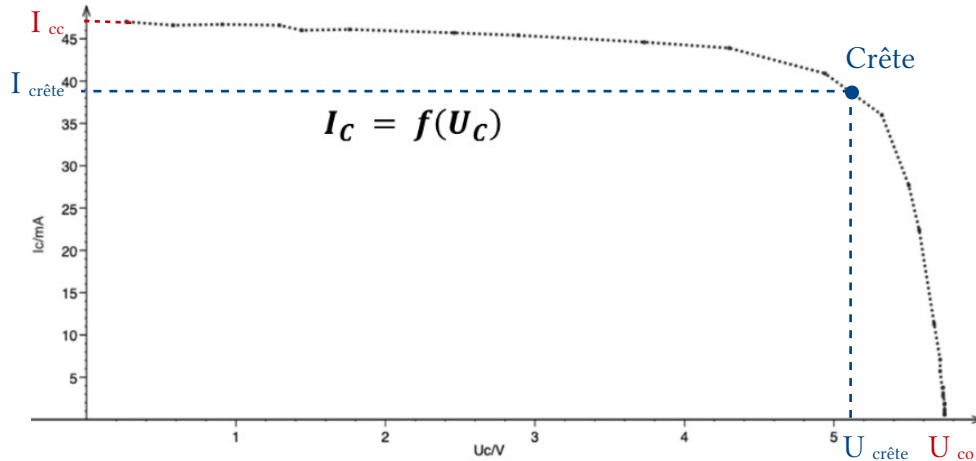
6. Protocole :

- Réaliser le montage électrique ci-contre :
- Placer la lampe de bureau allumée à une distance d fixe de la cellule photovoltaïque.



- Mesurer l'éclairement au niveau de la cellule à l'aide du luxmètre.
- Faire varier la résistance R et noter les couples intensité-tension pour une vingtaine de valeurs de R (les 2 points extrêmes sont obtenus en cours circuit et en circuit ouvert).

7. Graphiquement on lit $U_{CO} = 5,7 \text{ V}$ et $I_{CC} = 47 \text{ mA}$.



Pour obtenir la puissance $P_C = U_C \times I_C$ maximale il faut que l'intensité et la tension soient tous les 2 significativement élevés. Sur la partie gauche de la courbe, l'intensité est significative mais la tension reste faible. Sur la partie droite, la tension est élevée mais l'intensité chute fortement. Ainsi la puissance passe par un maximum au niveau de la **crête** de la courbe.

8. Le rendement maximal vaut $\eta_{max} = \frac{P_{\text{électrique-max}}}{P_{\text{rayonnante}}} = \frac{P_{\text{crête}}}{P_S \times S} = \frac{200 \cdot 10^{-3}}{700 \times 72 \cdot 10^{-4}} = 0,04 = 4 \%$

C'est un rendement extrêmement faible, pour une cellule photovoltaïque en silicium (les plus communes), le rendement avoisine généralement les 15-20 %.

9. Avec 3 photons :

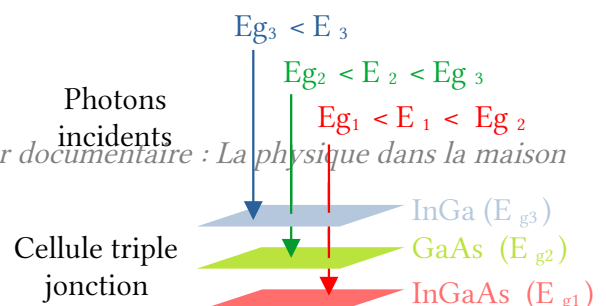
Calculons les énergies des 3 photons :

- $E_1 = h \times \frac{c}{\lambda_1} = 6,6 \cdot 10^{-34} \times \frac{3,0 \cdot 10^8}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,98 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,2 \text{ eV}$
- $E_2 = 6,6 \cdot 10^{-34} \times \frac{3,0 \cdot 10^8}{0,8 \cdot 10^{-6}} = 1,5 \text{ eV}$
- $E_3 = 6,6 \cdot 10^{-34} \times \frac{3,0 \cdot 10^8}{0,4 \cdot 10^{-6}} = 3,1 \text{ eV}$

On remarque que $E_{g,Si} < E_1, E_2, E_3$. La cellule en silicium peut récupérer une énergie :

$$E_{Si} = 3 \times E_{g,Si} = 3 \times 1,1 = 3,3 \text{ eV}$$

On remarque que :



$$E_{g1} < E_1 < E_{g2}, \quad E_{g2} < E_2 < E_{g3} \quad \text{et} \quad E_{g3} < E_3$$

Donc :

$$E_{\text{triple}} = E_{g1} + E_{g2} + E_{g3} = 1,0 + 1,4 + 1,8 = 4,2 \text{ eV}$$

Dans ce cas de figure, la cellule triple jonction est légèrement plus performante.

Avec la lumière solaire :

La lumière solaire peut être modélisée de manière simplifiée par 5 photons, 2 bleus ($0,4 \mu\text{m}$) + 2 rouges ($0,8 \mu\text{m}$) + 1 infrarouge ($1,0 \mu\text{m}$). En effet la densité spectrale est environ 2 fois plus élevée dans le domaine visible que dans le proche-infrarouge. Elle devient vite négligeable dans les UV ($< 0,4 \mu\text{m}$) et les photons dans l'infrarouge lointain n'ont pas une énergie suffisante pour créer l'effet photoélectrique.

Ainsi la cellule au silicium récupère :

$$E'_{\text{si}} = 5 \times E_{g,\text{si}} = 5 \times 1,1 = 5,5 \text{ eV}$$

Celle à triple jonction récupère :

$$E'_{\text{triple}} = E_{g1} + 2 \times E_{g2} + 2 \times E_{g3} = 1,0 + 2 \times 1,4 + 2 \times 1,8 = 7,4 \text{ eV}$$

Dans ce modèle simplifié de la lumière solaire, la cellule triple jonction récupère donc un surplus d'énergie de $(7,4 - 5,5) / 5,5 = 35\%$ par rapport à la cellule au silicium.

Capteur de champ électrique

10. On considère l'électrode 1 seule placée en $z = 0 \text{ m}$ chargée σ .

Soit un point $M(x,y,z)$ ou le champ peut s'écrire :

$$\vec{E}_1(M) = E_{x1}(x, y, z) \vec{e}_x + E_{y1}(x, y, z) \vec{e}_y + E_{z1}(x, y, z) \vec{e}_z$$

La distribution de charge est invariante par translation le long des axes x et y car il n'y a pas d'effet de bord. D'après le principe de Curie, le champ en M s'écrit :

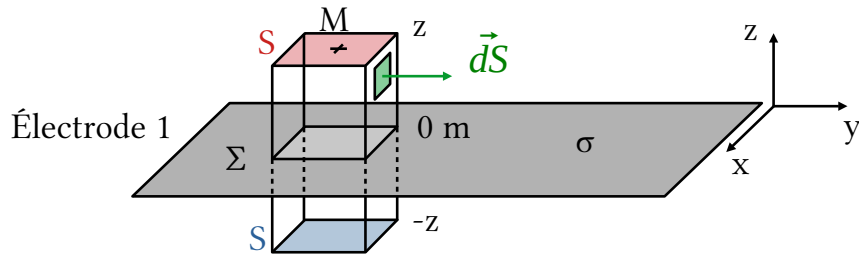
$$\vec{E}_1(M) = E_{x1}(z) \cdot \vec{e}_x + E_{y1}(z) \cdot \vec{e}_y + E_{z1}(z) \cdot \vec{e}_z$$

La distribution de charge est symétrique par rapport à tout plan Mxz et Myz donc le champ électrique en M est contenu dans ces 2 plans : $\vec{E}_1(M) = E_{z1}(z) \cdot \vec{e}_z$

La distribution de charge est antisymétrique par rapport au plan Oxy donc :

$$E_{z1}(-z) = -E_{z1}(z)$$

Le théorème de Gauss s'écrit : $\frac{Q_\Sigma}{\epsilon_0} = \oiint_\Sigma \vec{E} \cdot \vec{dS}$ avec Σ la surface fermée illustrée ci-dessous et \vec{dS} le vecteur surface infinitésimal dirigé vers l'extérieur de Σ .



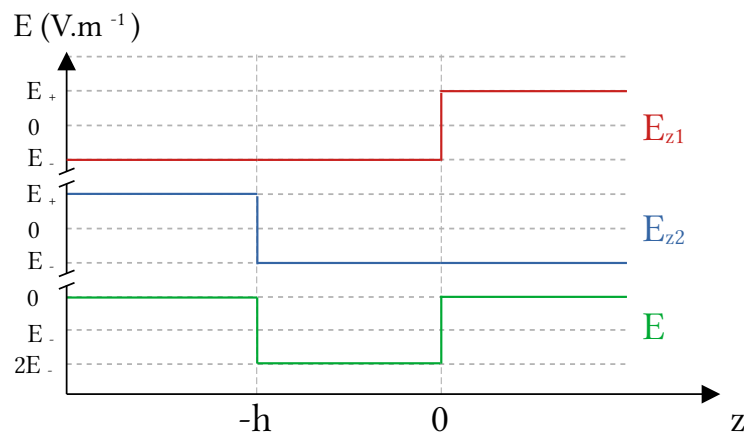
On obtient : $\mathbf{S} \times E_{z1}(z) - \mathbf{S} \times E_{z1}(-z) = \frac{\sigma \cdot \mathbf{S}}{\epsilon_0}$

Soit $\vec{E}_1(M) = \frac{\sigma}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \vec{e}_z = \vec{E}_+ \quad \forall z > 0$ et $\vec{E}_1(M) = -\frac{\sigma}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \vec{e}_z = \vec{E}_- \quad \forall z < 0$

Par analogie, pour l'électrode 2, placée en $z = -h$ et chargée $-\sigma$, on obtient :

$$\vec{E}_2(M) = -\frac{\sigma}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \vec{e}_z = \vec{E}_- \quad \forall z > -h \text{ et } \vec{E}_2(M) = \frac{\sigma}{2 \cdot \epsilon_0} \cdot \vec{e}_z = \vec{E}_+ \quad \forall z < -h$$

Considérons maintenant le condensateur complet constitué des 2 électrodes. Le principe de superposition donne $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$.



↑ Variation des champs électriques créés par les 2 électrodes et de leur somme

On obtient :

$$\begin{cases} \vec{E}(0 < z) &= \vec{E}_+ + \vec{E}_- = \vec{0} \\ \vec{E}(-h < z < 0) &= \vec{E}_- + \vec{E}_- = 2\vec{E}_- = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \cdot \vec{e}_z \\ \vec{E}(z < -h) &= \vec{E}_- + \vec{E}_+ = \vec{0} \end{cases}$$

Ou plus simplement : $\vec{E}_{ext} = \vec{0}$ et $\vec{E}_{int} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \cdot \vec{e}_z$.

On a $\vec{E} = -\vec{grad} V$, et par intégration : $\int_{-h}^0 \vec{E} \cdot d\vec{z} = -[V]_{-h}^0$. Soit : $-\frac{\sigma}{\epsilon_0} \times (0 - (-h)) = V_2 - V_1$.

Ce qui équivaut à $U = V_1 - V_2 = \frac{Q}{C_0}$ avec :

- $Q = \sigma \cdot S$ la charge globale d'une électrode

- $C_0 = \frac{S \cdot \epsilon_0}{h}$ la capacité du condensateur

11. Ce champ crée une tension supplémentaire $U' = - \int_{-h}^0 \vec{E}_{ext} \cdot \vec{dz} = -E_{ext} \cdot h$.

La tension totale entre les 2 électrodes devient : $U_{total} = U + U' = \frac{Q}{C_0} - E_{ext} \cdot h$.

12. La loi des mailles donne : $e(t) = U_m(t) + U_c(t)$ soit en dérivant : $\frac{de(t)}{dt} = \frac{dU_m(t)}{dt} + \frac{dU_c(t)}{dt}$

Or $U_m(t) = R_c \cdot i(t)$, $i(t) = C_0 \cdot \frac{dU_c(t)}{dt}$ et $e(t) = h \cdot E_{ext}(t)$.

On en déduit : $\frac{de(t)}{dt} = \frac{dU_m(t)}{dt} + \frac{U_m(t)}{R_c \cdot C_0}$

13. En notation complexe on peut écrire

$$\begin{cases} \underline{e}(t) = h \cdot E_{ext} \cdot e^{i\omega t} & \text{et} & \frac{d\underline{e}(t)}{dt} = i \cdot \omega \cdot \underline{e}(t) \\ \underline{U}_m(t) = \underline{U}_m \cdot e^{i\omega t} & \text{et} & \frac{d\underline{U}_m(t)}{dt} = i \cdot \omega \cdot \underline{U}_m(t) \end{cases}$$

L'équation différentielle précédente peut se réécrire :

$$\underline{U}_m = \frac{h \cdot E_{ext}}{1 + 1/(R_c C_0 i \omega)} \quad (\text{les } e^{i\omega t} \text{ se simplifient})$$

$$\text{Soit } U_m = |\underline{U}_m| = \frac{h \cdot E_{ext}}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{R_c C_0 \omega}\right)^2}}$$

Si $R_c \gg R_{lim} = \frac{1}{C_0 \omega}$ alors $\frac{1}{R_c C_0 \omega} \ll 1$ et $U_m = K \times E_{ext}$ avec $K = h$.

L'application numérique donne : $E_{ext} = \frac{0,8V}{2,1 \cdot 10^{-3}m} = 4 \cdot 10^2 V/m$ ce qui est bien en dessous du seuil réglementaire de $5 \cdot 10^3 V/m$.

Partie 2 – Vers une maison basse consommation

Diagnostic simplifié de performance énergétique

14. Au total la maison consomme une énergie $E_{chauffage} = P \times \Delta t = 8,0 \times 365 \times 24 = 7,0 \cdot 10^4 kW \cdot h$ soit $7,0 \cdot 10^2 kW \cdot h/m^2/an$. La maison est de catégorie G, c'est une passoire thermique.

Baisser la température intérieure

15. On modélise la maison par une unique paroi « moyenne » de surface S , d'épaisseur e , de conductivité thermique λ . Le flux thermique à travers cette paroi s'écrit $\Phi = \frac{\lambda \times S}{e} \times \Delta T$.
- En chauffant la maison à 20 °C puis à 18 °C on a : $\Phi_{20} = \frac{\lambda \cdot S}{e} \times \Delta T_{20}$ et $\Phi_{18} = \frac{\lambda \cdot S}{e} \times \Delta T_{18}$
- Finalement : $\Phi_{18} = \frac{\Phi_{20}}{\Delta T_{20}} \times \Delta T_{18} = \frac{8,0}{16} \times 14 = 7,0 \text{ kW}$ sur les 200 jours les plus froids de l'année. Soit une économie d'énergie de $1/8 \approx 13\%$.

Isoler le toit

16. La résistance thermique d'un matériau s'écrit $R_{th} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$.

De cette façon le flux thermique s'écrit : $\Phi = \frac{\Delta T}{R_{th}}$.

Pour le toit non isolé : $R_{th} = \frac{14}{7,0 \cdot 10^3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

| | Flux thermique transféré par le toit | | Résistance thermique du toit | |
|-----------|--------------------------------------|-------|---|-------|
| Non isolé | 2,1 kW | ↓ /20 | $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ | ↓ x20 |
| Isolé | 0,11 kW | | $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ | |

Remarque : on trouve aussi très souvent la définition $R_{th}' = e/\lambda$ pour la résistance thermique et dans ce cas on peut différencier le flux thermique $\Phi = \Delta T / R_{th}'$ et la puissance thermique $P = \Phi \times S = \Delta T \cdot S / R_{th}'$.

Opter pour du double vitrage

17. $\Phi_{\text{façade}} = 38\% \times \Phi_{\text{total}} = 0,38 \times 7,0 = 2,7 \text{ kW}$

$$\Phi_{\text{vitrage}} = U_{\text{simple-vitrage}} \times S \times \Delta T = 6,5 \times 10 \times 14 = 910 \text{ W} = 0,91 \text{ kW}$$

L'affirmation est un peu exagérée, les pertes thermiques au niveau des fenêtres ne représentent « que » 1/3 de celles des façades. Cependant, pour cette maison, on peut évaluer la surface des façades à au moins 100 m². Les fenêtres représentent donc moins de 10 % des surfaces mais 34 % des pertes.

Les surfaces sont côte à côte donc leurs flux s'additionnent :

$$\Phi_{\text{façades}} = \Phi_{\text{vitrages}} + \Phi_{\text{murs}} \text{ donc } \Phi_{\text{murs}} = \Phi_{\text{façades}} + \Phi_{\text{vitrages}} = 2,7 - 0,91 = 1,8 \text{ kW}$$

18. $\Phi_{double} = U_{double-vitrage} \times S \times \Delta T = 2,8 \times 10 \times 14 = 392 \text{ W} = 0,39 \text{ kW}$ soit une réduction de 57 % par rapport au simple vitrage.

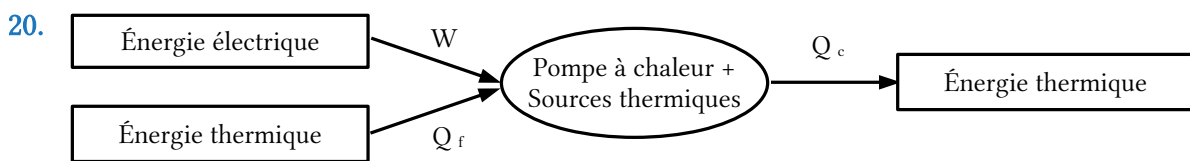
$\Phi_{nouveau} = \Phi_{murs} + \Phi_{double} = 1,8 + 0,39 = 2,2 \text{ kW}$ soit une réduction de 19 % par rapport à la façade avec simple vitrage.

19. $\Phi_{rénovation} = \Phi_{toit-isolé} + \Phi_{nouveau} = 0,11 + 2,2 = 2,3 \text{ kW}$

Cela correspond à des pertes énergétiques annuelles de :

$E_{rénovation} = \Phi_{rénovation} \times \Delta t = 2,3 \times 365 \times 24 = 2,0 \cdot 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$ soit $2,0 \cdot 10^2 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2/\text{an}$. La maison est de catégorie D, sa consommation d'énergie a été divisée par 3,5 (voir question 14).

Se chauffer avec une pompe à chaleur



Les énergies reçues (W et Q_f) sont comptées positivement, celle perdue (Q_c) l'est négativement. Réalisons le bilan d'énergie interne du fluide sur un cycle complet à l'aide du 1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{cycle} = W + Q_c + Q_f \text{ et } \Delta U_{cycle} = 0 \text{ J}$$

Sur ce même cycle, que l'on considère réversible, le 2^e principe de la thermodynamique donne :

$$\Delta S_{cycle} = S_{créée, réversible} + S_{échangée} = 0 + \left(\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \right) \text{ et } \Delta S_{cycle} = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le COP est le rapport de l'énergie utile sur l'énergie électrique absorbée : $COP = \frac{Q_c}{W}$

On obtient le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} W + Q_c + Q_f = 0 \text{ J} & (1) \\ Q_c/T_c + Q_f/T_f = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} & (2) \\ COP = Q_c/W & (3) \end{cases}$$

(1) donne : $W = -Q_c - Q_f$ et (2) donne : $\frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_f}{T_f}$

(3) devient : $COP_{max} = -\frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} = \frac{1}{\frac{18 + 273}{5 + 273} - 1} = 21$

Le COP ne peut excéder la valeur de 21

Remarque : en réalité le COP d'une pompe à chaleur excède rarement 5 et se situe généralement autour de 3.

Partie 3 – Communications par ondes électromagnétiques dans la maison

Le téléviseur

Caractéristiques d'un écran numérique

21. Chaque couleur peut être obtenue par synthèse additive à partir des couleurs rouge, vert et bleu chacune codée sur un octet. Chacun des 3 octets peut prendre une valeur entre $00000000_{(2)}$ et $11111111_{(2)}$. Cela correspond à 256 valeurs possibles pour chacune des 3 couleurs élémentaires.

Ainsi les codages donnent :

- du rouge pour (255,0,0) (présence de rouge seul)
- du noir pour (0,0,0) (pas de couleur)
- du jaune pour (255,255,0) (rouge + vert = jaune en synthèse additive)
- du gris pour (125,125,125) (présence des 3 couleurs avec la même intensité)

Un pixel peut générer $N=256^3 \approx 17$ millions de couleur différentes.

22. Proposition d'activité : 3 groupes sont constitués. Chacun dispose des mêmes objets de couleurs noire, blanche, rouge, vert, bleu, cyan, magenta et jaune. Le premier groupe ne peut émettre que de la lumière rouge et est chargé d'identifier les objets « de couleur rouge ». De même avec le vert et le bleu pour les 2 autres groupes. Au bout de 10 min chaque groupe propose au tableau ses réponses. On montre alors des incompatibilités entre les réponses des 3 groupes car la couleur des objets dépend de l'éclairage.

Remarque : à l'issue de cette activité on peut également aborder les termes de couleurs primaires et secondaires.

La télécommande du téléviseur

23. Une onde progressive correspond à la propagation d'une grandeur physique (pression, champ électrique, élongation, ...) sans déplacement global de matière.

Une onde mécanique nécessite un support matériel pour se propager contrairement à une onde électromagnétique qui peut se propager dans le vide.

La longueur d'onde émise par la télécommande vaut :

$$\lambda = \frac{c_0}{f} = \frac{3,00 \cdot 10^8}{3,19 \cdot 10^{14}} = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 940 \text{ nm}$$

Il s'agit de bien d'infrarouges de longueur d'onde légèrement supérieure à 800 nm.

24. Ce signal ne prend que 2 valeurs de tension discrètes (une haute = 1 et une basse = 0). Il peut donc être considéré comme numérique.

Transmission par fibre optique

25. Un faisceau laser est monochromatique. Cela permet de limiter les phénomènes de dispersion lors de la propagation dans la fibre et autorise un multiplexage en fréquence sur des canaux étroits et rapprochés.
26. À la limite de la réflexion totale à l'interface cœur-gaine $r_{1,\text{lim}} = 90^\circ$. Dans ce cas, le rayon réfracté disparaît.

La 3^e loi de Snell-Descartes ou loi de la réfraction donne :

$$n_1 \cdot \sin(i_{1,\text{lim}}) = n_2 \cdot \sin(r_{1,\text{lim}}) \text{ soit : } i_{1,\text{lim}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

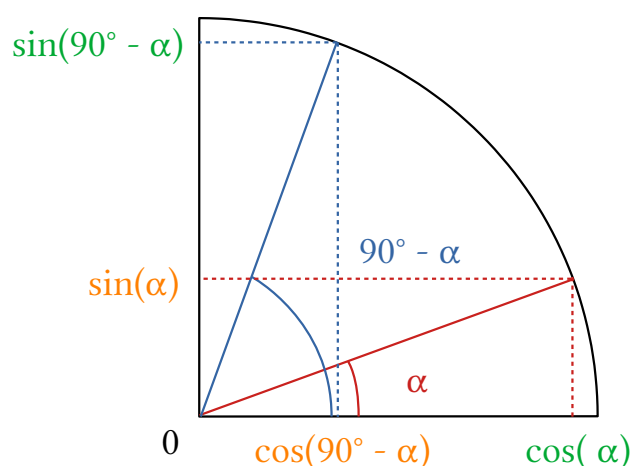
À l'interface cœur-gaine, il y a réflexion totale si et seulement si $i_1 \geq i_{1,\text{lim}}$

$$\text{On en déduit } r_{0,\text{lim}} = 90 - i_{1,\text{lim}} = 90 - \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Puis la 3^e loi de Descartes donne : $n_0 \cdot \sin(i_m) = n_1 \cdot \sin(r_{0,\text{lim}})$ avec $n_0 = n_{\text{air}} = 1,00$.

$$\begin{aligned} i_m &= \arcsin\left[n_1 \cdot \sin(r_{0,\text{lim}})\right] \\ \text{Soit : } &= \arcsin\left[n_1 \cdot \sin\left(90 - \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)\right)\right] \\ &= \arcsin\left[n_1 \cdot \cos\left(\arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)\right)\right] \end{aligned}$$

Remarque : Illustration de la relation $\sin(90^\circ - \alpha) = \cos(\alpha)$



Pour qu'il y ait réflexion totale il faut que $i_0 \geq i_m$.

Avec O.N. = $\sin(i_m) = n_1 \cdot \cos\left(\arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)\right) = n_1 \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$

Remarque : Démonstration de la formule $\cos(\arcsin(x)) = \sqrt{1 - x^2}$

$$\cos^2(x) + \sin^2(x) = 1 \text{ soit } \cos(x) = \sqrt{1 - \sin^2(x)}$$

En posant $x = \arcsin(y)$ on obtient $\cos(\arcsin(y)) = \sqrt{1 - y^2}$

L'application numérique donne O.N. = $\sqrt{1,510^2 - 1,495^2} = 0,212$.

Cela correspond à $i_m = \arcsin(0,212) = 12^\circ$, ce qui laisse un cône d'ouverture raisonnable de 24° d'angle au sommet pour permettre une réflexion totale du faisceau et assurer sa bonne transmission dans la fibre.

27. Pour $\lambda = 1\,550 \text{ nm} = 1,55 \mu\text{m}$ l'atténuation linéique est $A_l = 0,2 \text{ dB/km}$.

L'atténuation totale d'une ligne vaut $A_{dB} = 10 \cdot \log\left(\frac{P_{\text{entrée}}}{P_{\text{sortie}}}\right) = l \times A_l$

On en déduit $l_{\text{max}} = \frac{10}{A_l} \cdot \log\left(\frac{P_{\text{entrée}}}{P_{\text{sortie}}}\right) = \frac{10}{0,2} \cdot \log\left(\frac{100}{1}\right) = 100 \text{ km}$

Au-delà de 100 km de fibre il faudra prévoir une amplification intermédiaire.

28. Notons L la longueur la fibre. Considérons un rayon lumineux présentant un angle $\beta \in [0^\circ, 12^\circ]$ avec l'axe de la fibre. Il doit parcourir une distance $l_\beta = L / \cos(\beta)$

La dispersion d'une impulsion en sortie de fibre vaut :

$$\tau_s = \tau_e + \tau_{\text{dispersion}} = \tau_e + \frac{l_{\beta,\text{max}} - l_{\beta,\text{min}}}{c} = \tau_e + \frac{L}{c} \times \left(\frac{1}{\cos(\beta_{\text{max}})} - 1 \right)$$

Pour obtenir un débit de 100 Mbit/s il faut que $\tau_s \leq \frac{1 \text{ bit}}{100 \cdot 10^6 \text{ bit/s}} = 10^{-8} \text{ s} = 10 \text{ ns}$

On en déduit : $L_{\text{max}} = \frac{c \times (\tau_{s,\text{max}} - \tau_e)}{1/\cos(\beta_{\text{max}}) - 1} = \frac{3,00 \cdot 10^8 / 1,50 \times (10 \cdot 10^{-9} - 100 \cdot 10^{-12})}{1/\cos(12) - 1} = 90 \text{ m}$

Le débit théorique de 100 Mbit/s peut être atteint jusqu'à 90 m de fibre optique. Pour une transmission au-delà, il faudra soit remettre en forme le signal soit réduire le débit.

Partie 4 – Caractéristiques du son émis par un piano

Travaux pratiques

29. 1a. La période du signal vaut $T = 2,3 \text{ ms} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$

La fréquence correspondante vaut : $f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2,3 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^2 \text{ Hz}$

1b. Graphiquement on lit la fréquence du son : $f = 440,4 \text{ Hz}$ ce qui est cohérent avec la valeur précédente.

1c. La décomposition spectrale du signal ne fait apparaître qu'une seule fréquence appelée fréquence fondamentale. Le son est donc pur, il ne présente aucune harmonique.

1d. Le son a une hauteur de 440 Hz ce qui correspond à un « La ».

2a. Voir sur le compte-rendu.

2b. La décomposition spectrale du son fait apparaître plusieurs harmoniques en plus de la fréquence fondamentale. Il s'agit donc d'un son complexe.

2c. Graphiquement on lit la fréquence du fondamental : $f_0 = 0,438 \text{ kHz} = 438 \text{ Hz}$. Il s'agit donc de la même hauteur et par conséquent de la même note.

2d. Une harmonique est une composante dont la fréquence est multiple de la fréquence fondamentale. La fréquence et l'intensité sonore de chaque harmonique détermine le timbre du son, il est propre à chaque instrument.

3a. L'amplitude du fondamental vaut $U_m = 90 \text{ V}$ et sa fréquence vaut $f = 440 \text{ Hz}$

En ajoutant les 2 premières harmoniques et en considérant la phase à l'origine nulle ($\varphi = 0^\circ$) pour chaque composante, on en déduit :

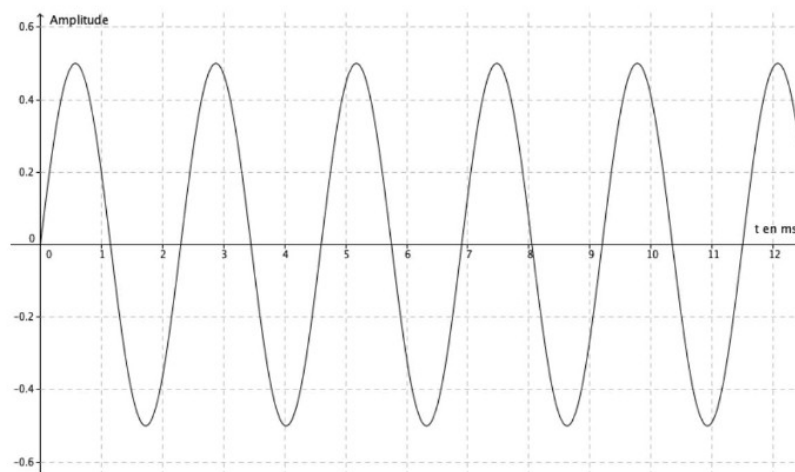
$$u(t) = 90 \times \sin(2\pi \times 440 \times t) + 70 \times \sin(2\pi \times 880 \times t) + 20 \times \sin(2\pi \times 1320 \times t)$$

3b. Dans ce signal, il manque toutes les harmoniques de rang supérieur ou égal à 3. Cela ne permet pas d'obtenir le même timbre que le son du piano.

30.

1) Caractéristiques d'un son émis par un diapason

1-a Voici la courbe que l'on obtient :

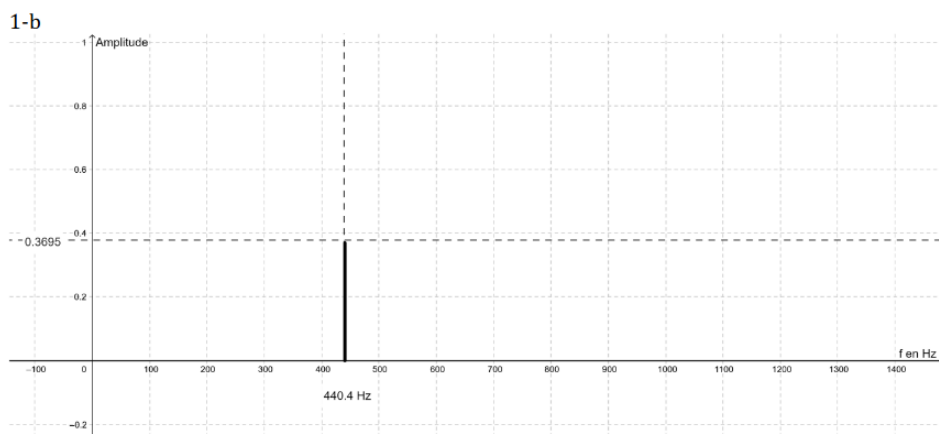


À l'aide du réticule on mesure 1 période : $T = 2,3 \text{ ms}$.

On en déduit la fréquence.

$$f = 1/T = 1/2,3 = 0,435 \text{ Hz.}$$

Si tu veux calculer la fréquence f en Hz alors il faut convertir la valeur de la période T en secondes.

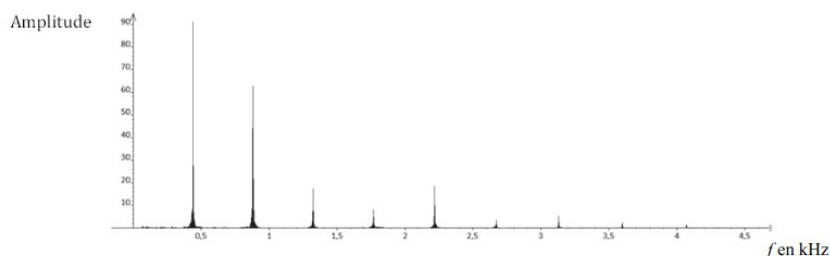


Le spectre en fréquence ne présente qu'un seul pic à 440,4 Hz.

1-c Le son émis par le diapason est un son pur car le signal est ~~périodique~~. Justification à revoir. Un son complexe peut également être périodique.
 1-d La hauteur du son est ~~0,3695~~ et la note est proche du « la » (440 Hz).
 La hauteur est liée à la fréquence, pas à l'amplitude.

2) Analyse de la même note émise par un piano

2-a



Tu confonds les termes « sinusoïdal » et « périodique ».

2-b Le son du piano est un son complexe car son signal temporel n'est pas périodique.

2-c Le son n'est pas de même hauteur que le diapason car la hauteur du premier pic est différente (0,3695 au lieu de 90). La hauteur ne dépend que de la fréquence du fondamental.

2-d Un harmonique est un son de fréquence multiple. Le timbre est ...

Une harmonique n'est pas un son mais une fréquence multiple du fondamental.

3-a Voici une fonction mathématique permettant de modéliser ce son :

$u(t) = U1 \times \sin(2 \times \pi \times 440 \times t) + U2 \times \sin(2 \times \pi \times 880 \times t)$. Il faut aussi préciser les valeurs de $U1$ et $U2$.

3-b J'ai rentré cette fonction dans le logiciel mais je n'obtiens aucun son. Le logiciel m'indique que la formule est fautive. Je ne comprends pas pourquoi.

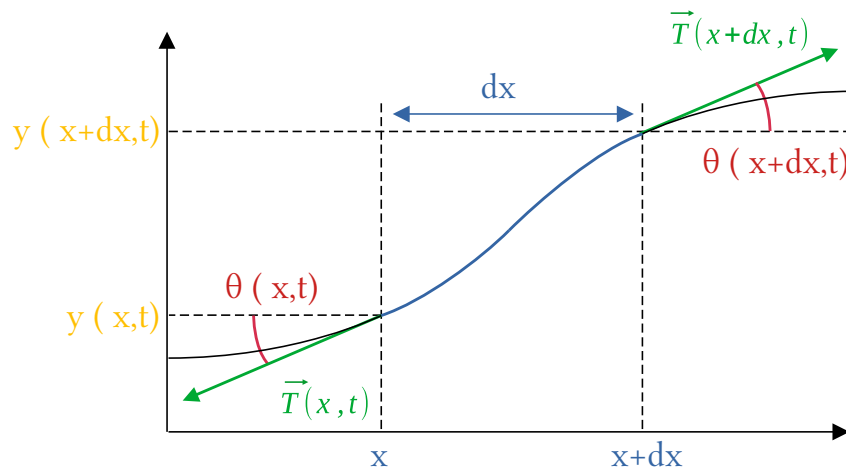
C'est normal, il ne connaît pas les valeurs de $U1$ et de $U2$ ce qui l'empêche de faire le calcul.

31. Ajoute une harmonique de rang 3 et d'amplitude 2 V au signal temporel du programme.

Exécute le programme modifié et vérifie que le spectre obtenu est cohérent.

Le piano à cordes

32. Considérons un petit élément de corde de longueur dx situé en x .



Il est soumis aux forces $\vec{T}(x,t)$ sur son extrémité gauche et $\vec{T}(x+dx,t)$ sur son extrémité droite. La résultante de ces forces vaut $d\vec{T} = T_x \cdot \vec{u}_x + T_y \cdot \vec{u}_y$ avec :

- $d T_x = T_x(x+dx,t) - T_x(x,t) = T(x+dx,t) \cdot \cos(\theta(x+dx,t)) - T(x,t) \cdot \cos(\theta(x,t))$
- $d T_y = T_y(x+dx,t) - T_y(x,t) = T(x+dx,t) \cdot \sin(\theta(x+dx,t)) - T(x,t) \cdot \sin(\theta(x,t))$

Dans l'approximation des petits déplacements, au premier ordre en θ , on a :

- $\cos(\theta(x,t)) \approx \cos(\theta(x+dx,t)) \approx 1$
- $\sin(\theta(x,t)) \approx \theta(x,t) \approx \tan(\theta(x,t)) = \left. \frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \right|_x$ et $\sin(\theta(x+dx,t)) \approx \left. \frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \right|_{x+dx}$

Ainsi la résultante des forces se décompose comme suit :

- $d T_x = \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \cdot dx$
- $d T_y = T_0 \cdot \left(\left. \frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \right|_{x+dx} - \left. \frac{\partial y(x,t)}{\partial x} \right|_x \right) = T_0 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \cdot dx$

Remarque : ces 2 dernières expressions sont obtenues après utilisation d'un développement de Taylor. Pour une fonction N fois dérivable on peut écrire :

$$f(x+dx) = \sum_{n=0}^N \frac{\partial^n f(x)}{\partial x^n} \cdot \frac{dx^n}{n!} + o(dx^N) \approx f(x) + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \cdot dx \text{ au 1er ordre en } dx$$

Comme l'élément de corde est en équilibre horizontal, on en déduit :

$$d T_x = 0 \text{ N soit } \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = 0 \text{ et } T(x,t) = T(t) = T_0$$

L'élément de corde de longueur dx a une masse $dm = \mu \cdot dx$. La deuxième loi de Newton donne :

$$\Sigma \vec{F} = dm \cdot \vec{a} \text{ soit } d T_y = \mu \cdot dx \text{ soit } T_0 \cdot \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = \mu \cdot \frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2}$$

Il s'agit d'une équation d'onde ou équation de d'Alembert. Ce sont des ondes transversales matérialisées par une déformation de la corde le long de l'axe Oy qui se propagent le long de l'axe Ox perpendiculaire.

33. $T_0 = m_{tension} \times g = 85 \times 9,81 = 8,3 \cdot 10^2 \text{ N}$

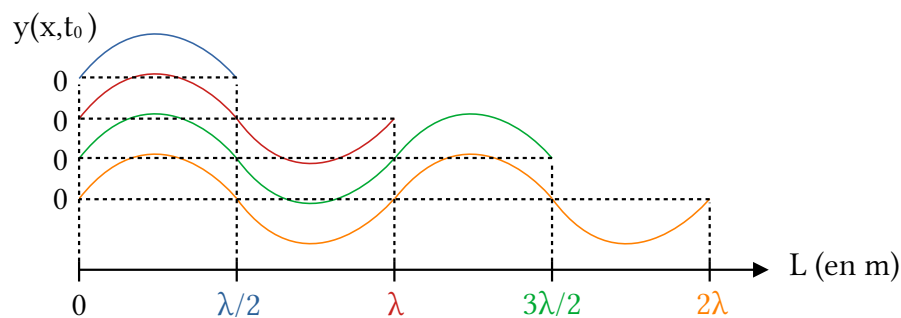
La masse linéique de la corde vaut :

$$\mu = \rho \times \pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 7,8 \cdot 10^3 \times \pi \times \left(\frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}$$

On en déduit $c_{corde} = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}} = \sqrt{\frac{8,3 \cdot 10^2}{7,4 \cdot 10^{-3}}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ m/s}$ ce qui est proche de la vitesse du son dans l'air à 20 °C.

34. A. Considérons une vibration créant la note « Do 3 ». Elle a pour fréquence $f_1 = 262 \text{ Hz}$ et

pour célérité $c_{corde} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ m/s}$. Sa longueur d'onde vaut $\lambda_1 = \frac{c_{corde}}{f_1} = \frac{3,3 \cdot 10^2}{262} = 1,3 \text{ m}$.



↑ Cordes de différentes longueurs ayant une même longueur d'onde comme mode propre

Les modes propres satisfaisants aux conditions aux limites $y(0) = y(L) = 0 \text{ m}$ vérifient $L_{1,i} = (n_i + 1) \times \lambda_1 / 2$ avec $n_i \in \mathbb{N}$ ainsi le premier mode propre correspond à une longueur de corde égale à une demie-longueur d'onde. Pour le « Do 3 », $L_1 = \lambda_1 / 2 = 1,3 / 2 = 0,65 \text{ m}$, cette longueur est en accord avec les dimensions d'un piano.

B. Considérons maintenant une vibration créant la note « La 0 ». Elle a pour fréquence

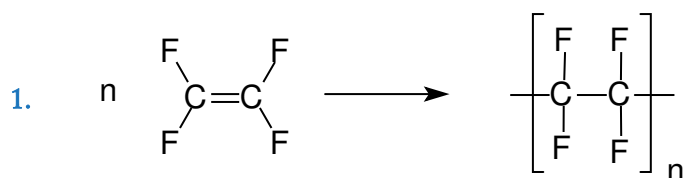
$f_1 = 28 \text{ Hz}$. Sa longueur d'onde vaut $\lambda_2 = \frac{c_{corde}}{f_2} = \frac{3,3 \cdot 10^2}{28} = 12 \text{ m}$.

Le premier mode propre est obtenu pour une longueur de corde $L_2 = \frac{\lambda_2}{2} = \frac{12}{2} = 6,0 \text{ m}$. Cette corde est beaucoup trop grande pour rentrer dans un piano.

C. Il est donc nécessaire de lester les cordes en acier des notes graves en y enroulant un fil de cuivre. Ainsi :

- la tension T_0 est inchangée
- la masse linéique de la corde μ est augmentée
- la célérité des ondes sonores $c_{\text{corde}} = \sqrt{T_0/\mu}$ est diminuée
- la longueur d'onde $\lambda = c_{\text{corde}}/f$ est diminuée
→ la longueur de la corde s'en trouve diminuée

I – Des matériaux innovants au service de la performance



2. Sur l'image le diamètre apparent des pores est de l'ordre de $d = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$.

En tenant compte du grossissement on trouve un diamètre réel de $d_{\text{pore}} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{40000} \approx 10^{-7} \text{ m}$.

Remarque : le texte annonce une densité de « 1 milliard de pores par cm^2 ».

On en déduit la surface d'une pore $S_{\text{pore}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / 10^9 = 10^{-13} \text{ m}^2$ puis le diamètre

correspondant : $d_{\text{pore}} = \sqrt{4 \cdot S / \pi} = \sqrt{4 \times 10^{-13} / \pi} \approx 10^{-7} \text{ m}$ ce qui est cohérent avec le résultat précédent

Le diamètre d'une goutte est : $d_{\text{goutte}} = 100 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ m}$.

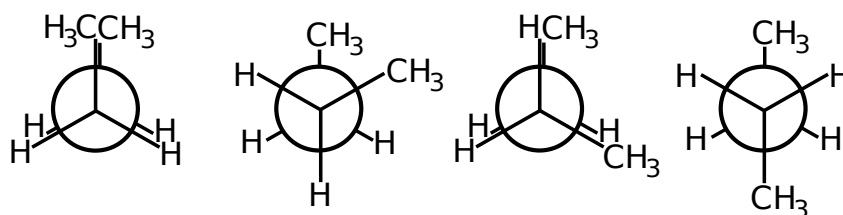
Celui d'une molécule d'eau est : $d_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2 \times \underbrace{96 \text{ pm}}_{\text{O-H}} \approx 10^{-10} \text{ m}$.

Finalement $d_{\text{H}_2\text{O}} \ll d_{\text{pore}} \ll d_{\text{goutte}}$, la vapeur d'eau peut traverser le Gore-Tex® contrairement aux gouttes d'eau.

3. **Problématique** : Pourquoi peut-on dire que les 2 améliorations successives du procédé de synthèse du PTFE de la société Dupont ont-elles été bénéfiques pour l'environnement.

Proposition de réponse : L'utilisation de l'eau comme solvant a permis de se passer des solvants chlorofluorocarbonés. Ces solvants sont néfastes pour la couche d'ozone et participent à l'effet de serre. Le CO_2 supercritique présente l'avantage d'être facilement éliminable en fin de synthèse par simple diminution de pression. Son utilisation permet de préserver les ressources en eau et leur éventuelle pollution.

- 4.



Source : Wikimedia Commons, Bert Kilanowski, CC0 1.0

$\varphi = 0^\circ$ (éclipsée) $\varphi = 60^\circ$ (décalée) $\varphi = 120^\circ$ (éclipsée) $\varphi = 180^\circ$ (décalée)

La conformation la plus favorable est celle qui minimise la répulsion électronique en particulier celle entre les 2 groupes méthyl. Ainsi la conformation de plus basse énergie est celle pour laquelle ces 2 groupes sont les plus éloignés (décalée avec $\varphi = 180^\circ$).

- Les atomes de fluor du perfluorocarbone possèdent 9 électrons contre 1 seul pour les hydrogènes du butane. La configuration éclipsée $\varphi=0^\circ$ est alors d'autant plus défavorable car la répulsion électronique entre 2 atomes de fluor voisins est très importante.
- Pour le butane, la conformation la plus favorable est celle décalée avec $\varphi = 180^\circ$. Cela implique une géométrie en « zigzag plane » qui se répète tous les 2 atomes.

Pour le PTFE, la conformation la plus stable est obtenue avec $\varphi < 180^\circ$ ce qui fait un peu moins d'un tour tous les 2 atomes. Cela crée un décalage responsable de la géométrie en hélice.

II – Optimiser les apports énergétiques – l'alimentation du sportif

1) Du saccharose au glucose, le « carburant » du sportif

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 \cdot [E] \cdot [S] - k_{-1} \cdot [ES] - k_2 \cdot [ES] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \text{ (d'après l'AEQS)} \quad (1)$$

$$7. \text{ (a)} \quad [E_{tot}] = [E] + [ES] \text{ (conservation de la quantité de matière d'enzyme E)} \quad (2)$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot [ES] \text{ (vitesse de création du produit P)} \quad (3)$$

$$(1) \text{ donne } [E] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 \cdot [S]} \cdot [ES] \text{ et à l'aide de (2) on en déduit } [ES] = \frac{E_{tot}}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 \cdot [S]}}$$

$$\text{Finalement (3) devient : } v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \text{ avec } \begin{cases} v_{max} = k_2 \cdot [E_{tot}] \\ K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \end{cases}$$

$$\text{La vitesse de réaction initiale vaut } v_0 = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_m}{[S]_0}}$$

$$(b) \quad \text{D'après l'équation précédente : } \frac{1}{v_0} = \frac{1 + K_m/[S]_0}{v_{max}} = a \times \frac{1}{[S]_0} + b$$

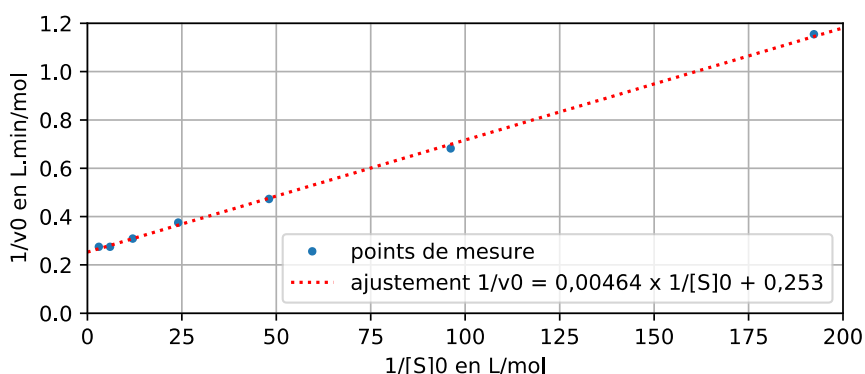
La pente est $a = K_m/v_{max}$ et l'ordonnée à l'origine est $b = 1/v_{max}$.

Une régression linéaire effectuée à la calculatrice (RegLin a.x+b) donne :

$$a = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ s} \text{ et } b = 0,253 \text{ L} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit $v_{max} = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,253} = 3,95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Et $K_m = a \cdot v_{max} = 4,64 \cdot 10^{-3} \times 3,95 = 0,0183 \text{ s}^{-1}$

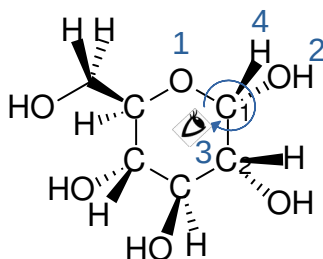


8. La vitesse initiale est la même pour les 2 premiers points. Cela signifie qu'elle est indépendante de la concentration initiale du substrat S lorsque cette dernière est élevée. Ceci s'explique par une « saturation » de l'enzyme E par le substrat S.

2) La chimie de l'effort : utilisation du glucose, ATP

a) Le glucose

9. Le carbone C_1 est de configuration absolue S (rotation dans le sens anti-horaire) car d'après les règles CIP : $O...>OH>C...>H$.



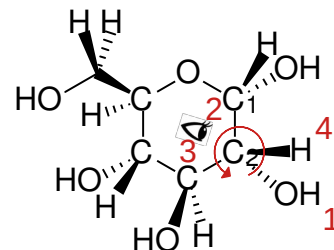
D'après les mêmes règles C_2 est

de configuration absolue R (rotation dans le sens horaire).

Remarque : il faut observer le carbone asymétrique dans l'axe du substituant de plus basse priorité ($n^{\circ}4$) dans le sens carbone \rightarrow substituant $n^{\circ}4$.

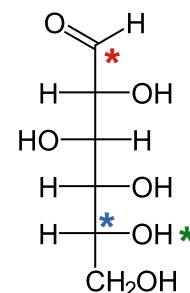
10. Ces 2 molécules sont des diastéréo-isomères en effet, entre les formes α et β seul le carbone C_1 change de configuration absolue mais pas les autres.

Remarque : lorsqu'on passe d'un énantiomère à un autre, tous les carbones asymétriques changent de configuration absolue ($R \leftrightarrow S$). Ici ce n'est pas le cas.



11. En représentation de Fischer le **carbone le plus oxydé** est placé en haut et porte le n°1. La lettre D signifie que le **groupe hydroxyle** fixé sur le **dernier carbone asymétrique** (n°5) apparaît à droite dans la représentation de Fischer.

Remarque : Ici L et D signifient Laevus (=gauche) et Dexter (=droite) et non pas Levogyre et Dextrogyre. Ces 2 derniers termes renvoient au pouvoir rotatoire. Or il n'existe aucun lien général entre configuration absolue (R/S), pouvoir rotatoire (+/-) et série de Fischer (L/D). Bien que ces termes concernent tous les molécules chirales.



12. La loi de Biot stipule que le pouvoir rotatoire « α » d'une solution est proportionnel à la concentration « c » de l'espèce chimique optiquement active ainsi qu'à la longueur « L » de solution traversée. Le coefficient de proportionnalité est appelé pouvoir rotatoire spécifique « $[\alpha]_{\lambda}^T$ ». Si plusieurs espèces chimiques sont optiquement actives, le pouvoir rotatoire de la solution est égal à la somme des pouvoirs rotatoires : $\alpha = L \times \sum_i c_i \times [\alpha_i]_{\lambda}^T$

Cette loi est valable pour des concentrations limitées (sous peine de perdre la linéarité).

Dans la suite on note c_1 la concentration massique et α_1 le pouvoir rotatoire spécifique du α -D-glucopyranose. c_2 et α_2 renvoient aux mêmes grandeurs pour le β -D-glucopyranose.

On note c la concentration massique totale en D-glucopyranose et on suppose que la totalité est sous forme d'anomère et que la forme linéaire est inexistante.

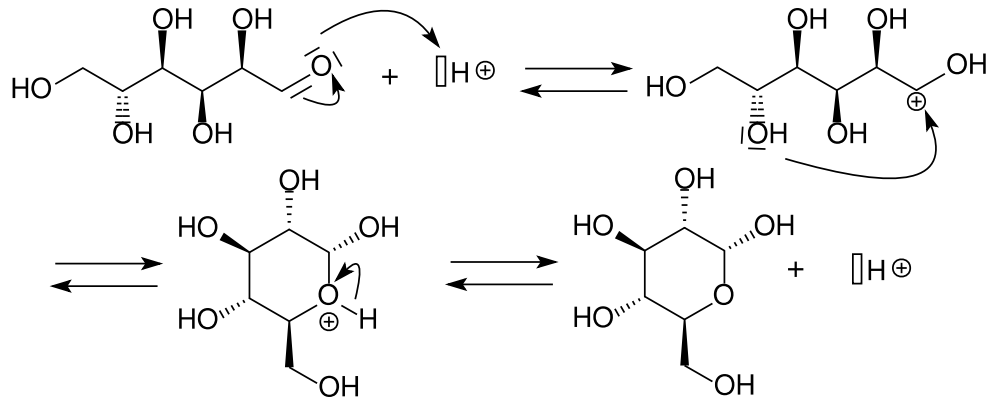
$$\text{On peut écrire : } \begin{cases} \alpha = L \times (c_1 \times \alpha_1 + c_2 \times \alpha_2) \\ c = c_1 + c_2 \end{cases}$$

$$\text{On en déduit : } \frac{c_1}{c} = \frac{\alpha / (c \cdot L) - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{21,1 / (2,00 / 5,0 \times 1,00) - 18,7}{112 - 18,7} = 36,5\%$$

$$\text{Puis : } \frac{c_2}{c} = \frac{\alpha / (c \cdot L) - \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{21,1 / (2,00 / 5,0 \times 1,00) - 112}{18,7 - 112} = 63,5\%$$

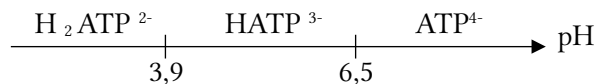
On vérifie que $\frac{c_1 + c_2}{c} = 100\%$. La forme α du D-glucopyranose est prédominante.

13.



b) Le rôle métabolique de l'ATP

14. Graphiquement on lit $pK_{a1} = 3,9$ et $pK_{a2} = 6,5$.



Dans le sang, à $pH=7,4$ c'est la forme ATP^{4-} qui prédomine ($\sim 90\%$) mais la forme $HATP^{3-}$ existe également ($\sim 10\%$).

Remarque : Pour le couple acide-base $HATP^{3-}/ATP^{4-}$, la constante d'acidité K_a correspond à la réaction de l'acide sur l'eau : $HATP^{3-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons ATP^{4-}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ et vaut :

$$K_a = \frac{[ATP^{4-}]_{\text{équi}} \cdot [H_3O^+]_{\text{équi}}}{[HATP^{3-}]_{\text{équi}}}$$

En utilisant $pK_a = -\log K_a$ et $pH = -\log [H_3O^+]$, on peut écrire : $pH = pK_a + \log \frac{[ATP^{4-}]_{\text{équi}}}{[HATP^{3-}]_{\text{équi}}}$

À $pH=7,4$ on obtient : $\frac{[ATP^{4-}]_{\text{équi}}}{[HATP^{3-}]_{\text{équi}}} = 10^{pK_a - pH} = 10^{6,5 - 7,4} = 0,13$

D'autre part $[ATP^{4-}]_{\text{équi}} + [HATP^{3-}]_{\text{équi}} = [ATP]_{\text{tot}}$. On en déduit alors :

$$\%(ATP^{4-}) = \frac{0,13}{1 + 0,13} = 12\% \quad \text{et} \quad \%(HATP^{3-}) = \frac{1}{1 + 0,13} = 88\%$$

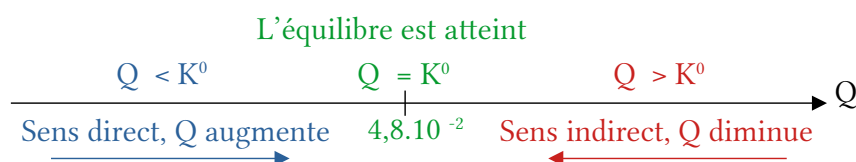
Ce qui est cohérent avec la lecture graphique

15. La constante d'équilibre est liée à l'enthalpie libre de réaction par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ)$$

On en déduit $K^\circ(310K) = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-30,5 \cdot 10^3 / (8,314 \times 310)} = 7,21 \cdot 10^{-6}$

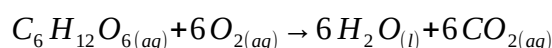
16. Le quotient de réaction vaut : $Q = \frac{[\text{phosphocréatine}] \times [ADP^{3-}]}{[\text{créatine}] \times [ATP^{4-}]} = 0,10 \times \frac{5,0 \cdot 10^{-1}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 5,0 \cdot 10^2$



Ici $Q > K^0$, donc la réaction se fait dans le sens indirect ce qui régénère le stock d'ATP⁴⁻ à partir de l'ADP³⁻.

c) Résolution de problème

17. La réaction de la respiration cellulaire en milieu aérobie est :



L'enthalpie de cette réaction est :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0(C_6H_{12}O_6) + 6 \times \Delta_f H^0(O_2) - 6 \times \Delta_f H^0(H_2O) - 6 \times \Delta_f H^0(CO_2) \\ &= 6 \times (-127,33) + 6 \times 0 - 6 \times (-285,10) - 6 \times (-393,52) \\ &= -3568,1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Un effort de 1 h à 80 % de la $V_{O_{2max}}$ consomme :

$$V(O_2) = \frac{80}{100} \times 60 \text{ min} \times 90 \text{ kg} \times 63 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ mL} = 0,27 \text{ m}^3$$

Cela correspond à une quantité de matière : $n(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_m} = \frac{0,27}{2,48 \cdot 10^{-2}} = 11 \text{ mol}$.

La quantité de glucose consommée est alors de $n(C_6H_{12}O_6) = \frac{n(O_2)}{6} = \frac{0,27}{2,48 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \text{ mol}$

Cela correspond à une énergie consommée :

$$E = |\Delta_r H^0| \times n(C_6H_{12}O_6) = 3568,1 \times 1,8 = 6,4 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Pour compenser cette consommation d'énergie, le sportif doit consommer une quantité :

$$N = \frac{E}{E_{barre}} = \frac{6,4 \cdot 10^3}{147 \times 4,186} \approx 10 \text{ barres énergétiques}$$

3) Compenser les pertes dues à l'effort

18. Proposition de questions :

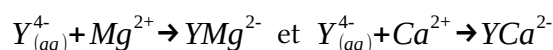
1) Propose un encadrement pour chacun des 2 volumes équivalents en tenant compte de l'incertitude.

2) Déduis en un encadrement pour la concentration en ions magnésium puis celle en ions calcium. Ces encadrements sont-ils compatibles avec les indications de l'étiquette ?

Documents à disposition :

- Un document indiquant la formule permettant de calculer une incertitude de type B à partir d'une tolérance (on vérifiera qu'elles sont indiquées sur le matériel utilisé lors de la séance).
- Un document indiquant les réactions supports de titrage, et les formules permettant de calculer les concentrations massiques en ions magnésium et calcium à partir des volumes équivalents avec les masses molaires de ces 2 éléments.

19. Notons Y^{4-} l'ions EDTA. Les réactions supports de titrage sont :



On en déduit les relations à l'équivalence :

- $n(Y^{4-})_{\text{versé},1} = n(Mg^{2+})_{\text{initial}} + n(Ca^{2+})_{\text{initial}}$ pour le dosage n°1
- $n(Y^{4-})_{\text{versé},2} = n(Ca^{2+})_{\text{initial}}$ pour le dosage n°2

La concentration en ions calcium déterminée expérimentalement vaut :

- $[Ca^{2+}] = \frac{n(Ca^{2+})}{V_{\text{dosé},2}} = \frac{[Y^{4-}] \times V_{\text{versé},2}}{V_{\text{dosé},2}} = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \times 15,3 \cdot 10^{-3}}{20,0 \cdot 10^{-3}} = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $c(Ca^{2+}) = [Ca^{2+}] \times M(Ca) = 3,83 \cdot 10^{-3} \times 40,1 = 0,153 \text{ g/L} = 153 \text{ mg/L}$

Pour les ions magnésium :

▪

$$[Mg^{2+}] = \frac{[Y^{4-}] \times V_{\text{versé},1}}{V_{\text{dosé},1}} - [Ca^{2+}] = \frac{5,00 \cdot 10^{-3} \times 14,2 \cdot 10^{-3}}{10,0 \cdot 10^{-3}} - 3,83 \cdot 10^{-3} = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- $c(Mg^{2+}) = [Mg^{2+}] \times M(Mg) = 3,27 \cdot 10^{-3} \times 24,3 = 7,95 \cdot 10^{-2} \text{ g/L} = 79,5 \text{ mg/L}$

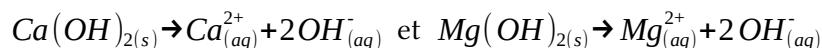
Finalement, en tenant compte des incertitudes :

$$c(Ca^{2+}) = (153 \pm 5) \text{ mg/L} \quad \text{et} \quad c(Mg^{2+}) = (80 \pm 7) \text{ mg/L}$$

Ces valeurs sont compatibles avec celles indiquées sur l'étiquette.

20. Cherchons le pH minimal tel que 99 % des ions magnésium soient précipités sous forme d'hydroxyde de magnésium et la valeur maximale telle que tous les ions calcium soient libres.

L'équation de dissolution des hydroxydes de magnésium et de calcium sont :



Leurs constantes d'équilibre et celle d'autoprotolyse de l'eau s'écrivent

$$Ks = [Ca^{2+}] \times [OH^-]^2, \quad Ks' = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 \quad \text{et} \quad Ke = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

On en déduit :

$$pKs = -\log[Ca^{2+}] - 2pH + 2pKe \quad \text{et} \quad pKs' = -\log[Mg^{2+}] - 2pH + 2pKe$$

Finalement :

- $pH_{min} = pKe - \frac{\log[Mg^{2+}] + pKs'}{2} = 14 - \frac{\log(3,27 \cdot 10^{-3}/100) + 10,8}{2} = 10,8$
- $pH_{max} = pKe - \frac{\log[Ca^{2+}] + pKs}{2} = 14 - \frac{\log(3,83 \cdot 10^{-3}) + 12,6}{2} = 12,6$

Pour doser les ions calcium seuls (avec moins de 1 % des ions magnésium) il faut un pH tel que : $10,8 < pH < 12,6$

21. Dosage n°1 :

| Avant l'équivalence (pH =10) | Après l'équivalence (pH =10) |
|---|---|
| Le NET forme un complexe avec les ions magnésium et calcium de couleur rouge-vin | Les ions calcium et magnésium sont complexés par l'EDTA, le NET libre est bleu |

Dosage n°2 :

| Avant l'équivalence (12 < pH < 13,5) | Après l'équivalence (12 < pH < 13,5) |
|---|--|
| Le réactif de Patton et Reader forme un complexe rose-violet avec les ions calcium | L'EDTA complexe les ions calcium, le réactif de Patton et Reader libre est de couleur bleue |

III – Étude d'un produit dopant

1) Étude de la molécule de salbutamol

22.

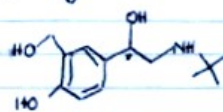
Capitole

05/10/20

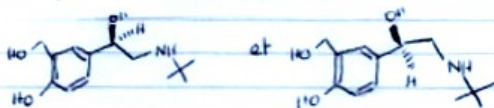
Devoir de chimie

Correct. Pense à justifier chacune de tes réponses à l'aide de tes connaissances et des documents.

1°) Il y a un carbone ~~asymétrique~~ à justifier

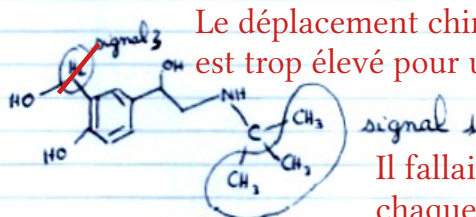


2°) Un mélange racémique est un mélange de deux énantiomères. Son pouvoir rotatoire est nul. à 50 %-50 %



Tu as représenté 2 fois le même isomère

3°)



Le déplacement chimique du signal 3 est trop élevé pour une groupe RH.

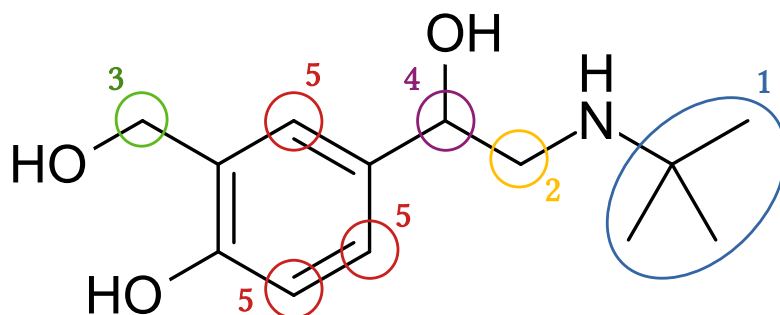
Il fallait justifier l'attribution de chaque signal à partir de la multiplicité et de l'intégration.

4°)

| | |
|----------------|--|
| C-H | 2480 - 3000 cm ⁻¹ |
| O-H | 3200 - 3650 cm ⁻¹ |
| C=C | 1640 - 2000 cm⁻¹ |

Les doubles liaisons C=C du salbutamol sont conjugués.

23.



1 → 9 protons non couplés sans voisin qui donnent un singulet intégrant pour 9

2 → 2 protons équivalents avec 1 voisin + 1 voisin donnant 1 multiplet intégrant pour 2

3 → 2 protons équivalents avec 1 voisin donnant 1 singulet intégrant pour 2

4 → 1 proton avec 2 voisins + 1 voisin donnant 1 doublet dédoublé

5 → 3 protons avec 0 ou 1 voisin donnant 1 singulet + 2 doublets intégrants pour 3

24. Il est possible de modifier l'activité comme suit pour le groupe souhaitant s'orienter dans une filière « chimie » :

- **question 1** : Représenter les 2 énantiomères du salbutamol et donner la configuration du carbone asymétrique

→ ajouter un document expliquant les règles CIP et la méthode pour déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique

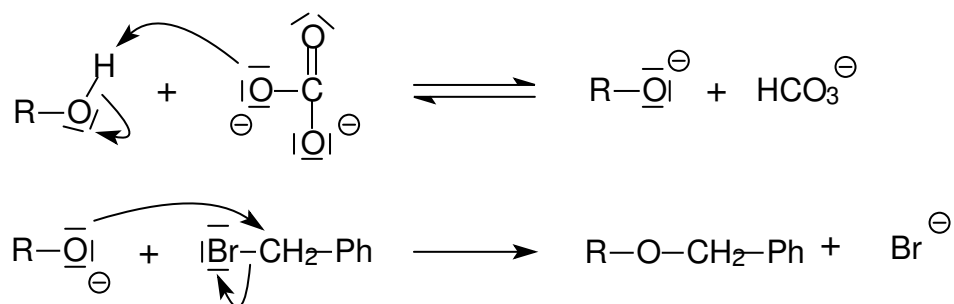
- **question 2** : Les spectres RMN et infrarouge obtenus sont-ils en accord avec la structure du salbutamol ?

→ compléter le document A4.1 en conséquence

2) Synthèse du salbutamol

25. Il s'agit d'une étape de protection du groupe hydroxyle.

Pour cette question, le produit 1 est noté R-OH.



Remarque : Il s'agit en fait d'une étherification de Williamson à partir d'un alcool et d'un halogénure d'alkyle. L'alcool est activé en ion alcoolate par une réaction acido-basique. Ce dernier effectue une substitution nucléophile sur l'halogénure d'alkyle de type S_N2 (bimoléculaire en 1 étape).

26. 2→3 : Substitution nucléophile (Br est le nucléophile, le groupe partant est un hydrogène)

3→4 : Substitution nucléophile (le nucléophile est tBuNH₂, le groupe partant est Br)

4→5 : Oxydo-réduction (LiAlH₄ réduit le groupe carboxyle en groupe hydroxyle)

3) Dosage du salbutamol

27. Déterminons les nombres d'oxydation possibles du manganèse :

| Espèce chimique | MnOH ⁺ | Mn ²⁺ | MnO ₂ | MnO ₄ ⁻ | Mn(OH) ₃ ⁻ | MnO ₄ ²⁻ |
|--------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Nombre d'oxydation | +II | +II | +IV | +VII | +II | +VI |

L'allure du diagramme potentiel-pH est donc la suivante :

| | | | |
|------------|------------------|--------------|------------------|
| n.o = +VII | F = MnO_4^- | | |
| n.o = +VI | E = MnO_4^{2-} | | |
| n.o = +IV | D = MnO_2 | | |
| n.o = +II | A = Mn^{2+} | B = $MnOH^+$ | C = $Mn(OH)_3^-$ |

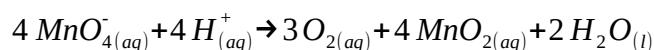
Remarque : Les frontières sont données par l'équation de Nernst :

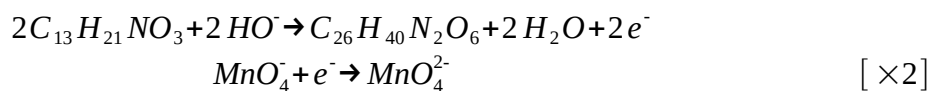
$$E(Ox/Réd) = E^0(Ox/Réd) + \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{n_e \cdot F} \cdot \log(Q)$$

On donne ci-dessus les équations obtenues. Les pentes sont en accord avec celles du diagramme de la figure 14.

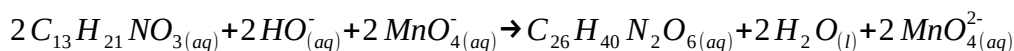
- A/B $Mn_{(aq)}^{2+} + OH_{(aq)}^- \rightarrow MnOH_{(aq)}^+$
 $pH = pKe + pK_1(\text{complexation})$
- B/C $MnOH_{(aq)}^+ + 2 OH_{(aq)}^- \rightarrow Mn(OH)_{3(aq)}^-$
 $pH = pKe + pK_2(\text{complexation})$
- A/D $Mn_{(xaq)}^{2+} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{2(s)} + 4 H_{(aq)}^+ + 2 e^-$
 $E = E^0(MnO_2/Mn^{2+}) - 0,12 pH$
- B/D $MnOH_{(aq)}^+ + H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{2(s)} + 3 H_{(aq)}^+ + 2 e^-$
 $E = E^0(MnO_2/MnOH^+) - 0,09 pH$
- C/D $Mn(OH)_{3(aq)}^- \rightarrow MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} + H_{(aq)}^+ + 2 e^-$
 $E = E^0(MnO_2/Mn(OH)_3^-) - 0,03 pH$
- D/F $MnO_{2(s)} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{4(aq)}^- + 4 H_{(aq)}^+ + 3 e^-$
 $E = E^0(MnO_4^-/MnO_2) - 0,08 pH$
- D/E $MnO_{2(s)} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{4(aq)}^{2-} + 4 H_{(aq)}^+ + 2 e^-$
 $E = E^0(MnO_4^{2-}/MnO_2) - 0,12 pH$
- E/F $MnO_{4(aq)}^{2-} \rightarrow MnO_{4(aq)}^- + 1 e^-$ $E = E^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$

28. Les ions permanganate n'ont pas de domaine de prédominance commun avec l'eau. Ils réagissent donc (lentement) avec cette dernière selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :

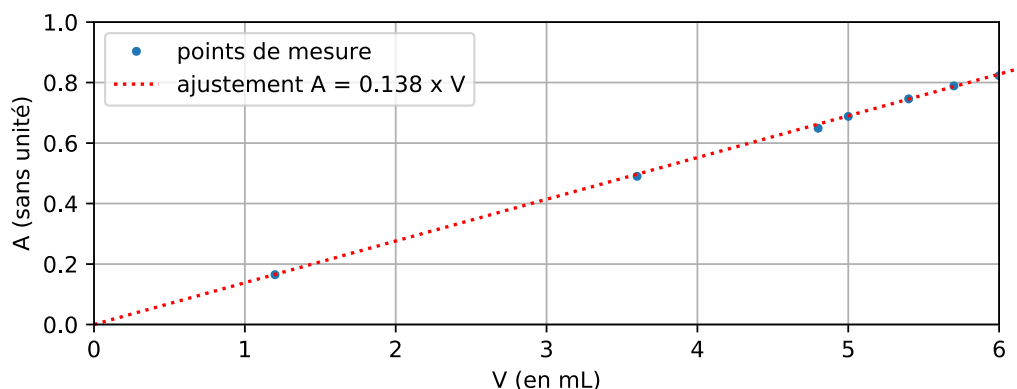




29.



30. D'après la loi de Beer-Lambert l'absorbance d'une solution étalon doit être proportionnelle à sa concentration en ions MnO_4^{2-} elle-même proportionnelle au volume de solution de sulfate de salbutamol introduit.



La régression linéaire ci-dessus permet de calculer le volume V de sulfate de salbutamol à $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol/L équivalent au 1 mL de solution issue du comprimé.

$$V = \frac{A}{0,138} = \frac{0,3291}{0,138} = 2,38 \text{ mL} \text{ dans une hypothétique solution étalon équivalente}$$

Cela correspond à une quantité de matière de salbutamol égale à :

$$n = V \times c = 2,38 \cdot 10^{-3} \times 5,00 \cdot 10^{-5} = 1,19 \cdot 10^{-7} \text{ mol dans 1,00 mL de solution}$$

Soit au total :

$$n_{tot} = 1,19 \cdot 10^{-7} \times \frac{100,0 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL}} = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol dans les 100 mL issus d'un comprimé}$$

On en déduit la masse de salbutamol contenue dans un comprimé :

$$m_{tot} = n_{tot} \times M = 1,19 \cdot 10^{-5} \times 336,4 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 4,00 \text{ mg/comprimé}$$

Il faut donc ingérer 4 comprimés par jour pour atteindre la posologie de 16 mg/jour.

1 – Quelques caractéristiques de l'eau

A) L'eau : une source de dihydrogène

A.1) Approche historique

1. L'équation de décomposition de l'eau en corps simples s'écrit : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$

Suite à l'expérience la masse d'oxygène (sous forme d'oxyde de fer) et de dihydrogène produite vaut : $m_{totale} = m_{oxygène} + m_{dihydrogène} = 90,773 + 13,172 = 103,945 \text{ g}$

Le pourcentage massique de dihydrogène dans l'eau est donc :

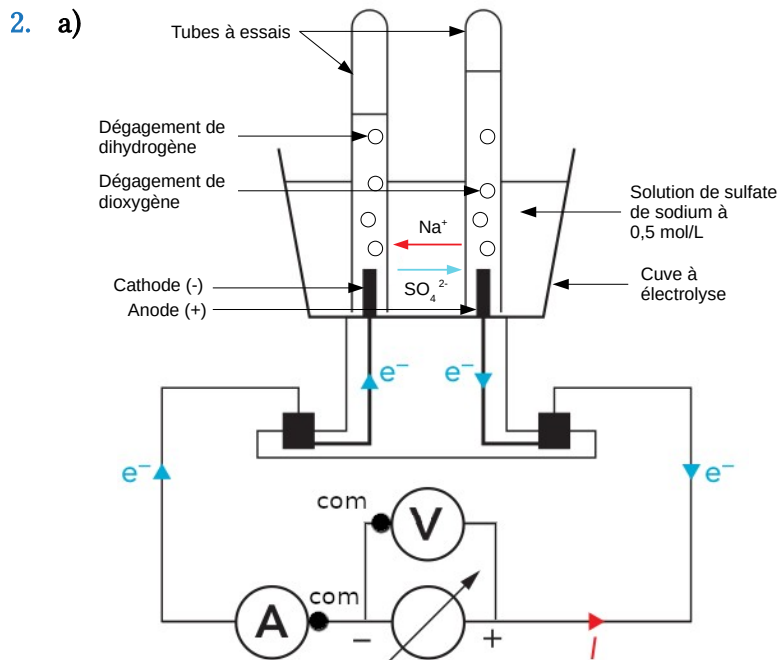
$$\%_m(H_2)_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{dihydrogène}}}{m_{\text{totale}}} \times 100 = \frac{13,172}{103,945} \times 100 = 12,672 \%$$

On s'attendait à obtenir un pourcentage massique de :

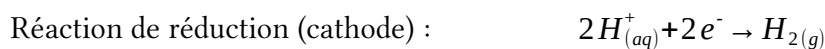
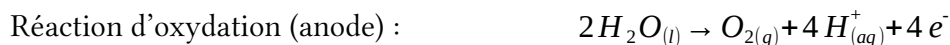
$$\%_m(H_2)_{\text{calc}} = \frac{2 \times M(H)}{2 \times M(H) + M(O)} \times 100 = \frac{2 \times 1,0}{2 \times 1,0 + 16,0} \times 100 = 11 \%$$

Le résultat de Lavoisier est proche de celui calculé à partir des masses molaires. L'écart relatif de 15 % s'explique par les fortes incertitudes qui entachent les pesées faites par Lavoisier.

A.2) Étude de l'électrolyse de l'eau



Si on suppose que tous les liquides et gaz sont à température ambiante, le thermomètre est utilisé pour obtenir la température nécessaire à l'application de la loi des gaz parfaits.



b) $P(W) = U(V) \times I(A)$

Avec :

- P : puissance délivrée par le générateur en watts (W)
- U : tension aux bornes du générateur en volt (V)
- I : intensité débitée par le générateur en ampères (A)

c) Solution partielle pour la question 1 :

Il faut réaliser un branchement permettant de relier le générateur à l'électrolyseur tout en mesurant la tension et l'intensité débitée par le générateur.

Un ampèremètre se branche en série et un voltmètre en dérivation.

Le volume d'un gaz peut être mesuré par déplacement de liquide. Par exemple, le gaz produit peut chasser le liquide contenu dans un tube à essai placé à l'envers.

Solution partielle pour la question 2 :

La loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de matière n de dihydrogène récupérée connaissant son volume. On peut ensuite en déduire la masse m de dihydrogène correspondante.

L'énergie E fournie par le générateur de puissance P pendant un temps t vaut $E = P \times \Delta t$

3. Un gaz peut être considéré comme parfait si les interactions électrostatiques de ses entités (atomes ou molécules) entre elles sont négligeables. Ainsi le comportement d'un tel gaz ne dépend plus de sa composition.
4. a) Notons Q la charge électrique et n_e la quantité de matière d'électrons circulant dans le circuit. La loi de Faraday donne : $Q = n_e \times F$ où $F = N_A \times e$ est la constante de Faraday.

b) L'énergie E_e transportée par les électrons dans le circuit vaut :

$$E_e = P \times \Delta t = U \times I \times \Delta t = U \times Q$$

L'énergie E fournie par le générateur est donnée par : $E = E_e / \eta$

En utilisant la loi de Faraday il vient : $E = U \times n_e \times F$

Or d'après la demi-équation de réduction de la question 2 : $n(H_2) = \frac{n_e}{2}$ et $n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)}$

Finalement :

$$E = \frac{2 \times F \times m(H_2) \times U}{M(H_2) \times \eta}$$

c) L'application numérique donne :

$$E = \frac{2 \times 9,65 \cdot 10^4 \times 1,0 \cdot 10^6 \times 1,8}{2 \times 1,0 \times 0,70} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ J}$$

A.3) Étude du vaporeformage du méthane

5. L'énergie de liaison $E_l(X-Y)$ est l'opposée de l'énergie qu'il faut fournir à la molécule contenant la liaison X-Y pour la casser.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{\text{vaporeformage}} &= E_l(\text{réactifs}) - E_l(\text{produits}) \\ &= 4 \times E_l(C-H) + 2 \times 2 \times E_l(O-H) - 2 \times E_l(C=O) - 4 \times E_l(H-H) \\ &= 4 \times 411,0 + 2 \times 2 \times 458,8 - 2 \times 798,9 - 4 \times 432,0 \\ &= 153,4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

L'énergie molaire de réaction est positive ce qui signifie qu'il faut fournir de l'énergie au système chimique, la réaction est endothermique.

6. La réaction précédente forme 4 moles de dihydrogène.

Pour produire une tonne de dihydrogène par vaporeformage il faut fournir une énergie :

$$E = \frac{\Delta_r H^\circ_{\text{vaporeformage}}}{4} \times \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{153,4 \cdot 10^3}{4} \times \frac{1,00 \cdot 10^6}{2 \times 1,0} = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

A.4) Comparaison des deux processus de production

7. Raisonons sur 1 tonne de dihydrogène. D'après les questions précédentes, sa production nécessite une énergie :

- $E_v = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ J} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ kW} \cdot h$ pour le vaporeformage.

- $E_e = 2,5 \cdot 10^{11} J = 6,9 \cdot 10^4 kW \cdot h$ pour l'électrolyse

Le coût en électricité est de :

- $C_v = 5,3 \cdot 10^3 \times 0,08 = 424 \text{ €}$ pour le vaporeformage
- $C_e = 6,9 \cdot 10^4 \times 0,08 = 5556 \text{ €}$ pour l'électrolyse

L'empreinte carbone est de :

- $$m(CO_2)_v = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} \times \frac{1}{4} \times M(CO_2) + E_v \times 74$$
- $$= \frac{1,0 \cdot 10^6}{2 \times 1,0} \times \frac{1}{4} \times (12 + 16 \times 2) + 5,3 \cdot 10^3 \times 74$$
 pour le vaporeformage

$$= 5,9 t$$
 - $m(CO_2)_e = 6,9 \cdot 10^4 \times 74 = 5,1 t$ pour l'électrolyse

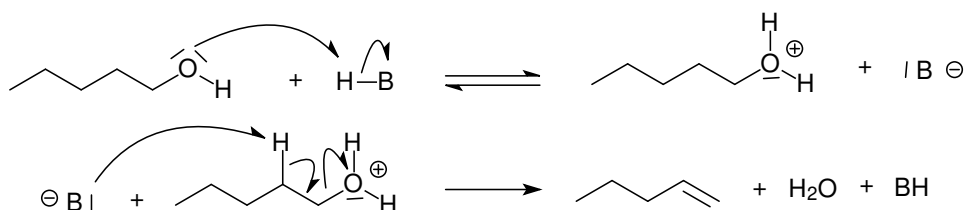
La conclusion des élèves comporte donc 2 erreurs : le procédé par électrolyse n'est pas neutre en carbone du fait de sa consommation électrique et il est beaucoup plus onéreux que le procédé par vaporeformage.

Le faible impact carbone du procédé par électrolyse est uniquement valable en France qui, c'est une exception, produit la plus grande partie de son électricité via la filière nucléaire. Il faut donc tenir compte des aspects négatifs de cette filière (production de déchets radioactifs parfois à demie-vie très longue, risque de défaillance d'une centrale, utilisation d'un minéral non renouvelable, impact de l'extraction et du traitement de l'uranium ...).

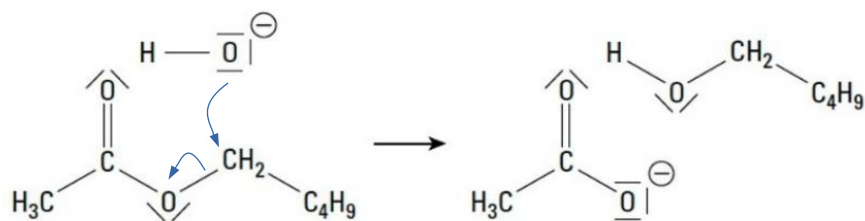
Les élèves auraient aussi pu explorer la piste de l'électrolyse alimentée par énergie solaire pour en évaluer la soutenabilité financière et le potentiel de production en France ou bien prendre en compte le caractère renouvelable ou non des matières premières utilisées

B) Isotopes et conséquences

- 1) Deux noyaux sont isotopes s'ils contiennent le même nombre de protons (même élément chimique) mais pas le même nombre de neutrons (et nucléons).
- 2) L'éthanoate de pentyle peut être synthétisée en faisant réagir l'acide éthanoïque avec le pentan-1-ol sous catalyse acide.
- 3) Il s'agit d'une protonation en milieu acide suivi d'une élimination d'ordre 2 (E2) en une seule étape.

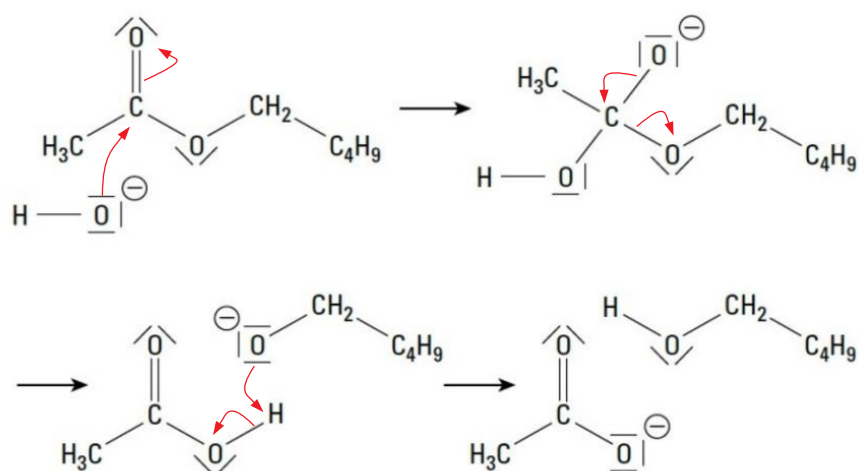


4) Mécanisme n°1 :



Il s'agit d'une substitution nucléophile.

Mécanisme n°2 :



Il s'agit d'une addition nucléophile suivi d'une élimination puis d'une réaction acido-basique.

5) Dans le mécanisme n°1, l'oxygène « lourd » de l'ion hydroxyde doit se retrouver intégré dans le pentan-1-ol alors que dans le mécanisme n°2 il se retrouve fixé dans l'ion méthanoate. Les mesures de Polanyi et Szabó ne montrent pas d'écart significatif entre la masse de l'eau issue de la déshydratation du pentan-1-ol et l'eau ordinaire. Un écart aurait été significatif s'il avait été de l'ordre de 330 ppm.

On en déduit que l'oxygène « lourd » est absent du pentan-1-ol est qu'il s'est fixé sur l'ion méthanoate. C'est donc le mécanisme n°2 qui décrit le mieux l'hydrolyse d'un ester en milieu basique.

6) Le mécanisme n°1 est une substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2) concertée (en 1 étape). L'ordre partiel vis-à-vis des 2 réactifs (ester et ion hydroxyde) serait alors d'ordre 1 soit une cinétique d'ordre 2.

Le mécanisme n°2 est également une S_N2 mais avec intermédiaire tétraédrique. Il aurait également une cinétique d'ordre 2 (ordres partiels 1+1).

→ L'information concernant la cinétique de la réaction ne permet pas de vérifier le choix du mécanisme.

Notons C_1 le carbone fixé sur l'oxygène de la fonction ester et C_2 le carbone de la fonction ester. La conservation de la stéréochimie du carbone C_1 suggère que l'ion hydroxyde vient se

fixer sur C₂ conformément au mécanisme n°2. S'il venait se fixer sur le carbone C₁, on obtiendrait une modification de la stéréochimie de C₁.

→ L'information sur la stéréochimie de C₁ valide bien le choix du mécanisme n°2 fait par Polanyi et Szabo.

Remarque : lorsque le carbone C₁ est asymétrique il présente un fort encombrement stérique ce qui rend difficile l'attaque du l'ion hydroxyde sur ce dernier. De plus l'attaque du groupe nucléophile (ion hydroxyde) se ferait en opposition du groupe ester ce qui devrait conduire à un changement de configuration dite inversion de Walden.

9. Problématique :

- Tu réalises une thèse en chimie organique et tu travailles dans l'équipe de 2 chercheurs de renom : Polanyi et Szabo. En vu de publier un article sur le mécanisme de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique ils t'ont demandé d'interpréter les résultats obtenus par l'équipe.

Travail à fournir :

- Rédige une interprétation des résultats et une conclusion pour qu'elles soient intégrées à l'article publié.

Question préliminaire :

- Dans les mécanismes 1 et 2 entoure en rouge respectivement en bleu le site nucléophile respectivement électrophile qui réagissent entre eux puis complète le mécanisme en faisant apparaître les déplacements des doublets d'électrons.

Documents à disposition des élèves :

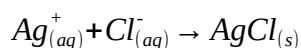
- le document 3 de l'annexe C (avec les 2 mécanismes mais sans les questions)
- des jokers type « flashcard » avec au recto une question de guidage et au verso la solution partielle correspondante.

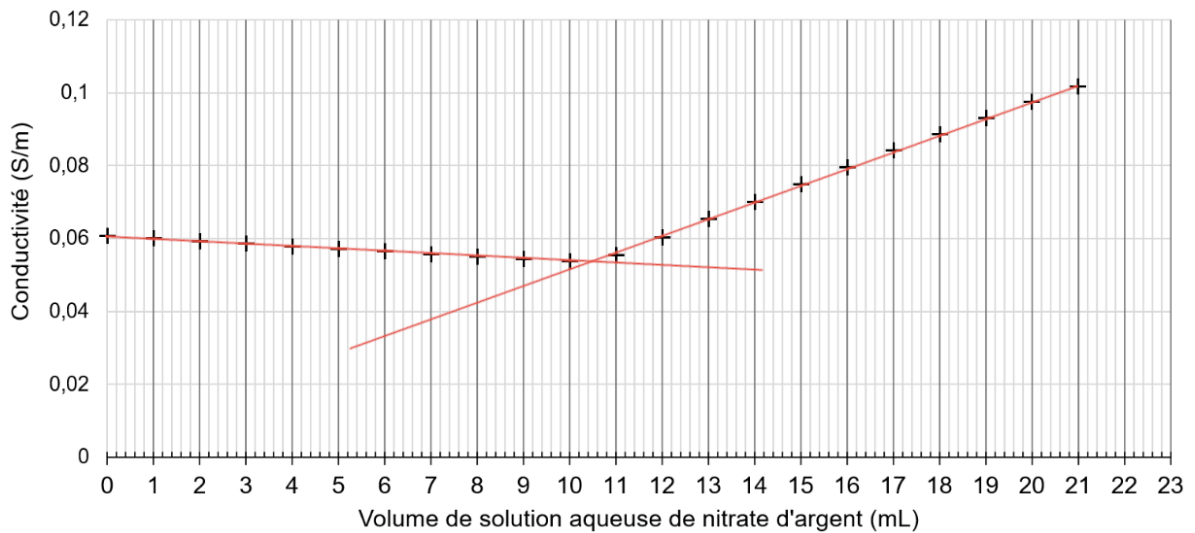
Exemple de flashcard :

- Où se situe l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde du départ à la fin des mécanismes 1 et 2 ? (tu peux le repasser en vert tout au long des 2 mécanismes).
- Peut-on dire que les écarts de densité de l'eau issue de la déshydratation du pentanol obtenus par Polanyi et Szabo sont significatifs ?

C) Changements d'état physique

10. a) La réaction support de titrage correspond à la précipitation du chlorure d'argent :





L'intersection des deux portions de droite donne un volume équivalent $V_E = 10,5 \text{ mL}$.
 A l'équivalence, les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques soit :

$$n_i(\text{Cl}^-) = n_v(\text{Ag}^+) \text{ où } n_i(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) \times V_E$$

On en déduit : $n_i(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) \times V_E = 0,050 \times 10,5 \cdot 10^{-3} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

La concentration initiale en ions chlorure dans l'eau de mer vaut donc :

$$c_i(\text{Cl}^-) = \frac{n_i(\text{Cl}^-)}{V_i} \times 10 = \frac{5,3 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}} \times 10 = 0,53 \text{ mol/L}$$

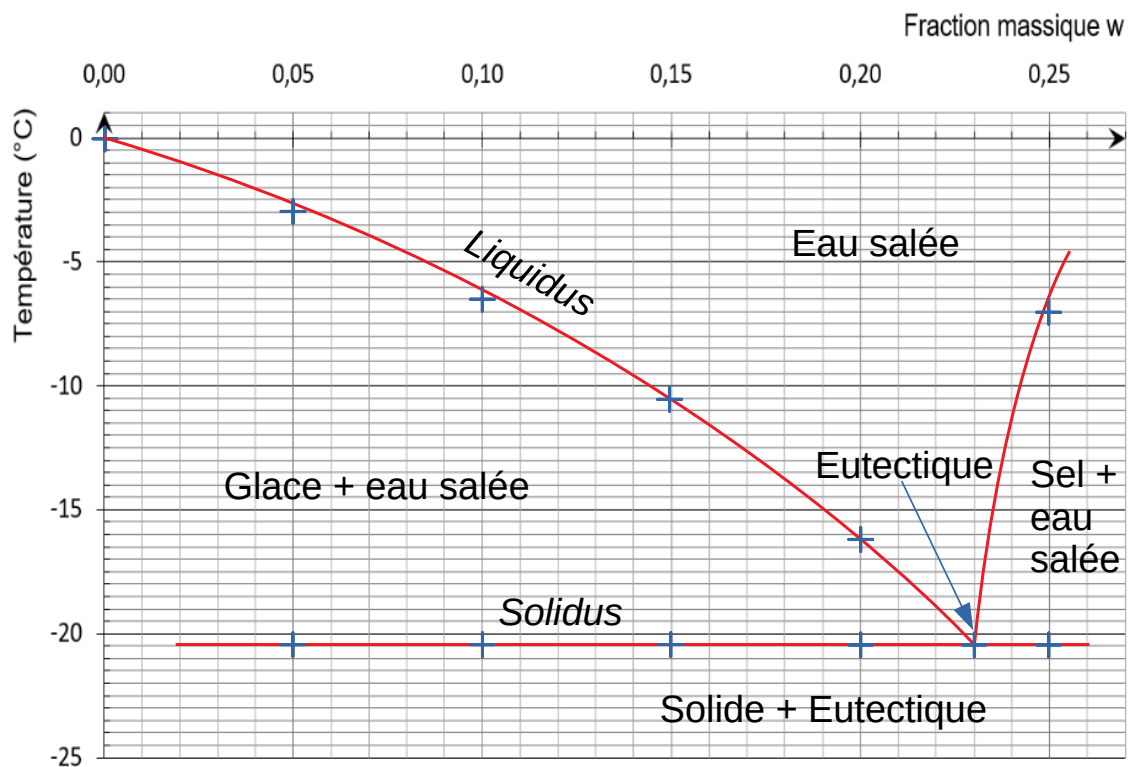
On en déduit la concentration massique en chlorure de sodium correspondante :

$$t(\text{NaCl}) = c_i(\text{Cl}^-) \times M(\text{NaCl}) = 0,53 \times (23 + 35,5) = 31 \text{ g/L}$$

Vu la faible concentration en sel, on considère que la densité de l'eau de mer est égale à celle de l'eau pure. On en déduit la fraction massique en sel de l'eau de mer :

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{eau}}} = \frac{31}{1000} = 0,031 = 3,1 \%$$

Les changements de pente dans les courbes d'analyse thermique des mélanges eau-sel permettent de reconstituer le diagramme binaire :

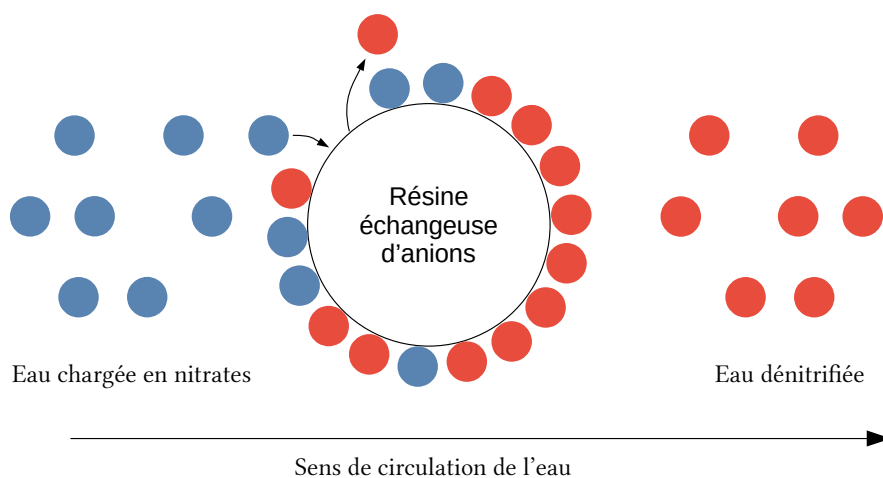


Finalement on en déduit que pour commencer à faire geler l'eau de mer et former une banquise, il faut que la température soit inférieure ou égale à $-1,5\text{ °C}$.

b) Pour écarter le risque de verglas jusqu'à -3 °C , il faut saler la route avec une fraction massique de 0,05 en sel soit 5 % de sel.

2 – Une pollution de l'eau par les ions nitrate

11. Une résine échangeuse d'anions appropriée est capable de capter des ions nitrate NO_3^- . Pour ce faire, elle libère des anions A^- qui étaient initialement fixées sur elle. L'affinité de la résine doit être meilleure avec les ions nitrate qu'avec les ions A^- et l'échange est électriquement neutre. Une fois la résine saturée en nitrates il faut la resaturer en ions A^- .



12. Sur les pailles :

- Erlenmeyer de 200 ml avec bouchon et réfrigérant à air
- 4 béchers de 100 mL
- Pipettes jaugées de 50 mL et poire à pipeter
- Éprouvette graduée de 10 mL
- Lunettes et gants
- Burette graduée de 20 mL avec son support.
- Agitateur magnétique avec barreau aimanté
- Pissette d'eau distillée
- Flacon (150 mL) d'eau à analyser
- Flacon d'acide sulfurique concentrée (~ 10 mol/L)
- Flacon de solution fraîche de sel de Mohr à 2,00 mmol/L
- Flacon de solution de permanganate de potassium à $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L

Sous les sorbonnes :

- 2 montages de bain marie prêts (support élévateur, plaque chauffante, grand cristalliseur avec eau, 4 potences avec pinces)
- 2 grands cristalliseurs avec un mélange eau-glace

Au fond de la salle :

- Bidon de récupération des solutions oxydantes
- Bidon de récupération des solutions acides
- Bidon de récupération des solutions métalliques

Remarque : le monoxyde d'azote produit lors du chauffage est un gaz toxique.

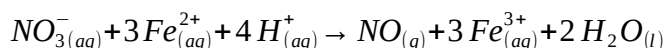
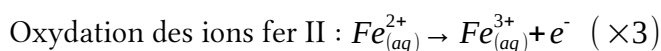
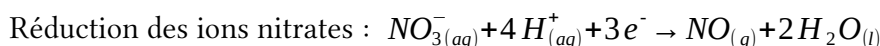
13. À l'équivalence, les ions permanganate et l'excès d'ions fer II ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times c_2 \times V_E = 5 \times 3,0 \cdot 10^{-4} \times 11,20 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Lors du chauffage la quantité d'ions fer II consommée est :

$$\begin{aligned} n_{\text{cons}}(\text{Fe}^{2+}) &= n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) = c_1 \times V_1 - n_{\text{excés}}(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 2,00 \cdot 10^{-3} \times 50 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-5} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

Établissons l'équation de la réaction qui a lieu lors du chauffage est :



On en déduit que $n_i(\text{NO}_3^-) = \frac{n_{\text{cons}}(\text{Fe}^{2+})}{3} = \frac{8,3 \cdot 10^{-5}}{3} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Soit une concentration en ions nitrates égale à :

$$t(\text{NO}_3^-)_i = \frac{m_i(\text{NO}_3^-)}{V_{\text{eau}}} = \frac{n_i(\text{NO}_3^-) \times M(\text{NO}_3^-)}{V_{\text{eau}}} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5} \times (14,0 + 3 \times 16,0)}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,035 \text{ g/L} = 35 \text{ mg/L}$$

Le résultat de l'élève est donc correct hormis le nombre de chiffres significatifs. Il ne faut en garder que 2 car la concentration de la solution titrante n'en comporte que 2.

14. Points positifs :

- La qualité des schémas réalisés à la règle et correctement légendés
- La concision de la présentation

Points négatifs :

- L'eau à analyser doit être prélevée avec précision (pipette jaugée)
- Les équations de réactions incomplètes (pour la transformation des ions nitrates) ou erronées (le permanganate n'est pas un produit de la réaction de titrage).
- L'absence de détail des calculs.
- Les erreurs dans les nombres de chiffres significatifs.

Proposition d'appréciation : « La présentation des différentes étapes du protocole sous forme de schémas est tout à fait convenable. Attention cependant à bien détailler les équations de réactions et les calculs permettant d'obtenir le résultat final. La réaction support de titrage ne doit pas faire apparaître les produits en excès, Il est conseillé de faire un tableau d'avancement pour cette réaction. »

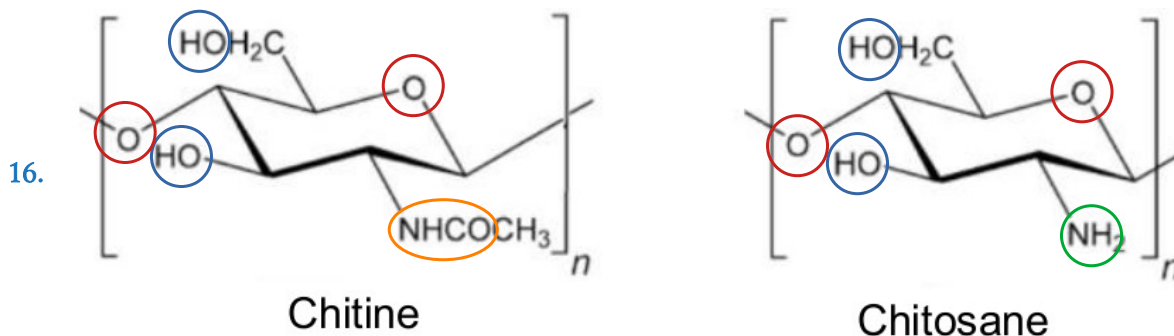
15. Réaliser :

- Manipulation : Préparer une burette graduée en vue de faire un dosage (rinçage, mise à zéro, absence de bulles, ...)
- Exploitation : Établir la relation d'équivalence pour un dosage.

Communiquer : Rédiger une conclusion écrite pour répondre à une problématique

3 – Le chitosane, « couteau suisse de la dépollution »

A) Le chitosane pour piéger les métaux lourds

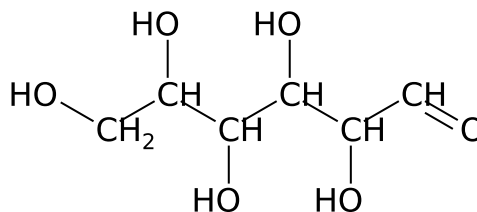


La chitine et le chitosane contiennent les fonctions alcool, éther-oxyde, amine et amide.

Toutes ces fonctions possèdent des doublets non liants et sont des sites bases de Lewis.

17. a) Formule semi-développée du β-D-glucose →

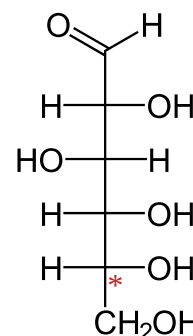
Il s'agit d'un aldose car le groupe carbonyle est en bout de chaîne (famille des aldéhydes).



b) Représentation de Fischer du β-D-glucose →

La lettre D signifie que sur le dernier carbone asymétrique (*) en représentation de Fischer, le groupe hydroxyle apparaît à droite.

Remarque : En représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé apparaît en haut et les carbones sont numérotés de haut en bas.



18. D'après le document d, 100 g de carapaces de crevettes permettent d'obtenir 4 g de chitosane.

À partir des 60 g de crevettes on peut donc en synthétiser $m_{\text{chitosane}} = \frac{4}{100} \times 60 = 2,4 \text{ g}$.

D'après le document c cette masse de chitosane permet de faire descendre l'absorbance initiale d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ à 2,6 % de sa valeur initiale.

Or d'après le document b, l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre est proportionnelle à sa concentration molaire (donc massique) en ions cuivre. Donc après traitement la solution

de sulfate de cuivre aura une concentration de $c_1 = c_0 \times \frac{2,6}{100} = 0,1 \times \frac{2,6}{100} = 0,0026 \text{ mol/L}$

Cela correspond à une concentration massique en cuivre de :

$$t_1 = c_1 \times M(\text{Cu}) = 0,0026 \times 63,5 = 0,17 \text{ g/L}$$

Cette valeur est bien supérieure au seuil réglementaire. Il faut plus de chitosane.

Pour éliminer totalement le cuivre de la solution, il faut une masse $m_{\text{chitosane}} = 3,0 \text{ g}$ de chitosane. Cela correspond à une masse de carapace de crevette égale à :

$$m_{\text{carapace}} = \frac{m_{\text{chitosane}}}{4\%} = \frac{3,0}{4/100} = 75 \text{ g}$$

B) Une variété de structures pour une variété de propriétés

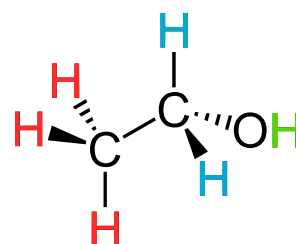
19. En milieu suffisamment acide, les fonctions amine des groupes glucosamine sont protonées. Il se crée donc des interactions électrostatiques entre ces fonctions et les molécules d'eau.
20. Cette fréquence notée f_0 correspond à la fréquence de précession ou fréquence de Larmor des spins des noyaux d'hydrogène ^1H soumis au champ magnétique de la machine RMN. Cette fréquence est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique créé par son électroaimant. On l'appelle aussi fréquence de résonance.

Remarque : Les noyaux de l'échantillon voient un champ magnétique en parti écranté appelé champ local. Ils résonnent donc à une fréquence différente $f = f_0(1 - \sigma)$. C'est cette différence de fréquence qui permet de calculer le déplacement chimique δ porté en abscisse des spectres RMN.

$$\delta(\text{en ppm}) = \frac{f - f_{\text{réf}}}{f_0} \times 10^6$$

21. Le signal d'un groupe de p protons équivalents entre eux couplés avec n autres protons équivalents entre eux a une intégration $I = p$ et une multiplicité $M = n + 1$.

Dans l'éthanol les **3 protons en rouge** vont produire un signal d'intégration $I = 3$ et de multiplicité $M = 2 + 1 = 3$. Les **2 protons en bleu** vont produire un signal d'intégration $I = 2$ et de multiplicité $M = 3 + 1 = 4$. Le **proton en vert** va produire un signal d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 0 + 1 = 1$.



L'hydrogène du carbone n°1 du D-glucose produira un signal

d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 1 + 1 = 2$ (il est couplé au noyau d'hydrogène porté par le carbone n°2)

L'hydrogène du carbone n°2 produira un signal d'intégration $I = 1$ et de multiplicité $M = 2 \times 2$ soit un doublet de doublet (il est couplé aux 2 noyaux d'hydrogène non équivalents portés par les carbones n°1 et 3).

22. Ce groupe méthyle n'a pas de proton directement voisin. Le plus proche voisin est fixé à 2 atomes de distance ce qui explique sans doute l'absence de couplage.
23. L'intensité de chaque signal est proportionnelle à la quantité de protons qui en est à l'origine. Seul le glucosamine acétylé est à l'origine du signal des 3 hydrogènes H_7 qui intègre pour une valeur de 1,00.

En revanche la glucosamine acétylée ou non est à l'origine des signaux des protons H_2 et H_2' qui intègrent pour 1,20 et des signaux H_3 à H_6 et H_3' à H_6' qui intègrent pour 5,18.

Soit $1,20 + 5,18 = 6,38$ au total pour les 6 protons non spécifiques à la glucosamine acétylée.

La proportion de glucosamine acétylée est donc :

$$x = \frac{1,00/3}{6,38/6} = 0,31 = 31\%$$

C) Des associations fructueuses

24. L'enthalpie libre standard de réaction vaut : $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$

Elle est aussi liée à la constante d'équilibre standard par : $\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K^0)$

$$\text{On en déduit : } \ln(K^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

Par identification avec l'équation de la droite il vient :

$$\frac{\Delta_r S^0}{R} = -1,68 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_r H^0}{R} = -604 \text{ K}$$

Finalement :

$$\Delta_r S^0 = -1,68 \times 8,31 = -14,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r H^0 = -604 \times 8,31 = -5,02 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est négative, on en déduit que le processus de fixation du chrome VI est exothermique.

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ est négative, cela signifie que le désordre diminue lors de ce processus (fixation des ions chrome sur les billes de chitosane).

25. En spectroscopie, l'absorbance d'un échantillon correspond au logarithme du rapport de l'intensité incidente par l'intensité qui traverse l'échantillon.

$$A = \log_{10}(I_0/I)$$

26. a) Ce spectre présente des « pics vers le haut » au lieu des « bandes vers le bas » car l'axe des ordonnées est graduée en absorbance et non en transmission comme habituellement. L'absorbance est reliée à la transmittance par la relation : $A = -\log_{10}(T)$ ainsi quand la transmittance est faible l'absorbance est élevée.

La présence du logarithme dans la formule de l'absorbance permet d'obtenir des pics d'absorbance bien définis au lieu des bandes assez larges observées en transmittance.

b) Il s'agit d'une substitution électrophile. L'azote de la fonction amine jouant le rôle de nucléophile, le carbone du CO_2 celui de l'électrophile. C'est la fonction amine voisine, à caractère basique, qui capte le proton H^+ partant.

27. Par rapport à la spectroscopie infrarouge classique, la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet de :

- prendre des mesures plus rapidement
- d'obtenir un rapport signal sur bruit meilleur

- d'obtenir une meilleure résolution en nombre d'onde

Remarque : Les spectroscopes infrarouges (dispersifs) effectuent un balayage en nombre d'onde de l'échantillon grâce à une source infrarouge large suivi d'un monochromateur utilisant un dispositif dispersif. Les spectroscopes à transformée de Fourier, eux, utilisent une source IR large suivi d'un interféromètre de Michelson. Il est ainsi possible d'effectuer simultanément les mesures sur une large gamme de nombre d'onde.

I - Expérience sur la chute des corps

a) Quelques aspects historiques

1. Le système étudié est le mobile dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

Le mobile est soumis à son poids et à la réaction du support : $\Sigma \vec{F} = \vec{P} + \vec{R}$

La relation fondamentale de la dynamique (2^e loi de Newton) donne : $\Sigma \vec{F} = m \times \vec{a}$.

Sa projection dans le référentiel orthonormé $(O, \vec{u}_T, \vec{u}_N)$ donne :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ R \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m \cdot g \cdot \sin \alpha \\ m \cdot g \cdot \cos \alpha \end{pmatrix} = m \times \begin{pmatrix} \ddot{x}(t) \\ \ddot{y}(t) \end{pmatrix}$$

La projection le long de l'axe \vec{u}_T donne : $\ddot{x}(t) = g \cdot \sin \alpha$

2. Par intégrations successives on obtient :

- $\dot{x}(t) = g \cdot \sin \alpha \cdot t$ car $\dot{x}(t=0) = 0 \text{ m/s}$

- $x(t) = \frac{1}{2} \cdot g \cdot \sin \alpha \cdot t^2$ car $x(t=0) = 0 \text{ m}$

La dernière équation horaire donne : $t_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot l}{g \cdot \sin \alpha}} = \sqrt{\frac{2}{g \cdot h}} \times l$

Le temps de chute est proportionnel à la longueur de plus grande pente l et inversement proportionnel à la racine carrée du dénivelé h . En revanche ce temps de chute est bien indépendant de la masse m du mobile.

3. Explication : Les 15 élèves qui ont choisi la réponse A se fient à leur intuition plutôt qu'à la modélisation et au résultat mathématique.

Remédiation :

- Faire l'expérience dans un tube sous vide avec 2 balles, l'une en liège et l'autre en plomb.
- Faire interpréter l'équation obtenue précédemment pour expliquer l'influence de la variation de chacun des paramètres sur la valeur du temps de chute t_0 .

b) Saut en chute libre de Félix Baumgartner

4. F. Baumgartner est en chute libre s'il est seulement soumis à son propre poids \vec{P} .

Son accélération est alors constante, égale à l'intensité de la pesanteur supposée constante et sa vitesse est une fonction linéaire du temps.

D'après le graphique c'est le cas entre 0 et 50 s et $\delta = \frac{1}{2} \times g \times t_f^2 = \frac{1}{2} \times 10 \times 50^2 = 13.10^3 \text{ m}$

Remarque : En un point situé à une hauteur H, l'intensité de la pesanteur vaut $g = \frac{G \cdot M_{\text{Terre}}}{(R_T + H)^2}$

Dans le cas précédent, l'intensité de la pesanteur variait de :

$$\frac{\Delta g}{g} = 1 - \frac{(R_T + H - \delta)^2}{(R_T + H)^2} = 1 - \left(\frac{6400 + 39 - 12,5}{6400 + 39} \right)^2 = 0,4\% \text{ ce qui est bien négligeable.}$$

5. Notons A le point où F. Baumgartner atteint sa vitesse limite la plus élevée (t=50 s) et B celle où il atteint sa seconde vitesse limite (t=200 s). Dans les 2 cas son accélération est nulle.

D'après le PFD, la résultante des forces qui s'exercent sur lui est alors nulle : $\vec{P} + \vec{f} = \vec{0}$

La force de frottement est colinéaire et de sens opposé au vecteur vitesse donc :

$$f = \frac{P_f}{v} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A \cdot C \cdot v^2 \text{ or A et C sont inconnus.}$$

Aux points A et B on peut écrire : $\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot A \cdot C \cdot v^2 = m \cdot g$.

En l'écrivant en A et en B on peut obtenir $\rho_A \cdot v_A^2 = \rho_B \cdot v_B^2$

En B la pression est égale à 20 % de la pression atmosphérique.

La loi des gaz parfaits donne : $P_B \cdot V = n \cdot R \cdot T_B$ et en utilisant la relation $n = \frac{m}{M_{\text{air}}} = \frac{\rho_B \cdot V}{M_{\text{air}}}$

$$\rho_B = \frac{P_B \cdot M_{\text{air}}}{R \cdot T_B} = \frac{0,20 \times 1.10^5 \times 0,029}{8,31 \times (273 - 50)} = 0,31 \text{ kg/m}^3$$

Finalement on obtient :

$$\rho_A = \rho_B \times \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^2 = 0,31 \times \left(\frac{100}{400} \right)^2 = 0,019 \text{ kg/m}^3 \text{ à } t = 50 \text{ s.}$$

Cela correspond à une pression $P_A = \frac{R \cdot T_A \cdot \rho_A}{M_{\text{air}}} = \frac{8,31 \times (273 - 50) \times 0,019}{0,029} = 1,2.10^3 \text{ Pa}$

La statique des fluides donne : $dP = -\rho \cdot g \cdot dz$ soit $\frac{dP}{P} = -\frac{M_{\text{air}}}{R \cdot T} \cdot g \cdot dz$

Une intégration entre le sol (point S) et le point A donne $\ln \left(\frac{P_A}{P_S} \right) = -\frac{M_{\text{air}}}{R \cdot T} \cdot g \cdot (z_A - z_S)$.

$$\text{Soit } z_A = z_S + \frac{R \cdot T}{M_{\text{air}} \cdot g} \times \ln \left(\frac{P_S}{P_A} \right) = 0 + \frac{8,31 \times (273 - 50)}{0,029 \times 10} \times \ln \left(\frac{1,0.10^5}{1,2.10^3} \right) = 28 \text{ km}$$

En résumé Baumgartner atteint sa vitesse maximale à $z_A = 28 \text{ km}$ d'altitude, la masse volumique de l'air y est de $\rho_A = 0,019 \text{ kg/m}^3$.

À cette altitude la masse volumique (et la pression) de l'air sont tellement faibles (environ 100 fois inférieures à celles au sol) que l'onde de choc créée lors du passage du mur du son n'est pas significative.

Remarque : cela est cohérent avec la question précédente puisque Baumgartner atteint sa vitesse maximale juste après la fin de son mouvement uniformément accéléré en :

$$z_A = H - \delta = 39 - 13 = 26 \text{ km}$$

II – Expérience des trous d'Young

a) Quelques aspects historiques

6. Notons $\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot S_1 M$ et $\varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot S_2 M$. Au point M la vibration résultante vaut :

$$s(M, t) = s_1(M, t) + s_2(M, t) = S_0 \cdot (\cos(\omega \cdot t - \varphi_1) + \cos(\omega \cdot t - \varphi_2))$$

L'éclairement en ce point vaut :

$$\begin{aligned} \epsilon(M) &= \langle s(M, t)^2 \rangle_t \\ &= S_0^2 \cdot \left(\underbrace{\langle \cos^2(\omega \cdot t - \varphi_1) \rangle_t}_{1/2} + \underbrace{\langle \cos^2(\omega \cdot t - \varphi_2) \rangle_t}_{1/2} + \langle 2 \cdot \cos(\omega \cdot t - \varphi_1) \cdot \cos(\omega \cdot t - \varphi_2) \rangle_t \right) \\ &= S_0^2 \cdot \left(1 + \underbrace{\langle \cos(2\omega \cdot t - \varphi_1 - \varphi_2) \rangle_t}_0 + \langle \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \rangle_t \right) \\ &= S_0^2 \cdot (1 + \cos(\varphi_2 - \varphi_1)) \end{aligned}$$

Or le déphasage vaut : $\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times (S_2 M - S_1 M)$

En utilisant le théorème de Pythagore on peut écrire :

$$S_1 M^2 = (y - a/2)^2 + x^2 + D^2 \text{ soit } S_1 M = D \times \sqrt{\frac{y^2}{D^2} + \frac{a^2}{4D^2} - \frac{a \cdot y}{D^2} + \frac{x^2}{D^2} + 1}$$

Un développement limité de la racine carré au deuxième ordre donne :

$$S_1 M \approx D \times \left(1 + \frac{1}{2} \times \left(\frac{y^2}{D^2} + \frac{a^2}{4D^2} - \frac{a \cdot y}{D^2} + \frac{x^2}{D^2} \right) \right)$$

$$\text{De même } S_2 M \approx D \times \left(1 + \frac{1}{2} \times \left(\frac{y^2}{D^2} + \frac{a^2}{4D^2} + \frac{a \cdot y}{D^2} + \frac{x^2}{D^2} \right) \right)$$

On en déduit l'expression du déphasage : $\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times (S_2 M - S_1 M) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times \frac{a \cdot y}{D}$

Finalement : $\epsilon(M) = \epsilon_0 \times \left(1 + \cos \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot y}{\lambda_0 \cdot D} \right) \right)$ avec $\epsilon_0 = S_0^2$

7. La formule ci-dessus prédit des franges d'interférence horizontales, car l'éclairement ne varie que lorsque l'ordonnée y varie. Les halos circulaires sont dus à un autre phénomène : la diffraction de la lumière à travers les 2 trous sources.
8. Les franges lumineuses sont obtenues pour des interférences constructives.

Cela advient lorsque : $\frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot y}{\lambda_0 \cdot D} = p \times 2\pi$ où p est un entier appelé ordre d'interférence.

Entre 2 franges lumineuses séparées d'une distance Δy on peut écrire $\lambda_0 = \frac{a \cdot \Delta y}{D \cdot \Delta p}$.

On peut compter 10 franges en 1,0 cm donc :

$$\lambda_0 = \frac{0,50 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \times 10} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 500 \text{ nm}$$

La taille de la tâche de diffraction est $l = \frac{2 \cdot \lambda \cdot D}{b}$ soit :

$$b = \frac{2 \cdot \lambda \cdot D}{l} = \frac{2 \times 5,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 50 \mu\text{m}$$

b) Applications

9. La relation de De Broglie donne $p = \frac{h}{\lambda_e}$. On en déduit $\Delta p_y = p \cdot \sin \theta = \frac{h}{\lambda_e} \cdot \sin \theta$.

La relation d'indétermination de Heisenberg donne : $\underbrace{d}_{\approx \Delta y} \times \underbrace{h/\lambda_e \cdot \sin \theta}_{\Delta p_y} \geq \frac{h}{4\pi}$.

On en déduit l'angle de diffraction minimal : $\theta_m \approx \arcsin \left(\frac{\lambda_e}{4 \cdot \pi \cdot d} \right)$

10. Dans un solide cristallin la distance entre 2 atomes ou ions est de l'ordre $d \approx 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Il faut donc des électrons de longueur d'onde $\lambda_e \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

En supposant que l'énergie mécanique de l'électron est conservée lors de son accélération on

peut écrire : $E_{pi} + \underbrace{E_{ci}}_{0J} = \underbrace{E_{pf}}_{0J} + E_{cf}$ soit $e \cdot U = \frac{p^2}{2 \cdot m_e} = \frac{(h/\lambda_e)^2}{2 \cdot m_e}$.

On en déduit :

$$U = \frac{h^2}{2 \cdot m_e \cdot \lambda_e^2 \cdot e} = \frac{(7 \cdot 10^{-34})^2}{2 \times 9 \cdot 10^{-31} \times (1 \cdot 10^{-10})^2 \times 2 \cdot 10^{-19}} = 1 \cdot 10^2 \text{ V}$$

L'énergie de masse d'un électron vaut $E_{masse} = m \cdot c^2 = 9 \cdot 10^{-31} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 8 \cdot 10^{-14} \text{ J}$.

Son énergie cinétique finale vaut : $E_{\text{cinétique}} = E_{\text{pi}} = e \cdot U = 2.10^{-19} \times 1.10^2 = 2.10^{-17} \text{ J}$.

L'énergie cinétique représente 0,03 % de l'énergie de masse ce qui est négligeable. Les électrons sont bien non relativistes. Le calcul classique est adapté.

On peut aussi calculer le facteur de vitesse :

$$\beta = \frac{v}{c} = \frac{\sqrt{2 \cdot e \cdot U / m}}{c} = \frac{\sqrt{2 \times 2.10^{-19} \times 1.10^2 / 9.10^{-31}}}{3.10^8} = 2\% \text{ on a bien } v \ll c$$

Remarque : Voici le calcul dans le cas relativiste.

L'énergie des électrons s'écrit : $E = \gamma \cdot m_e \cdot c^2 = \underbrace{(\gamma - 1) \cdot m_e \cdot c^2}_{E_{\text{cinétique}}} + \underbrace{m_e \cdot c^2}_{E_{\text{masse}}}$ avec $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$.

On a toujours : $E_{\text{cf}} = E_{\text{pi}}$. En posant $\alpha = \frac{e \cdot U}{m_e \cdot c^2}$ on obtient $\gamma - 1 = \alpha$ puis $v = c \cdot \frac{\sqrt{\alpha(\alpha + 2)}}{\alpha + 1}$.

L'impulsion relativiste d'un électron vaut $p = \gamma \cdot m_e \cdot v$ et on a toujours $p = h/\lambda_e$.

Finalement $\frac{h}{\lambda_e} = m_e \cdot c \cdot \sqrt{\alpha(\alpha + 2)}$ que l'on peut réécrire : $\alpha^2 + 2\alpha - \left(\frac{h}{\lambda_e \cdot m_e \cdot c}\right)^2 = 0$

La seule racine positive de ce polynôme vaut $\alpha = \sqrt{1 + \left(\frac{h}{\lambda_e \cdot m_e \cdot c}\right)^2} - 1$.

$$U = \frac{m_e \cdot c^2}{e} \times \left[\sqrt{1 + \left(\frac{h}{\lambda_e \cdot m_e \cdot c}\right)^2} - 1 \right] \text{ (2nd ordre } \rightarrow \text{ résultat classique)}$$

$$\begin{aligned} \text{Cela donne} \quad &= \frac{9.10^{-31} \cdot (3.10^8)^2}{2.10^{-19}} \times \left[\sqrt{1 + \left(\frac{7.10^{-34}}{1.10^{-10} \times 9.10^{-31} \times 3.10^8}\right)^2} - 1 \right] \\ &= 1.10^2 \text{ V} \end{aligned}$$

III – Expérience de Joule

a) Quelques aspects historiques

11. L'énergie mécanique fournie par la masse à l'eau vaut :

$$W = E_{\text{pp}} = m \times g \times H \times N = 3 \times 10^1 \times 1 \times 10^1 \times 2 \times 20 = 1.10^4 \text{ J}$$

L'énergie thermique acquise par le calorimètre vaut :

$$Q = E_{\text{th}} = C \times \Delta T = 5 \times 0,6 = 3 \text{ kcal}$$

On obtient alors $A = \frac{W(\text{J})}{Q(\text{cal})} = \frac{1.10^4}{3.10^3} = 3 \text{ J/cal}$

Cette valeur est très loin de la valeur actuellement admise de $A = 4,185 \text{ J/cal}$. L'écart est dû à la faible précision de l'ensemble des mesures dont les résultats sont donnés avec 1 seul chiffre significatif et des incertitudes probablement élevées.

b) Autre exemple de conversion d'un travail en transfert thermique : la bouilloire

12. Le rendement de la bouilloire vaut :

$$\eta = \frac{E_{\text{thermique}}}{E_{\text{électrique}}} = \frac{m_{\text{eau}} \times c_{\text{eau}} \times \Delta T_{\text{eau}}}{P_{\text{bouilloire}} \times \Delta t_{\text{chauffage}}} = \frac{1,670 \times 4185 \times (48,5 - 30,0)}{2515 \times 67,0} = 0,767 = 76,7\%$$

Calculons les incertitudes relatives sur chacune des grandeurs mesurées :

- $u_r(\Delta T_{\text{eau}}) = \frac{u(\Delta T_{\text{eau}})}{\Delta T_{\text{eau}}} = \frac{\sqrt{u(T_i)^2 + u(T_f)^2}}{T_f - T_i} = \frac{\sqrt{0,5^2 + 0,5^2}}{48,5 - 30,0} = 0,04$
- $u_r(m_{\text{eau}}) = \frac{u(m_{\text{eau}})}{m_{\text{eau}}} = \frac{0,005}{1,670} = 0,003$
- $u_r(\Delta t_{\text{chauffage}}) = \frac{0,5}{67,0} = 0,008$
- $u_r(P_{\text{bouilloire}}) = \frac{5}{2515} = 0,002$
- $u_r(c_{\text{eau}}) = \frac{1}{4185} = 0,0002$

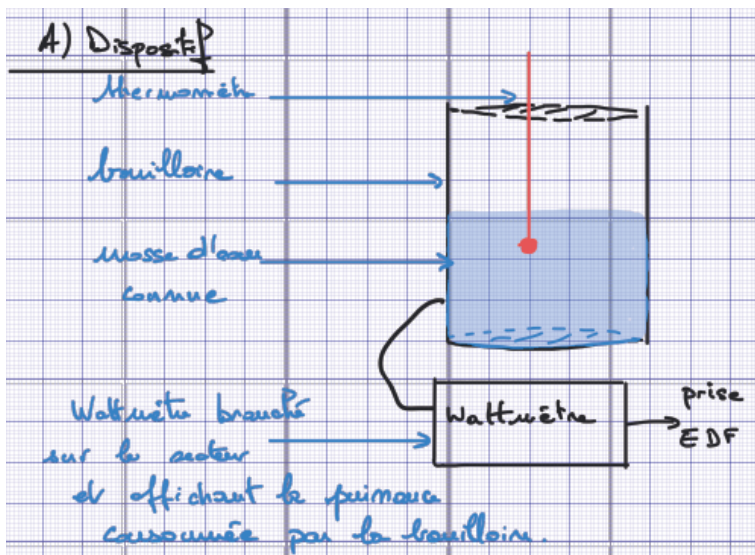
L'incertitude sur le rendement de la bouilloire vaut donc :

$$\begin{aligned} u(\eta) &= \eta \times \sqrt{u_r(m_{\text{eau}})^2 + u_r(c_{\text{eau}})^2 + u_r(\Delta T_{\text{eau}})^2 + u_r(P_{\text{bouilloire}})^2 + u_r(\Delta t_{\text{chauffage}})^2} \\ &= 76,7 \times \sqrt{0,003^2 + 0,0002^2 + 0,04^2 + 0,002^2 + 0,008^2} \\ &= 3\% \end{aligned}$$

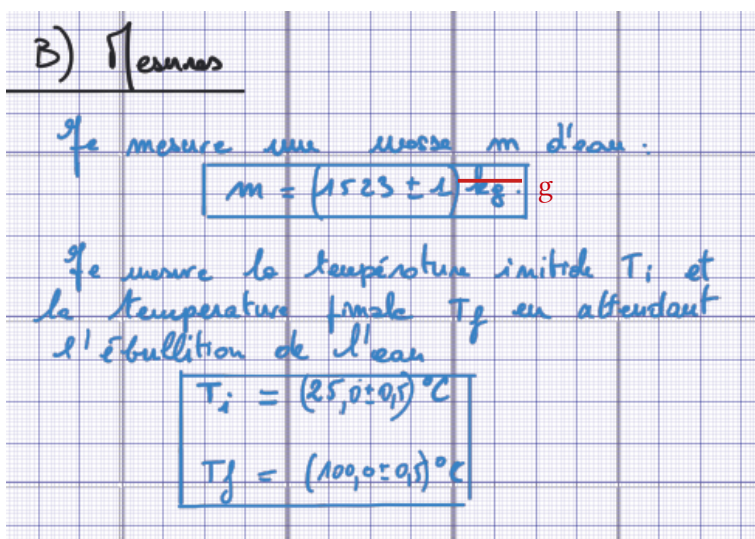
Finalement le rendement de la bouilloire vaut $\eta = (77 \pm 3)\%$.

En théorie, le rendement de conversion électrique-thermique d'un appareil de chauffage est de 100 % mais ici il s'agit du rendement de chauffage de l'eau. Ce dernier est dégradé par les pertes thermiques pendant la durée de l'expérience et par la thermalisation qui existe entre cette eau et les matériaux constituant la bouilloire.

13.

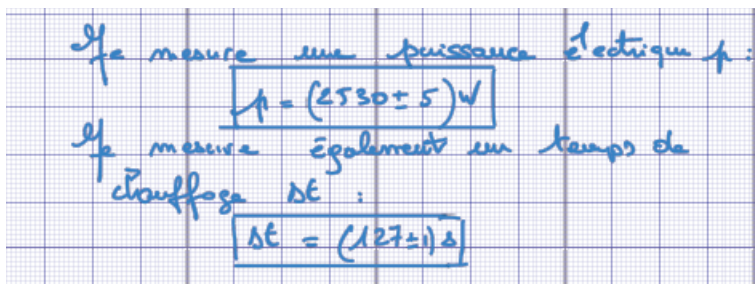


Pour le protocole il faut préciser toutes les grandeurs mesurées (masse, temps, ...) et les appareils qui permet de la faire.

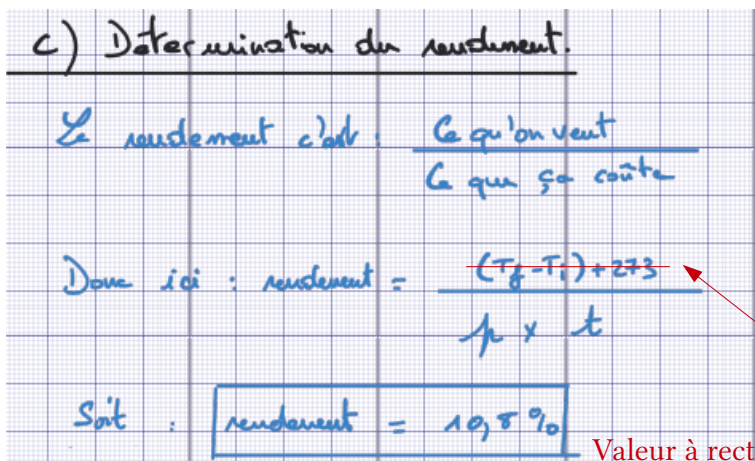


Il est plus judicieux d'arrêter le chauffage avant d'atteindre l'ébullition car dans le cas contraire une partie de l'énergie sert à vaporiser l'eau et non plus à augmenter sa température.

En outre, plus l'eau est chaude et plus il y aura de pertes thermiques pendant la durée de l'expérience.



Il faut préciser comment tu obtiens l'incertitude sur la valeur de la puissance.



Les formules sont à écrire de manière littérale en utilisant les symboles dans grandeurs puis de manière numérique en écrivant chaque valeur.

La formule permettant de calculer l'énergie thermique est : $E_{th} = m \times c_m \times \Delta T$

Il faut préciser comment tu en déduis la valeur de l'incertitude absolue sur le rendement.

1) Calcul d'incertitude

$$\left(\frac{\Delta \text{rendement}}{\text{rendement}}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{(T_p - T_i)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta \text{rendement}}{\text{rendement}} = 0,01$$

Donc : rendement = $(10,5 \pm 0,1)\%$
 Le rendement de cette bouillie n'est pas
 très bon.

IV – Expérience de Hertz

a) Quelques aspects historiques

14. Dans le vide les équations de Maxwell donnent :

$$\begin{cases} \operatorname{div}(\vec{E}) = 0 \\ \operatorname{rot}(E) = -\partial \vec{B} / \partial t \\ \operatorname{div}(\vec{B}) = 0 \\ \operatorname{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \cdot \epsilon_0 \times \partial \vec{E} / \partial t \end{cases}$$

15. L'analyse vectorielle donne : $\operatorname{rot}(\operatorname{rot} E) = \operatorname{grad}(\operatorname{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E}$

$$\text{On a aussi : } \operatorname{rot}(\operatorname{rot} E) = \operatorname{rot}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial(\operatorname{rot} \vec{B})}{\partial t} = -\mu_0 \cdot \epsilon_0 \times \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\text{Finalement on obtient l'équation de propagation : } \Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \times \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{avec } c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \epsilon_0}}$$

Remarque : une dérivée partielle par rapport au temps peut être permutée avec les opérateurs vectoriels linéaires (div, rot, grad, Δ, Δ) dans la mesure où la dérivation se fait sur des variables indépendantes entre elles (x, y et z sont indépendantes de t).*

16. Dans ce cas particulier :

$$\Delta \vec{E} = \Delta E_x \cdot \vec{u}_x + \Delta E_y \cdot \vec{u}_y + \Delta E_z \cdot \vec{u}_z = \Delta E_x \cdot \vec{u}_x = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2}\right) \cdot \vec{u}_x = \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} \vec{u}_x$$

$$\text{et } \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} \cdot \vec{u}_x$$

$$\text{On obtient alors : } \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \times \frac{\partial^2 E(z, t)}{\partial t^2} = 0$$

17. Il s'agit d'une onde plane progressive se propageant le long de l'axe z avec une célérité c.

18. Si $E_0 = -E_{0,r}$ et $\phi = 0$ alors :

$$\vec{E}(z=0, t) = \vec{E}_t(z=0, t) + \vec{E}_r(z=0, t) = E_0 \cdot e^{j\omega_0 t} \vec{u}_x - E_0 \cdot e^{j\omega_0 t} \vec{u}_x = \vec{0} \quad \forall t$$

Cela est en accord avec la présence d'un conducteur supposé parfait (le zinc) en $z=0$ m.

Le champ électrique résultant vaut donc :

$$\begin{aligned} \vec{E}(z, t) &= \vec{E}_t + \vec{E}_r = E_0 \times (e^{j(\omega_0 t - k_0 z)} - e^{j(\omega_0 t + k_0 z)}) \vec{u}_x \\ &= E_0 \times e^{j\omega_0 t} \times (e^{-j.k_0.z} - e^{j.k_0.z}) \vec{u}_x \quad \text{avec } k_0 = \frac{\omega_0}{c} \\ &= -2 \cdot E_0 \cdot j \cdot e^{j\omega_0 t} \cdot \sin(k_0 \cdot z) \vec{u}_x \end{aligned}$$

La 2^e équation de Maxwell donne $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

$$\text{Ici } \text{rot } \vec{E} = \frac{\partial E_x}{\partial z} \cdot \vec{u}_y \quad \text{donc } \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = +2 \cdot E_0 \cdot j \cdot k_0 \cdot e^{j\omega_0 t} \cdot \cos(k_0 \cdot z) \vec{u}_y$$

$$\text{Remarque : } \text{rot } \vec{X} = \left(\frac{\partial X_z}{\partial y} - \frac{\partial X_y}{\partial z} \right) \vec{u}_x + \left(\frac{\partial X_x}{\partial z} - \frac{\partial X_z}{\partial x} \right) \vec{u}_y + \left(\frac{\partial X_y}{\partial x} - \frac{\partial X_x}{\partial y} \right) \vec{u}_z$$

Par intégration on obtient :

$$\vec{B} = \frac{2 \cdot E_0}{c} \cdot e^{j\omega_0 t} \cdot \cos(k_0 \cdot z) \vec{u}_y \quad \text{puis } \vec{B} = \Re \vec{B} = \frac{2 E_0}{c} \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \cdot \cos(k_0 \cdot z) \cdot \vec{u}_y$$

19. Si $k_0 \cdot a \ll 1$ alors $a \ll \frac{1}{k_0} \left(= \frac{\lambda}{2\pi} \right)$. Si la longueur d'onde est très supérieure aux dimensions

de l'antenne alors la variation spatiale du champ électrique est négligeable à l'échelle de l'antenne.

20. La loi de Faraday donne :

$$e = -\frac{\partial \Phi_{\text{antenne}}(\vec{B})}{\partial t} = -\frac{2 E_0}{c} \cdot \omega_0 \cdot a^2 \cdot \cos(k_0 \cdot z_c) \cdot \sin(\omega_0 \cdot t)$$

Remarque : La loi de Faraday se démontre à partir de la 2^e équation de Maxwell appelée

$$\text{équation de Maxwell-Faraday : } \text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Son intégration sur la surface S délimitée par un conducteur filiforme de longueur L donne :

$$\iint_S \text{rot } \vec{E} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial \Phi_S(\vec{B})}{\partial t}$$

$$\text{Or le théorème de Kelvin-Stokes permet d'écrire : } \iint_S \text{rot } \vec{E} \cdot d\vec{S} = \oint_L \vec{E} \cdot d\vec{l}$$

$$\text{Finalement la force électromotrice induite vaut : } e = \oint_L \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{\partial \Phi_S(\vec{B})}{\partial t}$$

21. De tels points sont séparés d'une distance d_m telle que $k_0 \times d_m = \pi$ soit $d_m = \frac{\pi}{k_0}$

$$22. \nu_0 = \frac{\omega_0}{2 \cdot \pi} = \frac{k_0 \cdot c}{2 \cdot \pi} = \frac{c}{2 \cdot d_m} = \frac{3,0 \cdot 10^8}{2 \times 5,0} = 30 \cdot 10^6 \text{ Hz} = 30 \text{ MHz}$$

b) Étude d'une transmission hertzienne

23. Le professeur cherche à faire travailler les compétences « Maîtriser l'usage des chiffres significatifs » et « Évaluer l'affaiblissement d'un signal à l'aide du coefficient d'atténuation ».

24. Proposition de correction :

1. La longueur d'onde de l'onde étudiée vaut : $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \cdot 10^8}{8,00 \cdot 10^9} = 0,0375 \text{ m}$.

L'atténuation vaut $A_1 (dB) = 10 \cdot \log\left(\frac{P_e}{P_s}\right) = 10 \cdot \log\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d}{\lambda}\right)^2 = 130,5 \text{ dB}$

2. Graphiquement, en reliant les points 100 mm/h et 8 GHz, on lit $A_{12} = 1,6 \text{ dB/km}$ soit :

$$A' = A_1 + A_2 = A_1 + A_{12} \times d = 130,5 + 1,6 \times 10 = 1,5 \cdot 10^2 \text{ dB}$$

Difficultés possibles :

- le calcul de la longueur d'onde de l'onde utilisée
- la lecture de monogramme (document B) à échelles non linéaires.

Modifications envisagées :

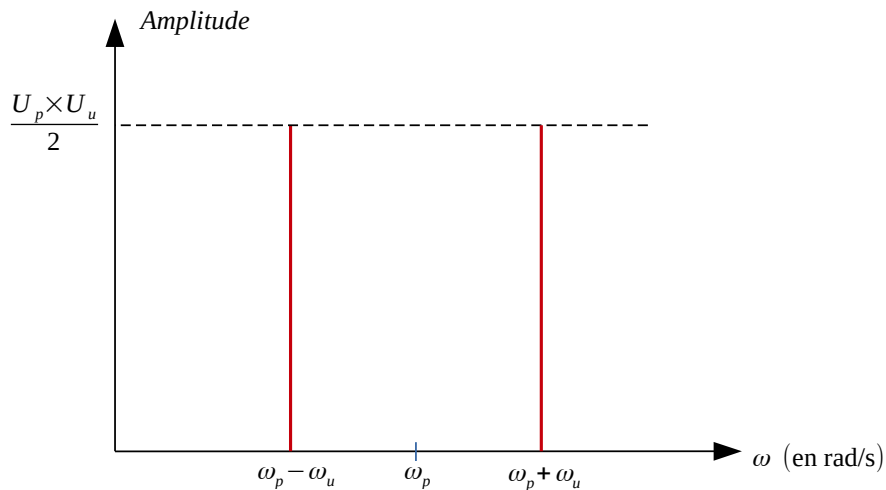
- Rappeler la formule liant célérité, longueur d'onde et fréquence d'une onde.
- Remplacer le monogramme par un ou des graphiques plus facilement exploitables.

c) Principe d'une transmission hertzienne

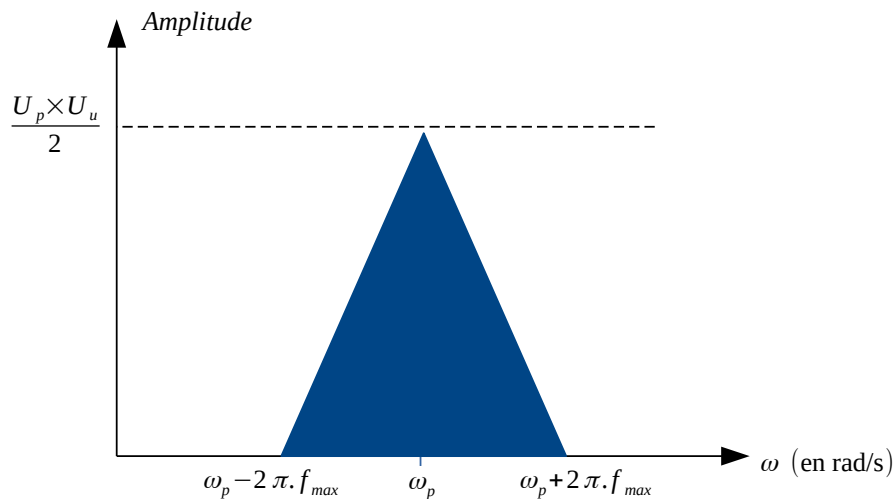
25. Le signal modulé s'écrit :

$$\begin{aligned} s(t) &= u(t) \times p(t) = U_m \times \cos(\omega_u t) \times P_m \times \cos(\omega_p t) \\ &= U_m \times P_m \times \frac{1}{2} \times [\cos((\omega_p + \omega_u)t) + \cos((\omega_p - \omega_u)t)] \end{aligned}$$

Son spectre est donc :

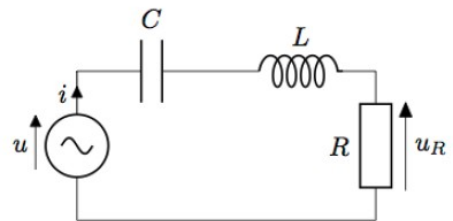


26. Le spectre devient :



27. Ce filtre doit être un passe bande. Considérons un filtre RLC série. La tension d'entrée $u(t)$ est imposée aux bornes des 3 composants. La tension de sortie $u_R(t)$ est prise aux bornes de la résistance.

Posons $u(t) = U \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}$ et $i(t) = I \cdot e^{j \cdot \phi} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}$



Les impédances aux bornes de ces composants valent $\underline{Z}_R = R$, $\underline{Z}_L = j \cdot L \cdot \omega$ et $\underline{Z}_C = \frac{1}{j \cdot C \cdot \omega}$.

La fonction de transfert vaut :

$$\underline{H}(\omega) = \frac{u_R(t)}{u(t)} = \frac{\underline{Z}_R}{\underline{Z}_R + \underline{Z}_L + \underline{Z}_C} = \frac{R}{R + 1/(j \cdot C \cdot \omega) + j \cdot L \cdot \omega}$$

Le gain associé vaut :

$$G(\omega) = |\underline{H}| = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{R^2} \times \left(L \cdot \omega - \frac{1}{C \cdot \omega} \right)^2}}$$

Ce gain est maximum pour $L \cdot \omega - \frac{1}{C \cdot \omega} = 0$ soit pour $\omega = \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}}$. Dans ce cas $G_{max} = 1$

Une pulsation de coupure ω_c est telle que $G(\omega_c) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}}$.

Soit pour $\frac{1}{R} \times \left(L \cdot \omega_c - \frac{1}{C \cdot \omega_c} \right) = \pm 1$ c'est-à-dire $LC \omega_c^2 \pm RC \omega_c - 1 = 0$.

En posant $\Delta = (RC)^2 + 4LC$, le polynôme précédent possède 4 racines :

$$\omega_{c1} = \frac{-RC - \sqrt{\Delta}}{2LC} \quad \omega_{c2} = \frac{-RC + \sqrt{\Delta}}{2LC} \quad \omega_{c3} = \frac{RC - \sqrt{\Delta}}{2LC} \quad \omega_{c4} = \frac{RC + \sqrt{\Delta}}{2LC}$$

Les 2 racines positives sont ω_{c2} et ω_{c4} . La bande passante vaut : $\Delta \omega = \omega_{c4} - \omega_{c2} = R/L$.

D'après les données il faut que :

$$\begin{cases} R = 100 \Omega \\ f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\sqrt{LC}} = 40 \text{ MHz} \\ \Delta f = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{R}{L} = 10 \text{ MHz} \end{cases}$$

Finalement il faut prendre les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} R = 100 \Omega \\ L = \frac{R}{2\pi \cdot \Delta f} = \frac{100}{2\pi \times 10 \cdot 10^6} = 1,6 \mu H \\ C = \frac{1}{L \cdot (2\pi \cdot f_0)^2} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-6} \times (2\pi \times 40 \cdot 10^6)^2} = 9,9 \text{ pF} \end{cases}$$

2019 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE :

LA PHYSIQUE DANS LA CUISINE

1. De l'huile dans l'eau

1. Réponses au QCM :

| | a | b | c | d |
|-----|---|---|---|---|
| 1.1 | X | | ? | X |
| 1.2 | X | | | |
| 1.3 | | | X | |
| 1.4 | | X | | |
| 1.5 | | | X | |

Ambiguïté à la question 1.1 : Sur l'image d'illustration la goutte d'huile semble se détacher du filet d'huile et non de la bouteille. Il faudrait écrire « Avant que la goutte d'huile ne se détache de la bouteille, elle est soumise à l'action mécanique de : ... »

Confusion aux questions 1.2 et 1.5 : dans les 2 cas les élèves semblent confondre vitesse et force et pensent qu'il existe un lien direct entre ces 2 grandeurs.

Activités de remédiation :

- pour la question 1.2 : construire le diagramme interaction-objet de la situation.
- pour la question 1.5 : lâcher une plume puis une bille en acier de masses différentes dans un tube sous vide (tube de Newton). Chronométrer les 2 durées de chute et montrer qu'elles sont quasiment égales aux incertitudes près.

2. Question 2.1 : Appliquons la 2^e loi de Newton au système $S = \{\text{goutte d'huile}\}$ dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

$$\sum \vec{F} = m \times \vec{a} \text{ or ici la goutte d'huile est en chute libre } \sum \vec{F} = \vec{P} = m \times \vec{g} \text{ donc } \vec{a} = \vec{g} .$$

En projection selon l'axe z ' z on obtient : $a_z(t) = g$

Par intégrations successives de l'accélération par rapport au temps on obtient la vitesse

$$v_z(t) = g \times t + v_0 \text{ et la position : } z(t) = \frac{1}{2} \times g \times t^2 + v_0 \times t + z_0 .$$

Or ici $v_0 = 0$ m/s et $z_0 = 0$ m donc le vecteur position vaut : $\vec{r} \begin{cases} 1/2 \times g \times t^2 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$

Question 2.2 : On cherche v lorsque $z = 1$ m et on sait que $v = g \times t$.

Il faut calculer le temps t pour lequel $z = 1$ m. $z = 1/2 \times g \times t^2$ donc $t = \sqrt{\frac{2 \times z}{g}}$

Finalement : $v = \sqrt{2 \times z \times g} = \sqrt{2 \times 1 \times 10} = 4,5$ m/s

Question 3.1 : Une onde est la propagation d'une perturbation locale et réversible d'une grandeur physique.

Question 3.2 : Les ondes à la surface de l'eau sont transversales car leur direction de propagation (horizontale) est perpendiculaire à la déformation (verticale) de la surface.

Question 3.3 : L'échelle est de $30 \text{ cm} / 4 \text{ cm} = 7,5 \text{ cm/cm}$

La distance parcourue par l'onde entre les images n°1 et n°5 vaut : $d = R = 2 \times 7,5 = 15$ cm .

Le temps séparant ces 2 prises de vue vaut : $\Delta t = (5 - 1) \text{ images} \times 1,0 \text{ s} / 10 \text{ images} = 0,40$ s

On en déduit la vitesse de propagation de l'onde vaut : $v = \frac{d}{\Delta t} = \frac{15}{0,40} = 38 \text{ cm/s} = 0,38 \text{ m/s}$.

3.

2. Chute dans l'air

La seconde loi de Newton impose que : $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = m\vec{a}$
 Or ici la seule force qui s'applique est $\vec{P} = m\vec{g}$
 D'où $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} = m\vec{g}$
 Alors $m\vec{a} = m\vec{g}$
 Soit $\vec{a} = \vec{g}$ et ici $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ L'accélération a vaut 10 m.s^{-2} .

Donc $\vec{a} = \begin{cases} 0 \\ -g \end{cases}$
 Or $\vec{a} = \begin{cases} dV_x/dt = 0 \\ dV_y/dt = -g \end{cases}$

On intègre pour retrouver le vecteur vitesse.
 $\vec{v} = \begin{cases} V_x = C_1 t \\ V_y = -gt + C_2 \end{cases}$

On recherche à présent les constantes
 A $t = 0$, $V_{x0} = 0$ donc $C_1 = 0$ soit $\vec{v} = \begin{pmatrix} 0 \\ -gt + C_2 \end{pmatrix}$
 $V_{y0} = \cancel{C_2}$

On intègre à nouveau pour trouver le vecteur position :
 $\vec{z} = \begin{cases} x = C_1 t \\ y = -\frac{gt^2}{2} + \cancel{C_2} t + C_3 \end{cases}$

Or à $t = 0$, $x = 0$ et $y = H$ d'où $\vec{z} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{gt^2}{2} + \cancel{C_2} t + H \end{pmatrix}$ La hauteur initiale est nulle : $H = 0$ m

Il nous reste à déterminer l'équation :
 On a $y = -\frac{gt^2}{2} + \cancel{C_2} t + \cancel{C_3}$
 $y = -\frac{10 \times t^2}{2} + \cancel{C_2} t + \cancel{C_3}$

Il faut préciser quel est le système étudié et le référentiel d'étude.

Il manque les unités.
 t et en s, v en m/s et x en m.

La vitesse initiale vaut 0 m/s
 donc $v = v_{x0} = v_{y0} = 0$ m/s

La hauteur initiale est nulle :
 $H = 0$ m

Or $v = \frac{d}{t}$ soit : $y = \frac{-10 \times t^2}{2} + \frac{d}{t} + 1,00$
 ~~$d = 1 = 1,00 \text{ m}$ soit $y = \frac{-10 \times t^2}{2} + \frac{1,00}{t} + 1,00$~~

Attention la formule $v = d/t$ donne la vitesse moyenne. Ici ce que tu notes v est la vitesse instantanée à l'instant $t = 0 \text{ s}$.

2.2. $y = H$ donc on peut écrire :
 $1,00 = \frac{-10 \times t^2}{2} + \frac{1,00}{t} + 1,00$
 $0 = \frac{-10t^2}{2} + \frac{1,00}{t}$
 $0 = -10t^2 + 1,00$
 $1,00 = \frac{-10t^2}{2}$

Formule à simplifier car $v_0 = 0 \text{ m/s}$ et $x_0 = 0 \text{ m}$.

Attention les dénominateurs des fractions ne sont pas les mêmes, on ne peut pas les éliminer de cette manière.

~~$2,00 = -10t^2$
 $-0,2 = t^2$
 $t = \sqrt{-0,2}$ Impossible qu'une racine soit négative, j'ai dû faire une erreur.~~

3 Des Ondes à la surface de l'eau

3.1. Une onde est un déplacement avec matière au mom, qui se caractérise par une double périodicité, temporelle et spatiale. Elle peut être de plusieurs natures (mécanique, sonore...).

Ces plutôt une déformation sans déplacement d'ensemble.

Une onde n'est pas forcément périodique (onde de choc, tsunami, ..).

3.2. Les ondes qui apparaissent à la surface de l'eau sont transversales puisqu'elles traversent tout le milieu et ne se propage pas selon une longueur telles les ondes longitudinales.

Justification à revoir, il faut dire si la déformation est perpendiculaire ou bien parallèle à la direction de propagation de l'onde.

3.3. On recherche la vitesse de propagation des ondes à la surface de l'eau.

Sur l'image 3 : $d = 2 \text{ cm}$
 Sur l'image 5 : $d = 4 \text{ cm}$
 Or l'échelle est de : $4 \text{ cm réelle} \leftrightarrow 30 \text{ cm}$
 D'où $2 \text{ cm} \leftrightarrow 15 \text{ cm}$
 $4,1 \text{ cm} \leftrightarrow 30,75 \text{ cm}$

2 images s'écoulent pour $30,75 - 15 = 15,75 \text{ cm}$
 Donc $2\lambda = 15,75 \text{ cm}$
 $\lambda = 7,875 \text{ cm}$
 Or $v = \frac{d}{t} = \frac{7,875}{t}$

Attention aux notations. Ici la distance d parcourue ne correspond pas à la longueur d'onde λ (l'onde n'est pas périodique).

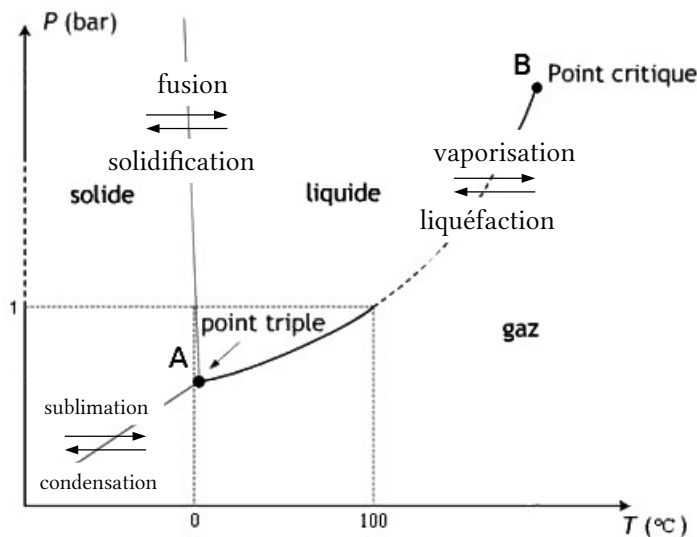
En 1 seconde il y a 10 images soit 1 image toutes les $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ s}$. Ici il y a un écart de $t = 2 \times 0,1 = 0,2 = 20 \cdot 10^{-2}$
 $v = \frac{7,875}{20 \cdot 10^{-2}} = 3,9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 Les ondes se propagent à une vitesse de $3,9 \text{ cm} \cdot \text{par seconde}$.

Cet élève connaît son cours (loi de Newton, formule de la vitesse moyenne, ...) et les méthodes associées (projection sur les axes, méthode d'intégration, ...). En revanche il peine à

appliquer ses connaissances à une situation donnée. Ainsi il choisit des conditions initiales incohérentes et mélange les formules faisant intervenir la vitesse ($v = dx/dt$, $v=d/t$, $v = \lambda/T$). Il a également quelques lacunes en ce qui concerne les méthodes de calcul (manipulation des fractions) mais sait garder du recul en reconnaissant un résultat incohérent.

2. La cuisson des pâtes

4.



5.

- La présence de 2 ballons permet de prendre la mesure de la température à l'écart de la flamme pour ne pas fausser les mesures. Cela permet aussi de chauffer ou refroidir facilement le montage sans le modifier. Enfin le volume supplémentaire apporté par le second ballon permet de considérer que l'expérience se fait à volume constant en négligeant la variation de volume au niveau du manomètre.

- Le tube calorifugé assure l'égalité de pression et de température entre les deux ballons.

- La purge de l'air contenue dans le ballon permet d'obtenir un système diphasique {eau liquide + vapeur d'eau} pour obtenir la courbe de changement d'état de l'eau pure.

Remarque : calcul de la variance du système :

- Nombre de constituants : $c = 1$ (l'eau)
- Facteurs d'équilibre $2^* = 2$ (pression + température, le volume est fixé)
- Nombre de phases : $\varphi = 2$ (1 phase liquide + 1 phase vapeur)
- La variance vaut $v = c + 2^* - \varphi = 1 + 2 - 2 = 1$ l'équilibre est monovariant on obtient bien une courbe $P(T)$.

6.

Comme de nombreux liquides, le mercure contenu dans le thermomètre se dilate lorsqu'il est chauffé. La variation de la hauteur de mercure est alors proportionnelle à la variation de température (sur une plage limitée).

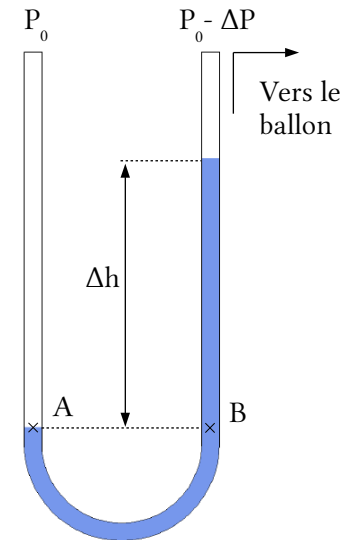
Dans un fluide en équilibre, selon un plan horizontal, la pression est la même partout dans ce plan. Initialement $P_{\text{ballon}}=P_0$. Lorsqu'on ferme le robinet R, côté ballon la pression va diminuer d'une valeur $\Delta P=1-0,6=0,4$ bar et le mercure va monter. Ce dernier va alors descendre d'une hauteur Δh de l'autre côté de manière à contrebalancer cette variation de pression ΔP .

Le théorème de l'hydrostatique donne :

$$P_A=P_0 \text{ et } P_B=(P_0-\Delta P)+\rho_{\text{mercure}}\times g\times\Delta h$$

Or $z_A=z_B$ donc $P_A=P_B$ soit $\Delta P=\rho_{\text{mercure}}\times g\times\Delta h$.

$$\Delta h=\frac{\Delta P}{\rho_{\text{mercure}}\times g}=\frac{-0,6.10^5}{13,6.10^3\times 10}=-0,44 \text{ m}=-44 \text{ cm}$$



L'inconvénient de ce manomètre est qu'il utilise du mercure extrêmement toxique. De plus il faut l'étalonner avant utilisation.

7. Pour la mesure de température : le capteur le plus adapté est le thermocouple Ni-Cr-Ni car sa précision est très correcte (par rapport aux variations à mesurer), son temps de réponse faible (par rapport à la durée de l'expérience) et son étendue de mesure est suffisante.

Pour la mesurer de pression : le capteur de pression absolue est adapté car il est précis, aussi rapide que le capteur de température et son étendue de mesure (0 à 2 bar) est suffisante (contrairement au second capteur).

Paramétrage : Acquisition en mode XY avec la température comme référence, un pas de 1 °C et le plus petit calibre possible (sans saturer). Ce mode permet de ne prendre les mesures que lorsque la variation de température est significative (1 °C) et il s'adapte au temps de l'expérience (inconnue au départ).

Les incertitudes instrumentales sont :

$$UP_{\text{instru}}=0,5\% \times 0,400=0,002 \text{ bar} \text{ et } UT_{\text{instru}}=\frac{75 \times 0,4}{100}=0,3 \text{ °C}$$

En réalité les incertitudes de lecture du graphique l'emportent largement sur les incertitudes instrumentales : $UP_{\text{lecture}}=0,02 \text{ bar}$ et $UT_{\text{lecture}}=1 \text{ °C}$

Finalement : $P_S=(0,40 \pm 0,02) \text{ bar}$ et $T=(75 \pm 1) \text{ °C}$

8. S'il y a ébullition cela signifie que la pression de vapeur saturante est égale à la pression ambiante : $P=P_S(91 \text{ °C})=0,70 \text{ bar}$.

La loi des gaz parfaits donne : $P \times V = n \times R \times T$ (a)

Le théorème de l'hydrostatique donne : $P = P_0 - \rho \times g \times z$ (b)

La masse molaire et la masse volumique sont $M = \frac{m}{n}$ et $\rho = \frac{m}{V}$ (c) et (c')

La différentielle de (b) : $dP = -\rho \times g \times dz$ (b')

(b') sur (a) donnent : $\frac{dP}{P} = \frac{-\rho \times g \times V}{n \times R \times T} \times dz$, en utilisant (c) et (c') : $\frac{dP}{P} = \frac{-M \times g}{R \times T} \times dz$

En intégrant cette dernière égalité on obtient : $\ln(P) - \ln(P_0) = \frac{-M \times g \times z}{R \times T}$

Appliquons la fonction exponentielle pour obtenir : $P = P_0 \times e^{\frac{-M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}}$

- $P_0 = 1\,013$ hPa est la pression atmosphérique en $z = 0$ m.
- $M \approx \eta_{O_2} \times M(O_2) + \eta_{N_2} \times M(N_2) = 0,20 \times 16 \times 2 + 0,80 \times 14 \times 2 = 28,8$ g/mol est la masse molaire de l'air.
- R est la constante des gaz parfaits, elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- $T = 273 + 20 = 293$ K est la température (moyenne) de l'air

Remarque : démonstration de l'unité de R

La loi des gaz parfaits donne $[R] = \frac{[P] \cdot [V]}{[n][T]}$

Or $[P] = \frac{[F]}{[S]} = [F] \cdot m^{-2}$ et $[F] = [m] \times [a] = kg \cdot m \cdot s^{-2}$

Finalement : $[R] = \frac{kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot m^3}{mol \cdot K} = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} mol^{-1} \cdot K^{-1}$ en USI

En utilisant $[E] = [m] \times [v^2] = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = J$ on obtient $[R] = J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

L'équation $P=f(z)$ permet d'écrire :

$$z = \frac{R \times T \times \ln(P_0/P)}{M \times g} = \frac{8,31 \times (273+20) \times \ln(1013/700)}{0,0288 \times 10} = 3,1 \cdot 10^3 \text{ m}$$

L'internaute réside à une altitude de 3,1 km.

9. Lorsque l'autocuiseur est à altitude $z_A = 0$ m (niveau de la mer) la soupape se déclenche à une pression intérieure égale à $P_{A,int} = 1,56$ bar c'est-à-dire pour une surpression entre l'intérieur et l'extérieur égale à $\Delta P = P_{A,int} - P_{A,ext} = 1,56 - 1,013 = 0,55$ bar .

Pour la suite on suppose que la soupape se déclenche toujours à cette valeur de surpression.

On en déduit la pression à l'intérieur de l'autocuiseur en altitude :

$$P_{A,int} = P_{A,ext} + \Delta P = 0,70 - 0,55 = 1,25 \text{ bar}$$

En extrapolant la courbe du document DR3 lorsque $P = P_s = 1,25$ bar on en déduit que la température d'ébullition dans l'autocuiseur en altitude vaut $T_{eb} = T(P = 1,25 \text{ bar}) = 105^\circ C$.

10. Correction de l'activité :

1. Un utilisateur de plaque en fonte possède un appareil de forte puissance en fonctionnement mais l'utilise peu, donc il consomme peu d'énergie en 1 an. C'est tout l'inverse pour un utilisateur de plaque à induction et il faut rajouter l'énergie dépensée lors de la veille.

2. L'énergie E en kW.h/an est donnée par la formule :

$$E = P \times \Delta t = P_{\text{veille}} \times t_{\text{veille}} + P_{\text{utilisation}} \times t_{\text{utilisation}} \quad \text{avec } t_{\text{veille}} \approx 1 \text{ an}$$

Pour la plaque à induction on obtient :

$$E = 0,018(kW) \times 365 \times 24(h) + 0,588(kW) \times t_{\text{utilisation}}(h) = 158(kW \cdot h) + 0,588(kW) \times t_{\text{utilisation}}(h)$$

La représentation graphique est une droite d'équation $y = a \times x + b$ (fonction affine).

Dans ce cas $y = E$, $x = t_{\text{utilisation}}$ et graphiquement on obtient :

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{450 - 160}{500 - 0} = 0,58 \text{ kW} \quad \text{et } b = y(x=0) = 160 \text{ kW.h} \text{ ce qui est cohérent}$$

3. Les courbes (A) et (E) se croisent pour $t_{\text{utilisation}} = 256$ h d'utilisation par an. Au-delà il est préférable d'utiliser une plaque à induction plutôt qu'une plaque en fonte.

11. Méthode graphique :

Le foyer utilise ses plaques 400 h/an. D'après le graphique le foyer consomme 470 kW.h/an avec ses plaques en fonte. Il consommerait 400 kW.h/an avec des plaques vitrocéramiques et 300 kW.h/an avec des plaques à induction.

L'amortissement des plaques vitrocéramique se ferait en :

$$N_v = \frac{\epsilon_{v,achat}}{\Delta E_v \times \epsilon_{kWh}} = \frac{250}{70 \times 0,1467} = 24 \text{ ans}$$

L'amortissement des plaques à induction se ferait en :

$$N_i = \frac{\epsilon_{i,achat}}{\Delta E_i \times \epsilon_{kWh}} = \frac{400}{170 \times 0,1467} = 16 \text{ ans}$$

Méthode analytique :

Sur N années, le coût d'une plaque en fonte (hors prix d'achat) est :

$$\epsilon_f = P_f \times t_{\text{utilisation}} \times \epsilon_{kWh} \times N$$

Le coût d'une plaque vitrocéramique (prix d'achat compris) est :

$$\epsilon_v = \epsilon_{v,achat} + P_v \times t_{\text{utilisation}} \times \epsilon_{kWh} \times N$$

Le coût d'une plaque à induction (prix d'achat compris) est :

$$\epsilon_i = \epsilon_{i,achat} + (P_i \times t_{\text{utilisation}} + P_{\text{veille}} \times 365 \times 24) \times \epsilon_{kWh} \times N$$

L'achat de plaques vitrocéramiques est amorti pour N_v tel que $\epsilon_v = \epsilon_f$:

$$N_v = \frac{\epsilon_{v,achat}}{(P_f - P_v) \times t_{\text{utilisation}} \times \epsilon_{kWh}} = \frac{250}{(1,161 - 0,999) \times 400 \times 0,1467} = 26 \text{ ans}$$

L'achat de plaques à induction est amorti pour N_i tel que $\epsilon_i = \epsilon_f$:

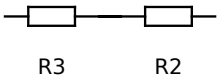
$$N_i = \frac{\epsilon_{i,achat}}{\left(\frac{(P_f - P_i) - P_{veille} \times 365 \times 24}{400}\right) \times t_{utilisation} \times \epsilon_{kWh}}$$

$$= \frac{400}{\left(\frac{(1,161 - 0,588) \times 400 - 0,008 \times 365 \times 24}{400}\right) \times 0,1467}$$

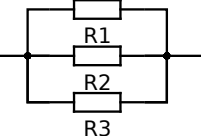
$$= 17 \text{ ans}$$

Conclusion : La famille a tout intérêt à remplacer ses plaques en fonte par des plaques à induction plutôt que par des plaques vitrocéramiques, car les premières seront rentabilisées 8 à 9 ans plus tôt.

3. Le choix d'une plaque de cuisson électrique

12. Position 2 :  $R_{\acute{e}q2} = R_3 + R_2 = 50 + 80 = 130 \ \Omega$

Position 4 :  $R_{\acute{e}q4} = R_3 = 50 \ \Omega$

Position 6 :  $R_{\acute{e}q6} = \frac{1}{1/R_1 + 1/R_2 + 1/R_3} = \frac{1}{1/150 + 1/80 + 1/50} = 26 \ \Omega$

En utilisant la formule $P_i = \frac{U_{eff}^2}{R_i}$ on obtient : $P_2 = \frac{230^2}{130} = 407 \text{ W} \approx 20\% \times P_{max}$

$$P_4 = \frac{230^2}{50} = 1058 \text{ W} \approx 50\% \times P_{max} \qquad P_6 = \frac{230^2}{26} = 2035 \text{ W} \approx P_{max}$$

13. Pour vérifier si toutes les résistances fonctionnent il faut les alimenter en série sur le mode 1.
14. Soit un point M de coordonnées (r, θ, z) dans le repère $O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$ O étant au milieu de la plaque à induction. Le champ magnétique est uniforme et axial selon \vec{u}_z .

Tout plan contenant M, \vec{u}_r et \vec{u}_z est un plan de symétrie du champ magnétique donc le vecteur densité de courant $\vec{j}(M)$ est orthogonal à ce plan : il sera selon \vec{u}_θ . Le champ magnétique est invariant selon r et θ donc la densité de courant le sera également.

Finalement : $\vec{j}(M) = j(z)\vec{u}_\theta$

15. La densité de courant j augmente proportionnellement au rayon r.
- La densité de courant diminue de manière exponentielle lorsque la hauteur z augmente, car le champ magnétique est atténué lorsqu'il pénètre dans le conducteur.

δ est l'épaisseur de peau (= épaisseur de la couche limite) en mètres sur laquelle la valeur du champ magnétique est significative. Au-delà sa valeur, comme celle de la densité de courant est négligeable.

Le terme $\sin(\omega t - z/\delta)$ décrit l'oscillation alternative du vecteur densité de courant dans le conducteur à la même pulsation ω que le champ magnétique et déphasée de z/δ à cause du retard de propagation du champ magnétique.

16. La puissance moyenne totale dissipée vaut $P = \iiint_V \langle p_V(r, \theta, z) \rangle dV$

$$\text{Avec } \langle p_V(r, \theta, z) \rangle = \left\langle \frac{j^2}{\gamma} \right\rangle = \frac{(j_0 \cdot r \cdot e^{-z/\delta})^2}{\gamma} \langle \sin^2(\omega t - z/\delta) \rangle = \frac{j_0^2 \cdot r^2 \cdot e^{-2z/\delta}}{2\gamma}$$

Remarque : Démonstration de $\langle \sin^2(\omega t - z/\delta) \rangle = 1/2$

$$V_m = \langle \sin^2(\omega t - z/\delta) \rangle = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T \sin^2(\omega t - z/\delta) \cdot dt \text{ avec } T = \frac{2\pi}{\omega}$$

En utilisant $\sin^2(x) = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos(2x))$ et $\int_{0+\phi}^{T+\phi} \cos(x) \cdot dx = 0$ on obtient :

$$V_m = \frac{1}{2T} \left(\int_0^T dt - \int_0^T \cos(2\omega t - 2\frac{z}{\delta}) \cdot dt \right) = \frac{1}{2T} \times [t]_0^T = \frac{1}{2}$$

On en déduit la puissance totale moyenne :

$$P = \iiint_V \frac{j_0^2 \cdot r^2 \cdot e^{-2z/\delta}}{2\gamma} dr \cdot r d\theta \cdot dz = \int_0^R r^3 dr \times \int_0^{2\pi} d\theta \times \int_0^e e^{-2z/\delta} dz = \left[\frac{r^4}{4} \right]_0^R \times [\theta]_0^{2\pi} \times \left[-\frac{\delta}{2} \cdot e^{-2z/\delta} \right]_0^e$$

$$\text{Finalement : } P = \frac{j_0^2 \cdot R^4 \cdot \pi \cdot \delta \cdot (1 - e^{-2e/\delta})}{8\gamma}$$

17. Pour le cuivre :

$$j_{0c} = \frac{\mu_{rc} \cdot \gamma_c \cdot \omega \cdot N \cdot B_0}{2} = \frac{1,0 \times 5,9 \cdot 10^7 \times 2\pi \times 25 \cdot 10^3 \times 10 \times 5,0 \cdot 10^{-6}}{2} = 2,3 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$$

$$\delta_c = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \gamma_c \cdot \mu_0 \cdot \mu_{rc}}} = \sqrt{\frac{2}{2\pi \times 25 \cdot 10^3 \times 5,9 \cdot 10^7 \times 4\pi \cdot 10^{-7} \times 1,0}} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$P_c = \frac{j_{0c}^2 R^4 \pi \delta_c (1 - e^{-2e/\delta_c})}{8\gamma_c} = \frac{(2,3 \cdot 10^8)^2 \times (7,0 \cdot 10^{-2})^4 \times \pi \times 4,1 \cdot 10^{-4} \times \left(1 - e^{-\frac{2 \times 5 \cdot 10^{-3}}{4,1 \cdot 10^{-4}}}\right)}{8 \times 5,9 \cdot 10^7} = 3,5 \text{ W}$$

Pour l'acier on fait de même :

$$j_{0a} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ A/m}^2, \quad \delta_a = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \text{ et } P_a = 1,1 \cdot 10^3 \text{ W}$$

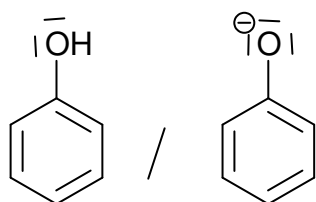
Seule la puissance dissipée dans l'acier est suffisante pour faire cuire un aliment, les récipients en cuivre, trop bon conducteur, ne peuvent pas être utilisés sur des plaques à induction.

2019 – COMPOSITION :

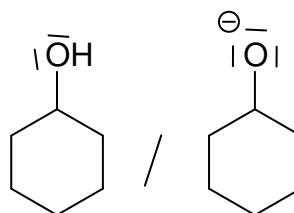
LES DÉFENSES NATURELLES

1. Se défendre dans le monde végétal

1. Les couples acide-base sont :

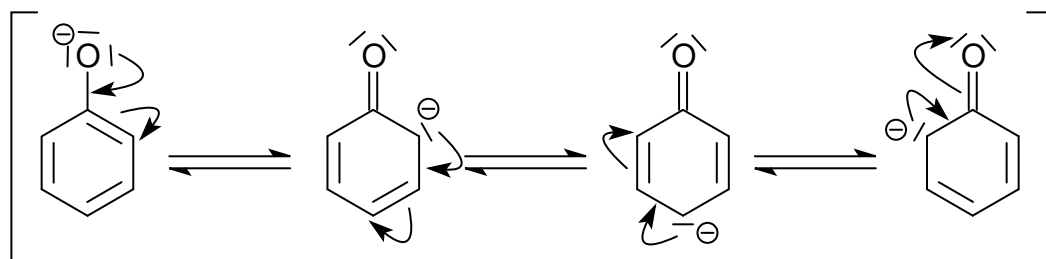


phénol / phénolate



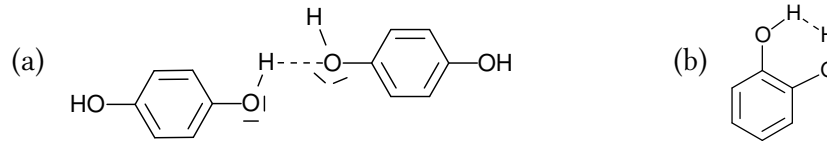
cyclohexanol/cyclohexanolate

Grâce à son système conjugué, l'ion phénolate (base) est stabilisé par mésomérie (ou résonance) au détriment du phénol (acide) ce qui abaisse le pKa du couple.



Il n'y a pas de stabilisation par résonance pour le cyclohexanolate.

2. Le dérivé A possède 3 doubles liaisons C=C, seules les 2 premières peuvent être de configuration Z ou E la troisième possédant 2 hydrogènes du côté droit. On obtient donc $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration possibles.
3. B est obtenu par hydrogénation de A. Il s'agit d'une réaction d'addition et d'oxydoréduction car les 2 hydrogènes à fixer sur A sont oxydés (leur nombre d'oxydation passe de 0 à +1). Cette réaction peut se faire en utilisant du dihydrogène comme réactif avec catalyse au palladium sous haute pression et haute température : $A + 3H_2 \xrightarrow{Pd} B$
4. Le paradiphénol ne peut former que des liaisons hydrogène intermoléculaire (a) ce qui augmente la cohésion des molécules entre elles ainsi que la température de fusion. Le catéchol est susceptible de former, à la place, des liaisons hydrogène intra-moléculaire (b) ce qui abaisse sa température de fusion.



5. Méthode n°1 : Par le calcul (moins précis)

La masse de potassium extrait des 1 kg de terre vaut : $m_k = c_k \times V_{s,tot}$ (a)

Pour les 5 fioles, c_s vaut : $c_s = \frac{n_s}{V_{fioles}} = \frac{c_k \times V_s}{V_{fioles}}$ soit $c_k = \frac{c_s \times V_{fioles}}{V_s}$ (b)

Pour calculer c_s , considérons 2 fioles i et j parmi les 5.

On peut écrire : $\begin{cases} r_i = a \times (c_{Ei} + c_s) & (c) \\ r_j = a \times (c_{Ej} + c_s) & (d) \end{cases}$

On ne connaît pas la valeur de la constante a, faisons (a)/(b) : $\frac{r_i}{r_j} = \frac{c_{Ei} + c_s}{c_{Ej} + c_s}$

En transformant cette égalité on obtient : $c_s = \frac{c_{Ej} - c_{Ei}}{r_j/r_i - 1}$ (e)

Prenons $i = 0$: $c_{E0} = 0$ mg/L et $r_0 = 45$

Prenons $j = 4$: $c_{E4} = \frac{n_{E4}}{V_{tot}} = \frac{V_{E4} \times c_E}{V_{fioles}} = \frac{10.10^{-3} \times 1,0}{50.10^{-3}} = 0,20$ mg/L et $r_4 = 74$

(e) donne : $c_s = \frac{0,20 - 0}{74/45 - 1} = 0,31$ mg/L

(b) donne : $c_k = \frac{0,31 \times 50.10^{-3}}{1,0.10^{-3}} = 15$ mg/L

Finalement (a) donne : $m_k = 15 \times 1,0 = 15$ mg = 0,015 g pour 1 kg de terre.

Cette valeur est inférieure à 0,02 g de potassium par kg de terre donc celle-ci est pauvre en élément potassium ce qui est en accord avec la présence de plantes carnivores.

Méthode n°2 : À l'aide d'une régression linéaire (plus précis)

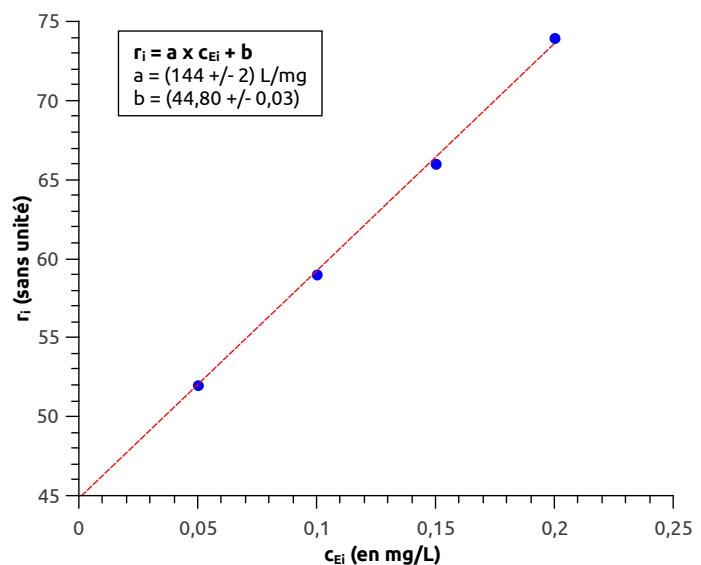
Sur la calculatrice utiliser la fonction tableur pour saisir les valeurs de r_i et c_{Ei} puis faire une régression linéaire $r_i = f(c_{Ei})$.

Le coefficient directeur vaut :

$$a = 144 \text{ L/mg}$$

L'ordonnée à l'origine vaut :

$$b = c_s \times a = 44,80$$



On en déduit :

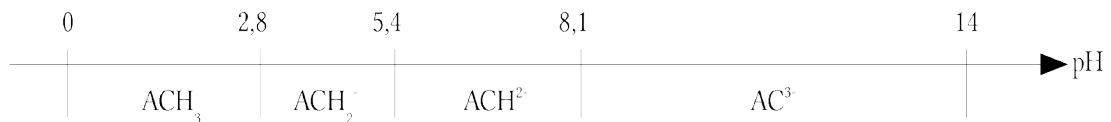
$$c_s = \frac{b}{a} = \frac{44,80}{144} = 0,31 \text{ mg/L}$$

En appliquant (b) et (a) comme dans la méthode n°1 on aboutit à la même conclusion.

2. Se défendre dans le monde animal

6. Là où il y a de la couleur, il y a de la chimie. Les substances utilisées en teinture et en peinture sont étroitement liées aux avancées scientifiques. Depuis l'antiquité, les touaregs obtiennent le bleu de leur chèche à partir d'indigo. À la renaissance, pour obtenir du bleu, Léonard de Vinci utilisait du lapis lazuli. Enfin au XX^e siècle le peintre français Klein, pu utiliser le bleu outremer obtenu par le chimiste français Guimet près d'un siècle auparavant. Quelles sont les origines de ces différentes matières colorées ?

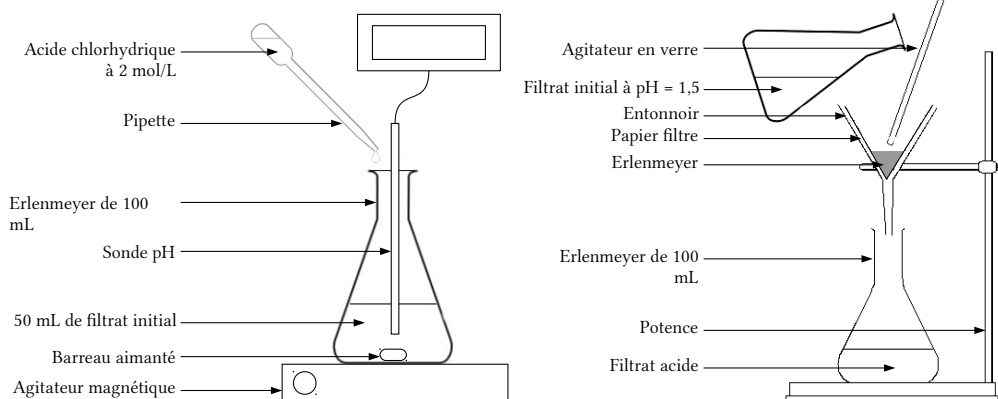
7. L'acide carminique ACH_3 peut être déprotoné de 1 à 3 fois selon le pH.



Pour $\text{pH} = 6$ on obtient de l'acide carminique sous la forme ACH^{2-} soluble dans l'eau. Pour le faire précipiter il faut le transformer sous la forme ACH_3 en baissant le pH en dessous de 2,8.

Protocole :

- Dans un erlenmeyer de 100 mL verser environ 50 mL de la solution aqueuse obtenue après la filtration initiale. Ajouter un turbulent, placer sur un agitateur magnétique et plonger un pH-mètre précédemment étalonné.
- Sous agitation, à l'aide d'une pipette, ajouter goutte une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L jusqu'à obtenir un pH voisin de 1,5. L'acide carminique doit précipiter.
- Filtrer le contenu de l'erlenmeyer, l'acide carminique solide est récupéré dans le papier filtre.

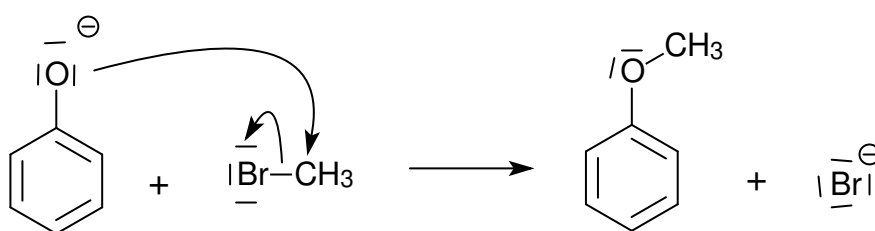
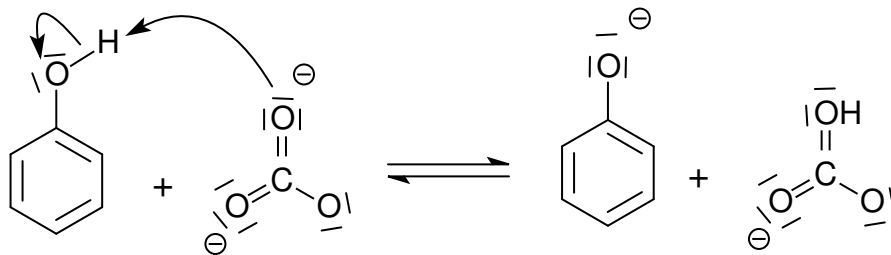


8. La solution de carbonate de potassium ($2K^+, CO_3^{2-}$) permet d'augmenter le pH de la solution au-dessus de 10 pour déprotoner les 4 fonctions phénol.

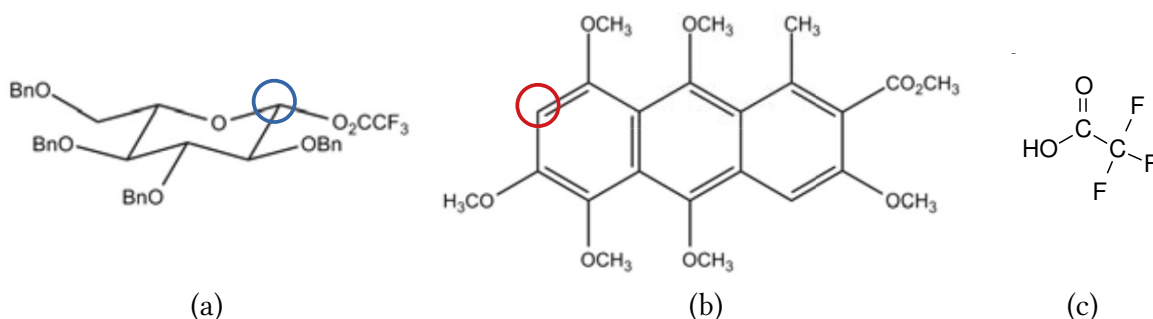
Le bromométhane CH_3Br permet de faire une méthylation des 4 phénolates obtenus.

La propanone CH_3COCH_3 constitue le solvant.

9.



10. Il s'agit d'une substitution électrophile. Le substituant est le dérivé du glucose avec un **site électrophile (a)**, le substrat est la molécule G avec un **site nucléophile (b)** aromatique et le groupe partant est un hydrogène aromatique de G.



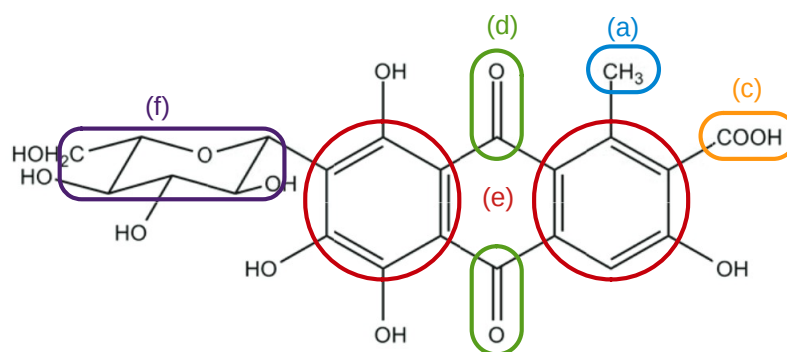
Le solvant est l'acétonitrile CH_3CN , le catalyseur est l'étherate diéthylique de trifluorure de bore BF_3Et_2O et le sous-produit est représenté en (c).

11. Le pic (a) à 20 ppm est dû au carbone du groupe méthyl $R-CH_3$.

Le pic (b) intense à 40 ppm est associé aux 2 carbones équivalents du solvant $(CH_3)_2SO$.

Le pic (c) à 168 ppm est dû au carbone de la fonction carboxyle RCO_2H .

Enfin, le pic (d) à 187 ppm est dû aux 2 carbones des 2 groupes carbonyles $RCOR'$.



Remarque : Les 12 pics (e) entre 110 et 160 ppm (dont 2 confondus à 111 ppm) correspondent aux 12 carbones des 2 cycles aromatiques de l'anthraquinone. Les 6 pics (f) entre 60 et 85 ppm (dont 2 confondus à 70 ppm) sont ceux des carbones du pyranose et du carbone fixé dessus.

12. Le DMSO-d₆ est du diméthylsulfoxyde hexadeutééré. Les 6 hydrogènes $1\ ^1_1\text{H}$ ont été remplacés par de l'hydrogène $2\ ^2_1\text{H}$ (= deutérium D).

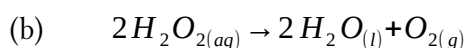
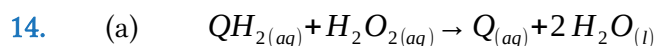
L'isotope le plus abondant est le carbone 12 (99%) de spin nul. Le carbone 13 de spin non nul a une abondance de 1 % environ. La probabilité que deux atomes de carbone 13 soient voisins donc couplés est extrêmement faible (~ 1/10 000) d'où la présence de singulets en RMN ¹³C.

13. Lors d'une synthèse peptidique une fonction amine réagit avec une fonction carboxyle. Il est souvent nécessaire de protéger les autres fonctions (carbonyle, alcool ...) de ces molécules pour éviter qu'elles n'interviennent dans des réactions parasites. La protection de fonctions est nécessaire dans de nombreuses autres réactions.

Application : On cherche à fixer une molécule de glucose sur un substrat E pour obtenir un pigment rouge appelé acide carminique (donner les 3 formules topologiques). Cela se fait selon l'enchaînement suivant (donner la suite de réactions E→F→G→H).

Questions :

- Sur la molécule E, entoure en vert le site sur lequel le glucose doit être fixé.
- Entoure en rouge les fonctions de E protégées lors du passage de E à F puis à G.
- En analysant la structure du réactif utilisé lors du passage de G à H, entoure en bleu les fonctions du glucose qui auraient pu intervenir dans des réactions parasites.



15. On considère que la concentration des solutions est suffisamment faible pour pouvoir assimiler leur densité à celle de l'eau. Le volume de solutions réactives vaut :

$$V = \frac{m}{\rho_{eau}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1000 \text{ g/L}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ L}$$

On en déduit les quantités de matière initiales :

- $n_i(H_2O_2) = c(H_2O_2) \times V = 2,0 \times 1,0 \cdot 10^{-6} = 2,0 \text{ } \mu\text{mol}$
- $n_i(QH_2) = c(QH_2) \times V = 1,0 \times 1,0 \cdot 10^{-6} = 1,0 \text{ } \mu\text{mol}$

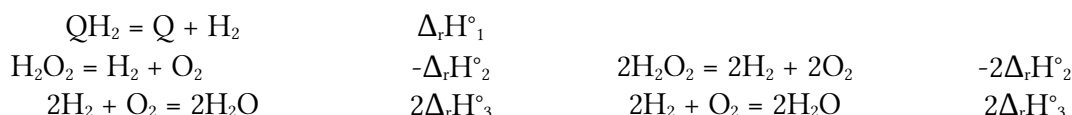
On considère que l'hydroquinone est entièrement consommée par la réaction (a)

| | | | | | | | |
|--|---------------------|---|---------------------|---------------|---------------------|---|---------------------|
| Équation de la réaction | $QH_{2(aq)}$ | + | $H_2O_{2(aq)}$ | \rightarrow | $Q_{(aq)}$ | + | $2H_2O_{(l)}$ |
| État initial ($x = 0 \text{ } \mu\text{mol}$) | 1,0 μmol | | 2,0 μmol | | 0 μmol | | 0 μmol |
| État final ($x = x_{\text{max}} = 1,0 \text{ } \mu\text{mol}$) | 0 μmol | | 1,0 μmol | | 1,0 μmol | | 2,0 μmol |

On considère que le surplus de peroxyde d'hydrogène réagit entièrement selon (b) :

| | | | | | |
|---|---------------------|---------------|---------------------|---|---------------------|
| Équation de la réaction | $2H_2O_{2(aq)}$ | \rightarrow | $2H_2O_{(l)}$ | + | $O_{2(g)}$ |
| État initial ($x = 0 \text{ } \mu\text{mol}$) | 1,0 μmol | | 0 μmol | | 0 μmol |
| État final ($x = x_{\text{max}} = 0,50 \text{ } \mu\text{mol}$) | 0 μmol | | 1,0 μmol | | 0,5 μmol |

Calculons les enthalpies standard de ces 2 réactions à l'aide des données :



On en déduit : $\Delta_r H^\circ_a = \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_r H^\circ_2 + 2\Delta_r H^\circ_3 = 178 - (-191) + 2 \times (-285) = -201 \text{ kJ/mol}$

Et : $\Delta_r H^\circ_b = -2\Delta_r H^\circ_2 + 2\Delta_r H^\circ_3 = -2 \times (-191) + 2 \times (-285) = -188 \text{ kJ/mol}$

Remarque : Les enthalpies des 2 réactions sont négatives, elles sont exothermiques.

Calculons les énergies libérées par ces deux réactions :

$$Q_a = x_{\text{max},a} \times |\Delta_r H^\circ_a| = 1,0 \cdot 10^{-6} \times 201 \cdot 10^3 = 0,201 \text{ J}$$

$$Q_b = x_{\text{max},b} \times |\Delta_r H^\circ_b| = 0,50 \cdot 10^{-6} \times 188 \cdot 10^3 = 0,094 \text{ J}$$

Au total l'énergie libérée vaut : $Q = Q_a + Q_b = 0,201 + 0,094 = 0,295 \text{ J}$

Finalement on peut évaluer l'augmentation de température de la solution aqueuse en considérant qu'elle est initialement à température ambiante (20°C) et que sa capacité thermique est équivalente à celle de l'eau :

$$Q = m \times c_{m, \text{eau}} \times (T_f - T_i) \text{ soit } T_f = T_i + \frac{Q}{m \times c_{m, \text{eau}}} = 20 + \frac{0,295}{1,0 \cdot 10^{-3} \times 4,18} = 91^\circ \text{C}$$

16. Problématique : En chimie quel est le rôle d'un catalyseur ?

Expérience : Faire réaliser aux élèves la synthèse de l'éthanoate d'éthyle par estérification de l'éthanol avec l'acide éthanoïque. La moitié des groupes rajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Répartir le mélange réactionnel dans 8 tubes à essais placés au bain marie à 70 °C. Prélever régulièrement 1 des 8 tubes et le placer dans un bain de glace. Effectuer un dosage à

la soude en présence de phénolphthaléine pour suivre l'avancement. Tracer le graphique du rendement en fonction du temps.

Résultats : Les élèves constateront que le rendement tend vers 2/3 mais l'état final est plus rapidement atteint pour les groupes qui ont ajouté l'acide sulfurique (catalyseur). Le catalyseur n'influe pas sur le rendement mais seulement sur la cinétique.

3. L'homme pour défendre la nature

17. Le nombre de chiffres significatifs des valeurs n'est pas en accord avec celui des incertitudes. Par exemple, il faudrait écrire : $(10,00 \pm 0,02)$ mL.

18. L'équation support de titrage conductimétrique est : $Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-} \rightarrow BaSO_{4(s)}$

L'intersection des 2 tangentes donne le volume équivalent du dosage : $V_{\text{éq}} = 12$ mL

À l'équivalence les réactifs ont été versés dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{versé}}(Ba^{2+}) = n_{\text{prélevé}}(SO_4^{2-})$$

$$\text{Soit } [Ba^{2+}] \times V_{\text{éq}} = [SO_4^{2-}] \times V_0 \text{ ie } [SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \times \frac{V_{\text{éq}}}{V_0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{12,0}{20,0} = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On en déduit la concentration massique en ions sulfate :

$$t(SO_4^{2-}) = [SO_4^{2-}] \times M(SO_4^{2-}) = 6,00 \cdot 10^{-3} \times (32 + 16 \times 4) = 0,576 \text{ g/L} = 576 \text{ mg/L}$$

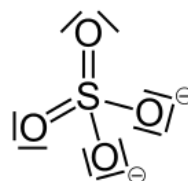
L'incertitude sur cette valeur vaut :

$$\begin{aligned} U(t_{SO_4^{2-}}) &= t_{SO_4^{2-}} \times \sqrt{\left(\frac{U(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{U[Ba^{2+}]}{[Ba^{2+}]}\right)^2} \\ &= 576 \times \sqrt{\left(\frac{0,05}{12,0}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20,00}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,00}\right)^2} = 576 \times 2,0\% = 12 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Finalement on obtient : $t(SO_4^{2-}) = (576 \pm 12)$ mg/L .

Ce résultat, en tenant compte des incertitudes, est supérieur au seuil de 500 mg/L, on peut dire avec certitude que l'effluent nécessite un traitement.

19. Structure de Lewis probable pour l'ion sulfate :



20. Problématique : L'usine à papier « Mach & Kraft » vient de mettre en place une nouvelle chaîne de production utilisant un procédé au sulfate. Le responsable a choisi de sous-traiter le contrôle mensuel de conformité des effluents au laboratoire « Qualit'o » dans lequel tu travailles en tant que technicien.

Questionnement : À partir du dernier échantillon reçu et des documents rédige un compte rendu d'analyse décrivant la méthode utilisée et ses résultats quant à la conformité en taux de sulfate des effluents de l'usine à papier.

Compétences évaluées:

- RÉALISER un dosage par conductimétrie. Évalué par observation en cours de séance.
- ANALYSER l'allure de la courbe de titrage et les données pour obtenir la concentration en ions sulfate. Évalué sur le compte rendu.
- COMMUNIQUER en rédigeant un compte rendu. Évalué sur le compte rendu.

Documents à disposition :

- Extrait de la réglementation sur les rejets en ions sulfate.
- Schéma et principe du dosage des ions sulfate avec la réaction support.
- Liste du matériel et des solutions disponibles.

21. L'ion fer III possède un nombre d'électrons : $N_e = Z - 3 = 26 - 3 = 23$ électrons.

Sa structure électronique fondamentale est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

La sous-couche 3d à demi remplie confère sa stabilité à l'ion fer III.

22.

III - Questions

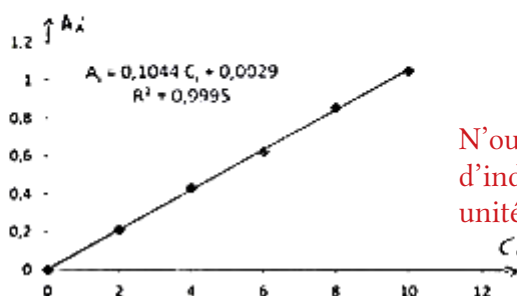
$$1. C_i = C \times \frac{V_i}{V_F}$$

$$\text{Exemple} - C_2 = C \times \frac{V_2}{V_F} = 100 \times \frac{2,0}{50,0} = 4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il ne faut garder que 2 chiffres significatifs car V_2 n'en compte que 2

2.

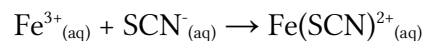
| Flote n° | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------|---|------|------|------|------|-------|
| V_i (mL) | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| C_i (mgL ⁻¹) | 0 | 2,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 |
| A_i | 0 | 0,21 | 0,43 | 0,62 | 0,85 | 1,04 |



N'oublie pas d'indiquer les unités sur les axes.

3. $A_i = \sum \epsilon \times l \times C_i \rightarrow \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
 $\downarrow \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 mg^{-1} Réponse incomplète, il faut nommer chaque terme
4. La solution n°0 contient de l'eau pour faire le zéro.
 Elle contient également toutes les autres espèces chimiques autres que celle à doser.
5. D'après le graphique $A_i = 0,1044 C_i + 0,0029$.
 Il faut justifier : car l'absorbance due au fer y est nulle
 $A_F = 0,67$ donc $\frac{0,67 - 0,0029}{0,1044} = C_F$
 $C_F = \underline{6,389} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Il ne faut garder que 2 chiffres significatifs car A_F n'en compte que 2.
6. $C_{\text{Fe}^{3+}} = \underline{6,389} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ La solution initiale S a été diluée pour obtenir la solution F donc $c_{\text{Fe}^{3+}} \neq C_F$

23. L'équation de formation du complexe thiocyanofère III est :



La constante d'équilibre associée est :

$$\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{SCN}^{-}]} = \beta_1 = 10^{3,1}$$

En prenant le logarithme et en posant $p\text{SCN}^{-} = -\log[\text{SCN}^{-}]$ on obtient :

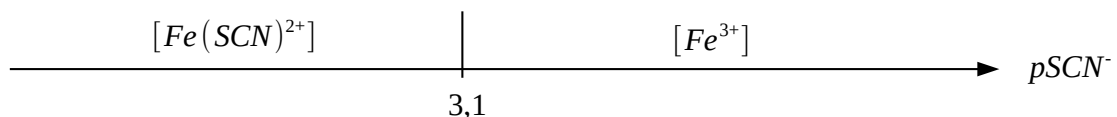
$$\log\left(\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\right) + p\text{SCN}^{-} = 3,1$$

Si $p\text{SCN}^{-} > 3,1$ alors $\log\left(\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}\right) < 0$ et $\frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} < 1$.

→ C'est l'espèce $[\text{Fe}^{3+}]$ qui prédomine.

Inversement si $p\text{SCN}^{-} < 3,1$ alors c'est $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ qui prédomine.

D'où le diagramme de prédominance :



Dans l'activité étudiée, la quantité de matière initiale d'ions thiocyanate SCN^{-} est très supérieure à celle en ions fer III Fe^{3+} initiale. En effet :

- $n_{i,\text{max}}(\text{Fe}^{3+}) = \frac{t(\text{Fe}^{3+}) \times V_{i,\text{max}}}{M(\text{Fe})} = \frac{100 \cdot 10^{-3} \times 5,0 \cdot 10^{-3}}{56} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
- $n_i(\text{SCN}^{-}) = c(\text{KSCN}) \times V = 2,0 \times 50 \cdot 10^{-3} = 0,10 \text{ mol}$

On peut donc considérer que $[\text{SCN}^{-}] = [\text{SCN}^{-}]_i$ puis :

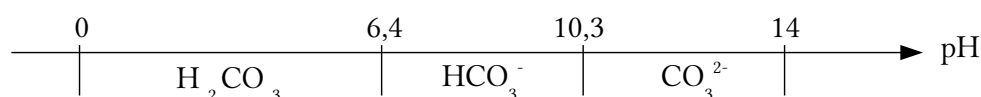
$$pSCN^- = -\log[SCN^-] = -\log[SCN^-]_i = -\log\left(\frac{2 \times 1.10^{-3}}{50.10^{-3}}\right) = 1,4$$

Cette valeur est inférieure à 3,1 donc c'est l'espèce $[Fe(SCN)^{2+}]$ qui prédomine largement.

24. Propositions d'indicateurs de réussite :

- ANALYSER le texte pour faire le lien entre les quantités de matière d'ion hydroxyde OH^- , d'électrons e^- et de carbonate de calcium $CaCO_3$.
- ANALYSER le texte pour extraire les données utiles au calcul du temps d'électrolyse.
- RÉALISER le calcul de la quantité de matière de $CaCO_3$ contenue dans 1 g.
- RÉALISER le calcul de la masse de $CaCO_3$ à déposer.
- VALIDER la démarche en portant un regard critique sur la masse de $CaCO_3$ à obtenir.
- VALIDER le résultat en portant un regard critique sur le temps d'électrolyse.

25. Le diagramme de prédominance des espèces carbonatées est le suivant :



Le pH moyen de la mer de Bali est de 7,6 donc c'est l'espèce HCO_3^- qui prédomine largement.

On peut donc écrire : $[CO_3^{2-}]_i = [H_2CO_3]_i = 0$ mol/L et $[HCO_3^-] = 2,2.10^{-3}$ mol/L.

Les ions hydroxyde produits par électrolyse sont susceptibles de réagir avec :

- Les ions oxonium H_3O^+ : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $k_a = 1/k_e = 10^{14}$
- les ions HCO_3^- : $HCO_3^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CO_3^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ $k_b = k_{A2}/k_e = 10^{-5,4}.10^{14} = 10^{8,6}$

Ces deux réactions sont quasi-totales mais $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,6} \ll [HCO_3^-]$ donc seule la réaction b sera prise en compte.

Il faut atteindre $[CO_3^{2-}]_f = 5\% \times [HCO_3^-]_i = 0,05 \times 2,2.10^{-3} = 1,1.10^{-4}$ mol/L

Il faut donc obtenir une concentration en ions hydroxyde égale à :

$$[OH^-]_{produite} = [CO_3^{2-}]_f = 1,1.10^{-4} \text{ mol/L}$$

Le volume du cylindre influencé par l'augmentation de pH due à l'électrolyse est :

$$V = L \times \pi \times ((R+r)^2 - R^2) \approx L \times 2 \pi \times R \times r$$

$$= 1,0 \times 2 \times \pi \times 2,5.10^{-2} \times 1,0.10^{-3} = 1,6.10^{-4} \text{ m}^3 = 0,16 \text{ L}$$

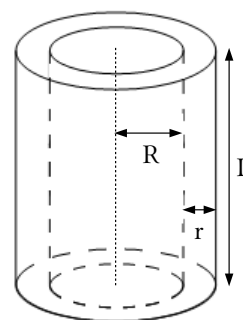
La quantité de matière d'ions hydroxyde à produire vaut :

$$n[OH^-]_{produite} = [OH^-]_{produite} \times V = 1,1.10^{-4} \times 0,16 = 1,8.10^{-5} \text{ mol}$$

La réaction d'électrolyse est : $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

Il faut donc faire circuler une quantité de matière d'électron :

$$n(e^-) = n(OH^-) = 1,8.10^{-5} \text{ mol}$$



On sait que $Q=n(e^-)\times F$ et $Q=I\times\Delta t$. On en déduit :

$$\Delta t = \frac{n(e^-)\times F}{I} = \frac{1,8.10^{-5}\times 96500}{0,01} = 174 \text{ s} \approx 3 \text{ min}$$

Il faut attendre environ 3 minutes d'électrolyse pour que la précipitation de CaCO_3 commence.

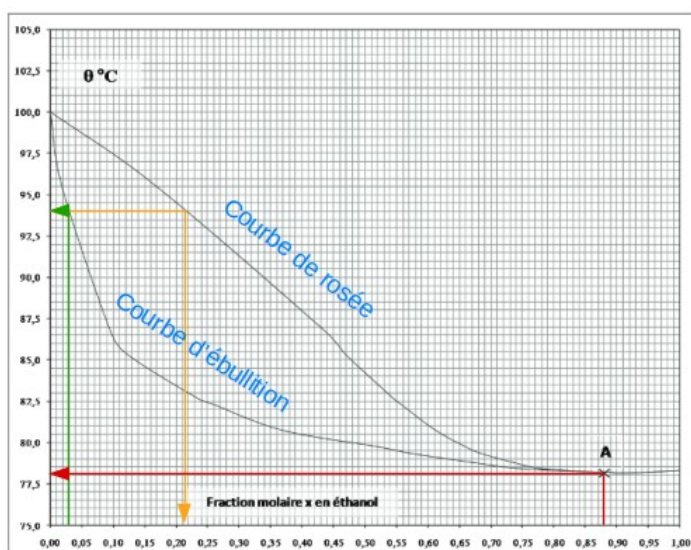
2018 – EXPLOITATION D'UN DOSSIER DOCUMENTAIRE :

CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Partie A – Biocarburant à base d'éthanol

1 – Filières de production de bioéthanol

1.



1. Voir ci-contre.

2. Pour une fraction molaire en éthanol en entrée de colonne de $x = 0,03$, on lit : $T_{\text{ébullition}} = 93^{\circ}\text{C}$. La composition molaire en éthanol des vapeurs se lit sur la **courbe d'ébullition**: 21 %

3. Il s'agit d'un azéotrope.

4. En tête de colonne la fraction molaire en éthanol des vapeurs vaut $x = 0,88$ et on lit :

$T'_{\text{ébullition}} = 78^{\circ}\text{C}$.

Proposition de barème

| 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 |
|-----------|--|---------------|--------------------------------|
| 0,5 + 0,5 | 0,5 (x) + 1 (T _{eb}) + 1 (comp.) | 1 (azéotrope) | 0,5 (x) + 1 (T _{eb}) |

2. L'azéotrope en sortie de colonne est un mélange, mais il se comporte comme un corps pur lorsqu'on le chauffe. Son ébullition se fait uniquement à $T = 78^{\circ}\text{C}$ et la composition des vapeurs produites est la même que celle du liquide en ébullition. L'azéotrope ne peut être distillé.

Autre difficulté possible : lecture du diagramme d'équilibre liquide-vapeur.

2 – Avantages et inconvénients de l'éthanol

3. La phase liquide étant une phase condensée on peut considérer que : $V_m^{\text{gaz}} \ll V_m^{\text{liq}}$

En considérant que le gaz est parfait on peut écrire : $P \times V_m^{\text{gaz}} = R \times T$

La relation de Clapeyron devient : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H \times P}{R \times T^2}$ soit $\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T^2} \times \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$

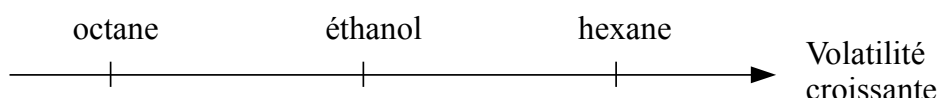
En intégrant on obtient : $\ln P = A - \frac{B}{T}$ avec $A = \text{Constante}$ et $B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R}$

4. $T = 20 \text{ } ^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$

L'équation d'Antoine donne :

- $\log(P/P^0) = -1,2$ soit $P = 10^{-1,2} = 0,058 \text{ bar}$ pour l'éthanol
- $\log(P/P^0) = -0,79$ soit $P = 10^{-0,79} = 0,16 \text{ bar}$ pour l'hexane
- $\log(P/P^0) = -1,9$ soit $P = 10^{-1,9} = 0,013 \text{ bar}$ pour l'octane

Plus la pression de vapeur saturante est élevée plus le liquide est volatil.



L'éthanol a une volatilité comparable à celles des hydrocarbures constitutifs de l'essence.

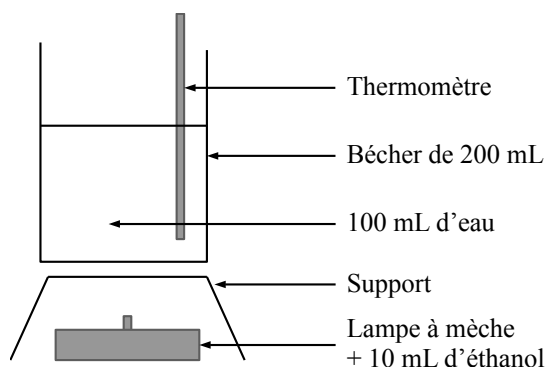
5. $T_{\text{éb}}(\text{octane}) = 126 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}}(\text{hexane}) = 69 \text{ } ^\circ\text{C}$.

L'octane a une température d'ébullition plus élevée que l'hexane, car les molécules d'octane possèdent davantage de carbone et d'hydrogène ce qui leur permet de former plus de liaisons faibles de type Van Der Waals entre elles.

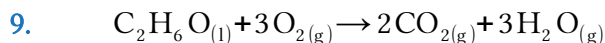
6. L'éthanol et l'eau sont deux espèces chimiques polaires. De plus ces molécules sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes ce qui favorise leur miscibilité.
7. Le butan-1-ol peut également former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, en revanche cette molécule possède une chaîne carbonée plus longue. Le butan-1-ol ne sera donc pas miscible en toute proportion avec l'eau c'est un avantage pour un carburant.

3 – Contenu énergétique

8. Proposition d'expérience : pratiquer la combustion de l'éthanol pour réchauffer le contenu d'un bécher (schéma ci-dessous). Faire peser la lampe à éthanol et la température de l'eau avant et après combustion.



L'élève constatera que la masse d'éthanol a diminué tandis que la température de l'eau du bécher a augmenté. On pourra demander à l'élève d'identifier le type d'énergie consommée et le(s) type(s) d'énergie(s) produite(s).



10. Pour 1 kg d'éthanol :
$$n(\text{éthanol}) = \frac{m(\text{éthanol})}{M(\text{éthanol})} = \frac{1000}{46,1} = 21,7 \text{ mol}$$

L'enthalpie de combustion de l'éthanol vaut :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{éthanol}) &= -\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -(-277,69) - 3 \times 0 + 2 \times (-393,51) + 3 \times (-241,83) \\ &= -1234,82 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

D'où le pouvoir énergétique de l'éthanol :

$$\text{PE}(\text{éthanol}) = n(\text{éthanol}) \times \Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{éthanol}) = 21,7 \times (-1234,82) = -26,8 \text{ MJ}$$

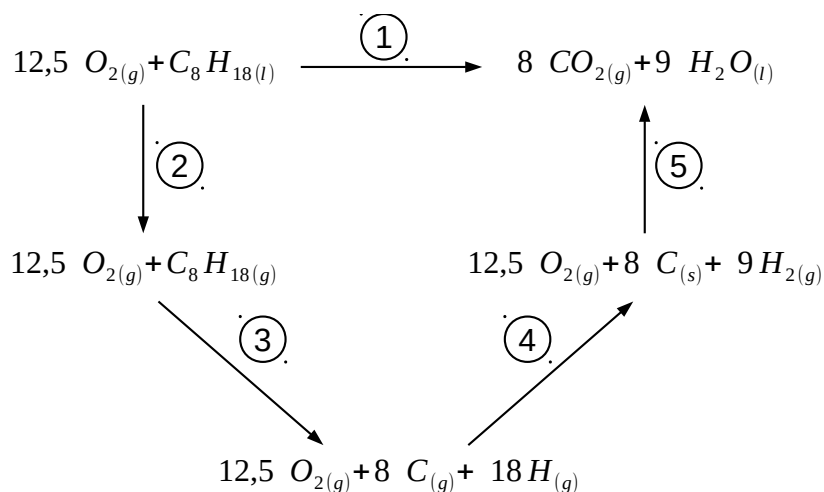
11. Les carburants étant livrés au litre, calculons les énergies volumiques EV de l'essence et du E85 (énergie libérée par la combustion de 1 L de ces carburants).

L'énergie libérée par la combustion d'un carburant est donnée par :

$$E = n \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| = \frac{m}{M} \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| = \frac{\rho \times V}{M} \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ| \text{ soit } E_v = \frac{\rho \times |\Delta_{\text{comb}} H^\circ|}{M}$$

Il faut calculer l'enthalpie de combustion de l'essence et de l'éthanol.

- D'après la question 10, $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1235 \text{ kJ/mol}$.
- Modélisons l'essence par de l'octane pur. Le cycle de Hess qui suit décompose son équation de combustion complète.



La loi de Hess donne :

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \Delta_{R1} H^\circ = \Delta_{R2} H^\circ + \Delta_{R3} H^\circ + \Delta_{R4} H^\circ + \Delta_{R5} H^\circ$$

Avec :

- $\Delta_{R2} H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 41,5 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_{R3} H^\circ = 7 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{C}) + 18 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{H}) = 7 \times 345 + 18 \times 415 = 9885 \text{ kJ/mol}$

- $\Delta_{R4} H^\circ = -8 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) - 9 \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}-\text{H}) = -8 \times 716,7 - 9 \times 436 = -9657,6 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_{R5} H^\circ = 8 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 9 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -8 \times 393,51 - 9 \times 241,83 = -5324,55 \text{ kJ/mol}$

Finalement : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 41,5 + 9885 - 9657,6 - 5324,55 = -5056 \text{ kJ/mol}$

- Pour l'essence on obtient l'énergie volumique suivante :

$$E_V(\text{essence}) = \frac{0,70 \times 5056}{114,2} = 31 \text{ kJ/L}$$

- Pour le carburant E85 (15 % d'octane + 85 % d'éthanol) on obtient :

$$E_V(\text{E85}) = 0,15 \times \frac{0,70 \times 5056}{114,2} + 0,85 \times \frac{0,79 \times 1235}{46,1} = 23 \text{ kJ/L}$$

L'utilisation du carburant E85 à la place de l'essence entraîne une surconsommation :

$$Sc = \frac{E_V(\text{essence}) - E_V(\text{E85})}{E_V(\text{essence})} \times 100 = \frac{31 - 23}{31} \times 100 = 26\%$$

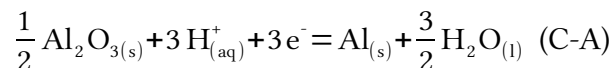
4 – Problèmes de corrosion

12. Dans les espèces chimiques Al^{3+} , Al_2O_3 et AlO_2^- l'aluminium est à l'état d'oxydation +III. Ces espèces oxydantes prédominent dans les 3 domaines supérieurs. À pH faible, $[\text{OH}^-]$ est faible, c'est l'ion Al_{3+} qui prédomine, puis vient le solide Al_2O_3 (ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) et enfin l'ion AlO_2^- (ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) à pH élevé.

En dessous c'est l'aluminium solide Al qui prédomine avec un nombre d'oxydation nul.



13. L'équation de réaction correspondant à l'équilibre C-A est :

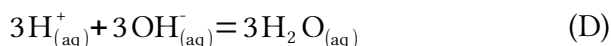
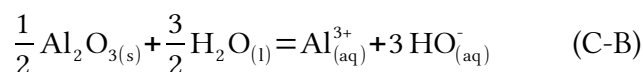


La relation de Nernst donne :

$$E_{C-A} = E^\circ_{C-A} - \frac{RT}{n_e \cdot F} \cdot \ln(K) = E^\circ_{C-A} - 0,02 \cdot \log(K) \quad \text{car} \quad \frac{RT \cdot \ln(10)}{F} = 0,06 \quad \text{et} \quad n_e = 3$$

Ici $\log K = \log \frac{1}{[\text{H}^+]^3} = 3 \text{ pH}$ donc $E_{C-A} = E^\circ_{C-A} - 0,06 \text{ pH}$

Il reste à calculer E°_{C-A} . Remarquons que $(\text{C-A}) = (\text{C-B}) + (\text{B-A}) + (\text{D})$ avec :



La loi de Hess donne : $\Delta_r G^\circ_{C-A} = \Delta_r G^\circ_{C-B} + \Delta_r G^\circ_{B-A} + \Delta_r G^\circ_D$

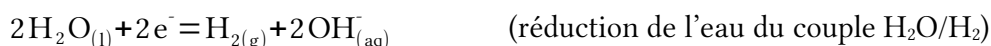
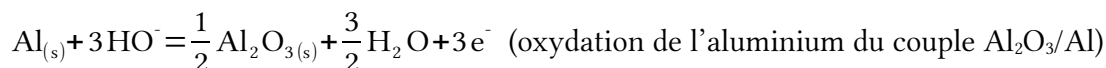
$$\text{Soit : } -n_e \cdot F \cdot E^\circ_{C-A} = -R \cdot T \cdot \ln K_{C-B} - n_e \cdot F \cdot E^\circ_{B-A} - R \cdot T \cdot \ln K_D$$

On en déduit :

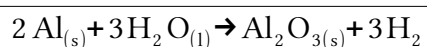
$$E^\circ_{C-A} = 0,02 \times (\log K_{C-B} + 3 \log K_D) + E^\circ_{B-A} = 0,02 \times (-36,3 + 3 \times 14) + (-1,67) = -1,56 \text{ V}$$

$$\text{Finalement : } \boxed{E_{C-A} = -1,56 - 0,06 \text{ pH}}$$

En milieu aqueux, les domaines de l'eau (entre a et b) et celui de l'aluminium (A) sont disjoints, ils réagissent l'un sur l'autre selon les demie-équations suivantes :



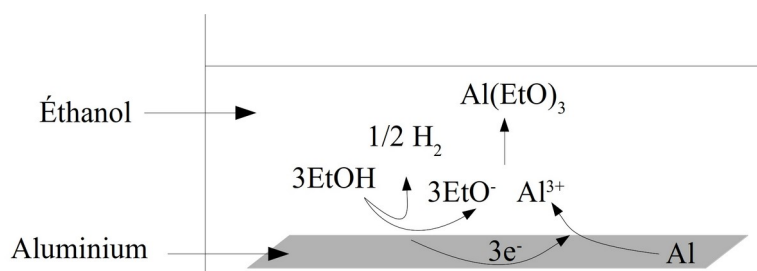
Finalement on obtient l'équation de passivation suivante :



14. À l'anode l'aluminium est oxydé : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$

À la cathode l'éthanol est réduit : $\text{EtOH} + e^- \rightarrow \text{OEt}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$

15. Schéma de la pile de corrosion :



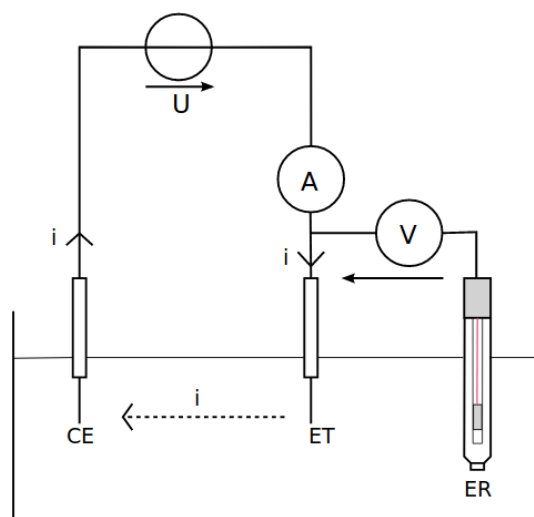
16. Le générateur de tension est réglable.

L'électrode de travail (ET) est en alliage d'aluminium.

L'électrode de référence (ER) est en Ag/AgCl.

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) est en platine, elle sert à fermer le circuit électrique pour laisser passer le courant de polarisation i .

Schéma du montage de voltampérométrie →



17. Lorsqu'il y a une oxydation sur ET, les électrons vont de ET vers CE via les fils. Le courant électrique i va alors de CE vers ET via les fils et il s'agit d'un courant anodique positif. La valeur absolue de ce courant doit augmenter lorsque la tension E imposée par le générateur

augmente. On en déduit que les courants anodiques sont représentés par les courbes a et c et que les courants cathodiques correspondent aux courbes b et d.

Les portions (a) et (c) correspondent à l'oxydation de l'aluminium du couple Al^{3+}/Al .

Les portions (b) et (d) correspondent à la réduction de l'éthanol du couple EtOH/EtO^- .

18. Le potentiel de corrosion est lu pour $i_{\text{corrosion}} = 0 \text{ A}$.

Pour l'expérience « éthanol seul » on lit graphiquement : $E_{\text{corrosion}} = -0,15 \text{ V vs SSE}$.

Pour l'expérience « éthanol + AlCl_3 à 1 mol/L » on lit : $E_{\text{corrosion}} = -0,75 \text{ V vs SSE}$.

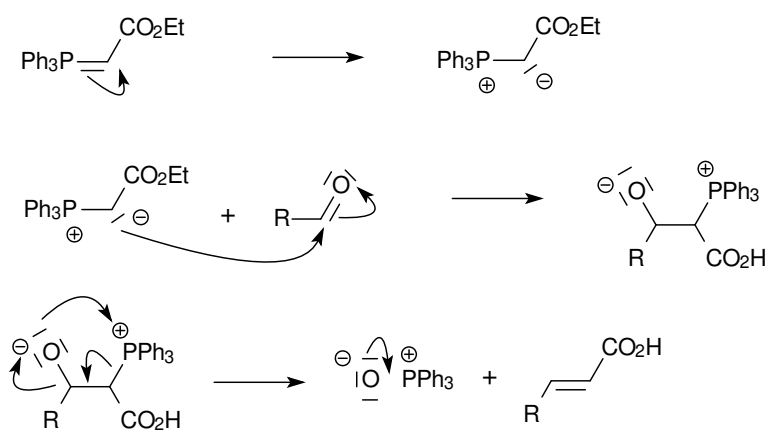
Partie B – Produire autrement : principes de la chimie verte

B.1 – Notion d'économie d'atomes

5 – Formation du triène 5

19. Il s'agit de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire pour former un aldéhyde. Elle peut être faite à l'aide de permanganate de potassium KMnO_4 (en quantité équimolaire).

20. Il s'agit d'une réaction de Wittig (addition d'un ylure de phosphore nucléophile sur un composé carbonylé électrophile).



21. Calculons les masses molaires des réactifs et du produit désiré.

$$\begin{aligned} M(\text{I}, \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}^+) &= M(\text{I}) + M(\text{P}) + M(\text{C}) \times (3 \times 6 + 1 + 1 + 2) + M(\text{H}) \times (3 \times 5 + 2 + 5) + M(\text{O}) \times 2 \\ &= 126,9 + 31 + 12 \times 22 + 1,0 \times 22 + 16 \times 2 = 475,9 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}) = M(\text{C}) \times 4 + M(\text{H}) \times 9 + M(\text{Li}) = 12 \times 4 + 1,0 \times 9 + 6,9 = 63,9 \text{ g/mol}$$

$$M(7) = M(\text{RCHO}) = 420,1 \text{ g/mol (voir énoncé)}$$

$$M(8) = M(7) - M(\text{O}) + M(\text{C}) + M(\text{H}) + M(\text{CO}_2\text{Et}) = 420,1 - 16 + 12 + 1 + 73 = 490,1 \text{ g/mol}$$

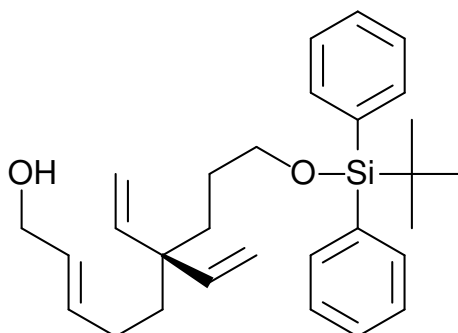
Remarque : on peut aussi calculer $M(8)$ avec la formule topologique donnée dans l'énoncé

Le pourcentage d'économie d'atome vaut :

$$P_{\text{ea}} = \frac{M(8)}{M(\text{IPPh}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}) + M(\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}) + M(7)} = \frac{490,1}{420,1 + 63,9 + 475,9} = 0,51 = 51\%$$

Un peu plus de la moitié de la masse des atomes investis se retrouve dans le produit.

22. Formule topologique de (9) :



23. L'époxydation de 9 peut être effectuée en utilisant un peracide.
24. Le peroxyde de tertiobutyle tBuOOH est le réactif et L-(+)-DIPT est un catalyseur chiral permettant d'accélérer la réaction.
25. Dans une époxydation classique, la stéréochimie autour de la double liaison C=C impliquée est conservée. L'intérêt de l'époxydation asymétrique de Katsuki-Sharpless est qu'elle est stéréosélective : elle permet de choisir la stéréochimie du produit à partir de celle du tartrate.
26. Une époxydation consiste à briser une des deux liaisons d'une double liaison C=C pour la remplacer par un pontage oxygène. Sur le composé 8, il y a trois sites possibles (TBDPS mis à part) pour réaliser une époxydation. Statistiquement on devrait donc obtenir 3 produits différents et en mêmes quantités à l'issue de l'époxydation. Or d'après la formule de 10, un seul des 3 produits est obtenu donc l'époxydation n'a eu lieu que sur un des trois sites. On dit que cette époxydation est régiosélective.

6 – Formation du composé cyclique 4 par RCM

27. Le précurseur de catalyseur est $\text{M}=\text{CHPh}$ et le catalyseur est $\text{M}=\text{CH}_2$.
28. Sur la figure 7, il faut rajouter le sous-produit 4' : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. On obtient : $5 \rightarrow 4 + 4'$
29.
$$P_{\text{ea}} = \frac{M(4)}{M(5)} = \frac{M(5) - M(4')}{M(5)} = \frac{448,1 - 28}{448,1} = 0,94 = 94\%$$

Le pourcentage d'économie d'atome de la RCM est excellent. Pour l'ensemble de la synthèse, ce pourcentage est limité par celui de l'étape 7→8.

30. Il s'agissait d'Yves Chauvin, colauréat du prix Nobel 2005 pour ses travaux sur la métathèse.

B.2 – Les polymères de l'acide lactique

31. Question 1.1.1 : Tu as indiqué le nom des familles associées aux groupes fonctionnels mais pas le nom de la molécule.

Question 1.1.2 : Tu indiques le nom des familles chimiques (alcool, acide carboxylique) alors qu'il fallait donner le nom des groupes fonctionnels (hydroxyle, carboxyle).

Question 1.1.3 : Le critère de chiralité est à revoir. Ici, il n'y a qu'un seul carbone asymétrique, donc il faut représenter 2 stéréoisomères (en représentation de Cram).

Question 1.2.1 : Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

Question 1.2.2 : Il y a 4 groupes de protons équivalents, donc on doit observer 4 signaux RMN. Il faut préciser la valeur de la multiplicité (n+1) pour chacun de ces signaux.

Question 2.1 : La polymérisation est lente, car elle dure 30 minutes.

Question 2.3 : Un catalyseur n'augmente pas le rendement d'une réaction mais seulement sa vitesse.

Question 2.4.1 : Les flèches indiquent les déplacements des doublets d'électrons et ces doublets peuvent se fixer sur un atome (doublet non liant) ou former une nouvelle liaison donc les flèches n'arrivent jamais dans le vide.

Question 2.4.2 : Il manque la catégorie de chacune des réactions : addition électrophile (a), addition nucléophile (b), élimination (d et e).

32. Les compétences non acquises par l'élève sont :

- Associer un groupe caractéristique à une fonction ...
- Relier la multiplicité d'un signal RMN au nombre de voisins équivalents
- Identifier les atomes de carbones asymétriques d'une molécule donnée.
- Utiliser la représentation de Cram
- Déterminer la catégorie d'une réaction ...
- Pour ... un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbes les sites donneurs et accepteurs ...

33. Activité de remédiation : Fournir à l'élève un fichier .cml du (R)-2-hydroxy-2-méthylbutanal et un accès au logiciel Avogadro avec notice. En s'aidant de la représentation 3D affichée par Avogadro, demander à l'élève de fournir le travail suivant :

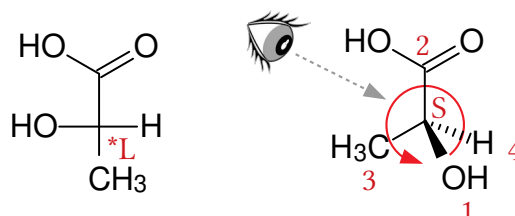
- donner la représentation de Cram de cette molécule.
- identifier le carbone asymétrique et représenter l'autre énantiomère.
- identifier les 2 groupes caractéristiques de la molécule et donner les fonctions associées

34. Le L (respectivement D) indique que, en représentation de Fischer, le substituant du dernier carbone asymétrique est du côté gauche (respectivement à droite).

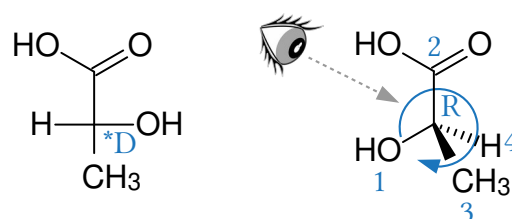
L'acide (DL)-lactique est un mélange racémique (50 % d'énantiomère L + 50 % de D)

Remarque : En représentation de Fischer, la chaîne principale est verticale, le carbone le plus oxydé est placé « vers le fond » et apparaît en haut et les autres liaisons sont horizontales.

35. Représentation de l'acide (L)-lactique ou (S)-lactique :



Représentation de l'acide (D)-lactique ou (R)-lactique :



Remarque : les substituants du carbone asymétrique sont classés selon les règles CIP.

36. La pureté optique de l'échantillon vaut :

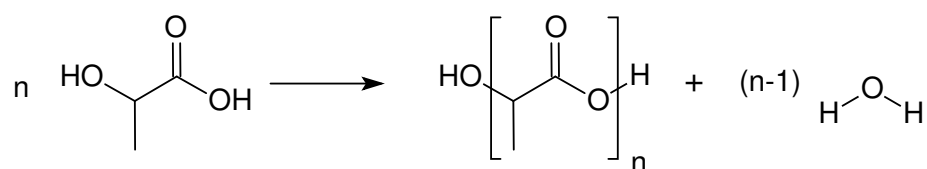
$$po = \frac{\alpha_{\text{mesurée}}}{\alpha_{\text{max}}} \times 100 = \frac{\alpha_{\text{mesuré}}}{c \times \alpha_s \times l} = \frac{10,5}{3,8 \times 2,0 \times 1,500} \times 100 = 92\%$$

L'activité optique de l'échantillon est donnée par :

$$\alpha_{\text{mesurée}} = ee \times c \times \alpha_s \times l \quad \text{avec} \quad x_S - x_R = ee = po \quad \text{et} \quad x_S + x_R = 1$$

On en déduit : $x_S = \frac{1+po}{2} = \frac{1+0,92}{2} = 96\%$ et $x_R = \frac{1-po}{2} = \frac{1-0,92}{2} = 4\%$

37. Le PLA se forme par polycondensation de l'acide lactique.



La masse molaire d'un motif vaut :

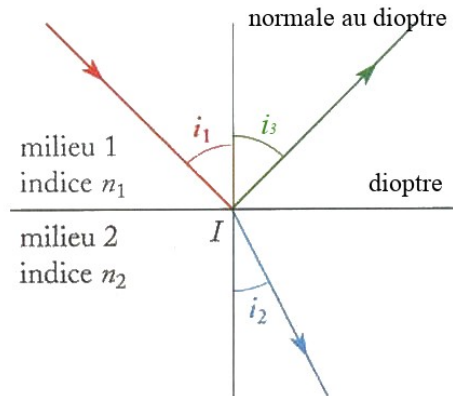
$$M(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2) = 3 \times M(\text{C}) + 4 \times M(\text{H}) + 2 \times M(\text{O}) = 3 \times 12 + 4 \times 1,0 + 2 \times 16 = 72 \text{ g/mol}$$

Le PLA fait partie de la famille des polyesters (linéaires).

Partie 1 : Jules Verne poète devant la nature : le rayon vert

Approche théorique simplifiée

1. Définition de l'indice optique : L'indice optique n d'un milieu est le rapport de la célérité de la lumière dans le vide par la célérité de la lumière dans le milieu : $n = c_0 / c$ avec $c_0 = 3,00.10^8$ m/s.



Les 3 lois de Snell-Descartes :

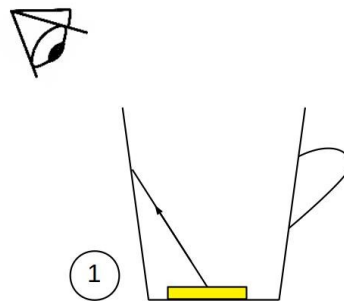
- Les rayons incident, réfracté et réfléchi sont contenus dans un même plan appelé plan d'incidence.
- L'angle de réfraction i_2 et l'angle d'incidence i_1 sont liés par la relation suivante :

$$n_1 \times \sin(i_1) = n_2 \times \sin(i_2)$$

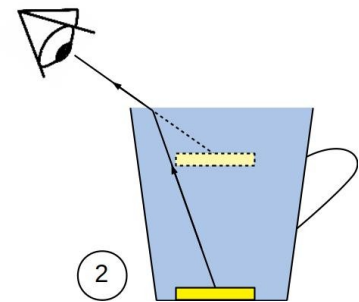
- L'angle de réflexion i_3 et l'angle d'incidence i_1 sont liés par la relation suivante :

$$i_1 = i_3$$

2. (1) En l'absence d'eau la lumière diffusée par la pièce se propage en ligne droite dans l'air or le bord de la tasse intercepte les rayons avant qu'ils n'arrivent à l'œil de l'observateur.



- (2) Après l'ajout d'eau dans la tasse, ces mêmes rayons sont déviés au niveau de l'interface eau → air avant d'atteindre l'œil de l'observateur. La pièce apparaît donc plus haut qu'elle n'est réellement.

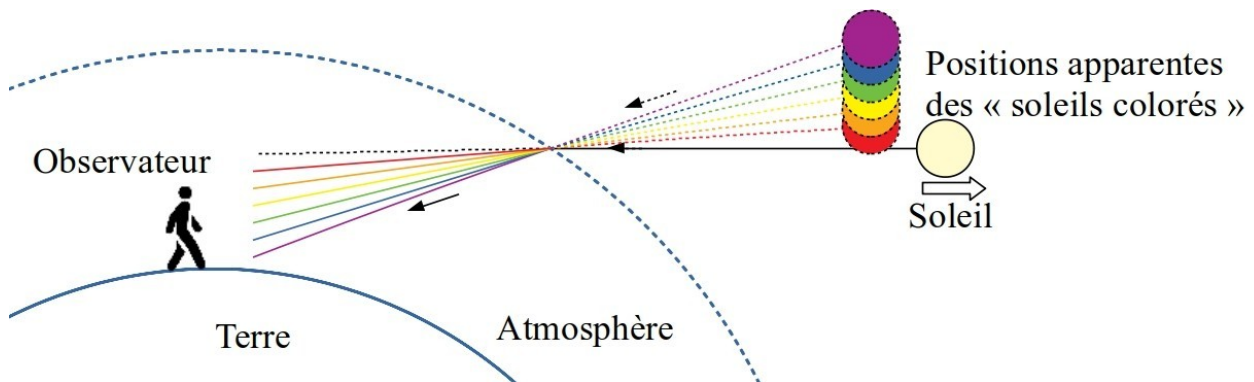


Il se passe exactement le même phénomène pour la lumière provenant des étoiles au niveau de l'interface vide interstellaire → air atmosphérique.

3. D'après le document 1.1, la dispersion de la lumière blanche du Soleil (séparation des ondes lumineuses de longueurs d'onde différentes), la diffusion des lumières violette et bleue

(déviation d'une même onde lumineuse dans plusieurs directions par un objet transparent) et l'absorption des lumières jaune et rouge (transfert de l'énergie de l'onde lumineuse à un objet opaque) permettent d'expliquer le phénomène du rayon vert.

4. D'après le document 1.1 « la réfraction est plus importante aux courtes longueurs d'onde ». Donc l'atmosphère disperse la lumière du Soleil comme le ferait un prisme.



5. $\Delta \lambda = 50 \text{ nm} = 0,050 \text{ }\mu\text{m}$ $\lambda = 550 \text{ nm} = 0,550 \text{ }\mu\text{m}$ $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ $P = 1 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$
 La différentielle des équations du document 1.2 donne :

$$\begin{aligned} \Delta n &= \left(\frac{-2,96 \times \Delta \lambda}{\lambda^3} \right) \left(\frac{1}{1 + 0,0037 \times T} \right) \left(\frac{P}{760} \right) \times 10^{-6} \\ &= \left(\frac{-2,96 \times 0,050}{0,550^3} \right) \left(\frac{1}{1 + 0,0037 \times 20} \right) \left(\frac{760}{760} \right) \times 10^{-6} \\ &= -8,28 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta D &\approx \frac{\Delta n \times \sin \alpha}{\sqrt{2h/R + \cos^2 \alpha}} \\ \text{On en déduit :} &\approx \frac{-8,28 \cdot 10^{-7} \times \sin \pi/2}{\sqrt{2 \times 10/6380 + \cos^2 \pi/2}} \\ &\approx -1,5 \cdot 10^{-5} \text{ rad} \\ &= -8,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ = -0,051 \text{ '} \end{aligned}$$

La déviation est inférieure à 1 minute d'arc donc le rayon vert ne peut pas être observé à l'œil nu. Il faut un dispositif optique dont le grossissement vaut au moins 20.

Approche expérimentale

6. L'objet est réel, il faut obtenir une image réelle en utilisant une lentille convergente.

La relation de conjugaison donne : $\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f'}$ (1).

La relation de grandissement donne : $\frac{OA'}{OA} = \gamma$ (2). On choisit $\gamma = -9$.

Et on sait que : $\overline{AA'} = \overline{AO} + \overline{OA'} = L = 4 \text{ m}$ (3).

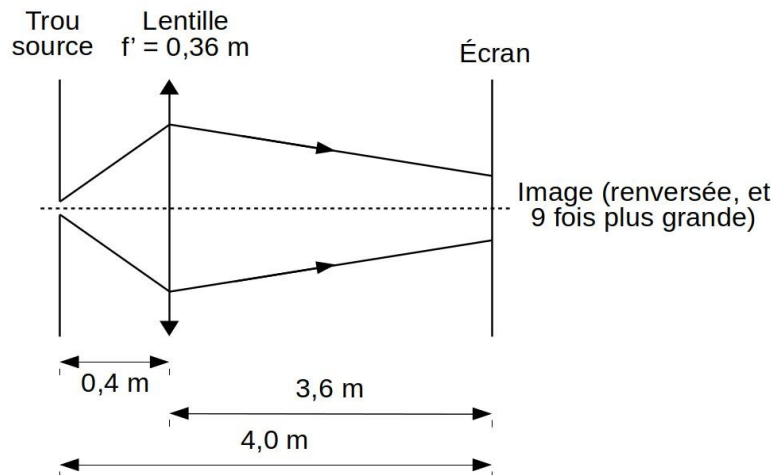
En utilisant (2) et (3) on obtient : $\overline{OA} = \frac{L}{\gamma - 1} = \frac{4}{-9 - 1} = -0,4 \text{ m}$

Puis (2) donne : $\overline{OA'} = \gamma \times \overline{OA} = -9 \times -0,4 = 3,6 \text{ m}$

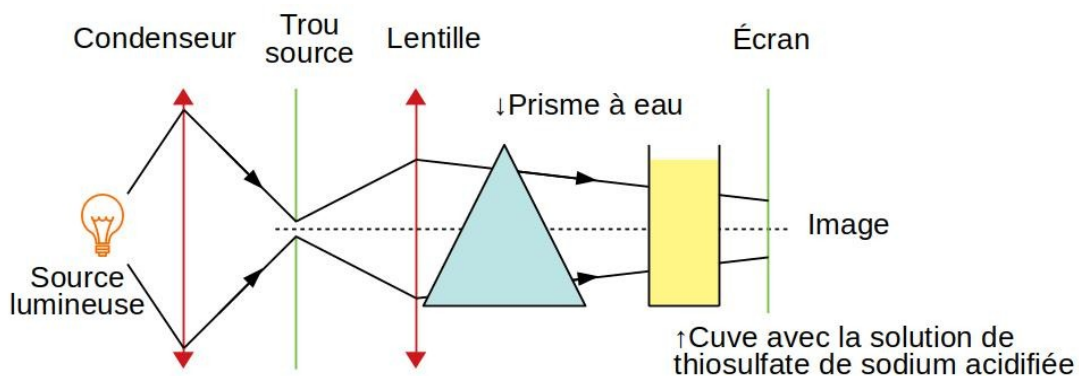
Enfin (1) donne :

$$f' = \frac{1}{\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}}} = \frac{1}{\frac{1}{3,6} + \frac{1}{0,4}} = 0,36 \text{ m}$$

Il faut utiliser une lentille de distance focale $f' = 0,36 \text{ m}$.



7.



Le condenseur permet de focaliser les rayons issus de la source lumineuse sur le trou source pour que ce dernier soit très lumineux.

Le prisme restitue la dispersion de la lumière solaire dans l'atmosphère.

8.

La solution dans la cuve modélise la diffusion de la lumière solaire dans l'atmosphère.

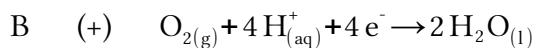
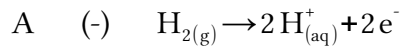
Initialement les irisations bleues et rouges sont dues à la dispersion de la lumière par le prisme. Lorsque la réaction dans la cuve avance les particules de soufre diffusent les radiations bleues mais les radiations vertes demeurent.

Partie 2 : Jules Verne visionnaire : la pile à combustible

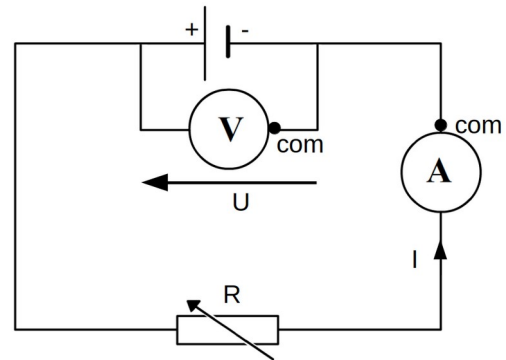
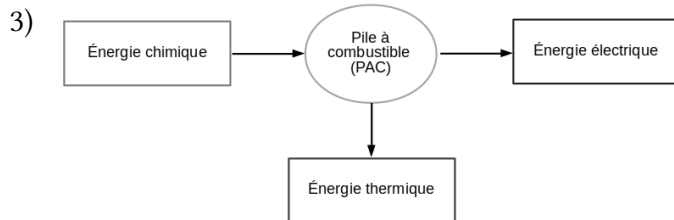
9.

Proposition de correction :

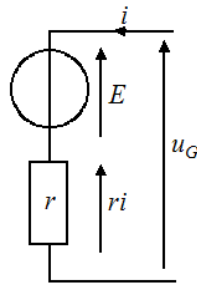
1) Le courant d'intensité i circule toujours de la borne positive vers la borne négative. Les électrons e^- circulent dans le sens inverse. Donc, la borne A est négative, la B est positive.



2) Montage permettant d'obtenir la caractéristique d'une pile (à combustible) \rightarrow



10. Dans le modèle de Thévenin, la pile à combustible est équivalente à un générateur de tension idéal en série avec une résistance :



Le générateur délivre une force électromotrice $E = U(I=0 \text{ A}) = 0,88 \text{ V}$

La résistance interne a pour valeur $r_i = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| = \left| \frac{0,1}{10,8 \cdot 10^{-3}} \right| = 9 \Omega$

11. • Évaluons la durée de la traversée du lac Érié à bord de l'Idef^x :

$$\Delta t = \frac{d}{v} = \frac{388}{3 \times 1,852} = 70 \text{ h}$$

• En utilisant la loi des gaz parfaits, calculons les quantités de dioxygène et de dihydrogène stockées dans l'Idef^x :

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{P(\text{O}_2) \times V(\text{O}_2)}{R \times T} = \frac{250 \cdot 10^5 \times 50 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 20)} = 513 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{H}_2) = \frac{P(\text{H}_2) \times V(\text{H}_2)}{R \times T} = \frac{300 \cdot 10^5 \times 100 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 20)} = 1231 \text{ mol}$$

• En 70 h, la consommation des 3 hommes d'équipage en dioxygène vaut :

$$n_1(\text{O}_2) = 3 \times \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} \times \frac{\Delta t}{\Delta t_{\text{jour}}} = 3 \times \frac{0,82 \cdot 10^3}{2 \times 16} \times \frac{70}{24} = 228 \text{ mol}$$

• Enfin calculons la consommation de la PAC lors de la traversée :

La PAC doit fournir une énergie : $E_{\text{fournie}} = P \times \Delta t = 1,5 \cdot 10^3 \times 70 \times 3600 = 3,8 \cdot 10^8 \text{ J}$

Elle consomme donc une énergie : $E_{\text{consommée}} = \frac{E_{\text{fournie}}}{\eta} = \frac{3,8 \cdot 10^8}{55/100} = 6,9 \cdot 10^8 \text{ J}$

Équivalente à une charge électrique $Q = \frac{E_{\text{consommée}}}{U} = \frac{6,9 \cdot 10^8}{48} = 1,44 \cdot 10^7 \text{ C}$

D'où la consommation en électrons : $n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{1,44 \cdot 10^7}{96500} = 149 \text{ mol}$

Puis celle en dioxygène : $n_2(\text{O}_2) = \frac{n(e^-)}{4} = \frac{149}{4} = 37 \text{ mol}$ (cf question 9 pour le facteur 1/4)

Et celle en dihydrogène : $n_2(\text{H}_2) = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{149}{2} = 75 \text{ mol}$ (cf question 9 pour le facteur 1/2)

Les stocks de dioxygène et de dihydrogène de l'Idex sont supérieurs à ce qui est consommé lors de la traversée :

$$\underbrace{n_0(\text{O}_2)}_{513 \text{ mol}} > \underbrace{n_1(\text{O}_2) + n_2(\text{O}_2)}_{228+37=265 \text{ mol}} \quad \text{et} \quad \underbrace{n_0(\text{H}_2)}_{1231 \text{ mol}} > \underbrace{n_2(\text{H}_2)}_{75 \text{ mol}}$$

Donc le sous-marin peut traverser le lac Érié dans la longueur.

Partie 3 : Jules Verne s'amuse avec la science : recul d'un canon

12. • Grille d'autoévaluation :

| | Niveau acquisition → | | | |
|----------|---|--|--|--|
| Savoir | Je connais l'expression de la quantité de mouvement d'un objet | | | |
| | Je connais l'énoncé du principe d'inertie. | | | |
| | Je connais la loi de conservation de la quantité de mouvement. | | | |
| Analyser | Je suis capable d'utiliser le principe des actions réciproques pour expliquer un phénomène. | | | |
| Réaliser | Je suis capable d'appliquer la loi de conservation de la quantité de mouvement | | | |

• Proposition de correction :

1) La quantité de mouvement \vec{p} d'un objet de masse m se déplaçant à la vitesse \vec{v} vaut : $\vec{p} = m \times \vec{v}$

Énonce du principe d'inertie : « Dans un référentiel galiléen, tout système isolé ou pseudo-isolé est soit en mouvement rectiligne uniforme soit immobile (sa quantité de mouvement est alors constante) ».

2) D'après la 3e loi de Newton (principe d'action-réaction), si la grosse Bertha exerce une force $F_{\text{GB/Obus}}$ pour propulser l'obus alors l'obus exerce une force sur la grosse Bertha telle que $F_{\text{Obus/GB}} = -F_{\text{GB/Obus}}$ d'où le recul du canon.

3) Le système {Grosse Bertha + Obus} est soumis à son poids et à la réaction du sol. Ces deux forces se compensent donc ce système est pseudo-isolé. On peut donc écrire :

$$p_{\text{total}} = p_{\text{GB}} + p_{\text{Obus}} = c\vec{s}te$$

La conservation de la quantité de mouvement avant et après le tir donne :

$$m \times \vec{v} + m' \times \vec{v}' = \vec{0} \text{ soit en projetant sur l'axe horizontal : } m \times v - m' \times v' = 0$$

$$\text{Finalement on obtient : } v' = \frac{m \times v}{m'} = \frac{700 \times 400}{70.10^3} = 4 \text{ m/s}$$

13. Énoncé du théorème du moment cinétique : « Dans un référentiel galiléen, selon un axe donné, la dérivée du moment cinétique d'un système est égale à la somme des moments des forces qui s'exercent sur lui : $d\vec{L}_\Delta/dt = \sum_i \vec{M}_\Delta(\vec{F}_i)$ »

Appliquons cette relation à la Terre et dans le référentiel géocentrique supposé galiléen.

$$\text{Le moment cinétique de la Terre selon l'axe } \vec{u}_\omega \text{ vaut : } L_{/\vec{u}_\omega} = I_{/\vec{u}_\omega} \times \vec{\omega} = \frac{2}{5} M R^2 \omega \vec{u}_\omega$$

Le moment de la force \vec{F} exercée par l'obus sur la Terre selon l'axe \vec{u}_ω vaut :

$$\vec{M}_\Delta(\vec{F}) = \vec{O}\vec{A} \wedge \vec{F} = (R \vec{u}_{O\vec{A}}) \wedge - \frac{d m v \vec{u}_\omega}{dt} = \frac{d}{dt} (R m v \vec{u}_\omega)$$

En appliquant le théorème du moment cinétique, en intégrant puis en projetant selon \vec{u}_ω il

$$\text{vient : } \frac{d}{dt} \left(\frac{2}{5} M R^2 \omega \right) = \frac{d}{dt} (R m v) \rightarrow \frac{2}{5} M R^2 \omega = R m v$$

14. En appliquant le résultat précédent on obtient :

$$\omega = \frac{5}{2} \times \frac{m v}{M R} = \frac{5}{2} \times \frac{18.10^7 \times 2,800.10^6}{(5670 \times 4/3 \times \pi \times (6,4.10^6)^3) \times 6,4.10^6} = 3,16.10^{-17} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

Or $\omega_0 = 7,3.10^{-5} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ donc l'effet du tir est négligeable.

15. Comme $\omega \ll \omega_0$ on peut écrire $\alpha \approx \tan \alpha = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{3,16.10^{-17}}{7,3.10^{-5}} = 4,3.10^{-13} \text{ rad}$

16. Le scientifique a sous estimé le rayon de la Terre d'un facteur 10^3 . Or, dans le calcul de ω précédent, le rayon est au dénominateur et à la puissance 4 donc le scientifique sous estime la valeur de ω d'un facteur $(10^3)^4 = 10^{12}$. La nouvelle valeur de l'angle α vaut donc :

$$\alpha' = 10^{12} \times \alpha = 10^{12} \times 4,3.10^{-13} = 0,43 \text{ rad} = 25^\circ$$

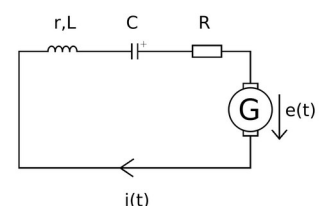
Cette fois-ci l'effet du coup de canon est loin d'être négligeable !

Partie 4 : Jules Verne et la veille technologique : appareil de Rhumkorff

17. La loi d'Ohm généralisée donne : $e(t) = Z \cdot i(t)$

L'impédance totale du circuit vaut :

$$Z = \underline{Z}_L + \underline{Z}_C + \underline{Z}_R = jL \omega + \frac{1}{jC \omega} + R_{\text{tot}} \text{ avec } R_{\text{tot}} = R + r \text{ et } j^2 = -1$$



On en déduit que $i(t) = \frac{e(t)}{jL\omega + \frac{1}{jC\omega} + R_{tot}}$.

En simplifiant par $e^{j\omega t}$ on obtient : $I_m = \frac{E \cdot e^{-j\phi}}{R_{tot} \left(1 + \frac{jL\omega}{R_{tot}} + \frac{1}{jR_{tot}C\omega} \right)}$

En prenant le module il vient : $I_m = |I_m| = \frac{E}{R_{tot}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{L\omega}{R_{tot}} - \frac{1}{R_{tot}C\omega} \right)^2}}$

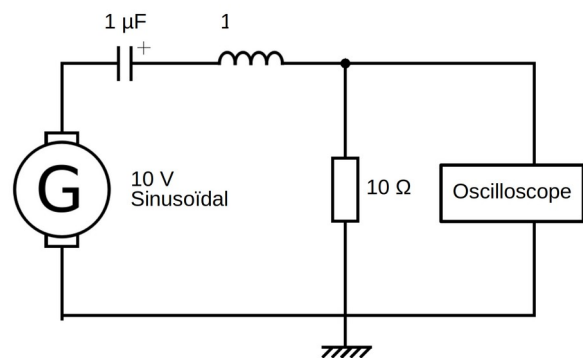
18. À la résonance : $\omega = \omega_0$ et l'intensité I_m atteint son maximum. On cherche donc ω_0 tel

que : $\frac{L\omega_0}{R_{tot}} - \frac{1}{R_{tot}C\omega_0} = 0$ soit $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L \cdot C}}$ (dans ce cas $I_m = E/R_{tot}$)

19. 1) Réaliser le montage électrique ci-contre puis appeler le professeur avant de mettre le générateur sous tension.

2) En faisant varier la fréquence du signal délivré par le générateur, identifier la fréquence de résonance du système.

3) Mesurer cette fréquence de résonance en utilisant les outils de l'oscilloscope.



4) On donne $f_{résonance} = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{1}{LC}}$. à l'aide du résultat précédent évalue la valeur de l'inductance L de la bobine.

Les sources d'incertitudes en lien avec la valeur obtenue portent sur :

- la précision sur la mesure de la fréquence de résonance $f_{résonance}$
- la précision sur la valeur de la capacité C du condensateur

20. En prenant $i_2(t) = 0$ A et $u_1(t) = 0$ V dans les équations du document 4.3 on obtient :

$$0 = L_1 \cdot \frac{di_1(t)}{dt} + R_1 \cdot i_1(t) \quad (1) \quad u_2(t) = -M \cdot \frac{di_1(t)}{dt} \quad (2)$$

En intégrant (1) on obtient : $i_1(t) = A \times e^{-R_1/L_1 \cdot t}$.

La continuité de $i_1(t)$ en $t = 0$ s impose $i_1(0^-) = i_1(0^+)$ avec $i_1(0^-) = U_0/R_1 = i_1(0^+) = A$.

Finalement $i_1(t) = \frac{U_0}{R_1} \times e^{-R_1/L_1 \cdot t}$

21. L'équation (2) de la question précédente donne :

$$u_2(t) = -M \cdot \frac{di_1(t)}{dt} = -M \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{U_0}{R_1} \times e^{-\frac{R_1}{L_1} \cdot t} \right) = \frac{M \cdot U_0 \cdot R_1}{R_1 \cdot L_1} e^{-\frac{R_1}{L_1} \cdot t} \text{ ie } u_{2, \max} = u_2(t=0 \text{ s}) = \frac{M \cdot U_0}{L_1}$$

22. Le gaz de la lampe n'est ionisé que si la tension u_2 est significative. Or, une fois que celle-ci a atteint sa valeur maximum lorsqu'on ferme l'interrupteur, elle décroît de manière exponentielle. Il faut donc fermer et ouvrir alternativement l'interrupteur pour remonter la valeur de u_2 .

23. Prenons $P = 13,3 \text{ Pa} = \frac{13,3}{133,3} = 0,100 \text{ Torr}$ pour la pression de diazote dans la lanterne.

Sur la photo du document 4.1, le serpentin de la lanterne est une spirale de $N = 8$ tours .

La lampe tient dans la main, donc on peut prendre $l = 15 \text{ cm}$ pour le périmètre d'un tour.

La longueur du tube est donc : $d = N \times l = 8 \times 15 = 120 \text{ cm}$.

Le produit pression \times distance vaut donc : $P \times d = 0,100 \times 120 = 12,0 \text{ Torr.cm}$.

La lecture du document 4.4 indique qu'il faut une tension de claquage $V_B = 10^3 \text{ V}$.

D'après la question 21 $u_{2,\max} = \frac{M \cdot U_0}{L_1}$ et dans le cas d'un couplage parfait $M = \sqrt{L_1 \times L_2}$.

On en déduit : $L_2 = \frac{L_1 \times u_{2,\max}^2}{U_0^2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times (10^3)^2}{2^2} = 1250 \text{ H}$

Cette valeur est très élevée, c'est pour cette raison que le nombre d'enroulements de la bobine du circuit secondaire d'une machine de Ruhmkorff est important.

Partie 5 : Jules Verne entre réalité et anticipation : étude du Nautilus

24. Le système étudié est la forme profilée. Le référentiel est terrestre supposé galiléen.

La 2e loi de Newton donne : $\vec{P} + \vec{f}_{\text{fluide}} + \vec{P}_{\text{archimède}} = \vec{a}$ soit $m \cdot \vec{g} - k \cdot \vec{v} - \rho \cdot V \cdot \vec{g} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$

25. On peut réécrire l'équation précédente comme : $\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{k}{m} \times \vec{v} = \left(1 - \frac{\rho \cdot V}{m}\right) \cdot \vec{g}$ (a)

On en déduit : $\vec{v} = \vec{A} \cdot e^{-k/m \times t} + C \vec{ste}$ (b)

La condition initiale $\vec{v}(t=0 \text{ s}) = \vec{0}$ injectée dans (b) donne : $\vec{A} = -C \vec{ste}$

Et en injectant (b) dans (a) on obtient : $C \vec{ste} = \frac{\vec{g}}{k} (m - \rho \times V)$

Finalement on obtient : $\vec{v}(t) = \frac{\vec{g}}{k} (m - \rho \times V) \cdot (1 - e^{-k/m \times t})$

26. La tangente horizontale permet d'obtenir la valeur de la vitesse limite :

$$v_{\text{lim}} = \frac{g}{k} (m - \rho \times V) = 0,34 \text{ m/s}$$

La tangente à l'origine permet d'obtenir la valeur de la constante de temps :

$$\tau = m/k = 0,2 \text{ s}$$

En effet l'équation de la tangente à l'origine est $g/m \cdot (m - \rho \cdot V) \times t$ elle croise celle de la vitesse limite lorsque $t = \tau = m/k$

27. L'expression de la vitesse limite donne : $k = \frac{g \cdot (m - \rho \times V)}{V_{\text{lim}}}$

On en déduit : $k_{\text{cube}} = 0,13 \text{ kg/s}$, $k_{\text{sphère}} = 0,12 \text{ kg/s}$ et $k_{\text{nautilus}} = 0,098 \text{ kg/s}$

La forme profilée en « cigare » du Nautilus améliore son hydrodynamisme.

28. Les masses volumiques de l'eau de mer et de l'huile sont sensiblement les mêmes. En revanche la viscosité de l'huile près de 60 fois supérieure à celle de l'eau permet d'obtenir des vitesses limites relativement faibles et ainsi de faciliter le pointage vidéo.

29. Lorsqu'on présente le résultat d'une mesure, il faut d'abord évaluer les différentes sources d'incertitudes, en déduire celle sur le résultat et l'indiquer.

Il faut également faire attention à ne pas garder trop de chiffres significatifs sur le résultat pour que ce dernier ne soit pas plus précis que l'incertitude.

On écrira généralement : résultat = (valeur retenue \pm incertitude) unité

30. Le système étudié est composé du sous-marin Nautilus ballasts incluses. Pour que le Nautilus ait une pesée parfaite à 300 mètres de profondeur, il faut que la poussée d'Archimède compense exactement son poids : $\vec{P}_A + \vec{P} = \vec{0}$ soit $\rho_{300} \cdot g \cdot V_{\text{sm}} - m_{\text{sm}} \cdot g = 0$

La masse du sous-marin vaut $m_{\text{sm}} = m_{\text{vide}} + m_{\text{ballast}} = m_{\text{vide}} + V_{\text{ballast}} \cdot \rho_{300}$

Finalement $V_{\text{ballast}} = \frac{\rho_{300} \cdot V_{\text{sm}} - m_{\text{vide}}}{\rho_{300}}$

- D'après les documents 5.2 et 5.4 : $m_{\text{vide}} = 1392 \cdot 10^3 \text{ kg}$
- D'après le document 5.2 : à la surface, le volume immergé du sous-marin vaut :

$$V_{\text{im}} = \frac{9}{10} \times V_{\text{sm}} = 1356,48 \text{ m}^3 \text{ soit } V_{\text{sm}} = \frac{10}{9} \times V_{\text{im}} = \frac{10}{9} \times 1356,48 = 1507 \text{ m}^3$$

- D'après le document 5.2 : le coefficient de compressibilité de l'eau de mer vaut :

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP} = 436 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-1} = 4,36 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \text{ (a)}$$

- Le coefficient de compressibilité de l'eau de mer étant très faible, on peut la considérer comme incompressible et dans ce cas $\rho_{300} = \rho_0 = 1026 \text{ kg/m}^3$.

Remarque : Une évaluation plus précise de ρ_{300} est présentée ci-dessous :

Le principe fondamental de la statique donne : $dP = -\rho \times g \times dz$ (b)

Et la masse d'un volume V d'eau de mer vaut : $m = \rho \times V$ (c)

La différentielle logarithmique de (c) donne : $\frac{dm}{m} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dV}{V}$ (d)

Or la conservation de la masse donne $dm/m = 0$ d'où : $d\rho/\rho = -dV/V$ (e)

$$\text{En utilisant (a) et (e) on en déduit : } dP = -\frac{1}{\chi} \cdot \frac{dV}{V} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{d\rho}{\rho} \quad (f)$$

$$\text{Enfin (f) et (b) donnent : } \frac{d\rho}{\rho^2} = -g \cdot \chi \cdot dz \text{ et par intégration : } \rho_{300} = \frac{\rho_0}{1 + g \cdot \chi \cdot \rho_0 \cdot \Delta z}$$

$$\text{On obtient : } \rho_{300} = \frac{1026}{1 + 9,81 \times 4,36 \cdot 10^{-10} \times 1026 \times (-300 - 0)} = 1027 \text{ kg/m}^3$$

L'approximation proposée précédemment était correcte.

$$\text{Finalement : } V_{\text{ballast}} = \frac{\rho_{300} \cdot V_{\text{sm}} - m_{\text{vide}}}{\rho_{300}} = \frac{1026 \times 1507 - 1392 \cdot 10^3}{1026} = 150 \text{ m}^3$$

Les ballasts doivent avoir un volume minimal de 150 m³.

Partie 6 : Jules Verne et l'énergie des mers : énergie thermique des mers

31. Les eaux profondes à 5 °C jouent le rôle de source froide. Celles de surface à 25 °C jouent le rôle de sources chaudes. L'ammoniac sert de fluide caloporteur.

32. Bilan énergétique du fluide caloporteur : $\Delta U = Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}} + W$ (a)

Bilan entropique du fluide caloporteur : $\Delta S = \frac{Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} + \frac{Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} + S_{\text{creation}}$ (b)

33. Pour une transformation cyclique réversible :

$$S_{\text{creation}} = 0 \text{ J.K}^{-1}, \Delta S = 0 \text{ J.K}^{-1} \text{ et } \Delta U = 0 \text{ J}$$

Donc (b) devient : $\frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} = -\frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}}$ et (a) devient : $W = -Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}$

Le rendement est égal au rapport de l'énergie utile W produite, comptée négativement, par l'énergie Q_{chaud} absorbée à la source chaude.

$$\eta = \frac{-W}{Q_{\text{chaud}}} = \frac{Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}} = 1 + \frac{Q_{\text{froid}}}{Q_{\text{chaud}}} = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$$

34. $\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} = 1 - \frac{5 + 273,15}{28 + 273,15} = 0,076 = 7,6 \%$

35. $\eta = -w/q_c$ est le rapport de l'énergie massique fournie par la turbine par l'énergie massique prise à la source chaude.

Il s'agit du rendement réel de la centrale ETM. ($\eta < \eta_{\text{carnot}}$)

- $w = w_{\text{turbine}} = \Delta h_{3 \rightarrow 4} = 1430 - 1480 = -50 \text{ kJ/kg}$ (détente isentropique)
- $q_c = q_{\text{évaporateur}} = \Delta h_{1 \rightarrow 3} = 1480 - 250 = 1230 \text{ kJ/kg}$ (chauffage isobare)

On en déduit : $\eta = \frac{-w}{q_c} = \frac{50}{1230} = 4,1 \%$

36. Pour la centrale ETM, l'énergie utile récupérée par le turbo-alternateur est supérieure à l'énergie dépensée pour faire fonctionner les pompes : $\left| \frac{w_{\text{turbo alternateur}}}{\sum w_{\text{utiles}}} \right| > 1$ le supplément d'énergie est puisé à la source chaude c'est-à-dire dans l'eau de mer.
37. D'après le diagramme Pression-Enthalpie, la variation d'enthalpie massique lors de la détente (supposée isentropique) dans la turbine vaut :

$$\Delta h_{3 \rightarrow 4} = h_4 - h_3 = 1430 - 1480 = -50 \text{ kJ/kg}$$

Le travail massique fourni à la turbine vaut donc : $w = -\Delta h_{3 \rightarrow 4} = 50 \text{ kJ/kg}$

On a :

- $P_{\text{turbo-alternateur}} - P_{\text{pompe-eau-chaude}} - P_{\text{pompe-eau-froide}} - P_{\text{pompe-ammoniac}} = 10 \text{ MW}$
- $P_{\text{turbo-alternateur}} = \eta \times w \times D_{\text{massique}}$

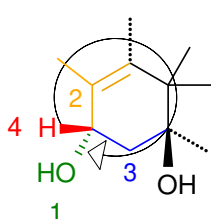
$$\text{Soit : } D_{\text{massique}} = \frac{10 \text{ MW} + P_{\text{pec}} + P_{\text{pef}} + P_{\text{pa}}}{\eta \times w} = \frac{(10 + 1,912 + 3,723 + 0,262) \times 10^6}{0,83 \times 50 \cdot 10^3} = 383 \text{ kg/s}$$

Il faut donc faire circuler l'ammoniac avec un débit massique de 383 kg/s pour obtenir une puissance de 10 MW.

Partie 1 : Pierre Potier et la recherche contre le cancer

1. Une hémisynthèse est une synthèse chimique qui consiste à utiliser un réactif complexe présent dans la nature et possédant déjà une partie de la structure chimique du produit désiré.

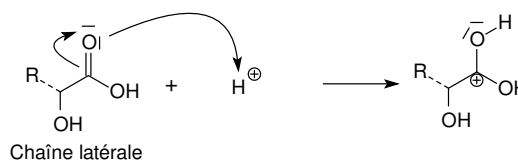
2. Il s'agit d'un groupe hydroxyle -OH (fonction alcool).



Ordre de priorités (règles CIP) : 1 > 2 > 3 > 4

Le carbone est donc de configuration S.

3. C'est une réaction d'estérification sous catalyse acide (mécanisme ci-contre).

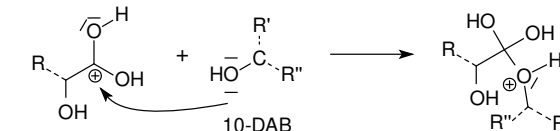


4. I – Eau liquide + eugénol liquide

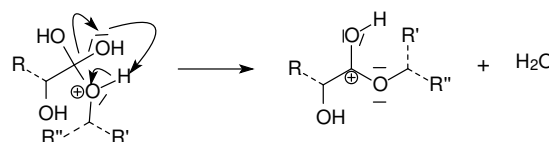
II – Eau liquide + vapeur (eau + eugénol)

III – Eugénol liquide + vapeur (eau + eugénol)

IV – Vapeur (eau + eugénol)



5. Le point H correspond à l'ébullition d'un mélange dans les proportions hétéroazéotropiques et AHB est la courbe de rosée.



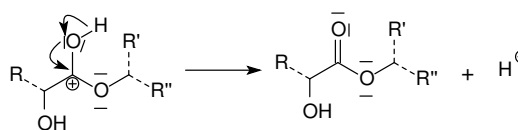
6. a – Début de l'ébullition des liquides (eau + eugénol) dans les proportions hétéro-azéotropiques, à température constante et jusqu'à vaporisation complète de l'eugénol.

b – Début de l'ébullition de l'eau liquide restante avec augmentation de la température.

c – Fin de l'ébullition de l'eau liquide restant avec augmentation de la température.

La portion de la courbe d'analyse thermique entre les points a et b correspondent à la droite horizontale passant par H (courbe d'ébullition).

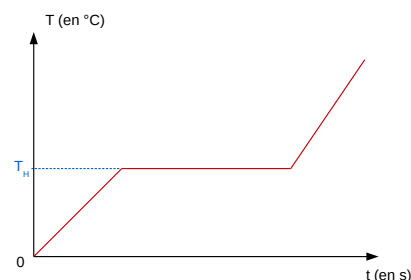
Calcul de la variance avec la règle des phases ou théorème de Gibbs : $v = c + 2^* - \varphi$



- c et le nombre de constituants indépendants : $c = 2$ (eau + eugénol)
- 2^* est le nombre de facteurs d'équilibre libres : $2^* = 1$ (T, P=Constante)
- φ est le nombre de phases : $\varphi=3$ (2 liquides + 1 gaz)

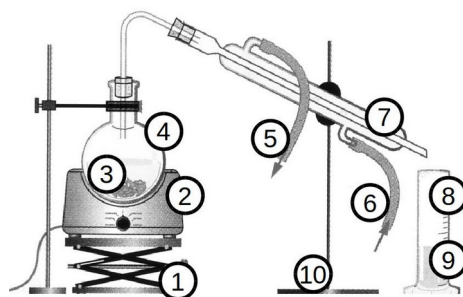
La variance du système vaut donc $v=2+1-3=0$.

7. Si $x_{\text{eugénol}}=x_H$ alors le mélange est hétéroazéotrope et se comporte comme un corps pur. On observera alors sa vaporisation à température constante qui se matérialisera par un palier à la température T_H sur la courbe d'analyse thermique.



8.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Support élévateur | 5. Sortie d'eau |
| 2. Chauffe-ballon | 6. Entrée d'eau |
| 3. Clous de girofle + eau distillée | 7. Réfrigérant droit |
| 4. Ballon | 8. Éprouvette graduée |
| | 9. Distillat |



9. Le distillat est composé de gouttelettes d'eugénol en suspension dans l'eau. Cette émulsion explique la turbidité observée.

10. On considère que :

- Le distillat obtenu est très majoritairement constitué d'eau et qu'il en a toutes les caractéristiques (masse volumique, masse molaire, volume).
- La vapeur produite lors de l'hydrodistillation a une composition hétéroazéotrope en eugénol : $x_{\text{eugénol}}=x_H=0,002$.

La masse de distillat obtenue vaut : $m_{\text{distillat}} = V_{\text{eau}} \times \rho_{\text{eau}} = 50 \times 1,0 = 50 \text{ g}$

La quantité de matière de distillat vaut : $n_{\text{distillat}} = m_{\text{distillat}} / M_{\text{eau}} = 50 / 18 = 2,8 \text{ mol}$

La quantité d'eugénol obtenue vaut : $n_{\text{eugénol}} = n_{\text{distillat}} \times x_H = 2,8 \times 0,002 = 0,0056 \text{ mol}$

Soit une quantité d'eugénol : $m_{\text{eugénol}} = n_{\text{eugénol}} \times M_{\text{eugénol}} = 0,0056 \times 164 = 0,91 \text{ g}$

Soit un volume d'eugénol : $V_{\text{eugénol}} = m_{\text{eugénol}} / \rho_{\text{eugénol}} = 0,91 / 1,07 = 0,85 \text{ ml}$ par poste.

Remarque : Un calcul plus précis du volume d'eugénol est donné ci-dessous :

$$\text{Le volume de distillat vaut } V_{\text{distillat}} = V_E + V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (a)$$

$$\text{La composition hétéroazéotrope vaut : } x_H = \frac{n_E}{n_E + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (b)$$

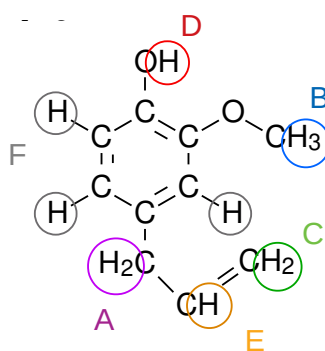
$$\text{On en déduit : } V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{distillat}} - V_E \quad (a')$$

$$\text{Et : } \frac{\rho_E \times V_E}{M_E} = \frac{x_H}{1-x_H} \times \frac{\rho_{H_2O} \times V_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (b') \quad \text{avec } \frac{x_H}{1-x_H} \approx x_H \text{ car } x_H \ll 1$$

Finalemment en injectant (a') dans (b') et en simplifiant on obtient :

$$V_E = V_{\text{distillat}} \times \frac{1}{\frac{\rho_E \times M_{H_2O}}{M_E \times x_H \times \rho_{H_2O}} + 1} = V_E = 50 \times \frac{1}{\frac{1,07 \times 18}{164 \times 0,002 \times 1,00} + 1} = 0,84 \text{ mL}$$

11. $f_{\text{RMN}} = 400 \text{ MHz} \approx 10^8 \text{ Hz}$. Il s'agit d'ondes radio.
12. L'intégration d'un signal est égale au nombre de protons équivalent qui en sont à l'origine. La multiplicité d'un signal est égal au nombre de protons voisins des protons responsables du signal incrémenté de 1.



13. En phase liquide pure les molécules d'eugénol forment des liaisons hydrogène entre elles (via les groupes hydroxyles) ce qui explique le large pic à 3500 cm^{-1} . En solution dans le tétrachlorométhane (CCl_4), ces liaisons n'existent plus et ce pic est plus fin.
14. Type d'activité : Étude documentaire

Problématique : Un chimiste souhaite synthétiser de l'acétyl'eugénol. Après synthèse il obtient les deux spectres suivants. A-t-il réussi sa synthèse ?

Documents à disposition de l'élève :

- Les 2 spectres IR et RMN et les tables de données (document 2.2 de l'annexe 2)
- Les formules topologiques de l'eugénol et de l'acétyl'eugénol

Prérequis :

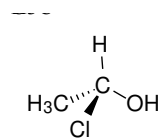
- Principe de la spectroscopie IR et RMN
- Analyse d'un spectre RMN (multiplicité d'un signal et intégration)

Partie 2 : Dans les pas de Potier

15. Notion : « Représentation spatiale des molécules » en Terminale S

Documents :

- Extrait du document 2.4 (molécule d'artémisinime)
- Définition d'un carbone asymétrique + 1 exemple avec



Objectif :

- Identifie les 2 nouveaux carbones asymétriques créés lors de la synthèse de la molécule d'artémisinine à partir de l'acide artémisinique (sans donner leur configuration).

Organisation :

- Recherche des carbones asymétriques par groupe de 2 en autonomie avec aide du professeur si besoin.
- Correction au tableau par 2 groupes

Notion : « Synthèse et environnement » en 1^{ère} STL-SPCL

Documents :

- Documents 2.3 et 2.4 en entier

Problématique :

- En quoi le procédé utilisé par l'entreprise Sanofi et les améliorations apportées permettent de minimiser l'impact environnemental de la synthèse de l'artémisinine ?

Organisation :

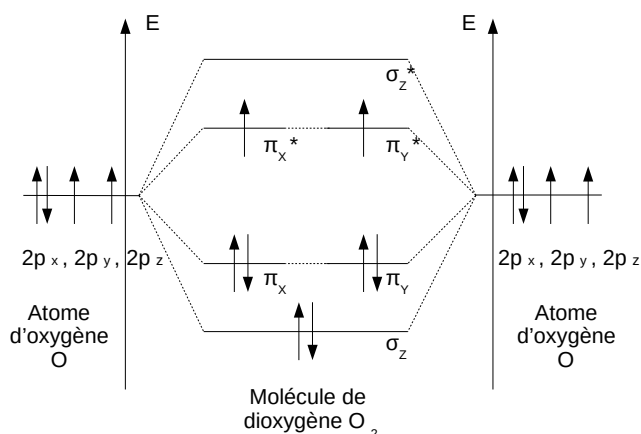
- Rédaction d'un paragraphe argumenté de 10-20 lignes par groupe de 3 (3 écritures différentes exigées sur le travail final).

16. Au sein des levures, la transformation du glucose en acide artémisinique se fait sous catalyse enzymatique. L'hydrogénation de l'acide artémisinique sur ruthénium se fait sous catalyse hétérogène.

17. Configuration électronique de l'oxygène : ${}_8\text{O} : (1s)^2(2s)^2(2p)^4$

Diagramme des OM du dioxygène →

Les électrons des couches (1s) et (2s) forment des liaisons σ_z et σ_z^* et ne sont pas représentés.



18. Le spin total S du dioxygène vaut $S=1/2+1/2=1$. La multiplicité de spin vaut : $m=2\times S+1=2\times 1+1=3$. Le moment cinétique de spin M_s peut donc prendre 3 valeurs possibles : $M_s=-1, 0, +1$. Il s'agit bien d'un état triplet.

19. La recristallisation consiste à purifier un produit brut en exploitant la différence de solubilité entre l'espèce chimique à isoler et celle des impuretés qu'il contient. Le solide brut est dissout dans un minimum de solvant chaud. L'espèce à isoler étant généralement moins soluble à froid, la diminution de la température du solvant la fait précipiter. Les cristaux obtenus sont quasiment purs et les impuretés restent dissoutes dans le solvant.

Protocole pour réaliser une recristallisation :

- Placer le produit brut, un turbulent et un peu de solvant dans un ballon bicol.
- Ajouter un réfrigérant à eau et une ampoule de coulée remplie de solvant.
- Chauffer au bain marie et sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Avec l'ampoule de coulée, verser du solvant jusqu'à observer la dissolution complète du produit brut dans le solvant bouillant.
- Remplacer le bain marie par un bain d'eau glacée pour précipiter le produit recristallisé.
- Récupérer les cristaux de solide recristallisé en effectuant une filtration.

20. La chromatographie sur colonne permet de séparer les différents constituants du brut réactionnel pour vérifier si une purification est nécessaire.

Cette méthode est basée sur la différence d'affinité entre les composés à séparer et la phase mobile (solvant) d'une part et la phase stationnaire (silice) d'autre part. Plus les composés ont une affinité élevée avec le solvant et faible avec la silice et plus ils migreront vite dans la colonne. Le mélange à séparer et le solvant sont versés en haut d'une colonne remplie de silice et les différents composés sont récupérés successivement en bas de colonne.

21. Les signaux obtenus avec l'artémisinine extraite des plantes (iv à viii) présentent un pic noté A qui trahit la présence d'une impureté. Ce n'est pas le cas pour le signal obtenu avec l'artémisinine issue de l'hémi-synthèse et purifiée (iii). Cette dernière est donc plus pure.

22. 1) L'AUC moyenne par voie orale est donnée par le tableau du document A :

$$AUC(O) = 3,36 \cdot 10^2 \text{ ng/mL.h}$$

2) Il reste à calculer l'AUC par intraveineuse pour la même dose d'artémisinine (94,5 mg).

- Expression de l'AUC : La dégradation du médicament dans le sang est d'ordre 1 et s'écrit $B \rightarrow C$ (document D). La vitesse de cette réaction vaut :

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = -k \cdot [B] \text{ où } k \text{ est la constante de réaction.}$$

Par intégration on obtient : $[B]=[B_0].e^{-k.t}$ et $AUC(IV)=\int_0^{\infty} [B].dt=\frac{B_0}{k}$

- Calcul de k : Au temps de demi-réaction $[B]_{t_{1/2}}=\frac{[B_0]}{2}=[B_0].e^{-k.t_{1/2}}$ soit $k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Le tableau du document A donne $t_{1/2}=0,90$ h soit $k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{0,90}=0,77$ h⁻¹.

- Calcul de B₀ : $B_0=\frac{m_{0,artémisinine}}{V_{sang}}=\frac{m_{0,artémisinine}}{V_{m,sang}\times m_{humain}}=\frac{94,5.10^6}{77\times 70}=1,8.10^4$ ng/mL

On obtient alors : $UAC(IV)=\frac{B_0}{k}=\frac{1,8.10^4}{0,77}=2,3.10^4$ ng/mL.h

3) Finalement : $F=\frac{UAC(O)}{UAC(IV)}=\frac{3,36.10^2}{2,3.10^4}=0,015=1,5$ % .

La biodisponibilité de l'artémisinine du thé est extrêmement faible il est nécessaire de travailler sur la formulation ou de développer des dérivés pour l'améliorer.

Remarque : une autre méthode plus directe mais moins précise pour le calcul de AUC(IV) :

En utilisant le document C avec ($t_{1/2}=0,9$ h \approx 1 h) on obtient directement :

$$AUC(IV)=1,44\times B_0=1,44\times 1,8.10^4=2,6.10^4$$
 ng/ml.h

23. $\sigma_{n-1}(C_{max})=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{(297-240)^2+\dots+(203-240)^2}{14-1}}=75$ ng/mL

$$U(C_{max})=k.\frac{\sigma_{n-1}(C_{max})}{\sqrt{n}}=2,16\times\frac{75}{\sqrt{14}}=43$$
 ng/mL donc $C_{max}=(140\pm 43)$ ng/mL

Partie 3 : Des bicarbonates innovants

24. Dans une solution, une espèce chimique A prédomine sur une espèce chimique B si la concentration de A est supérieure à celle de B ($[A]>[B]$).

En chimie des solutions, cette notion permet de connaître la nature des espèces chimiques majoritaires en solution et susceptibles de réagir.

25. Formules utiles :

- $pH=pKa_1+\log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$ (1)

- $pH=pKa_2+\log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right)$ (2)

- $c_0=[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$ (3)

(2) donne : $[HCO_3^-]=[CO_3^{2-}]\times 10^{pKa_2-pH}$

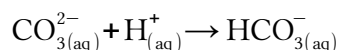
$$(1) \text{ donne : } [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \times 10^{\text{pK}_{a1} - \text{pH}} = [\text{CO}_3^{2-}] \times 10^{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - 2\text{pH}}$$

$$(3) \text{ donne : } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_0} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pH}} + 10^{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - 2\text{pH}}}$$

$$\text{Finalement : } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_0} = \frac{1}{1 + 10^{6,3 - 8,8} + 10^{6,3 + 10,4 - 2 \times 8,8}} = \frac{1}{41} = 2,4\% \text{ donc } [\text{CO}_3^{2-}] \ll c_0.$$

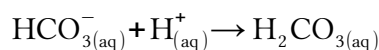
26. 2^{ème} ligne : La dissolution du carbonate de sodium libère des ions carbonate CO_3^{2-} dibasiques.

- L'équation de réaction associée au 1^{er} saut de pH est :



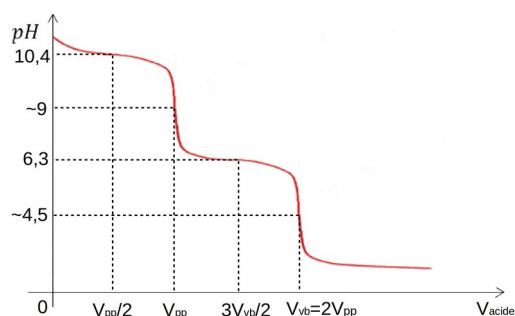
L'équivalence est atteinte au volume V_{pp} est fait virer la phénolphtaléine de rose à incolore.

- L'équation de réaction associée au 2^{ème} saut de pH est :

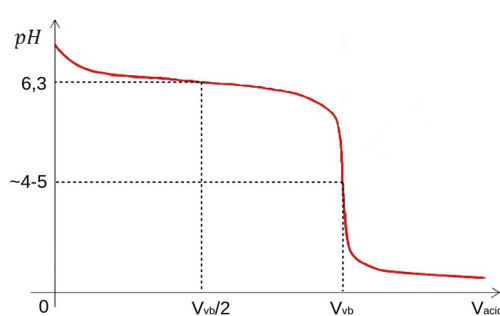


L'équivalence est atteinte au volume $V_{vb} = 2 \times V_{pp}$ car il faut d'abord transformer les ions carbonate CO_3^{2-} en ions hydrogencarbonates HCO_3^- puis en dihydrogencarbonate H_2CO_3 ce qui nécessite de verser 2 fois plus d'acide que pour le premier saut. Ce saut fait virer le vert de bromocrésol de bleu à jaune.

↓ Courbe de pH de la 2^e ligne



↓ Courbe de pH de la 3^e ligne



3^e ligne : La dissolution de l'hydrogencarbonate de sodium libère des ions carbonate HCO_3^- basiques.

- La première équivalence est atteinte avant même de commencer le dosage, car la solution ne contient pas d'ions carbonates CO_3^{2-} donc $V_{pp} = 0$ mL. La phénolphtaléine est déjà incolore.
- Pour atteindre la 2^e équivalence il faut faire réagir les ions hydrogencarbonate HCO_3^- en versant un volume $V_{vb} > 0$ mL d'acide. La variation de pH fera virer le vert de bromocrésol de bleu à jaune.

27. À la première équivalence : $n_i(\text{CO}_3^{2-}) = n_v(\text{H}^+)$ soit $c_1 \cdot V_{\text{base}} = c_{\text{acide}} \cdot V_{pp}$

$$\text{Finalement : } c_1 = \frac{c_{\text{acide}} \times V_{pp}}{V_{\text{base}}} = \frac{0,109 \times 8,2}{10,0} = 0,089 \text{ mol/L}$$

28. 2 réactions successives : $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ puis $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

À la 2^{ème} équivalence : $2n_i(\text{CO}_3^{2-}) + n_i(\text{HCO}_3^-) = n_{v,\text{total}}(\text{H}^+)$ soit $(2c_1 + c_2) \cdot V_{\text{base}} = c_{\text{acide}} \cdot V_{\text{vb}}$

$$\text{Finalement : } c_2 = \frac{c_{\text{acide}} \times V_{\text{vb}}}{V_{\text{base}}} - 2c_1 = \frac{0,109 \cdot 10^{-3} \times 19,1 \cdot 10^{-3}}{10,0} - 2 \times 0,089 = 0,030 \text{ mol/L}$$

29. $\text{pH} = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}\right) = \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{c_1}{c_2}\right) = 10,4 + \log\left(\frac{0,089}{0,030}\right) = 10,9$

30. Quantité de matière d'acide chlorhydrique à prélever :

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times V_{\text{total}} = 250 \cdot 10^{-3} \times 0,10 = 0,025 \text{ mol}$$

Masse d'acide chlorhydrique correspondante :

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \times M(\text{HCl}) = 0,025 \times 36,5 = 0,91 \text{ g}$$

Masse de solution à prélever :

$$m_{\text{solution}} = \frac{m(\text{HCl})}{\%_m(\text{HCl})} = \frac{0,91}{0,37} = 2,5 \text{ g}$$

Volume de solution correspondante :

$$V_{\text{prélevée}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{solution}}}{d_{\text{solution}} \times \rho_{\text{eau}}} = \frac{2,5}{1,19 \times 1,0} = 2,1 \text{ mL}$$

Protocole :

- S'équiper de lunettes de protection, de gants et d'une blouse (l'acide chlorhydrique à 37 % est très corrosif).
- Dans un bécher, prélever 2,1 mL d'acide chlorhydrique à 37 % à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL et d'une propipette.
- Verser l'acide dans une fiole jaugée de 250 mL contenant déjà 100 mL d'eau distillée (on verse toujours l'acide dans l'eau car sa dilution est fortement exothermique).
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, agiter.

31. On a $c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)/M(\text{NaHCO}_3)}{V_{\text{équ}}} = \frac{0,140/84}{0,0152} = 0,110 \text{ mol/L}$

$$\begin{aligned} \delta c(\text{HCl}) &= k \times c(\text{HCl}) \times \sqrt{\left(\frac{\delta m(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{NaHCO}_3)}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_{\text{équ}}}{V_{\text{équ}}}\right)^2} \\ &= 2 \times 0,110 \times \sqrt{\left(\frac{0,3}{140}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{15,2}\right)^2} = 0,001 \text{ mol/L (avec 1 seul chiffre significatif)} \end{aligned}$$

Finalement $c(\text{HCl}) = (0,110 \pm 0,001) \text{ mol/L}$ ou $0,109 \text{ mol/L} \leq c(\text{HCl}) \leq 0,111 \text{ mol/L}$

32. Problématique : En tant que technicien-ne de contrôle qualité tu es chargé-e de vérifier que la concentration en ions hydrogencarbonates de l'eau contenue dans une bouteille d'Évian est conforme à celle annoncée.

But de l'épreuve : Tester les compétences expérimentales des élèves.

Questions et appel professeur :

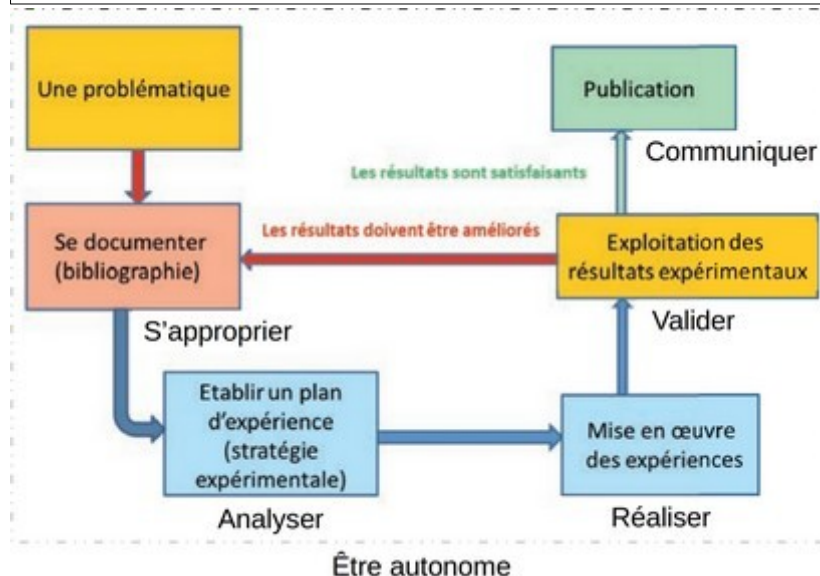
1) Sur un même axe de pH : (compétence S'APPROPRIER)

- Trace le diagramme de prédominance associé aux espèces $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
- Trace le diagramme de prédominance associé aux espèces $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$

2) Pour doser les ions hydrogencarbonates HCO_3^- de l'eau d'Évian faut-il utiliser l'acide fort H_3O^+ ou la base forte OH^- comme espèce titrante ? Justifie. (compétence : ANALYSER)

👉 Appel n°1 : Appeler le professeur pour qu'il vérifie le choix de l'espèce titrante.

33.

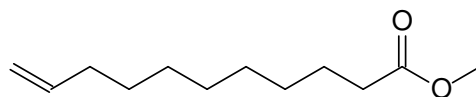


34. Critique : Ce diagramme oublie certaines connexions entre les différentes étapes ainsi :

- les publications peuvent constituer la bibliographie de l'étape « Se documenter ».
- la problématique peut être issue de l'étape « Exploitation des résultats expérimentaux ».

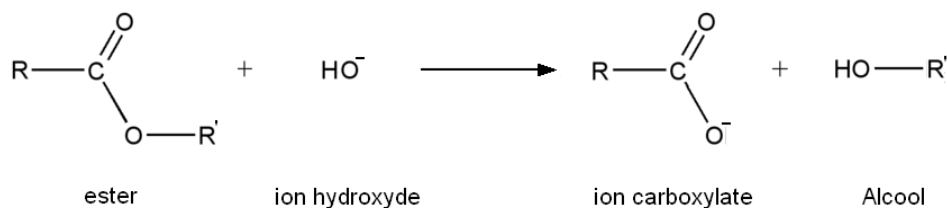
Partie 4 : L'innovation en marche

35. Formule topologique de l'undécylénate de méthyle :

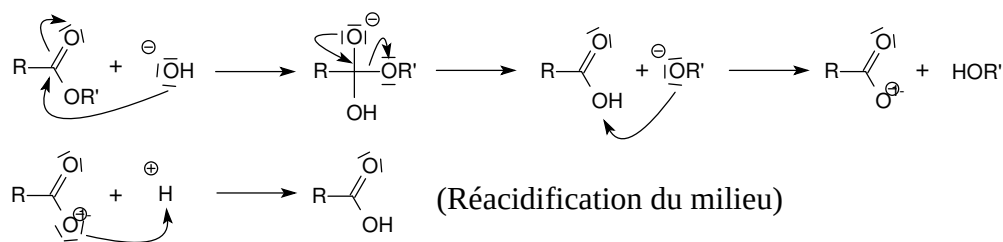


36. On note $\text{R} = \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ et $\text{R}' = \text{CH}_3$.

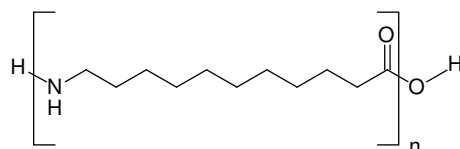
Réaction d'hydrolyse basique d'un ester (saponification) :



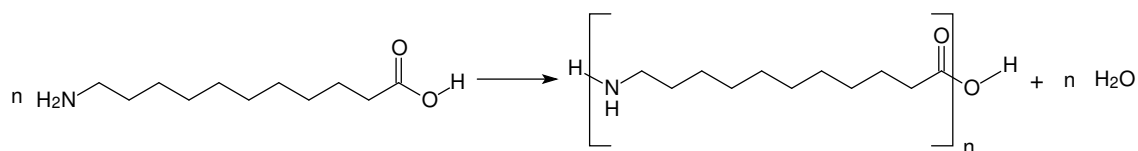
Mécanisme :



37. Structure du Rilsan 11 :



Il s'agit d'une polycondensation :



38. Un thermoplastique est un plastique qui ramollit lorsque qu'il est chauffé.

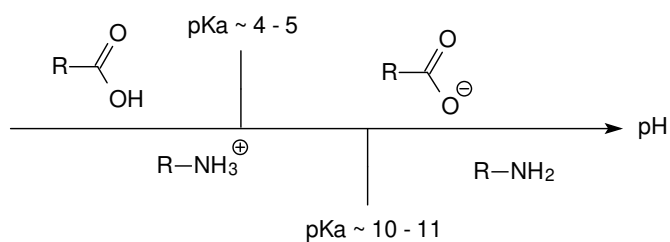
Un polymère semi-cristallin possède une structure partiellement ordonnée à froid.

La transition vitreuse désigne le passage de la phase désordonnée à celle semi-cristalline lorsque le polymère refroidit.

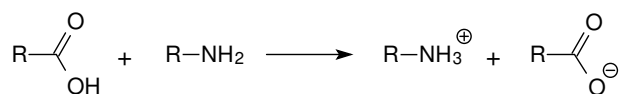
39. Le monomère du Rilsan 11 possède :

- Un groupe carboxyle (acide carboxylique linéaire saturé) de $pK_{a\alpha} \approx 4 - 5$
- Un groupe amine primaire de $pK_{a\beta} = 10 - 11$

Le diagramme de prédominance associé à ces deux groupes fonctionnels est :

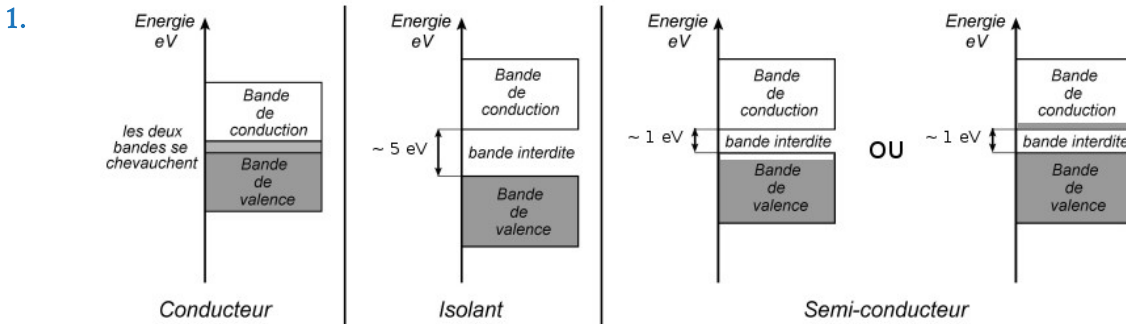


Le groupe carboxyle acide et le groupe amine primaire basique ont des domaines de prédominance disjoints. Ils réagissent donc l'un sur l'autre selon la réaction parasite suivante :



Ce qui empêche la polymérisation des monomères.

Partie A : Propriétés électriques des semi-conducteurs



2. Nombre d'atomes de silicium par unité de volume : $n(\text{Si}) = 5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$
 Nombre de porteurs de charges par unité de volume : $n_i = p_i = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$
 On constate que le nombre de porteurs est très inférieur au nombre d'atomes :

$$n_i, p_i \ll n(\text{Si}) .$$

Dans un conducteur on aurait $n_i, p_i \approx n(\text{Si})$. Le silicium pur est donc un semi-conducteur.

3. La vitesse d'ensemble d'un type de porteur est la vitesse moyenne de ces porteurs de charge :

$$\vec{v}_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} \vec{v}_{i,n} \quad \text{avec } N = \text{nombre de porteurs de charges par unité de volume}$$

$$[\mu_i] = [v_i] / [E] = (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / (\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

On constate que $|\mu_n| > |\mu_p|$, en effet, pour déplacer un trou il faut déplacer successivement plusieurs électrons d'où une mobilité inférieure pour un trou que pour un électron.

4.
$$\vec{j} = -e \times n_n \times \vec{v}_n + e \times n_p \times \vec{v}_p = e \times n_i (\vec{v}_p - \vec{v}_n)$$

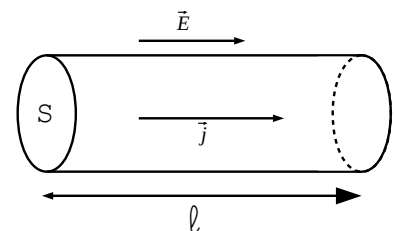
$$\vec{j} = e \times n_i (\mu_p - \mu_n) \vec{E}$$

5. Loi d'Ohm locale : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ donc $\sigma = e \times n_i \times (\mu_p - \mu_n)$

$$[\sigma] = [j] / [E] = (\text{A} \cdot \text{m}^{-2}) / (\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) = \text{A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (ou } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{)}$$

Application numérique :

$$\sigma_{\text{Si}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 1,5 \cdot 10^{16} \times (475 - (-1500)) \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$



6. Dans un semi-conducteur lorsque la température augmente, le nombre de paires électron-trou créé augmente. Par conséquent le nombre de porteurs de charge augmente tout comme la conductivité.

$$7. \quad I = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \iint_S \sigma \cdot \vec{E} \cdot d\vec{S} = \sigma \cdot E \cdot S$$

$$\text{Soit } U = \int_1 \vec{E} \cdot d\vec{l} = E \cdot l$$

$$\text{La loi d'Ohm donne } U = R_{Si} \times I \text{ donc } R_{Si} = \frac{U}{I} = \frac{1}{\sigma_{Si} \cdot S}$$

Application numérique :

$$R_{Si} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{4,7 \cdot 10^{-4} \times \pi \times (0,0010)^2} = 6,8 \cdot 10^6 \Omega$$

8. Dans un métal, le nombre de porteurs de charges (électrons libres) ne dépend pas de la température. En revanche le réseau cristallin vibre d'autant plus que la température est élevée du fait des phonons. Cette désorganisation du réseau fait diminuer la conductivité du métal.

$$\text{Application numérique : } R_{Cu} = \frac{1}{\sigma_{Cu} \cdot S} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{59,6 \cdot 10^6 \times \pi \times (0,0010)^2} = 5,3 \cdot 10^{-5} \Omega \ll R_{Si}$$

9. $R = \bar{R} \pm k \times \sigma_{\text{exp}}$ avec $k = 2$ pour un intervalle de confiance à 95 % et :

$$\bullet \quad \bar{R} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{U_i}{I_i} = 5,26 \Omega$$

$$\bullet \quad \sigma_{\text{exp}} = \frac{\sigma(R)}{\sqrt{N}} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^{i=N} (R_i - \bar{R})^2} = 0,079 \Omega$$

$$\text{Soit : } R = (5,3 \pm 0,2) \Omega$$

Proposition d'exploitation pédagogique :

- Classe : Terminale S – Enseignement de spécialité
- Sujet : Thème n°3 – Les matériaux (structure et propriétés)
- Documents :
 - Les 3 séries de mesures
 - Un document sur l'évaluation d'une incertitude de répétabilité
- Problématique : Les résultats de mesures peuvent-elles permettre de dire que la résistance d'une thermistance dépend de la température ?
- Attendus : l'élève effectue la moyenne des 3 séries et calcule l'incertitude associée. Il compare la variation de la résistance à l'incertitude sur celle-ci et conclut.

Partie B : Modification des caractéristiques électriques des semi-conducteurs

B.1. Diffusion d'impuretés

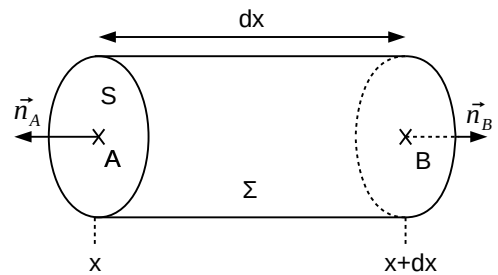
10. Les impuretés se déplacent des zones où leur concentration est élevée vers les zones où elle l'est moins. Ce déplacement crée un courant d'impuretés $\vec{J}_d(M, t)$ de sens opposé au gradient de concentration $\vec{\text{grad}}(c(M, t))$.

$$[c] = \text{m}^{-3}, [J] = \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, [D] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

11.
$$\frac{\partial N}{\partial t} = \iint_{\Sigma} \vec{J}_d(M, t) \cdot \vec{n} \cdot dS$$

Avec :

- $$\frac{\partial N}{\partial t} = S \times dx \times \frac{\partial c(x, t)}{\partial t}$$
- $$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} \vec{J}_d(M, t) \cdot \vec{n} \cdot dS &= S \times J_d(x, t) - S \times J_d(x+dx, t) \\ &= S \times J_d(x, t) - S \times \left(J_d(x, t) + \frac{\partial J_d(x, t)}{\partial x} \times dx \right) \\ &= -S \times dx \times \frac{\partial J_d(x, t)}{\partial x} \end{aligned}$$



On en déduit :
$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_d(x, t)}{\partial x}$$

12. En utilisant la formule de la question 10 :

$$\frac{\partial J_d(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \cdot (\vec{\text{grad}} c(x, t)) \cdot \vec{u}_x \right) = -D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

En utilisant la formule de la question 11 :

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

13. On calcule :

- $$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \left(\frac{dA(t)}{dt} + \frac{A(t) \cdot x^2 \cdot dB/dt}{B(t)^2} \right) \cdot e^{-x^2/B(t)}$$
- $$\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} = \frac{-2 \cdot A(t)}{B(t)} \left(1 - \frac{2 \cdot x^2}{B(t)} \right) \cdot e^{-x^2/B(t)}$$

En utilisant la question 12, on obtient :

$$\frac{dA(t)}{dt} + \frac{A(t) \cdot x^2 \cdot dB(t)/dt}{B(t)^2} = \frac{-2 \cdot D \cdot A(t)}{B(t)} \left(1 - \frac{2 \cdot x^2}{B(t)} \right)$$

En $x=0$ cette équation devient :

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\frac{2 \cdot D \cdot A(t)}{B(t)} \quad (a)$$

Le nombre total d'impuretés vaut :

$$S \cdot N_0 = \iiint_V c(x, t) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = S \cdot A(t) \cdot \int_0^\infty e^{-x^2/B(t)} \cdot dx = S \cdot A(t) \cdot \sqrt{B(t)} \cdot \pi/4$$

Pour la dernière étape, un changement de variable est nécessaire avant d'utiliser la formule de l'annexe 4 : $x/\sqrt{B(t)} \rightarrow X$ et $dx \rightarrow \sqrt{B(t)} \cdot dX$

On en déduit $A(t) = \frac{2 \cdot N_0}{\sqrt{\pi \cdot B(t)}} \quad (b)$ et en dérivant $\frac{dA(t)}{dt} = \frac{-N_0}{\sqrt{\pi \cdot B(t)^3}} \cdot \frac{dB(t)}{dt} \quad (c)$

En injectant (b) et (c) dans (a) on obtient :

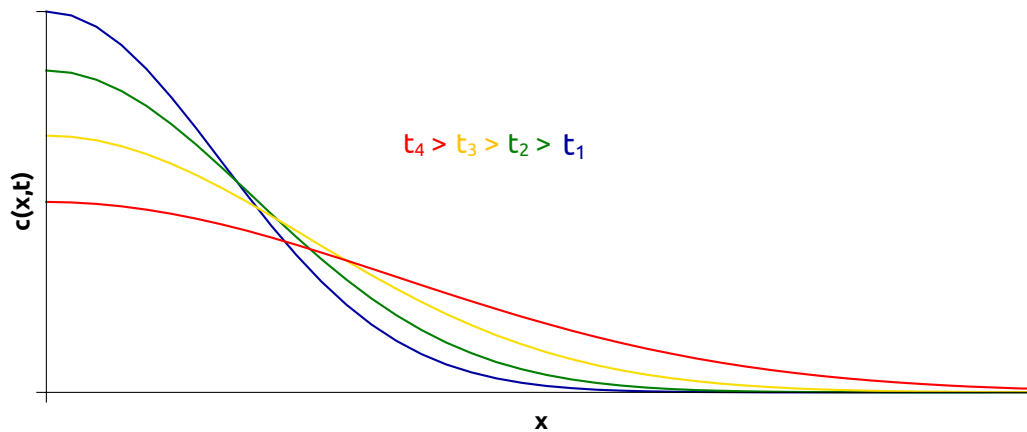
$$\frac{dB(t)}{dt} = 4 \cdot D \rightarrow \boxed{B(t) = 4 \cdot D \cdot t}$$

La constante d'intégration est nulle pour assurer la divergence de $c(x, t)$ en $x=0$ lorsque $t=0$.

En remplaçant $B(t)$ par son expression dans (c) on obtient :

$$\boxed{A(t) = N_0 / \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$$

14.



15. À une date $t=t_0$ la concentration maximale à la surface vaut : $c(0, t) = N_0 / \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}$.

$$c(\delta, t) = c(0, t) \cdot e^{-x^2/(4 \cdot D \cdot t)} = \frac{c(0, t)}{2}$$

On en déduit : $\delta = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t_0 \cdot \ln(2)}$

Application numérique : $\delta = 2 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-14} \times 3600 \times \ln(2)} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 173 \text{ nm}$

B.2. Dopage N et P du silicium

16. Le silicium a pour structure électronique $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^2$.

- Par rapport au silicium, les dopants de type N doivent posséder un électron en plus sur leur couche externe. C'est le cas du phosphore $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^3$ ou de l'arsenic $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^3$.
- Les dopants de type P doivent posséder un électron en moins sur leur couche externe. C'est le cas du bore $[\text{He}](2s)^2(2p)^1$ ou de l'aluminium $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^1$.

17. Pour le conducteur dopé N :

$$\sigma' = -\mu_n \cdot e \cdot c_n = 1500 \cdot 10^{-4} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 5 \cdot 10^{20} = 12 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Pour le conducteur dopé P :

$$\sigma'' = \mu_p \cdot e \cdot c_p = 475 \cdot 10^{-4} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 5 \cdot 10^{20} = 3,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Dans les deux cas, la conductivité du semi-conducteur dopé P ou N est bien supérieure à la conductivité intrinsèque du silicium pur.

Partie C : De la jonction P-N à l'effet photovoltaïque

C.1. la jonction PN à l'équilibre

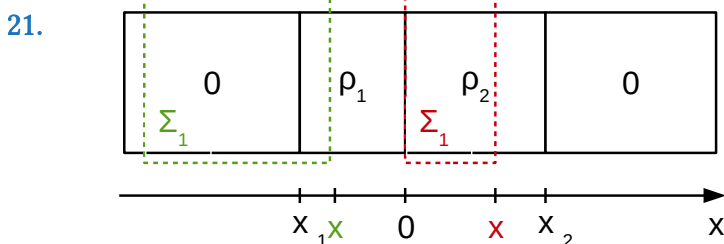
18. Selon la loi de Fick, les électrons (de charge $-e$) du semi-conducteur dopé N diffusent vers la gauche dans la zone dopée P et se recombinent avec des trous. Il reste alors un cation de charge $+e$ dans la zone dopée N et un anion de charge $-e$ dans la zone P. Donc $\rho_1 < 0$ et $\rho_2 > 0$.

Les charges dans la zone de déplétion sont dues aux ions fixes laissés par la diffusion des électrons et des trous. Cette zone est dépourvue de charges libres.

19. La neutralité électrique de la zone de déplétion impose : $Q_1 = -Q_2$ soit $\rho_1 \cdot x_1 = \rho_2 \cdot x_2$.

20. On néglige les effets de bord donc la distribution de charge est invariante par translation selon les axes Oy et Oz. On peut écrire $\vec{E} = \vec{E}(x, y, z)$.

La distribution de charge est symétrique par rapport aux plans xOy et xOz donc le champ électrique est contenu dans ces plans. On peut écrire $\vec{E} = E(x) \cdot \vec{u}_x$.



En appliquant le théorème de Gauss sur la surface Σ_1 on obtient :

$$S \cdot (E_1(x) - \underbrace{E_1(\infty)}_{=0}) = S \cdot \rho_1 \cdot \frac{x - x_1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \text{ soit } \boxed{E_1(x) = \rho_1 \cdot \frac{x - x_1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \quad \forall x \in [x_1; 0]$$

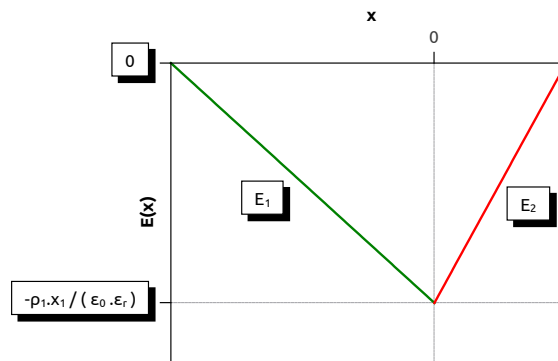
L'application du théorème de Gauss sur la surface Σ_2 donne :

$$S \cdot (E_2(x) - E_2(x=0)) = S \cdot \rho_2 \cdot \frac{x}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \text{ soit } E_2(x) = \frac{\rho_2 \cdot x - \rho_1 \cdot x_1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}$$

En utilisant la question 19 : $\boxed{E_2(x) = \rho_2 \cdot \frac{x - x_2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \quad \forall x \in [0; x_2]$

Remarque : $E_2(x=0) = E_1(x=0) = -\rho_1 \cdot \frac{x_1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}$ ce qui assure la continuité du champ électrique en $x=0$.

Allure de $E(x) \rightarrow$



Dans la zone de déplétion, le champ électrique est négatif $\forall x \in [x_1; x_2]$ donc il est dirigé selon $-\vec{u}_x$ (de droite à gauche). Au fur et à mesure de la migration des électrons de la zone N (à droite) vers la zone P (à gauche) le champ électrique de plus en plus intense tend à ramener ces électrons vers la zone N car ils subissent une force $F = -e \cdot \vec{E}$ dirigée vers la droite. Inversement pour les trous. D'où l'équilibre de la jonction.

22. En régime permanent : $\vec{E} = -\text{grad } V$. Ici on peut écrire $\vec{E} = \frac{-\partial V(x)}{\partial x} \vec{u}_x$.

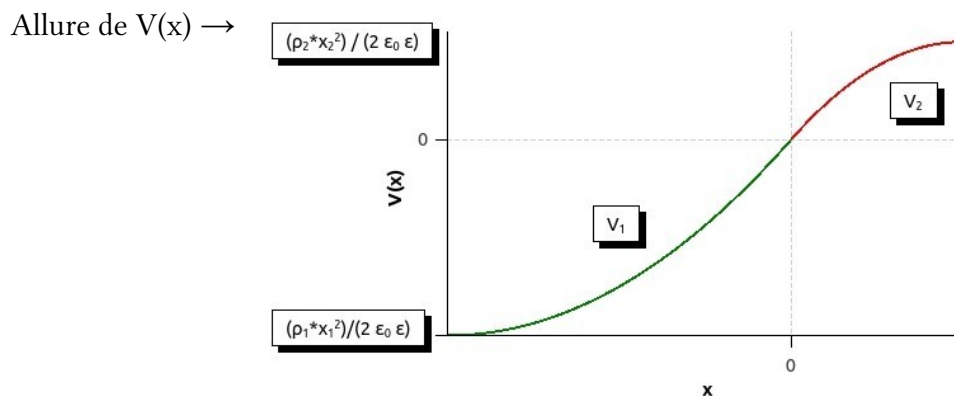
En intégrant entre 0 et $x > 0$:

$$\begin{aligned} V_2(x) &= - \int_0^x \vec{E}_2 \cdot \vec{u}_x \cdot dx = \frac{-1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \int_0^x \rho_2 \cdot (x - x_2) \cdot dx \\ &= \frac{-1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \left[\frac{\rho_2}{2} \cdot (x - x_2)^2 \right]_0^x + C \end{aligned}$$

Avec $C = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\rho_2}{2} \cdot x_2^2$ pour assurer la condition $V(x=0) = 0$.

Finalement : $\boxed{V_2(x) = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\rho_2}{2} \cdot x_2^2 \cdot \left(1 - \left(\frac{x}{x_2} - 1 \right)^2 \right)}$

En intégrant entre $x < 0$ et 0 on obtiendrait :
$$V_1(x) = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{\rho_1}{2} \cdot x_1^2 \cdot \left(1 - \left(\frac{x}{x_1} - 1 \right)^2 \right)$$

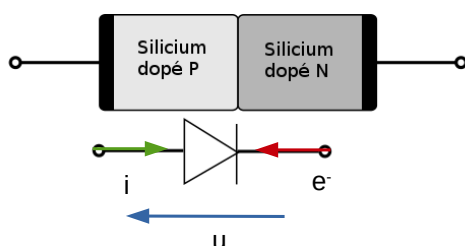


23. En dehors de la jonction, le champ électrique est nul : le potentiel électrique y est constant.

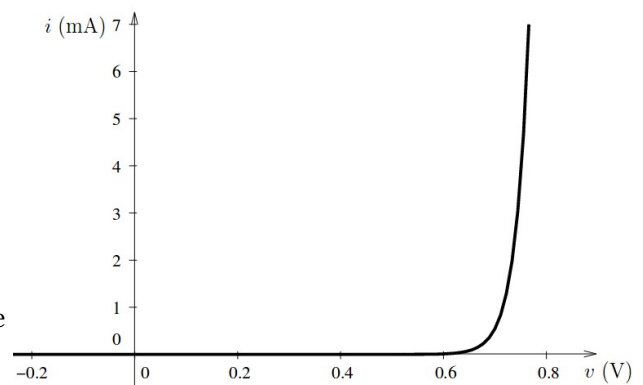
$$U_d = V(A_2) - V(A_1) = V(x_2) - V(x_1)$$

$$\begin{aligned} U_d &= \frac{1}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot (\rho_2 \cdot x_2^2 - \rho_1 \cdot x_1^2) \quad (\text{avec } x_2 = \rho_1 \cdot x_1 / \rho_2 = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}) \\ &= \frac{36 \times \pi \times 10^9}{2 \times 11,7} \times (3,0 \cdot 10^4 \times (3,7 \cdot 10^{-9})^2 - (-1,0 \cdot 10^2) \times (-1,1 \cdot 10^{-6})^2) \\ &= 0,6 \text{ V} \end{aligned}$$

24.



Caractéristiques $i=f(u)$ d'une diode en convention récepteur \rightarrow



C.2. L'effet photovoltaïque

25.
$$E = h \times \nu = \frac{h \times c_0}{\lambda}$$

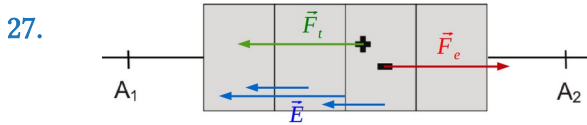
Avec :

- E : énergie du photon (en J)
- h : constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)
- ν : fréquence de l'onde associée au photon (en Hz ou s^{-1})
- λ : longueur d'onde de l'onde associée au photon (en m)
- c_0 : célérité de la lumière dans le vide ($3,00 \times 10^8$ m/s)

Une onde électromagnétique est visible si : $400 \text{ nm (bleu)} < \lambda < 800 \text{ nm (rouge)}$

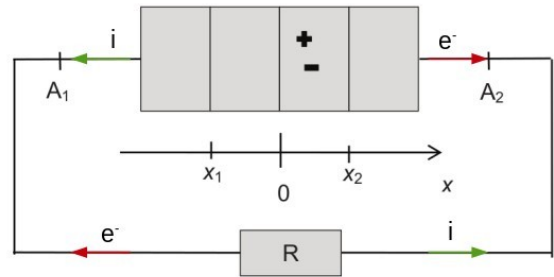
$$E_{\min} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{800 \cdot 10^{-9}} = 2,48 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,55 \text{ eV} \text{ et } E_{\max} = 2 \times E_{\min} = 3,10 \text{ eV}$$

26. Les photons correspondants à la lumière visible (1,55 eV à 3,10 eV) ont tous une énergie supérieure à l'énergie de gap du silicium (1,11 eV). Ils sont donc tous absorbés par la jonction.



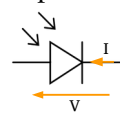
Remarque : $\vec{F}_{\text{électrique}} = q \times \vec{E}$

28. Les photons absorbés au niveau de la jonction créent des paires électron-trou. Sous l'effet du champ électrique régnant au sein de la jonction PN, les trous se déplacent vers la gauche et les électrons vers la droite. Ceci crée un courant photovoltaïque inverse i .



C.3. La cellule photovoltaïque

29. Dans une cellule photovoltaïque la jonction PN se comporte en générateur.

Symbole de la cellule en convention générateur → 

30. $U_0 = U(I=0) = 0,6 \text{ V}$ et $I_{cc} = I(U=0) = 3 \text{ A}$

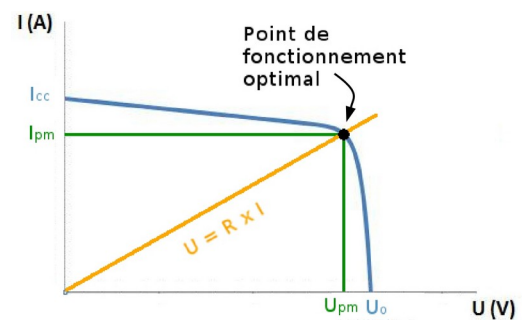
31. La puissance fournie par la cellule à la résistance est maximale lorsque le point de fonctionnement est optimal.

Les coordonnées de ce point sont :

$$(U_{pm} = 0,48 \text{ V}, I_{pm} = 2,8 \text{ A})$$

La caractéristique de la résistance est donnée par :

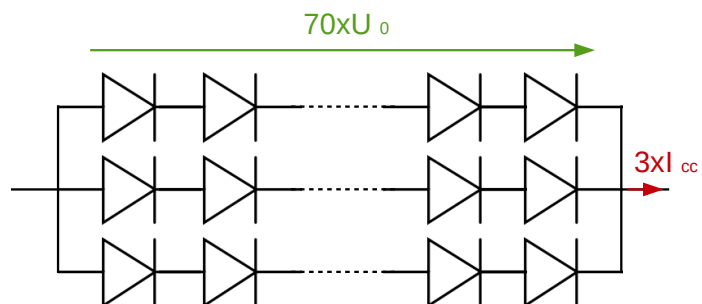
$$U = R \times I \text{ soit } R = \frac{U_{pm}}{I_{pm}} = \frac{0,48}{2,8} = 0,17 \Omega$$



32. $I_{cc, \text{tot}} = 3 \times I_{cc} = 9 \text{ A}$

$$U_{cc, \text{tot}} = 70 \times U_0 = 40 \text{ V}$$

Les cellules sont donc branchées en série de 70 et 3 séries sont associées en dérivation pour former un panneau solaire.



33. Problématique : Quel est le rendement nominal d'un panneau solaire ?

Matériel :

- Un panneau solaire d'étude
- Une résistance variable
(1Ω à 100Ω)
- Un projecteur
- Un luxmètre
- 1 réglet
- 2 multimètres + 5 fils
- Un ordinateur avec un tableur grapheur (Régressi)

Résultats attendus :

- Tracé de la caractéristique du panneau solaire $I=f(U)$ ou $P=f(U)$ sur Régressi et détermination de la puissance nominale P_{\max}
- Mesure de la puissance surfacique P_S reçue par le panneau avec le luxmètre
- Mesure de la surface du panneau solaire avec le réglet
- Calcul de la puissance totale reçue par le panneau $P_{\text{tot}} = P_S \times S$
- Calcul du rendement $\eta = P_{\max} / P_{\text{tot}}$ et conclusion

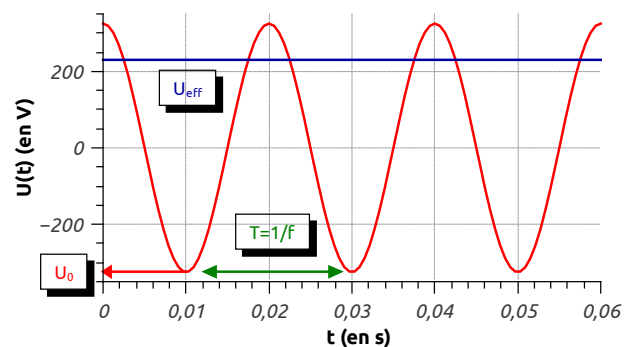
Partie D : Des panneaux photovoltaïques au réseau électrique

D.1. L'onduleur

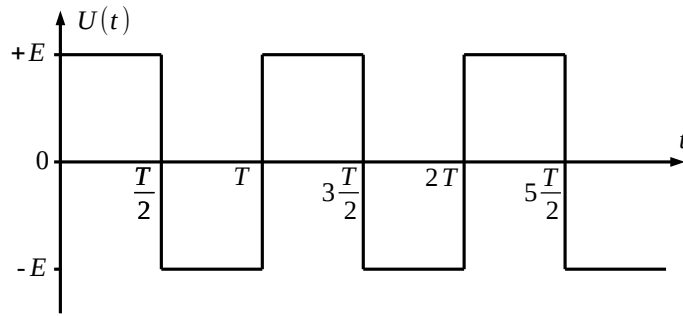
34. Caractéristiques de la tension du secteur :

- Fréquence : $f = 50 \text{ Hz}$
→ Période $T = 0,02 \text{ s}$
- Valeur efficace : $U_{\text{eff}} = 230 \text{ V}$
- Amplitude : $U_0 = \sqrt{2} \cdot 230 = 325 \text{ V}$

Chronogramme de la tension du secteur →



35. Lorsque $0 < t < T/2$, K_1 et K_3 sont fermés et $u(t) = +E$
Lorsque $T/2 < t < T$, K_2 et K_4 sont fermés et $u(t) = -E$



36. Pour la tension $u(t)$ ci-dessus :

$$U_{\text{eff}} = \sqrt{\langle u(t)^2 \rangle_t} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T u(t)^2 \cdot dt} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \left(\int_0^{T/2} E^2 \cdot dt + \int_{T/2}^T (-E)^2 \cdot dt \right)} = E$$

Pour une tension sinusoïdale de même amplitude :

$$U_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T \left(E \cdot \sin\left(2 \cdot \pi \cdot \frac{t}{T}\right) \right)^2 \cdot dt} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot E^2 \cdot T \cdot \frac{1}{2}} = \frac{E}{\sqrt{2}}$$

$$U_{\text{eff}}^{\text{onduleur}} > U_{\text{eff}}^{\text{sinusoïdal}}$$

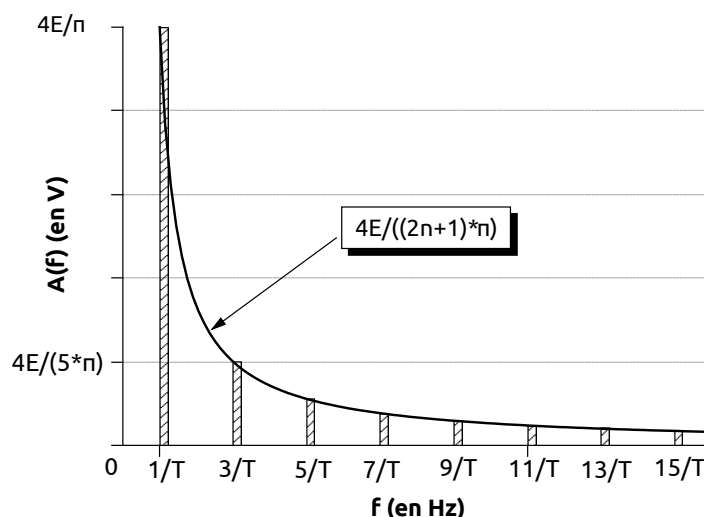
37. Le 1^{er} terme est appelé terme fondamental. Les termes suivants sont appelés harmoniques.

Le signal $u(t)$ est modélisé par une fonction impaire : $u(-t) = -u(t)$, il se décompose à l'aide d'une série de Fourier ne contenant que des fonctions impaires c'est-à-dire des sinus.

38. Fréquence de la n^{ième} harmonique : $f_n = \frac{2n+1}{T}$

Amplitude de la n^{ième} harmonique : $A_n = A(f_n) = \frac{4E}{\pi} \times \frac{1}{2n+1}$

Le spectre en amplitude du signal correspond au graphique « A_n en fonction de f_n ».



Le circuit RLC avec $s(t) = u_R(t)$ et $e(t) = u_R(t) + u_L(t) + u_C(t)$ est un filtre passe bande.

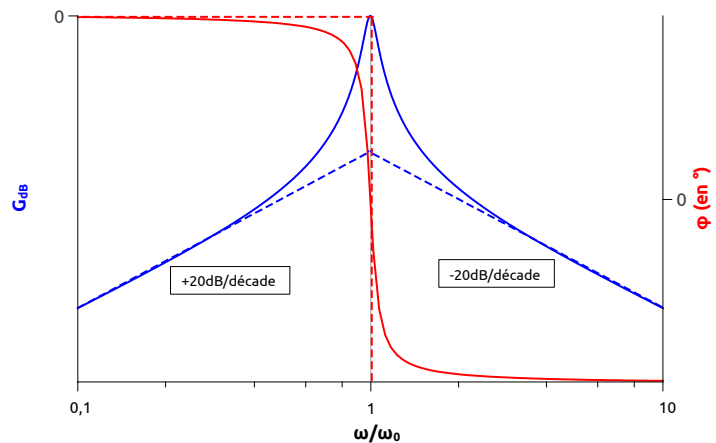
Sa fonction de transfert complexe est : $\underline{H}(\omega) = \frac{s(\omega)}{e(\omega)} = \frac{R}{R + jL\omega + 1/(jC\omega)}$ avec $j^2 = -1$

Elle peut se réécrire : $\underline{H}(\omega) = \frac{1}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$ avec $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$ et $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

Le gain vaut $G_{dB} = 20 \cdot \log|H(\omega)| = -10 \cdot \log\left(1 + Q^2\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right)$

Le déphasage vaut : $\varphi = \arg(H(\omega)) = -\arctan\left(Q\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)\right)$

Allure du diagramme de Bode du filtre passe bande (les asymptotes sont en pointillés) →



D.2. Production d'énergie chez un particulier

39. En considérant que la puissance surfacique reçue augmente (respectivement diminue) de manière linéaire entre 6 h et 14 h (respectivement 14 et 22 h), on peut évaluer la puissance surfacique moyenne reçue par les panneaux solaires :

$$\bar{P}_s = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} P_s(t) \cdot dt = \frac{1}{22-6} \times \left(\frac{(14-6) \times 800}{2} + \frac{(22-14) \times 800}{2} \right) = 400 \text{ W/m}^2$$

La puissance crête délivrée par un panneau solaire est donnée par le document 7 et vaut :

$$P_{\max}(P_s = 400 \text{ W/m}^2) = 142,1 \text{ W}$$

Le facteur de correction vaut $\alpha = 0,96$ pour une orientation S-E et un angle de 30° .

Finalement :

$$E_{\text{tot}} = \Delta t \cdot P_{\max} \cdot N_{\text{panneau}} \cdot \alpha = 24 \times 142,1 \times 10 \times 0,96 = 33 \text{ kW} \cdot \text{h en 1 journée}$$

Partie E : Optimisation de l'installation des panneaux solaires

40. (a) Le système « Terre » est étudié dans le référentiel géocentrique.

Le théorème de l'énergie donne : $\frac{d\vec{L}/s}{dt} = \vec{M}(F_{s/T})$

Or $\vec{M}(\vec{F}_{S/T}) = \vec{ST} \wedge \left(-G \frac{m_T \cdot m_S}{ST^3} \vec{ST} \right) = \vec{0}$ d'où $\frac{d\vec{L}_{/s}}{dt} = \frac{d(\vec{ST} \wedge m_T \cdot \vec{v}_T)}{dt} = \vec{0}$

Le mouvement se fait donc dans le plan contenant les vecteurs \vec{ST} et \vec{v}_T et perpendiculaire au vecteur constant $\vec{L}_{/s}$.

(b) Le PFD donne : $m_T \cdot \vec{a}_T = -G \frac{m_T m_S}{ST^3} \cdot \vec{ST}$.

Si la trajectoire est circulaire, on peut écrire $\vec{ST} = R \cdot \vec{u}_R$ et $\vec{v} = R \dot{\theta} \vec{u}_\theta$ et $\vec{a} = R \ddot{\theta} \vec{u}_\theta - R \dot{\theta}^2 \vec{u}_R$

Le PFD projeté sur \vec{u}_R donne : $m_T R \dot{\theta}^2 = m_T \frac{v^2}{R} = G \frac{m_T m_S}{R^2} \rightarrow v = \sqrt{G \frac{m_S}{R}}$

La période de rotation vaut donc :

$$T = \frac{2\pi R}{v} = 2\pi \sqrt{\frac{R^3}{G m_S}} = 2\pi \sqrt{\frac{(1,50 \cdot 10^{11})^3}{6,67 \cdot 10^{-11} \times 2,00 \cdot 10^{30}}} = 3,16 \cdot 10^7 \text{ s} = 366 \text{ j}$$

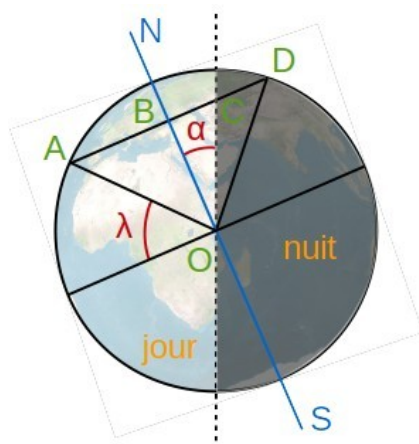
41. (a) Le référentiel géocentrique est défini par :

- Origine : centre de la Terre
- Axes : 3 axes pointant vers 3 étoiles lointaines supposées fixes

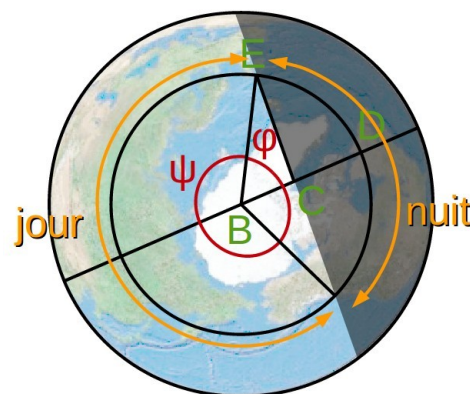
Le référentiel géocentrique peut être considéré comme galiléen sur une durée négligeable devant 1 année (période de révolution de la Terre autour du Soleil). Sur une telle durée, on peut considérer qu'il est en mouvement de translation rectiligne uniforme.

(b) Dans le référentiel géocentrique, la Terre est soumise à la seule force de gravitation exercée par le Soleil sur elle. Le moment de cette force est nulle (cf question 40.a) donc, d'après le théorème du moment cinétique, le moment cinétique de la Terre par rapport à l'axe Nord-Sud est constant. L'axe de rotation de la Terre forme un angle constant par rapport à l'écliptique.

42.



Situation vue de profil



Situation vue à la verticale du pôle nord

Remarque : les points B, C et O sont en réalité dans le globe terrestre.

La durée de la journée vaut : $t_{\text{journée}} = t_{\text{jour}} \times \frac{2\psi}{2\psi + 2\varphi} = t_{\text{jour}} \times \left(1 - \frac{\varphi}{180}\right)$

Il reste à calculer φ : $\cos \varphi = BC/BE \rightarrow \varphi = \cos^{-1}(BC/BE)$

Avec : $BE = BD = AB = OA \cdot \cos \lambda$ et $BC = OB \cdot \tan \alpha = OA \cdot \sin \lambda \cdot \tan \alpha$

Finalement : $t_{\text{journée}} = t_{\text{jour}} \times \left(1 - \frac{\cos^{-1}(\sin \lambda \cdot \tan \alpha / \cos \lambda)}{180}\right)$

Application numérique : $t_{\text{journée}} = 24,0 \times \left(1 - \frac{\cos^{-1}(\sin 48,5 \times \tan 23,43 / \cos 48,5)}{180}\right) = 15,9 \text{ h}$

43. Proposition d'utilisation pédagogique de la figure 13 :

- Type : Activité documentaire
- Objectif : Faire le lien entre les deux rotations de la Terre, le cycle jour-nuit et les années (et éventuellement les saisons)
- Questions :
 - 1) Quel est le mouvement de la Terre par rapport du Soleil ?
 - 2) Quel est le mouvement d'un objet à la surface de la Terre par rapport au centre de la Terre ?
 - 3) Que permettent d'expliquer chacun de ce deux mouvements ?

44. (a) Au 21 juin, les rayons du Soleil qui parviennent sur Terre forment un angle α avec l'équateur (cf figure 14). C'est précisément la description de l'angle δ .

$$h = 90 - \lambda + \delta = 90 - 48,5 + 23,43 = 64,9^\circ \text{ à midi.}$$

(b) Si on considère que P_{sol} est la puissance surfacique prise perpendiculairement aux rayons du Soleil (surface S_{\perp}) alors la puissance surfacique P_p reçue par le panneau (surface S_p) vaut :

$$P_p = P_{\text{sol}} \cdot \frac{S_{\perp}}{S_p} = P_{\text{sol}} \cdot \sin h$$

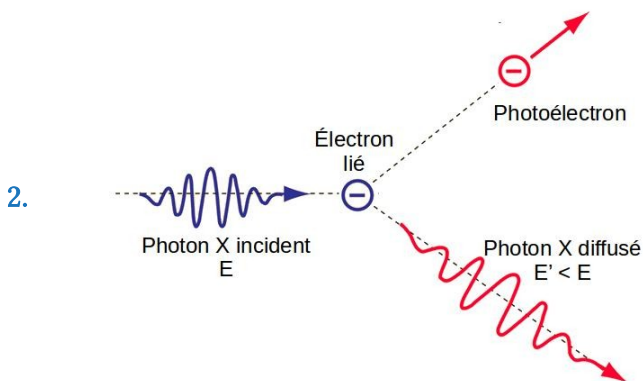
45. Un panneau solaire doit être placé au plus près de l'équateur de manière à maximiser la hauteur du soleil h (ou minimiser λ) tout au long de l'année.

Dans l'hémisphère nord il faut l'orienter plein sud avec une inclinaison égale à la latitude λ du lieu pour qu'il soit « le plus orthogonal possible » aux rayons du Soleil tout au long de l'année.

Partie 1 : Les rayons X et la radiographie

Étude des documents de l'annexe 1 et quelques utilisations pédagogiques

1. Le rayonnement de freinage est responsable du fond continu. Les réorganisations au sein du cortège électronique des atomes de la cible sont responsables des raies d'émission.



3. La puissance rayonnée vaut : $P_R = \sigma \times T^4 \times (2 \times \pi \times r \times L)$

La puissance dissipée par effet Joules vaut : $P_J = R \times I^2 = \frac{\rho \cdot L}{\pi \cdot r^2} \times I^2$

En régime permanent : $P_R = P_J$ et on en déduit $\frac{\rho}{2 \cdot r^3} \cdot \frac{I^2}{\pi^2} = \sigma \times T^4$

Soit $I = \sqrt{\frac{\sigma \cdot T^4 \cdot 2 \cdot r^3 \cdot \pi^2}{\rho}} = \sqrt{\frac{5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (2350 + 273)^4 \cdot 2 \cdot (50 \cdot 10^{-6})^3 \cdot \pi^2}{7,75 \cdot 10^{-7}}} = 2,9 \text{ A}$

4. L'acronyme « ddp » (différence de potentiel) pourrait poser problème à un élève. Il y a également une ambiguïté entre le courant d'électrons dans le tube et le courant électrique dans le filament.

Reformulation : À condition d'appliquer une tension suffisante entre cathode et anode, le courant d'électrons partant de l'anode vers la cathode dépend uniquement de la température et donc du courant électrique de chauffage circulant dans le filament.

5. En supposant qu'il y a conservation de l'énergie de l'électron entre le moment où il quitte la cathode et le moment où il atteint l'anode, on peut écrire :

$$E_{e,i} + E_{c,i} = E_{e,f} + E_{c,f}$$

$$e \times V_+ + 0 = 0 + \frac{1}{2} \times m_e \times v_f^2 \quad \text{ie } v_f = \sqrt{\frac{2 \times e \times V_+}{m_e}}$$

| | | | |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Tension cathodique V^+ | 120 kV | 70 kV | 45 kV |
| Vitesse sur l'anode v_f | 2,1.108 m/s | 1,6.108 m/s | 1,3.108 m/s |

Plus la tension cathodique est élevée plus les électrons percutent l'anode à grande vitesse. Les électrons ont une vitesse proche de celle de la lumière dans le vide, un calcul relativiste aurait été plus adapté (mais plus compliqué : $E_{c,relativiste} = m \cdot c^2(\gamma - 1)$).

$$6. \quad dN^* = \frac{m_{tot}}{m_{atome}} = \frac{S \cdot dx \cdot \rho}{M/N_A}$$

7. Les rayons X qui sont absorbés sont ceux qui percutent l'un des dN^* atomes. La probabilité qu'un rayon X soit absorbé par l'échantillon vaut $(\pi \cdot r_a^2)/S$

$$8. \quad N(x+dx) = N(x) \times \left(1 - \frac{dN^* \cdot \pi \cdot r_a^2}{S} \right)$$

Un développement de Taylor-Young au 1^{er} ordre donne : $N(x+dx) = N(x) + \frac{dN(x)}{dx} \times dx$

On en déduit :

$$\frac{dN(x)}{dx} + N(x) \times \left(\frac{\pi \cdot r_a^2 \cdot N_A \cdot \rho}{M} \right) = 0$$

9. Avec les notations de l'énoncé : $N(x) = N_0 \times e^{-\mu \cdot x}$

10. La plupart des éléments chimiques les plus légers possèdent un nombre de protons égal au nombre de neutrons ($N \approx Z$, exception notable pour l'hydrogène 1).

La masse molaire d'une espèce vaut $M = (N+Z) \times m_p \times N_A \approx 2 \times Z \times M(H)$.

D'où : $M/Z = 2 \text{ g/mol}$

En utilisant $\mu = \frac{\pi \cdot N_A \cdot \rho}{M} \cdot r_a^2$, $r_a = -\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Z^2 \cdot e^2}{E_1}$ et $M/Z = 2 \text{ g/mol}$ on obtient :

$$\mu = \frac{N_A \cdot e^4}{32 \cdot \pi \cdot \epsilon_0^2 \cdot E_1^2} \cdot \rho \cdot Z^3$$

Le document 8 de l'annexe 1 donne : $\mu = \frac{C}{E^3} \cdot \rho \cdot Z^3$

Les deux expressions prédisent que le coefficient d'absorption μ est proportionnel à la masse volumique ρ du milieu et au cube du numéro atomique Z de l'élément chimique.

En revanche, la formule de l'annexe 1 est la seule à prédire une dépendance de μ en fonction de l'énergie E des photons X.

Tâche complexe

11. Listons les caractéristiques de chacun des milieux :

| Milieu | Tissus mous | Os | Vis (fer) |
|------------------------------|-------------|---------|------------|
| Z_{moyen} | ~7 | ~20 | ~56 |
| ρ | Faible | Moyenne | Élevée |
| $\mu \propto \rho \cdot Z^3$ | Faible | Moyen | Très élevé |

Les rayons X sont donc fortement absorbés par les vis chirurgicales et peu absorbés par les tissus mous. Le film photographique situé derrière les vis chirurgicales sont donc peu exposés aux rayons X. Après révélations elles seront blanches. Au contraire les zones situées derrière les tissus mous seront noires et celles situées derrière les tissus mous apparaîtront grises.

12. Problématique : Lorsqu'il effectue une radiographie d'un patient le manipulateur radio est toujours protégé par un écran. En t'appuyant sur les documents propose, en justifiant, un matériau qui permettrait de construire un tel écran. Aucun calcul n'est demandé.

Documents & adaptations :

- Annexe 1, doc 2 : seulement les deux premiers paragraphes.
- Annexe 1, doc 6 : seulement l'introduction et la partie sur le couple écran-film.
- Annexe 1, doc 8 : seulement le schéma explicatif, l'expression du coefficient d'absorption et les valeurs des numéros atomiques moyens et des masses volumiques pour le cuivre, l'or, le plomb, le verre et le plexiglas.
- Annexe 2, doc 1 : seulement l'image de la radiographie avec la première phrase.

Connaissances mobilisées (cf annexe 5, doc 4) :

- Facteurs d'absorption des rayons X (niveau d'expression (2))
- Application des rayons X : [...], radioprotection, [...] (niveau d'expression (2))

Aides (sous formes de questions) :

- Comment doit-être la valeur du coefficient d'absorption du matériau utilisé ?
- Quels sont les deux paramètres dont dépend ce coefficient d'absorption ?
- Comment doit être le numéro atomique/la masse volumique du matériau utilisé ?

Exercice d'évaluation

13. On utilise la formule $I_{\text{transmise}} = I_{\text{incidente}} \times e^{-\mu \cdot x}$

Pour le premier rayon : $I_1/I_0 = \exp(-\mu_{\text{os}} \cdot l_{\text{os}} - \mu_{\text{air}} \cdot l_{\text{air}})$

Pour le deuxième rayon : $I_2/I_0 = \exp(-\mu_{\text{os}} \cdot l_{\text{os}} - \mu_{\text{air}} \cdot l_{\text{air}} - \mu_{\text{eau}} \cdot l_{\text{eau}})$

À 20 keV : $I_1/I_0 = \exp(-5 \times 1 - 1,2 \cdot 10^{-3} \times 20) = 0,7\%$

$I_2/I_0 = \exp(-5 \times 1 - 1,2 \cdot 10^{-3} \times 17 - 0,7 \times 3) = 0,08\%$

À 80 keV : $I_1/I_0 = \exp(-0,37 \times 1 - 0,21 \cdot 10^{-3} \times 20) = 69\%$

$I_2/I_0 = \exp(-0,37 \times 1 - 0,21 \cdot 10^{-3} \times 17 - 0,18 \times 3) = 40\%$

14. Pour que des élèves de terminale STI2D/STL puissent faire les calculs de cet exercice, il faut ajouter les données suivantes :

- Lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un milieu, il est en partie absorbé et en partie transmis. Le coefficient de transmission vaut : $T = I_f/I_i = e^{-\mu \times l}$ où μ est le coefficient d'absorption du milieu et l la longueur de milieu traversé.
- Le coefficient de transmission global T_{1+2} associé à deux milieux 1 et 2 de coefficients de transmission T_1 et T_2 vaut $T_{1+2} = T_1 \times T_2$.

15. La probabilité qu'un rayon X soit absorbé par une molécule du milieu traversé est proportionnelle au nombre de molécules qu'il est susceptible de rencontrer. Or plus ce milieu est dense et plus ce nombre est grand. C'est pourquoi μ_{air} est faible et μ_{os} élevé.

16. Compétences mobilisées :

- EXPLOITER un énoncé pour extraire les données utiles (en vu de réaliser un calcul)
- RÉALISER un calcul

Analyse de documents

17. En système RVB 24 bits chaque pixel est codé grâce à 3 octets o_{rouge} , o_{vert} et o_{bleu} . En niveau de gris, ces trois octets ont la même valeur o_{gris} et on a :

$$o_{\text{gris}} = E\left(\frac{o_{\text{rouge}} + o_{\text{vert}} + o_{\text{bleu}}}{3}\right)$$

Les additions doivent se faire en base 2 et $E(.)$ est la fonction partie entière.


18. Le nombre de niveaux de gris possibles vaut : $N_{\text{gris}} = \frac{N_{\text{rouge}} + N_{\text{vert}} + N_{\text{bleu}}}{3} = \frac{2^8 \times 3}{3} = 256$

19. L'analyse d'une radiographie ne nécessite pas d'avoir une finesse de contraste élevée. 256 nuances de gris suffisent.

20. Le document 3 est un négatif de radiographie (celle de la main de Mme Röntgen dont le mari reçut le 1er prix Nobel de physique de l'histoire). Ainsi les zones peu exposées aux rayons X, situées derrière les os, sont noires alors que sur un positif elles apparaîtraient blanches.

Partie 2 : La tomographie par émission de positons (TEP)

21. Modification à apporter :

- changer le symbole du générateur de tension alternative par 
- changer les fils torsadés par une schématisation droite
- indiquer le sens dans lequel est parcourue la trajectoire à l'aide d'une flèche
- changer le sens du champ magnétique

22. La période TE du champ électrique alternatif doit être égale à la période de rotation de la particule dans le cyclotron. On a donc : $T_E = \frac{2 \cdot \pi}{\omega_c} \rightarrow \omega_E = 2 \cdot \pi \cdot f_E = 2 \cdot \pi \cdot \frac{1}{T_E} = \omega_c$

23. Le doc 2 de l'annexe 3 annonce un rayon d'accélération de 30 cm soit un diamètre de l'ordre de 60 cm pour le cyclotron. Ceci est en accord avec la dimension de la cavité d'accélération que l'on peut observer sur le doc 3 de l'annexe 3.

24. $E = 13 \cdot 10^6 \times 1,60 \cdot 10^{-19} = 2,08 \cdot 10^{-12}$ J et $m_p \cdot c^2 = 1,67 \cdot 10^{-27} \times (3,00 \cdot 10^8)^2 = 1,44 \cdot 10^{-10}$ J
L'énergie E des protons annoncée dans le texte est inférieure à l'énergie de masse $m_p \cdot c^2$ d'un proton. E correspond donc à leur énergie cinétique et non à leur énergie totale.

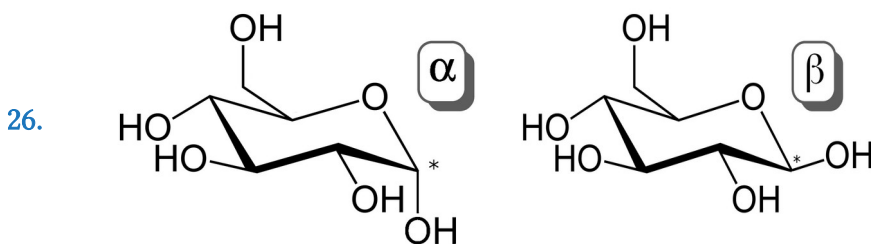
Comme $E \ll m_p \cdot c^2$ les protons sont non relativistes et on peut écrire :

$$v = \sqrt{2 \times \frac{E}{m_p}} = \sqrt{2 \times \frac{2,08 \cdot 10^{-12}}{1,67 \cdot 10^{-27}}} = 4,99 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

D'après l'énoncé $R = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$ soit $B = \frac{m \cdot v}{q \cdot R} = \frac{1,67 \cdot 10^{-27} \times 4,99 \cdot 10^7}{1,60 \cdot 10^{-19} \times 30 \cdot 10^{-2}} = 1,7$ T

Un tel champ magnétique assez intense peut être créé en utilisant des électroaimants.

25. La cyclisation du D-glucose conduit à un changement d'hybridation ($sp^2 \rightarrow sp^3$) du carbone de la fonction aldéhyde initialement plane qui devient alors asymétrique. Suivant sa configuration absolue (R ou S) on obtient deux stéréoisomères.



La forme la plus stable est celle pour laquelle le plus grand nombre de substituants sont en position équatoriale de manière à minimiser les répulsions. Il s'agit de la configuration β .

27. Notons η_α respectivement η_β la fraction d'anomère α respectivement β .

Notons θ_α respectivement θ_β le pouvoir rotatoire de l'anomère α respectivement β .

$$\bar{\theta} = \eta_\alpha \times \theta_\alpha + \eta_\beta \times \theta_\beta \text{ avec } \eta_\alpha + \eta_\beta = 1$$

On en déduit :

$$\eta_{\alpha} = \frac{\bar{\theta} - \theta_{\beta}}{\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}} = \frac{52 - 19}{112 - 19} = 35,5\% \text{ et } \eta_{\beta} = 1 - \eta_{\alpha} = 64,5\%$$

28. La protection des groupes hydroxyle du ^{18}FDG est nécessaire sous peine de remplacer chacun d'eux par un atome de fluor (substitution nucléophile).

La déprotection se fait par une hydrolyse en milieu acide des acétals.

29. Le temps de manipulation (synthèse, préparation du matériel, préparation du patient, injection et prise d'image) de la ^{18}FDG est supérieur à 1 heure. Le temps de demi-vie du fluor 18 (1h50) offre un bon compromis entre un temps de manipulation suffisamment long est une élimination suffisamment rapide une fois dans l'organisme.

De plus le fluor 18 peut être fixé sur une molécule dont on connaît bien le devenir dans l'organisme : le glucose (sans modifier profondément ses propriétés chimiques).

30. La réaction de synthèse du ^{18}FDG est : $\text{DG}_{(l)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow ^{18}\text{FDG}_{(l)} + \text{HF}_{(g)}$

L'enthalpie standard de cette réaction vaut :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta_f H^0(^{18}\text{FDG}_{(l)}) + \Delta_f H^0(\text{HF}_{(g)}) - \Delta_f H^0(\text{DG}_{(l)}) - \Delta_f H^0(\text{F}_{2(g)}) \\ &= -956,5 - 267,6 - (-746,9) - 0 \\ &= -477,2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La réaction est bien exothermique et la puissance thermique à dissiper vaut :

$$\Phi_{\text{th}}^{\text{libéré}} = |F_c \times \Delta_r H^0| \text{ qui doit être inférieure à } \Phi_{\text{th}}^{\text{dissipé}} = \omega \cdot \lambda \cdot S_{\text{ech}} \cdot \tanh(\omega \cdot L) (T_p - T_{\text{ext}})$$

$$\text{Soit : } S_{\text{ech}}^{\text{min}} = \frac{|F_c \times \Delta_r H^0|}{\lambda \cdot \omega \cdot \tanh(\omega \cdot L) (T_p - T_{\text{ext}})} = \frac{5,0 \cdot 10^{-5} \times 477,2 \cdot 10^3}{401 \times 20 \times 10} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 3,0 \text{ cm}^2$$

La surface efficace de l'échangeur de chaleur vaut :

$$S_{\text{efficace}} = N_{\text{ailettes}} \times S_{\text{ailettes}} \times 2 = 13 \times 2 \times 1 \times 2 = 52 \text{ cm}^2$$

L'échangeur de chaleur est donc bien dimensionné.

31. Question a : La formule brute du glutathion est $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$

Question b : La réaction forme aussi de l'eau H_2O

Question d : La fonction thiol SH du 2^{ème} acide aminé et la fonction amine NH_2 du 3^{ème} acide aminé doivent également être protégées.

Partie 3 : L'imagerie par résonance magnétique

32. 2.1. L'IRM ^1H s'appuie sur la résonance magnétique des protons des noyaux d'hydrogène. Dans le corps humain, ces noyaux se trouvent essentiellement au sein des molécules d'eau. Or les os en contiennent peu. (/1)

2.2.1. Chaque pixel est un carré de côté : $d = 50 \cdot 10^{-2} / 512 = 0,98 \text{ mm}$ (/1)

2.2.2. Le poids de l'image vaut : $P = 512^2 = 262 \text{ ko}$ (/1)

2.2.3. Chaque pixel est codé sur 1 octet qui contient 8 bits qui a pour valeur 0 ou 1. (/1)

Le nombre de niveaux de gris vaut donc : $N = 2^8 = 256$ (/1)

2.2.4. Le débit binaire doit être supérieur à : $D = P/\Delta t = 262/2 = 131 \text{ ko/s}$ (/1)

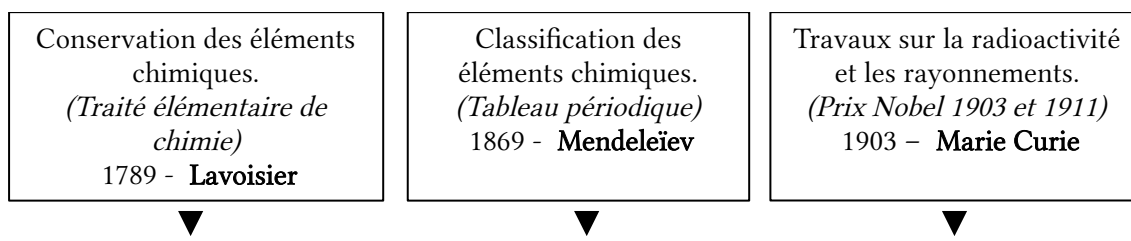
2.3. La précision de la mesure vaut : $p = 2/100 \times 1492 + 5 = 35 \text{ mT}$ (/1)

L'incertitude élargie vaut : $U = 2 \times 35/\sqrt{3} = 40 \text{ mT}$ (/1)

Finalement le résultat de la mesure vaut : $B = (1492 \pm 40) \text{ mT}$ (/1)

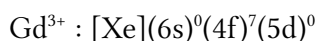
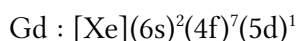
L'intervalle de confiance à 95 % correspond aux 2 valeurs extrêmes entre lesquelles 95 % des résultats obtenus se trouveront si on répète la mesure un grand nombre de fois. (/1)

33.



34.

$Z(\text{Gd}) = 64$. On en déduit les structures électroniques suivantes :



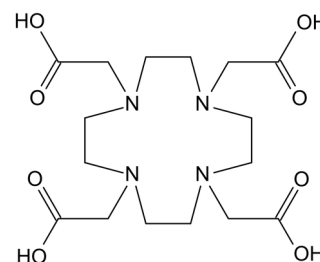
La sous-couche (4f) à demi-remplie est particulièrement stable et autorise une exception à la règle de Klechkowski. L'ion Gadolinium III contient 7 électrons non appariés, il est donc fortement paramagnétique ce qui en fait un bon agent contrastant pour l'IRM ^1H .

35.

Énoncé :

Le gadolinium est utilisé en médecine comme agent contrastant lors des IRM. Les images obtenues sont ainsi de meilleure qualité et plus facilement exploitables par les médecins.

On peut trouver le gadolinium sous forme d'ions Gd^{3+} mais ce dernier est toxique pour l'organisme. C'est pourquoi il est intégré dans des complexes. L'un d'entre eux, utilisé dans le Dotarem™, est un anion de charge $-e$ composé d'un ion dérivé du DOTA, d'une molécule d'eau et d'un ion Gd^{3+} .



Le DOTA, représenté ci-contre, est un tétra-acide. On peut le trouver sous 5 formes que l'on notera H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-} .

Questions :

1. Écris l'équation de la réaction de formation du complexe qui compose de Dotarem™ et exprime la constante de formation de ce complexe en milieu aqueux, notée β , en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques.

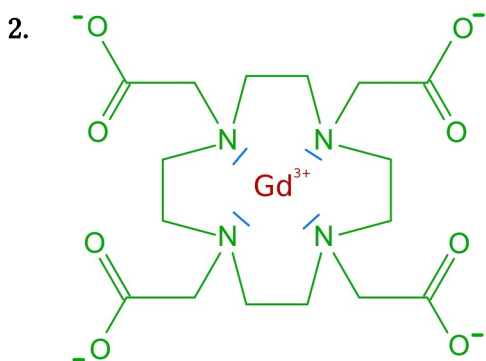
2. Représente la formule topologique de ce complexe (on omettra la molécule d'eau). Le ligand sera représenté en vert, l'ion central en rouge et les doublets responsables de la cohésion du complexe en bleu.

3. Le ligand de ce complexe est-il monodentate ou polydentate ?

Proposition de correction :

1. L'équation de formation du complexe est : $Y^{4-} + Gd^{3+} + H_2O \rightarrow [GdY(H_2O)]^-$

La constante de formation associée est : $\beta = \frac{[GdY(H_2O)]^-}{[Y^{4-}] \times [Gd^{3+}]}$



3. La formation du complexe fait intervenir 4 doublets électroniques il est donc polydentate.

2016 – COMPOSITION :

LES ÉLÉMENTS « RARES » OU LES ÉLÉMENTS « TRACES »

Partie A : Le Sélénium, un oligoélément

1. $Z(\text{Se}) = 34$

Structure électronique : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$

Nombres d'oxydation : -II ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$) +IV ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$) +VI ($[\text{Ar}]3d^{10}$)

2. $Z(\text{S}) = 16$

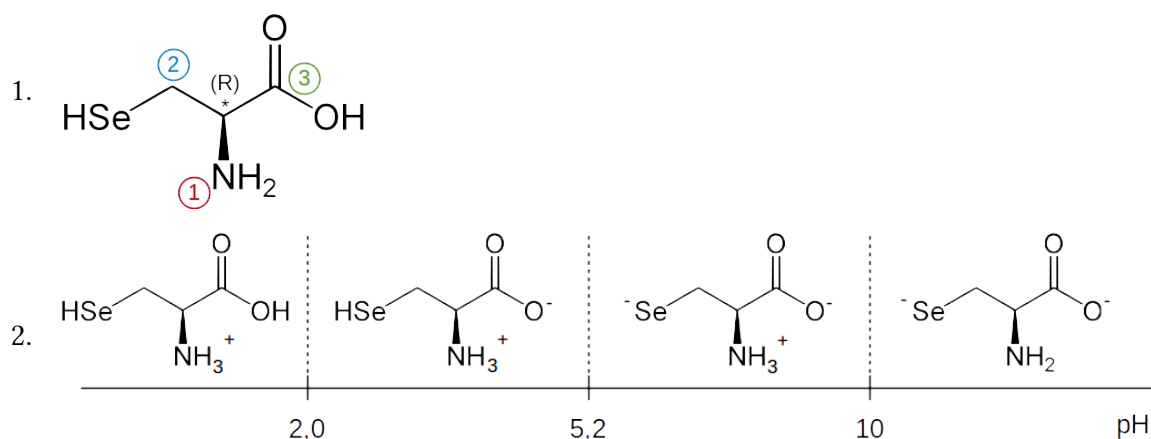
Structure électronique : $[\text{Ne}]3s^23p^4$

Le soufre possède la même structure en s^2p^4 que le sélénium ils forment donc des composés analogues.

3.

| Nom de l'ion | Sélénite | Séléniate |
|------------------|-------------------------|---------------------|
| Formule brute | SeO_3^{2-} | SeO_4^{2-} |
| Formule de Lewis | | |
| Modèle VSEPR | AX_3E_1 | AX_4 |
| Géométrie | Tétraédrique | Tétraédrique |

4.



Le pH biologique est voisin de 7. C'est donc la 3^e forme qui prédomine dans le corps humain.

5. On a $\chi_p(\text{H}) < \chi_p(\text{Se}) < \chi_p(\text{O})$. Par conséquent :

- Les liaisons Se-H sont moins polarisées que les liaisons O-H et le moment dipolaire du sélénure d'hydrogène est inférieure à celui de l'eau.
- Les liaisons hydrogène entre deux molécules H₂Se sont plus faibles que celles qui existent entre deux molécules H₂O. Il en résulte une température d'ébullition plus faible pour le sélénure d'hydrogène que pour l'eau.

6. Une enzyme est une protéine qui a pour fonction de catalyser une réaction biochimique spécifique.

7. En additionnant les 3 équations de réaction : $H_2O_2 + 2GSH \rightarrow 2H_2O + GSSG$

8. $E_1 = R-SeOH$ et $E_2 = R-SeSG$

- | | | | |
|----|----------------------------------|-----------------------------|---------|
| 9. | 1) H ₂ O ₂ | 4) GSH | 7) GSH |
| | 2) H ₂ O | 5) H ₂ O | 8) GSSG |
| | 3) R-SeOH (E ₁) | 6) R-SeSG (E ₂) | |

10. Loi de Van't Hoff : lors d'une étape élémentaire, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques (ici ils valent tous 1). En appliquant l'AEQS à Cpx₁, on obtient :

$$\frac{dC_{px_1}}{dt} = 0 = k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [E] - k_{-1} \cdot [C_{px_1}] - k_A \cdot [C_{px_1}] \text{ soit } [C_{px_1}] = \frac{k_1 \cdot [H_2O_2] \cdot [E]}{k_{-1} + k_A}$$

11. Conservation de l'enzyme : $\frac{dE}{dt} + \frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$

12. Le dénominateur de v_i doit être sans unité donc A et B s'expriment en mol/L.

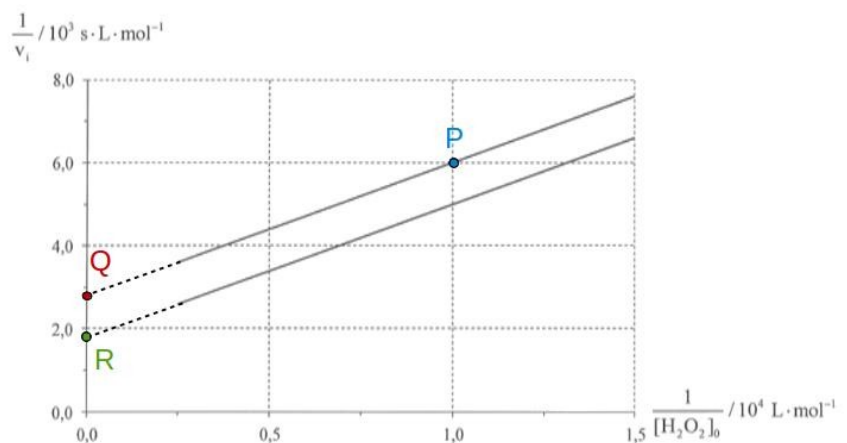
13. Dans l'expression de la vitesse de réaction, la grandeur B/[GSH]₀ devient négligeable lorsque [GSH]₀ est « saturant ». Alors la vitesse de réaction ne dépend que de [H₂O₂]₀ et de la constante A.

14. La géométrie d'une enzyme, et donc son efficacité, dépend fortement du pH. Il faut donc travailler en milieu tamponné pour conserver un pH optimal.

15. La loi de vitesse donne : $\frac{1}{v} = v^{-1} = \frac{1}{v_{max}} \times \left(1 + \frac{A}{[H_2O_2]_0} + \frac{B}{[GSH]_0} \right)$

Notons P, Q et R les points ci-contre.

On en déduit :



$$\bullet \quad v_R^{-1} - v_Q^{-1} = \frac{B}{v_{\max}} \times \left(\frac{1}{[\text{GSH}]_{0R}} - \frac{1}{[\text{GSH}]_{0Q}} \right) \quad (1)$$

$$\bullet \quad v_P^{-1} - v_Q^{-1} = \frac{A}{v_{\max}} \times \left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{0P}} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{0Q}} \right) \quad (2)$$

$$\bullet \quad \left. \frac{v_Q^{-1}}{v_R^{-1}} \right|_{1/[\text{H}_2\text{O}_2]_b=0} = \frac{1+B/[\text{GSH}]_{0Q}}{1+B/[\text{GSH}]_{0R}} \quad (3)$$

Finalement :

$$(3) \rightarrow B = \frac{v_Q^{-1} - v_R^{-1}}{v_R^{-1}/[\text{GSH}]_{0Q} - v_Q^{-1}/[\text{GSH}]_{0R}} = \frac{2,7 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^3}{1,8 \cdot 10^3 / 1,5 \cdot 10^{-2} - 2,7 \cdot 10^3 / 3,0 \cdot 10^{-2}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$(1) \rightarrow v_{\max} = \frac{B \times (1/[\text{GSH}]_{0R} - 1/[\text{GSH}]_{0Q})}{v_R^{-1} - v_Q^{-1}} = \frac{0,375 \times (1/3,0 \cdot 10^{-2} - 1/1,5 \cdot 10^{-2})}{1,8 \cdot 10^3 - 2,7 \cdot 10^3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/s}$$

$$(2) \rightarrow A = \frac{v_{\max} \times (v_P^{-1} - v_Q^{-1})}{1/[\text{H}_2\text{O}_2]_{0P} - 1/[\text{H}_2\text{O}_2]_{0Q}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3} \times (6,0 \cdot 10^3 - 2,7 \cdot 10^3)}{1,0 \cdot 10^4 - 0} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Partie B : Analyse des roches et de l'atmosphère martienne

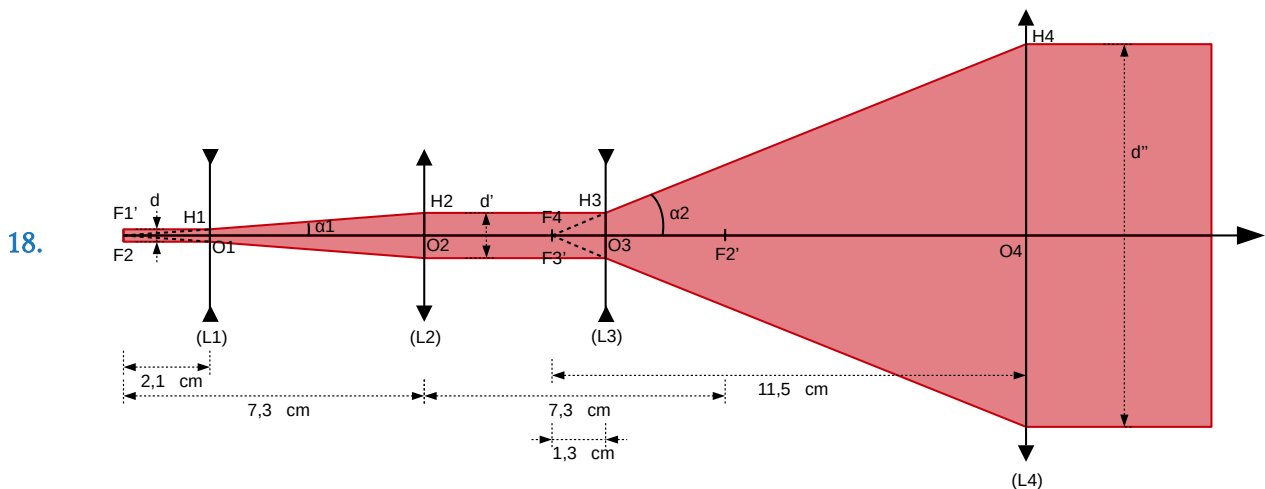
1. Le LASER

16. LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

1960 : premier LASER au cristal de rubis (Théodore Maiman)

17. L'émission spontanée se fait spontanément et de manière isotrope. Les photons émis ne sont pas cohérents. L'émission stimulée se fait dans la même direction que celle du photon incident. Les photons émis sont cohérents.

2. Le télescope



Remarque : pour cette question le schéma se réalise de gauche à droite.

19. Le grandissement du premier doublet vaut :

$$G_{1,2} = \frac{O_2 H_2}{O_1 H_1} = \frac{\tan(\alpha_1) \times F_2 O_2}{O_1 H_1} = \frac{O_1 H_1 / F_1' O_1 \times F_2 O_2}{O_1 H_1} = \left| \frac{f_2}{f_1} \right|$$

Le grandissement du second doublet vaut :

$$G_{3,4} = \frac{O_4 H_4}{O_3 H_3} = \frac{\tan(\alpha_2) \times F_4 O_4}{O_3 H_3} = \frac{O_3 H_3 / F_3' O_3 \times F_4 O_4}{O_3 H_3} = \left| \frac{f_4}{f_3} \right|$$

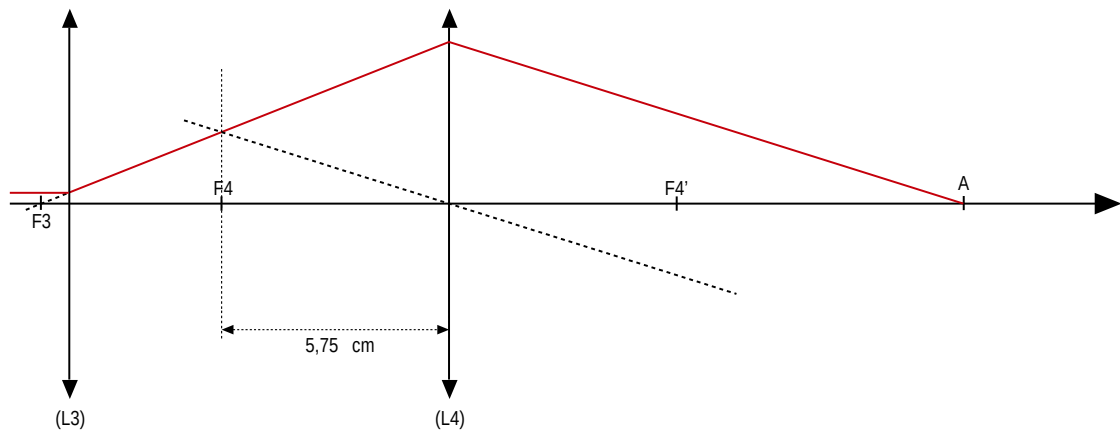
À la sortie du galiléen :

$$d' = d \times G_{1,2} = 3,0 \times \frac{73}{21} = 10 \text{ mm}$$

À la sortie du télescope :

$$d'' = d' \times G_{3,4} = 10 \times \frac{115}{13} = 88 \text{ mm}$$

20.



Remarque : pour cette question le schéma se réalise de droite à gauche.

3. Le plasma

21.

$$w = \frac{2 \cdot d \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot D} = \frac{2 \times 7,00 \times 3 \times 1067 \cdot 10^{-9}}{\pi \times 90 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{E \times \eta}{\Delta t \times \pi \times w^2} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \times 55 / 100}{6,0 \cdot 10^{-9} \times \pi \times (1,6 \cdot 10^{-4})^2} = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} = 2,3 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} > I_{\text{seuil}}$$

22.

À la sortie du galiléen, le faisceau a un diamètre de 10 mm. On fera l'hypothèse que le diamètre D de (L2) est de cet ordre. On a alors :

$$w = \frac{2 \cdot d \cdot M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot D} = \frac{2 \times 7,00 \times 3 \times 1067 \cdot 10^{-9}}{\pi \times 10 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{E}{\Delta t \times \pi \times w^2} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{-9} \times \pi \times (1,4 \cdot 10^{-3})^2} = 0,052 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} \ll I_{\text{seuil}}$$

23.

w est proportionnel à $\lambda \times d / D$ où d est la distance à la cible et D est l'ouverture du télescope. Cette formule est typique d'un phénomène de diffraction.

24. Le « LASER dichroic » est un filtre interférentiel qui permet d'utiliser le télescope soit en émission soit en réception. En effet les coefficients de transmission/réflexion de ce type de filtre dépend fortement de l'angle d'incidence.

4. Traces de méthane dans l'atmosphère

25. La valeur de 0,18 ppb correspond à la moyenne \bar{x} des résultats des 147 mesures. La valeur de $\pm 0,67$ ppb correspond à l'intervalle de confiance de la mesure δ .
- Pour information : $\bar{x} = 1/N \sum x_i$ et $\delta = \pm a \times \sigma / \sqrt{n}$ ($a=2 \rightarrow$ intervalle de confiance à 95 %).
- Ici l'intervalle de confiance est tel que ces mesures ne permettent pas d'affirmer avec certitude qu'il y a du méthane sur Mars.
26. Les résultats de MSL permettent de fixer une limite supérieure à la concentration en méthane sur Mars. Cette limite supérieure de $0,18 + 0,67 = 0,85$ ppb est plus de dix fois inférieure à la concentration moyenne attendue.

Partie C : Le Calix-Dans4, un ligand pour la détection de cations polluants

1. Complexation des ions plomb par le Calix-Dans4

27. Dans le cas d'un mélange acide faible/base faible on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{Lut}]}{[\text{LutH}^+]}\right) = 6,7 + \log\left(\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-1}}\right) = 5,3$$

La constante de solubilité de l'hydroxyde plomb s'écrit :

$$K_s = [\text{OH}^-]^2 \times [\text{Pb}^{2+}]$$

À la limite de solubilité et en appliquant la fonction $\log()$ on obtient :

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \frac{1}{2} \times (2 \text{pK}_e - \text{pK}_s - \log[\text{Pb}^{2+}]) = \frac{1}{2} \times (2 \times 14 - 15,7 + 4) = 8,2$$

Comme $\text{pH} < \text{pH}_{\text{lim}}$, la précipitation d'hydroxyde de plomb n'a pas lieu.

28. $c_0 = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3]$

En utilisant :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})^+]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}, \quad \beta_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}, \quad \beta_3 = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad \text{et} \quad K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Il vient : } c_0 = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \frac{k_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \beta_1 + \frac{k_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \cdot \beta_2 + \frac{k_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \cdot \beta_3 \right)$$

29. Le pourcentage de plomb non complexé noté κ vaut :

$$\begin{aligned} \kappa &= [\text{Pb}^{2+}]/c_0 = \left(1 + 10^{-\text{pk}_e + \text{pH} + \log \beta_1} + 10^{-2\text{pk}_e + 2\text{pH} + \log \beta_2} + 10^{-3\text{pk}_e + 3\text{pH} + \log \beta_3} \right)^{-1} \\ &= \left(1 + 10^{-14+5,3+6,2} + 10^{-2 \times 14+2 \times 5,3+10,3} + 10^{-3 \times 14+3 \times 5,3+13,3} \right)^{-1} \\ &= 99,7\% \end{aligned}$$

Seuls 0,3 % des ions plomb sont complexés.

30. Dans une molécule de Calix-Dans4 le site de complexation est au centre entre les 4 doublets non liants portés par les atomes d'azote des groupes sulfonamide.

31. Construisons un tableau d'avancement :

| | | | | | |
|--------------|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|
| | Pb^{2+} | + | L | → | PbL^{2+} |
| État initial | C_0 | | C_0 | | 0 |
| État final | $C_0 - \xi = \epsilon$ | | $C_0 - \xi = \epsilon$ | | $\xi = C_0 - \epsilon$ |

On a posé $c_0 - \xi = \epsilon$ avec $\epsilon \ll c_0$ car $\beta_{\text{pb}} \gg 1$.

La constante de complexation s'écrit : $\beta_{\text{pb}} = \frac{c_0 - \epsilon}{\epsilon^2} \approx \frac{c_0}{\epsilon^2}$

On en déduit : $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{résiduel}} = \epsilon = \sqrt{\frac{c_0}{\beta_{\text{pb}}}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^{10}}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Cela signifie que 99,9 % des ions plomb sont complexés par Calix-Dans4.

32. • Analyse et interprétation de la figure 11 :

Même lorsque la concentration en ions sodium est 1000 fois supérieure à celle des ions plomb ($C_1 = 10^{-1} \text{ mol/L}$ et $C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$), le taux de complexation des ions plomb atteint toujours 90%. Donc le Calix-Dans4 réagit préférentiellement avec les ions plomb et la présence d'ions sodium, même en grande quantité, n'est pas problématique.

Les ions sodium forment difficilement un complexe avec le Calix-Dans4 car ils ont une charge électrique (+e) plus faible que les ions plomb.

• Analyse et interprétation de la figure 12 :

Lorsque la concentration en ions calcium est faible et égale à celle en ions plomb ($C_2 = C_0 = 10^{-4} \text{ mol/L}$), le taux de complexation des ions calcium est inférieur à 5%.

Ce taux tombe à environ 0,1 % pour $C_2 = 1000 \times C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$. Dans ce cas la concentration des ions calcium complexés vaut $c_2^{\text{complexé}} = 10^{-1} \times 0,1\% = 10^{-4} \text{ mol/L} = c_0$ ce qui signifie que la totalité du Calix-Dans4 forme un complexe avec les ions calcium. Donc la présence d'ions calcium en petite quantité n'est pas problématique mais elle l'est lorsqu'ils sont présents en grande quantité.

Les ions calcium sont facilement complexés par le Calix-Dans4 car ils ont une charge électrique (+2e) égale à celle des ions plomb mais sont plus petits que ces derniers.

2. Synthèse du p-tert-butylcalix[4]arène

33. D'après la figure 13, la formule brute du p-tert-butylphénol (noté A) est : $C_{10}H_{14}O$

$$\begin{aligned} \text{Sa masse molaire vaut : } M(A) &= 10 \times M(C) + 14 \times M(H) + M(O) \\ &= 10 \times 12 + 14 \times 1,0 + 16 = 150 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

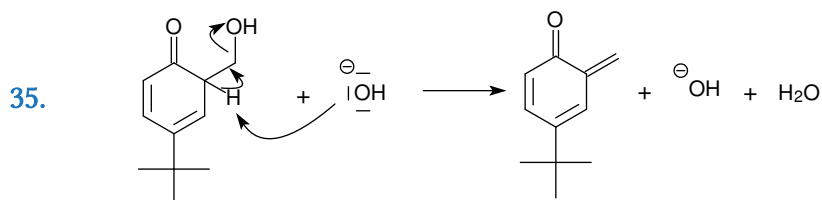
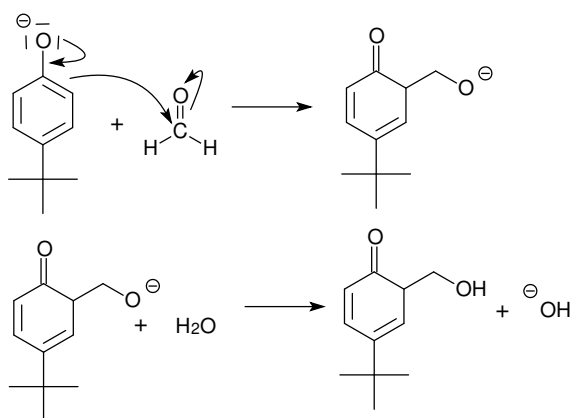
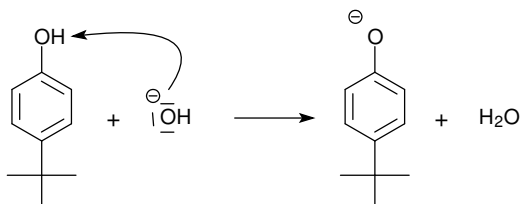
$$\text{D'où : } n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{100}{150} = 0,67 \text{ mol}$$

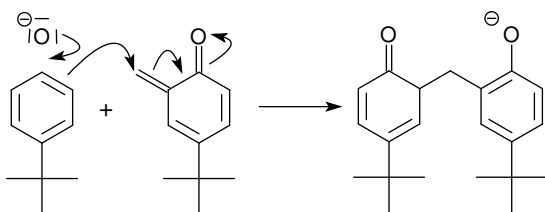
Pour la soude NaOH on a $M(\text{NaOH}) = M(\text{Na}) + M(\text{O}) + M(\text{H}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$$\text{Et } n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{1,2}{40} = 0,030 \text{ mol}$$

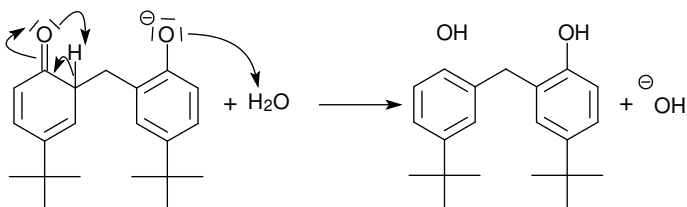
$$\text{Le rapport soude/p-tert-butylphénol vaut } R = \frac{n(\text{NaOH})}{n(A)} = \frac{0,030}{0,67} = 0,044 .$$

Ces proportions conduisent bien à former principalement le tétramère avec un rendement légèrement supérieur à 50 % (voir figure 14).



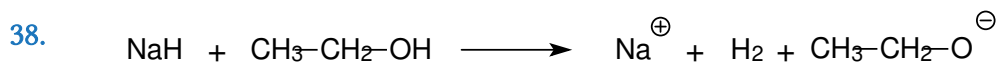


36.

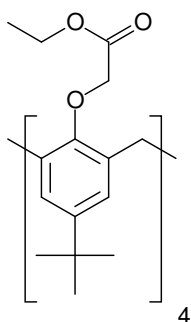


37. En conformation cône, les 4 fonctions hydroxyle forment des liaisons hydrogènes entre elles. Ces liaisons favorisent cette conformation.

3. Synthèse du Calix-Dans4



39.

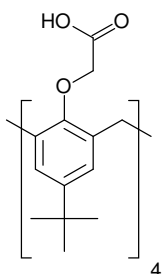


40. La stœchiométrie de la réaction donne : $n(\text{G})=n(\text{E})\times\eta_1$ (η_1 étant le rendement)

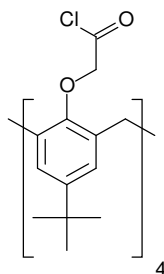
D'où : $m(\text{G})=n(\text{G})\times M(\text{G})=n(\text{E})\times\eta_1\times M(\text{G})=4,6\cdot 10^{-3}\times 0,91\times 992=4,2\text{ g}$

41. Il s'agit d'une réaction de saponification : hydroxyde + ester \rightarrow carboxylate + alcool

42.



43.

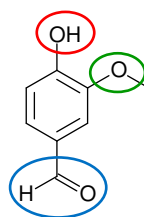


44. $\eta=\eta_1\times\eta_2\times\eta_{3-4}=0,91\times 0,76\times 0,69=48\%$

Partie D : Des isotopes du carbone pour détecter les fraudes

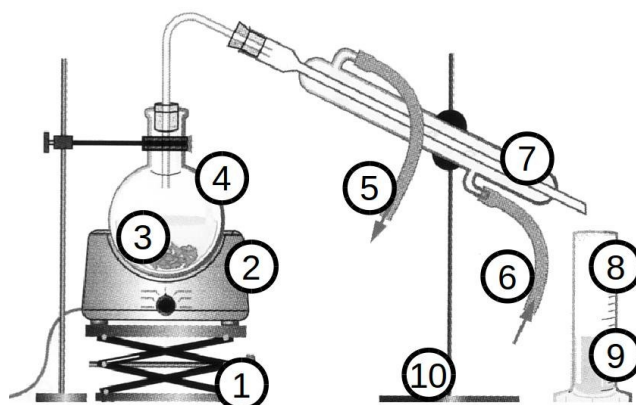
45. Nom des fonctions :

- Fonction alcool (groupe **hydroxyle**)
- Fonction éther-oxyde (groupe **alcoxy**)
- Fonction aldéhyde (groupe **carbonyle**)



1. Synthèse historique de la vanilline à partir de l'eugénol

46.

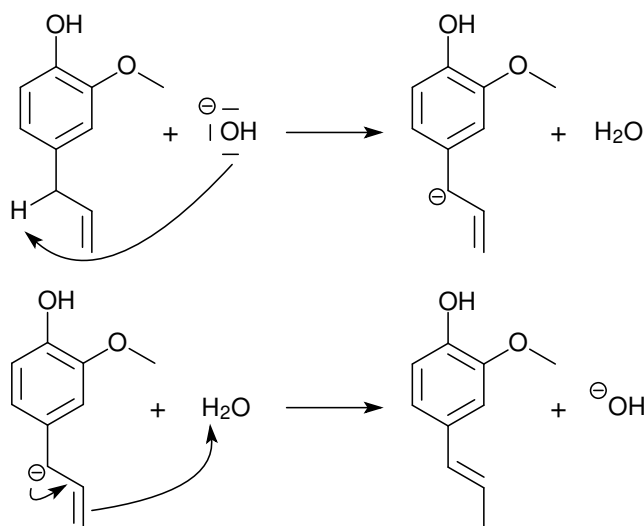


1. Support élévateur
2. Chauffe-ballon
3. Clou de girofle + eau
4. Ballon
5. Sortie d'eau
6. Entrée d'eau
7. Réfrigérant droit à eau
8. Éprouvette graduée
9. Distillat
10. Potence

L'eau contenue dans le ballon est portée à ébullition. En se vaporisant elle emporte des gouttelettes d'huile essentielle. Le tout est liquéfié au niveau du réfrigérant puis récupéré dans une éprouvette graduée.

47. L'eau et l'huile essentielle de clou de girofle sont non miscibles. Le distillat contient essentiellement de l'eau avec des gouttelettes d'huile essentielle en suspension.
48. Les espèces chimiques contenues dans l'huile essentielle extraite peuvent être caractérisées à l'aide d'une chromatographie sur couche mince (CCM).
49. La fonction alcène est plus substituée dans l'isoeugénol que dans l'eugénol. Le premier est donc plus stable que le second d'après la règle de Zaitsev.

50.



51. *Étape n°3* : réaction entre l'isoeugénol et l'anhydride éthanoïque dans un ballon, sous agitation et avec chauffage à reflux.

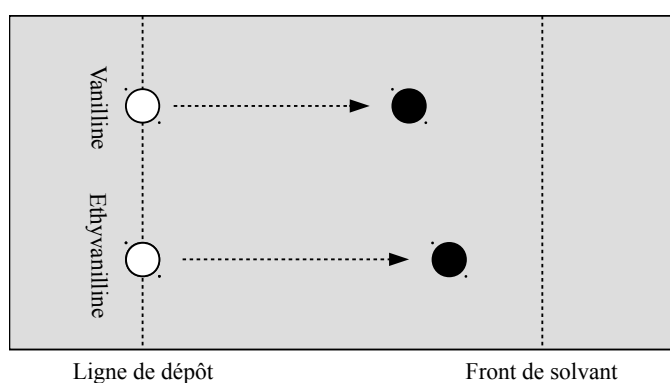
Étape n°4 : réaction à froid entre l'acétate d'isoeugénol et le permanganate de potassium ajouté progressivement et sous agitation.

Étape n°5 : réaction entre l'acétate de vanilline et l'eau en milieu acide dans un ballon, sous agitation et avec chauffage à reflux.

52. Cette synthèse consiste à protéger le groupe hydroxyle de l'eugénol avant d'effectuer une coupure oxydante de la fonction alcényle. Cette oxydation doit s'arrêter à la formation de l'aldéhyde sans aller jusqu'à l'acide carboxylique. Ensuite on déprotège le groupe hydroxyle via une hydrolyse acide.

2. Distinction entre vanilline et éthyvanilline

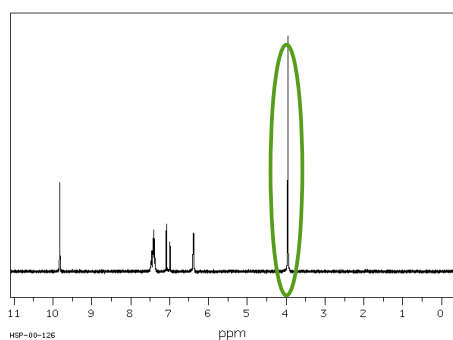
53.



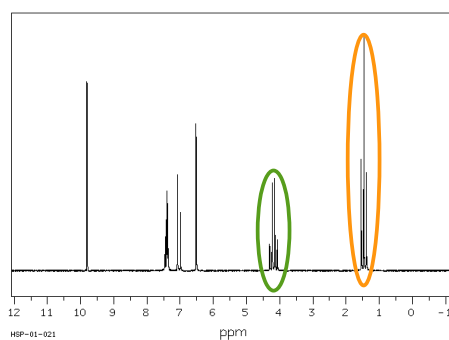
54. Sur le spectre RMN-1H de l'éthyvanilline, on devrait observer un triplet intégrant pour 3 protons. Ce triplet est absent dans le spectre de la vanilline.

Le singulet qui intégrait pour 3 protons dans le spectre de la vanilline se transforme en un quadruplet qui intègre pour 2 protons.

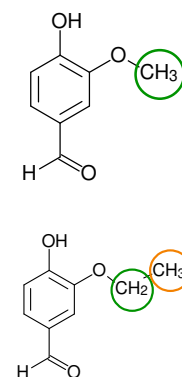
Remarque : voici les spectres RMN -1H de la vanilline et de l'éthylvanilline



Vanilline



Ethylvanilline



Distinction entre vanilline naturelle et synthétique

55. Deux noyaux sont isotopes s'ils ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons/nucléons.

Par exemple, le noyau de carbone a trois isotopes possibles :

- le carbone 12 qui possède 6 protons + 6 neutrons
- le carbone 13 qui possède 6 protons + 7 neutrons
- le carbone 14 qui possède 6 protons + 8 neutrons

56. La loi de décroissance radioactive donne : $N_{^{14}\text{C}}(t) = N_{^{14}\text{C}}(t=0) \times e^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$

$$\text{Sur 100 ans : } \Delta_R(N_{^{14}\text{C}}) = \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0) - N_{^{14}\text{C}}(t)}{N_{^{14}\text{C}}(t=0)} = 1 - e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} = 1 - \exp\left(-\frac{100}{5,73 \cdot 10^3}\right) = 1,7 \%$$

57. L'activité de l'échantillon vaut :

$$A(t) = -\frac{dN_{^{14}\text{C}}(t)}{dt} = \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0)}{t_{1/2}} \times e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} \approx \frac{N_{^{14}\text{C}}(t=0)}{t_{1/2}} \text{ car } t \ll t_{1/2}$$

Notons $N_{V,\text{nat}}$ le nombre de molécules de vanilline d'origine naturelle. Chacune d'elles contient 8 atomes de carbone.

$$N_{^{14}\text{C}}(t=0) = N_{V,\text{nat}} \times 8 \times x(^{14}\text{C})$$

On en déduit le nombre de molécules de vanilline naturelle :

$$N_{V,\text{nat}} = \frac{A(t) \times t_{1/2}}{8 \times x(^{14}\text{C})} = \frac{2,52/60 \times 5,73 \cdot 10^3 \times 365 \times 24 \times 60^2}{8 \times 1,2 \cdot 10^{-12}} = 7,9 \cdot 10^{20} \text{ molécules}$$

Le nombre total de molécules de vanilline dans l'échantillon est :

$$N_{V,\text{tot}} = \frac{m(V) \times N_A}{M(V)} = \frac{1 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{152} = 4,0 \cdot 10^{21} \text{ molécules}$$

La proportion de vanilline naturelle dans l'échantillon vaut :

$$\chi_{\text{nat}} = \frac{N_{V, \text{nat}}}{N_{V, \text{tot}}} = \frac{7,9 \cdot 10^{20}}{4,0 \cdot 10^{21}} = 20 \%$$

58. Pour la vanille Bourbon :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10996,7 - 11237,2}{11237,2} = -21,4 \text{ ‰}$$

Pour la vanilline de synthèse issue du Gaïacol :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10869,7 - 11237,2}{11237,2} = -32,7 \text{ ‰}$$

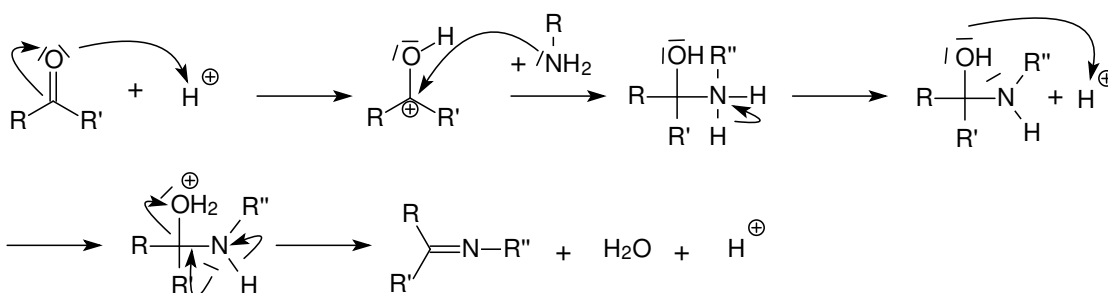
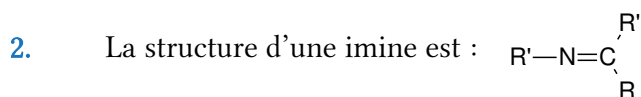
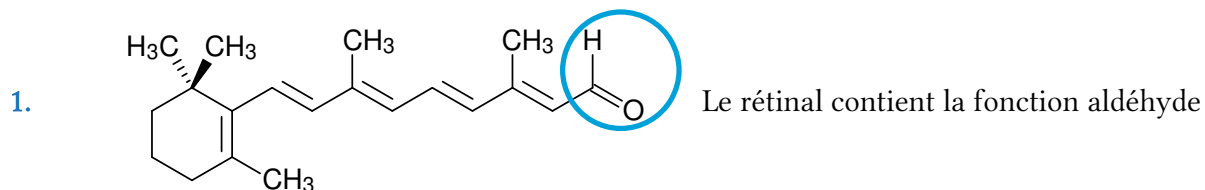
Pour la vanilline de synthèse issue de l'eugénol :

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{éch}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{réf}}} = \frac{10891,1 - 11237,2}{11237,2} = -30,8 \text{ ‰}$$

La mesure de la déviation isotopique permet de différencier la vanilline naturelle des vanillines obtenues par hémisynthèse. Cette méthode est donc plus performante que la mesure de la proportion en carbone 14.

Partie I : La couleur

1.1. Perception de la couleur (Annexes 3.1 et 3.2)



L'opsine doit donc contenir un groupe amine.

3. Le rétinal et le néorétinal sont des diastéréoisomères. Ces deux molécules sont bien différentes car la rotation autour de la double liaison C=C est impossible et pour passer de l'une à l'autre il faut casser des liaisons.
4. Après avoir défini la notion de « système de liaisons conjuguées » les élèves auront à réfléchir à la question suivante : « Pourquoi le rétinal est-il une molécule colorée ? Entoure la partie de cette molécule qui permet de justifier ta réponse. »

1.2. Synthèse additive et synthèse soustractive des couleurs

5. Proposition d'explication : la lumière blanche est composée de lumières colorées. La synthèse soustractive permet d'obtenir de nouvelles couleurs en absorbant certaines de ces couleurs à

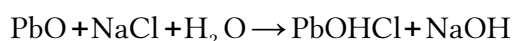
l'aide de pigments ou de colorants. La synthèse additive consiste à former de nouvelles couleurs en superposant plusieurs de ces couleurs en utilisant des sources de lumière colorée.

6. En observant le tableau de loin, les lumières diffusées par ces points voisins se superposent au niveau de la rétine et par synthèse additive forment de nouvelles couleurs. La couleur perçue est alors la somme de toutes les couleurs primaires de la synthèse additives qui n'ont pas été absorbées par les pigments.
7. Les questions 1 et 2 ne semblent pas présenter de difficultés aux élèves.
 - *Question 3* : Les élèves ont des difficultés pour identifier les procédés de séparation liquide-liquide et solide-liquide. Le mot homogène semble mal compris.
 - *Question 4* : Les élèves font la confusion entre les couleurs primaires de la synthèse additive et celle de la synthèse soustractive.
 - *Question 5* : Le mécanisme d'absorption-diffusion (synthèse soustractive) à l'œuvre lorsque la lumière initiale atteint la tenture est mal compris.
8. Proposition de remédiation :
 - Faire des exercices sur les méthodes de séparation, pour chaque méthode de séparation, associer un schéma avec le texte explicatif qui correspond.
 - Construction d'un tableau bilan par les élèves, organisés en groupes de 4, sur les synthèses additives et soustractives (schématisation, couleurs primaires, exemples d'utilisation).
9. Deux explications possibles :
 - Si on se fit au cercle chromatique, le jaune et le bleu ne sont pas des couleurs complémentaires. Leur addition ne donne pas du blanc mais du vert.
 - Les longueurs d'onde des radiations absorbées ne correspondent pas exactement au violet et l'orange et les intensités lumineuses des deux couleurs transmises (le jaune et le bleu) ne sont pas nécessairement égales. L'addition de ces deux couleurs transmises ne conduit pas nécessairement à du blanc.
10. Le cercle chromatique permet de trouver la couleur issue d'une synthèse additive ou soustractive. Dans les deux cas, la couleur résultant de la synthèse de deux couleurs A et B non contigus correspond à la couleur C qui les sépare. Si les deux couleurs A et B sont opposées sur le cercle alors elles sont complémentaires et leur addition/soustraction donne du blanc/noir.

2.1. Analyse documentaire sur la synthèse de la laurionite (khôl égyptien)

11. $Z(\text{Pb}) = 82$. La structure électronique correspondante est obtenue grâce à la règle de Klechkowski : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
 Les 2+2 électrons des couches 6s et 6p peuvent être facilement arrachés. Les deux états d'oxydation courants du plomb sont le plomb II Pb^{2+} et le plomb IV Pb^{4+} .

12. L'équation de la réaction décrite par Dioscoride est :



13.
$$n(\text{PbO}) = \frac{m(\text{PbO})}{M(\text{PbO})} = \frac{324}{207+16} = 1,45 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{5 \times 3,41 \times 3 \times 30}{58,5} = 26,23 \text{ mol}$$

L'élimination de l'eau permet d'extraire la soude qui y est dissoute et ainsi de déplacer l'équilibre de la réaction de la question 12 vers la production de la laurionite d'après le principe de Le Châtelier qui stipule que « lorsqu'un système chimique en équilibre subit une perturbation alors celui-ci évolue vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'opposant à la perturbation ».

14. Il faut étudier les équilibres entre :

- la laurionite PbOHCl et les ions $\text{Pb}^{2+} \rightarrow$ droite n°1
- les ions Pb^{2+} et la blixite $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \rightarrow$ droite n°2
- la blixite $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ et la laurionite $\text{PbOHCl} \rightarrow$ droite n°3

Droite n°1 :

$$K_1^0 = \frac{[\text{H}^+][\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]} \text{ ie } \text{p}K_1^0 = -\log(K_1^0) = \text{pH} + \log[\text{Pb}^{2+}] + \log[\text{Cl}^-] - \log[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}]$$

$$\begin{aligned} \log[\text{Cl}^-] &= \text{p}K_1 - \log[\text{Pb}^{2+}] + \log[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}] - \text{pH} \\ &= 3,2 - (-2) + (-2) - \text{pH} \\ &= 3,2 - \text{pH} \end{aligned}$$

Droite n°2 :

$$K_2^0 = \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^4 [\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4]}{[\text{PbOHCl}]^8}$$

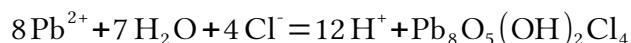
D'où $\text{p}K_2^0 = 4 \text{pH} - 4 \log[\text{Cl}^-] - \log[\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4] + 8 \log[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}]$

$$\begin{aligned} \log[\text{Cl}^-] &= -\text{p}K_2^0/4 + \text{pH} - \log[\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4]/4 + 2 \log[\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}] \\ &= -16/4 - (-2/4) + 2 \times (-2) + \text{pH} \\ &= -7,5 + \text{pH} \end{aligned}$$

Droite n°3 :

Il faut établir l'équation de la réaction qui régit l'équilibre entre la blixite et la laurionite.

En combinant les équations (1) et (2) de l'énoncé, on obtient :



La constante de réaction associée vaut : $K_3^0 = \frac{[\text{Pb}^{2+}]^8 [\text{Cl}^-]^4}{[\text{H}^+]^{12} [\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4]} = (K_1^0)^8 \times K_2^0$

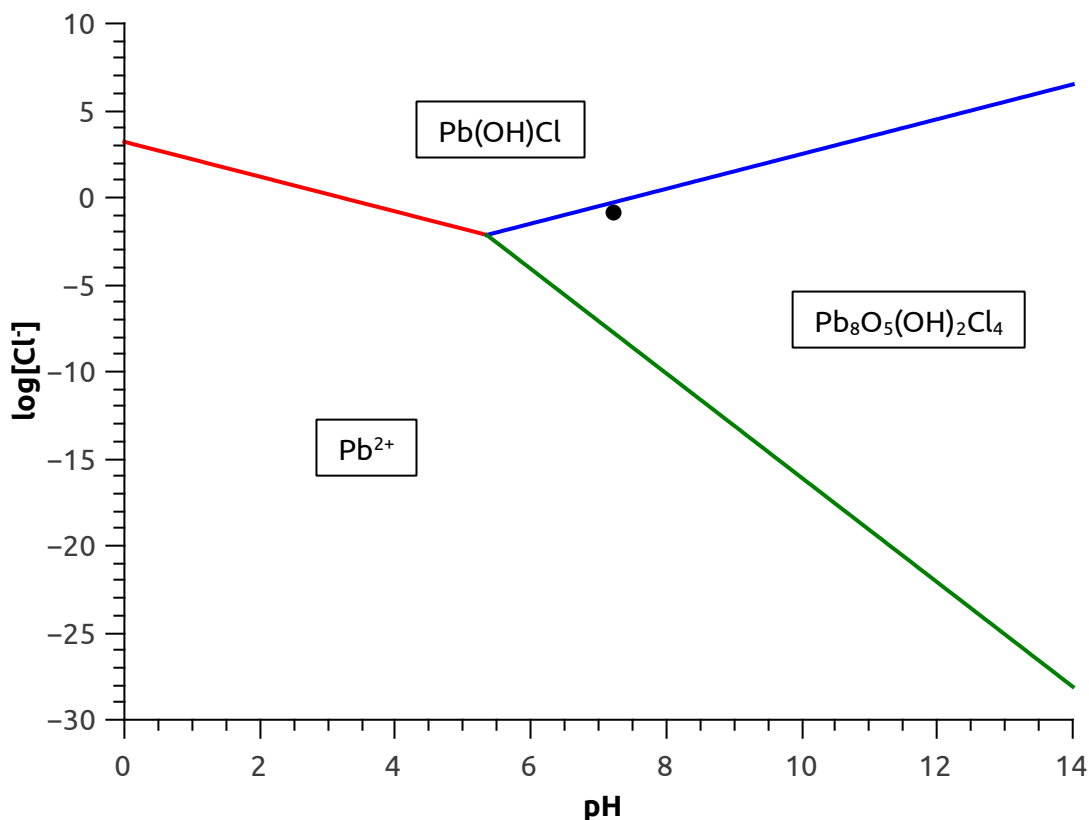
D'où : $\text{p}K_3^0 = -8\log[\text{Pb}^{2+}] - 4\log[\text{Cl}^-] - 12\text{pH} + \log[\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$

$$\begin{aligned} \log[\text{Cl}^-] &= -\text{p}K_3^0/4 - 2\log[\text{Pb}^{2+}] + \log[\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{OH})_2\text{Cl}_4]/4 - 3\text{pH} \\ &= (3,2 \times 8 + 16)/4 - 2 \times (-2) + (-2)/4 - 3\text{pH} \\ &= 13,9 - 3\text{pH} \end{aligned}$$

L'intersection des 3 droites se fait pour un pH tel que :

$$3,2 - \text{pH} = -7,5 + \text{pH} = 13,9 - 3\text{pH}$$

Soit pour $\text{pH} = 5,35$ ce qui correspond à $\log[\text{Cl}^-] = -2,15$.



15. La masse de chlorure de sodium contenue dans un litre de sérum physiologique est :

$$m(\text{NaCl}) = \rho \times d \times \%m = 1000 \times 1,00 \times 0,009 = 9 \text{ g}$$

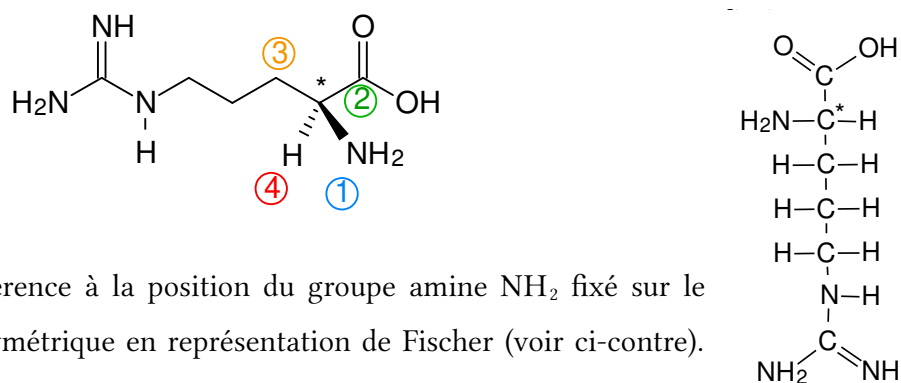
$$\text{Soit } n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{9}{23 + 35,5} = 0,154 \text{ mol et } [\text{Cl}^-] = 0,154 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Le point correspondant au sérum physiologique aura pour coordonnées :

$$(\log[\text{Cl}^-]; \text{pH}) = (-0,81; 7,2) \text{ (point noir sur le graphique)}$$

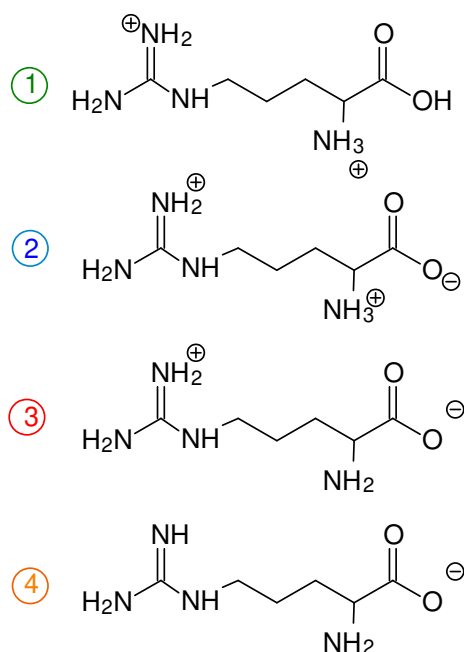
La laurionite n'est pas stable dans la liquide lacrymale (elle se transforme en blixite). À la fin de la « recette », l'élimination de l'eau (et de la soude qu'elle contient) permet d'abaisser le pH de la préparation et ainsi d'assurer la stabilité de la laurionite.

16. L'ordre de chaque fragment fixé sur le carbone asymétrique (marqué par une *) est défini par les règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP). La configuration absolue de ce carbone est S.

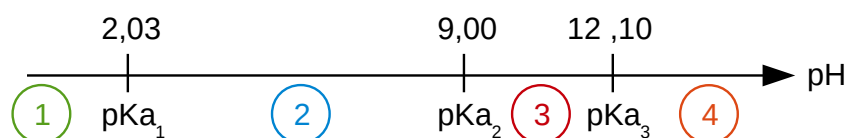


La lettre L fait référence à la position du groupe amine NH_2 fixé sur le dernier carbone asymétrique en représentation de Fischer (voir ci-contre). Ici, il est à gauche, la molécule est dite L.

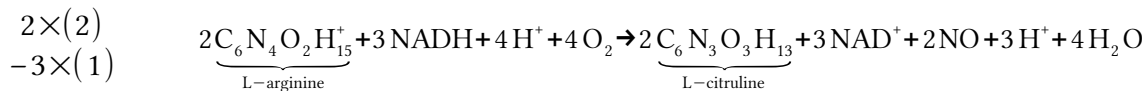
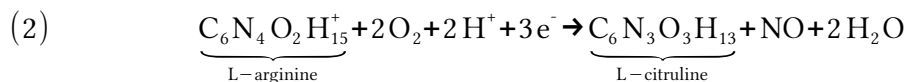
17. Les 4 formes possibles de la L-arginine sont :



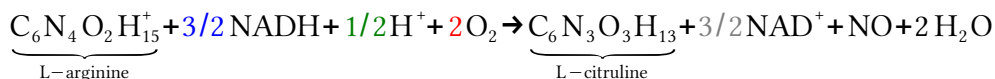
Le diagramme de prédominance correspondant est :



Le pH intracellulaire est de l'ordre de 7 la forme de la L-arginine qui prédomine est bien la forme n°2 qui est représentée sur l'énoncé.



En simplifiant par 3H^+ et en divisant les nombres stœchiométriques par 2 on obtient :



Soit : $a=3/2$ $b=1/2$ $c=2$ $d=3/2$

18. Difficultés potentielles pour un élève de seconde :

- pour compter les atomes de part et d'autre de l'équation de réaction.
- pour compter correctement les charges des entités chimiques
- pour choisir quel est le nombre stœchiométrique à ajuster en premier.

19. Les ions Pb^{2+} et Ca^{2+} possèdent la même charge électrique et des rayons ioniques proches.

2.2. Quelques aspects de la photographie argentique



21. L'hydroquinone possède deux fonctions hydroxyle dont le caractère acide est renforcé par la stabilisation par résonance de sa dibase conjuguée.

Les équations de réactions chimiques utiles par la suite sont :

| Équation de réaction | Constante de réaction |
|--|---|
| $\text{H}_2\text{Q} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HQ}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | $k_{a1} = [\text{H}^+][\text{QH}^-]/[\text{H}_2\text{Q}]$ |
| $\text{HQ}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Q}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ | $k_{a2} = [\text{H}^+][\text{Q}^{2-}]/[\text{HQ}^-]$ |
| $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | $k_e = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ |

• État initial :

○ $n_i(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \times V = 1,0 \times 100 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ mol}$

○ $n_i(\text{H}_2\text{Q}) = \frac{m(\text{H}_2\text{Q})}{M(\text{H}_2\text{Q})} = \frac{2,5}{6 \times 12 + 6 + 2 + 16} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

• 1^{ère} réaction : réaction entre les ions hydroxyde OH^- et l'hydroquinone H_2Q



La constante de cette réaction est très supérieure à 1, elle est totale.

- 2^{ème} réaction : réaction entre les ions hydroxyde OH⁻ et les ions HQ⁻



La constante de cette réaction est très supérieure à 1, elle est totale.

- État final :

- $n_f(\text{OH}^-) = 0,1 - 2 \times 2,3 \cdot 10^{-2} = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mol
- $n_f(\text{H}_2\text{Q}) = 0$ mol
- $n_f(\text{HQ}^-) = 0$ mol
- $n_f(\text{Q}^{2-}) = 2,3 \cdot 10^{-2}$ mol

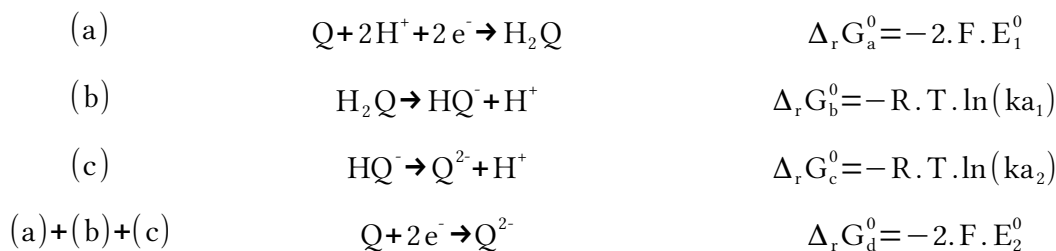
Dans l'état final, la concentration en ions hydroxyde vaut :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_f(\text{OH}^-)}{V_{\text{tot}}} = \frac{5,4 \cdot 10^{-2}}{200 \cdot 10^{-3}} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit : $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \text{p}k_e + \log[\text{OH}^-] = 14 + \log(0,27) = 13,4$

À ce pH, c'est bien la forme Q²⁻ de l'hydroquinone prédomine.

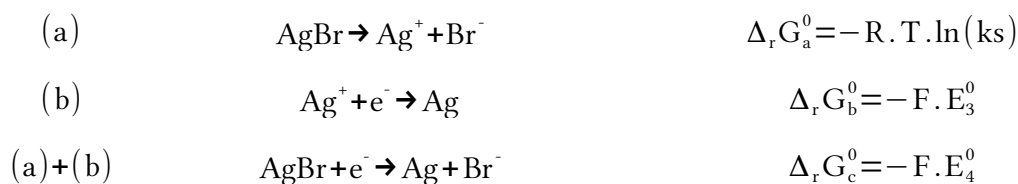
22. La véritable demi-équation électronique est : $\text{Q} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Q}^{2-}$



D'après le loi de Hess : $\Delta_r G_d^0 = \Delta_r G_a^0 + \Delta_r G_b^0 + \Delta_r G_c^0$.

On en déduit : $E_2^0 = E_1^0 - \frac{RT \cdot \ln(10)}{2 \cdot F} (\text{p}k_{a_1} + \text{p}k_{a_2}) = 0,055 \text{ V}$

23. La demi-équation électronique étudiée est : $\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$



De plus $\Delta_r G_c^0 = \Delta_r G_a^0 + \Delta_r G_b^0$

On en déduit : $E_4^0 = E_3^0 - \frac{RT \cdot \ln(10)}{F} \text{p}K_s = 0,080 \text{ V}$

24. $2\text{AgBr} + \text{Q}^{2-} \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Br}^- + \text{Q}$

25. • Données :

| | | | |
|-------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Temps de réaction | t ₁ = 3 min | t ₂ = 8 min | t ₃ = ? |
|-------------------|------------------------|------------------------|--------------------|

| | | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| Température de réaction | $T_1 = 298 \text{ K}$ | $T_2 = 290 \text{ K}$ | $T_3 = 288 \text{ K (15°C)}$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|

- Hypothèses :
 - La vitesse de la réaction de révélation est proportionnelle à une constante notée k .
 - Cette constante k vérifie la loi empirique d'Arrhénius : $k = A \times e^{-E_a/(RT)}$
 - L'énergie d'activation E_a ne dépend pas de la température T
 - Le temps de réaction t est inversement proportionnel à la constante de réaction k .
- 1^{ère} étape : calcul de l'énergie d'activation

En utilisant la loi d'Arrhénius : $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \times (1/T_1 - 1/T_2)}$

Comme t est inversement proportionnel à k : $\frac{t_1}{t_2} = e^{\frac{E_a}{R} \times (1/T_1 - 1/T_2)}$

Soit $E_a = R \times \frac{\ln(t_1/t_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = 8,31 \times \frac{\ln(3/8)}{1/298 - 1/290} = 8,8 \cdot 10^4 \text{ J}$

- 2^{ème} étape : calcul du temps de réaction à 15°C

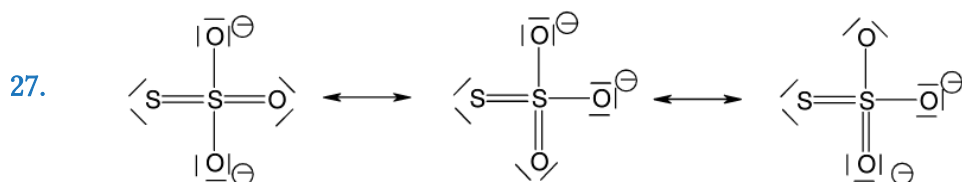
En utilisant un raisonnement analogue au précédent : $\frac{t_3}{t_2} = e^{\frac{E_a}{R} \times (1/T_3 - 1/T_2)}$

Soit $t_3 = t_2 \times e^{\frac{E_a}{R} \times (1/T_3 - 1/T_2)} = 8 \times e^{\frac{8,8 \cdot 10^4}{8,31} \times (1/288 - 1/290)} = 10,3 \text{ min}$

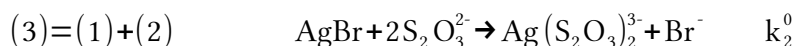
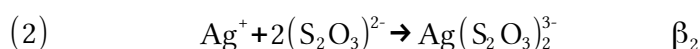
A 15°C le temps de révélation sera de 10 min et 19 s.

26. L'opération de révélation doit être limitée dans le temps pour éviter d'obtenir une image trop contrastée.

Le bain d'arrêt est un liquide acide (pH~4) qui transforme la totalité de l'hydroquinone basique (Q^{2-}) en hydroquinone acide (H_2Q). Ainsi le potentiel oxydoréduction du nouveau couple en jeu (Q/H_2Q) est plus élevé et la réduction des ions Ag^+ par l'hydroquinone ne se fait plus.



La molécule de thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) est de type AX_4 elle a donc une géométrie tétraédrique.



On obtient : $k_2^0 = ks \times \beta_2 = 10^{-12} \times 10^{13,5} = 31 \gg 1$

29. $m_{\text{tot}}(\text{AgBr}) = 2000 \times 120 \cdot 10^{-3} = 240 \text{ g}$

$$n_{\text{tot}}(\text{AgBr}) = \frac{m_{\text{tot}}(\text{AgBr})}{M(\text{AgBr})} = \frac{240}{108 + 80} = 1,28 \text{ mol}$$

La quantité de thiosulfate à utiliser est : $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 \times n(\text{AgBr}) = 2,56 \text{ mol}$

Ce qui correspond à une masse :

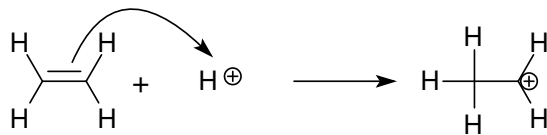
$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \\ &= 2,56 \times (2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16) \\ &= 404,48 \text{ g} \end{aligned}$$

30. Proposition d'activité : Prise d'une photographie argentique et traitement.

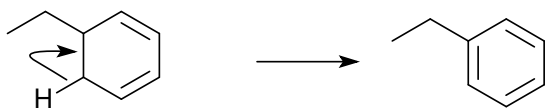
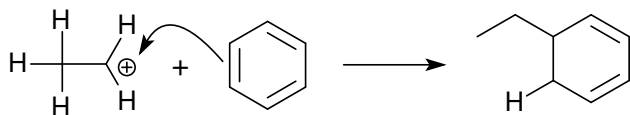
Les élèves ont à leur disposition différents produits (hydroquinone, acide acétique, thiosulfate de sodium). En travaillant par groupes de 4, ils doivent proposer et mettre en œuvre un protocole pour préparer les solutions qui seront utilisées lors du développement de la photographie. Une fois ces solutions prêtes, chaque élève photographie une scène de son choix puis la développe en chambre noire (en respectant les conditions de sécurité).

Pour aller plus loin, on peut leur demander d'écrire les équations des réactions qui correspondent à chaque étape du traitement (révélation, arrêt, fixation).

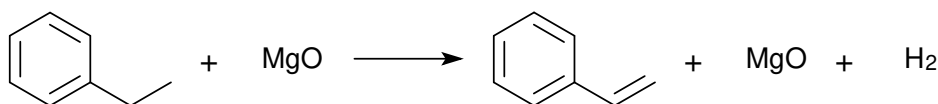
2.3. Quand la chimie rime avec poésie : le chant du styrène



31.



32.



Pour un élève de terminale S, il s'agit d'une réaction d'élimination (avec catalyse hétérogène).

33. L'enthalpie libre standard de réaction est donnée par :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \\ &= -R \cdot T \cdot \ln K^\circ(T)\end{aligned}$$

Dans l'approximation d'Ellingham l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendants de la température T et on a :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2} \text{ (relation de Van't Hoff) et } \frac{d(T \cdot \ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R \times \ln(K^\circ_{600}/K^\circ_{750})}{1/T_{750} - 1/T_{600}}$$

De la première relation on déduit :

$$\begin{aligned}&= \frac{8,31 \times \ln(1,24 \cdot 10^{-4}/1,92 \cdot 10^{-2})}{1/750 - 1/600} \\ &= 126 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\circ = R \times \frac{T_{750} \times \ln K^\circ_{750} - T_{600} \times \ln K^\circ_{600}}{T_{750} - T_{600}}$$

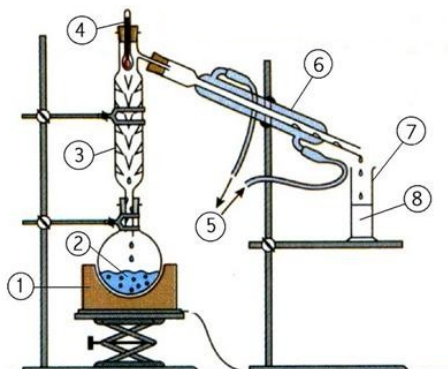
De la seconde on en déduit :

$$\begin{aligned}&= 8,31 \times \frac{750 \times \ln(1,92 \cdot 10^{-2}) - 600 \times \ln(1,24 \cdot 10^{-4})}{750 - 600} \\ &= 135 \text{ J/K/mol}\end{aligned}$$

L'enthalpie standard de réaction est positive, la réaction est endothermique, elle est favorisée par une augmentation de la température en vertu des lois de modération de Le Chatelier.

L'entropie standard de réaction est positive, la réaction produit de la matière gazeuse, elle est favorisée par une diminution de la pression en vertu des lois de modération de Le Chatelier.

34.



1. Chauffe-ballon
2. Résine de styrax + solvant
3. Colonne vigreux
4. Thermomètre
5. Circulation d'eau
6. Réfrigérant à eau
7. Éprouvette graduée
8. Distillat (styrène)

35.

Le styrène est obtenu par polymérisation de molécules de styrène. La polymérisation consiste à former des liaisons entre de petites molécules appelées monomères (le styrène) pour obtenir une grosse molécule appelée polymère (le polystyrène). Cette dernière, composée de nombreux atomes, a une masse molaire élevée.

36.

Pour un solvant donné, un pigment est une espèce colorée non soluble dans ce solvant. À l'inverse, un colorant y sera soluble.

37.

Pistes de questionnement :

- Dans le poème, identifie les deux méthodes qui permettent d'obtenir du styrène.

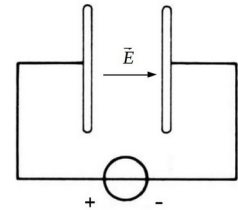
- À partir de la phrase suivante, propose une définition pour le terme matériau artificiel. « Le styrène est un matériau qui peut-être de synthèse ou d'origine naturelle. En revanche, le polystyrène est un matériau artificiel. »

Partie III : Analyse d'œuvres d'art

3.1. La méthode PIXE (annexe 3.6)

38. Proton : 1 proton + 0 neutron → charge +e
 Deutéron : 1 proton + 1 neutron → charge +e
 Alpha : 2 protons + 2 neutrons → charge +2e

39. Les ions subissent une force $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ avec $q > 0C$. Ils se déplacent donc vers la droite.



40. L'ion formé à l'issue de l'étape n°1 n'est pas dans son état fondamental, car il contient une couche électronique interne, de basse énergie, incomplète, il est donc instable.
41. La désexcitation d'un électron au sein d'un atome va émettre un photon. L'énergie de ce photon est quantifiée et sera égale à la différence d'énergie entre le niveau électronique de départ et celui d'arrivée. L'énergie de chacun de ces niveaux est caractéristique d'un atome.
42. Problématique :

- Le manuscrit analysé est-il réellement un manuscrit copte ?

Données :

- un document sur les encres métallo-gallique
- un document sur la méthode PIXE
- le diagramme d'énergie de l'élément fer (gradué en keV)
- le spectre X du manuscrit obtenu par la méthode PIXE (l'axe des abscisses sera modifié pour faire apparaître les fréquences)
- la formule $\Delta E = h \times \nu$

Difficultés possibles :

- pour calculer les énergies de chacune des transitions électroniques du fer à l'aide du diagramme d'énergie.
- pour utiliser la formule $\Delta E = h \times \nu$ notamment au niveau des unités.

Compétences mises en jeu :

- Interpréter les échanges d'énergie entre lumière et matière
- Utiliser la relation $\Delta E = h \times \nu$ pour exploiter un diagramme de niveaux d'énergie

3.2. À propos du synchrotron SOLEIL (annexe 3.7)

43. L'électron n'est soumis qu'à la seule force magnétique : $\vec{F}_m = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$ avec $q = -e$.

Le travail de cette force est : $W(\vec{F}_m) = (q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot (\vec{v} \cdot dt) = 0$ J

D'après le théorème de l'énergie cinétique :

$$\Delta E_c = W(\vec{F}_m) = 0 \text{ J soit } E_c = \text{Constante}$$

44. Dans le repère de Frenet, la vitesse vaut : $\vec{v} = v \cdot \vec{u}_T$.

L'accélération vaut : $\vec{a} = a_T \vec{u}_T + a_N \vec{u}_N$ avec $a_T = dv/dt$ et $a_N = v^2/\rho$.

La force magnétique vaut : $\vec{F}_m = -e \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} = e \cdot v_T \cdot B_0 \cdot \vec{u}_N$

La deuxième loi de Newton appliquée à l'électron donne : $m_e \cdot \vec{a} = \vec{F}_m$

En projection sur \vec{u}_N et sur \vec{u}_T on obtient :

$$m_e \cdot dv/dt = 0 \quad (\text{A})$$

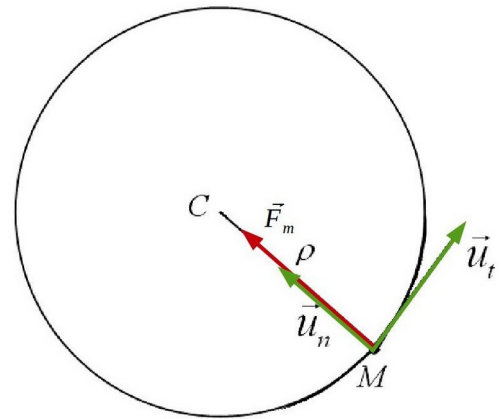
$$m_e \cdot v^2/\rho = +e \cdot v \cdot B_0 \quad (\text{B})$$

$$a_z = 0 \quad (\text{C})$$

D'après (C), le mouvement est contenu dans le plan Oxy. D'après (A) on sait que $v = \text{constante} = v_0$.

Donc dans (B), le rayon de courbure ρ est nécessairement constant, c'est le rayon du cercle décrit par l'électron et il vaut :

$$\rho = \frac{m_e \cdot v_0}{e \cdot B_0}$$



45. D'après le texte, les électrons entrent dans l'anneau de stockage avec une énergie de 2 750 MeV. Pour calculer la valeur de γ on utilise la relation de l'énoncé :

$$\gamma = \frac{E}{m \cdot c^2} = \frac{2750 \cdot 10^6}{511 \cdot 10^3} = 5,38 \cdot 10^3 \gg 1$$

L'étude précédente, classique, ne peut s'appliquer pour ces électrons relativistes.

En revanche l'étude reste similaire, il suffit de faire la modification suivante : $m_e \rightarrow \gamma \cdot m_e$ et $v_0 \rightarrow c$ (car $\gamma \gg 1$).

On obtient alors : $\rho = \frac{\gamma \cdot m_e \cdot v_0}{e \cdot B_0} = \frac{5,38 \cdot 10^3 \times 9,1 \cdot 10^{-31} \times 3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,71} = 5,4 \text{ m}$

46. Non, l'émission d'un rayonnement électromagnétique doit se traduire par une perte d'énergie cinétique.
47. Estimons la vitesse v des électrons :

À l'entrée dans le booster : $\gamma = \frac{E}{m \cdot c^2} = \frac{100 \cdot 10^6}{511 \cdot 10^3} = 196 \gg 1$ donc $v_i \approx c$

À la sortie du booster : $\gamma = \frac{E}{m \cdot c^2} = \frac{2750 \cdot 10^6}{511 \cdot 10^3} = 5,38 \cdot 10^3 \gg 1$ donc $v_f \approx c$

Lorsque les électrons sont dans le booster, les électrons se déplacent à une vitesse très proche de celle de la lumière.

D'après le schéma du synchrotron SOLEIL, le rayon du booster est égal à environ la moitié de celui de l'anneau de stockage.

$$P_{\text{booster}} = 2 \cdot \pi \cdot R_{\text{booster}} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{1}{2} \times R_{\text{anneau}} = \frac{1}{2} \times P_{\text{anneau}} = \frac{1}{2} \times 354 = 177 \text{ m}$$

Le nombre de tours de booster parcourus par l'électron vaut :

$$N = \frac{c \times t}{P_{\text{booster}}} = \frac{3 \cdot 10^8 \times 0,2}{160} = 339 \text{ 000 tours}$$

48. Coups de pouce :

- Pour calculer la distance parcourue par un électron il faut calculer sa vitesse.
- La vitesse d'un électron peut-être calculée à partir du coefficient γ .
- Le facteur γ peut-être calculé à partir de l'énergie de l'électron.
- La vitesse d'un électron varie-t-elle sensiblement entre l'instant où il rentre dans le booster et l'instant où il le quitte ?
- Le schéma du synchrotron pourrait être utile pour déterminer le périmètre du booster.

49. Dans le cadre de la relativité restreinte, la mesure des longueurs et des durées dépend du référentiel (galiléen) d'étude. Toute cette théorie découle d'un postulat initial « la vitesse de la lumière dans le vide est indépendante du référentiel d'étude ».

50. Il faut donner l'unité de la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 aux élèves ($C^2 \cdot s^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$).

Ils peuvent aussi rencontrer des difficultés pour déterminer l'unité de la puissance P. Dans ce cas il faut rappeler les relations $P = E / \Delta t$ et $E_c = 1/2 \cdot m \cdot v^2$, deux formules en lien avec le programme de Terminale S.

51. La cartographie d'un tableau pour un élément chimique consiste à détecter, par radiographie X ou par une autre méthode, la présence de cet élément dans chacune des zones du tableau. Sa présence permettra d'attester de l'utilisation d'au moins un pigment qui contient cet élément. En croisant la cartographie de plusieurs éléments, on peut identifier les pigments utilisés, en déduire la couleur des zones cartographiées et ainsi reconstruire une image cachée.

2015 – COMPOSITION :

VERS UNE « TERRE EXTRASOLAIRE »

1. Analyse de la composition chimique des météorites

1. La formule brute de (III.b) est NH_3 le nombre stœchiométrique associé est 2.
- 2.

| A+ | B | C+ | D+ |
|----|---|----|----|
| | | | |

3. La masse molaire globale du produit que l'on souhaite récupérer est :

$$\begin{aligned}
 M_{\text{tot}} &= 5 \times M(\text{C}) + 9 \times M(\text{H}) + 6 \times M(\text{N}) + M(\text{Cl}) + M(\text{O}) \\
 &= 5 \times 12,0 + 9 \times 1,00 + 6 \times 14,0 + 35,5 + 16,0 \\
 &= 204,5 \text{ g.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

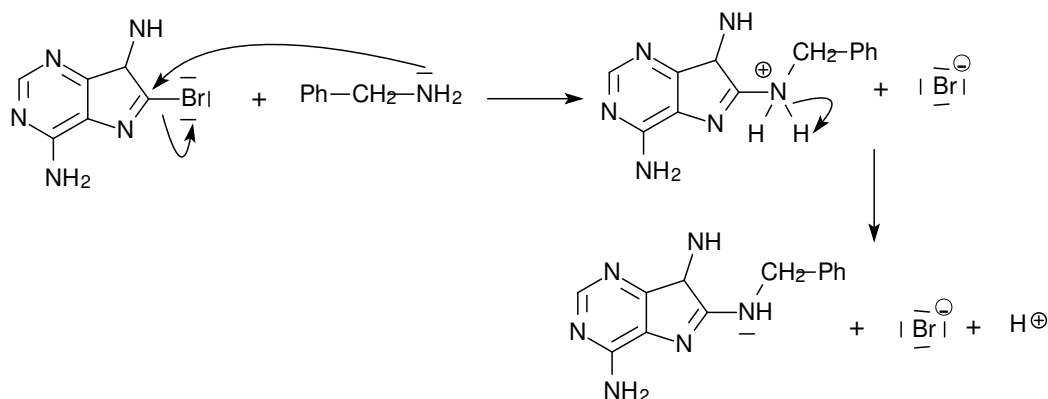
Le pourcentage massique en chacun des constituants se calcule comme suit :

$$\%_m(i) = \frac{m(i)}{m_{\text{tot}}} = \frac{n(i) \times M(i)}{M_{\text{tot}}}$$

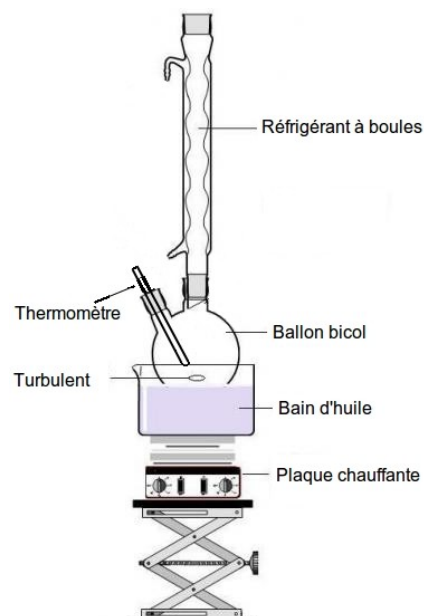
Ainsi : $\%_m(\text{C}) = \frac{5 \times 12,0}{204,5} = 29,3\%$, $\%_m(\text{Cl}) = 17,4\%$, $\%_m(\text{H}) = 4,40\%$, $\%_m(\text{N}) = 41,1\%$

Ces valeurs sont conformes à celles de l'analyse quantitative, le produit est pur.

- 4.




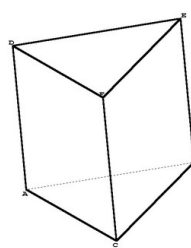
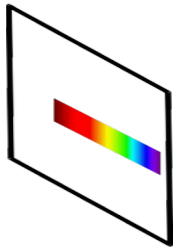


5. Cette première étape peut être réalisée à l'aide d'un montage de chauffage à reflux. Le ballon bicol contient la bromoadénine et la benzylamine.
6. Le sodium solide est un puissant réducteur, il doit être utilisé en milieu rigoureusement anhydre sous peine d'être oxydé par l'eau lors d'une réaction violente.
7. $(VII) + 2Na + 2NH_3 \rightarrow (I) + C_6H_5CH_3 + NaNH_2$
 Sous forme de corps simple, le sodium a un nombre d'oxydation $no_i(Na) = 0$. Dans $NaNH_2$ il a un nombre d'oxydation $no_f(Na) = +1$ il a donc été oxydé. La molécule (VII) est donc réduite.



2. Décomposition de la lumière des étoiles

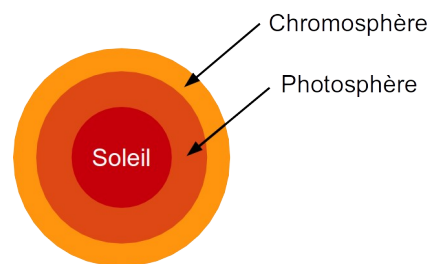
8. Cette gravure représente Newton en train de réaliser la décomposition de la lumière blanche du Soleil à l'aide d'un prisme.
- 9.a. Pour réaliser cette expérience en TP, il faut :
- Une source de lumière blanche thermique (ampoule à incandescence)
 - Une fente source
 - Une lentille convergente
 - Un prisme en verre dispersif
 - Un écran blanc
- 9.b.

| Source de lumière | Fente source | Lentille convergente | Prisme | Écran |
|---|---|---|---|---|
|  |  |  |  |  |

- 9.c. Les compétences qui peuvent être travaillées lors de cette activité sont :
- Savoir qu'un corps chaud émet un rayonnement continu, dont les propriétés dépendent de la température.
 - Utiliser un système dispersif pour visualiser des spectres d'émission et d'absorption et comparer ces spectres à celui de la lumière blanche.

- Interpréter qualitativement la dispersion de la lumière blanche par un prisme

10.a. Le fond lumineux continu est dû à la photosphère du Soleil constitué de gaz chaud et dense. Les raies d'absorption sont dues aux éléments chimiques contenus dans la chromosphère du Soleil composé de gaz diffus.



10.b. Problématique possible :

- Quelle est la composition chimique de la photosphère du Soleil ?

Type d'activité :

- Activité expérimentale en demi-classe, travail en binôme.

Prérequis :

- Savoir ce que sont ses spectres d'émission et d'absorption. Savoir reconnaître des spectres thermiques et de raies.
- Savoir qu'un spectre de raies est caractéristique d'une espèce chimique et que les raies sont repérées par leur longueur d'onde.

Documents à disposition :

1. Schéma de la composition externe d'une étoile et caractéristiques
2. Méthode de construction et d'utilisation d'une droite d'étalonnage
3. Notice du tableur-grapheur Régressi.
4. Spectre du Soleil et de l'argon (figure 8)
5. Tableau avec les principales raies des éléments chimiques courants
6. Aide ponctuelle sur papier (sur demande de l'élève)

Proposition de correction :

Les raies d'absorption sont dues aux gaz présents dans la chromosphère du Soleil et qui absorbent une partie de la lumière émise par la photosphère.

Sur Régressi, on trace la courbe d'étalonnage $\lambda = f(\delta)$ à l'aide du spectre de l'argon et on détermine graphiquement, en utilisant les curseurs, la longueur d'onde correspondant aux raies du soleil d'abscisses $\delta_1, \delta_2, \dots$. On obtient :

| n° de raie | δ en cm. | λ en nm | n° de raie | δ en cm. | λ en nm |
|------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0,19 | 392,4 | 9 | 7,98 | 490,6 |
| 2 | 0,48 | 396,1 | 10 | 8,29 | 494,5 |
| 3 | 1,5 | 408,9 | 11 | 8,59 | 498,2 |
| 4 | 2,49 | 421,4 | 12 | 9,98 | 515,8 |
| 5 | 3,39 | 432,7 | 13 | 10,78 | 525,8 |
| 6 | 3,79 | 437,8 | 14 | 11,28 | 532,1 |

| | | | | | |
|---|------|-------|----|-------|-------|
| 7 | 5,99 | 465,5 | 15 | 11,59 | 536,0 |
| 8 | 7,58 | 485,5 | | | |

Il faut identifier chacune des raies avec celle du tableau 3.

| Entité | Longueurs d'onde des raies (en nm) | | | | |
|------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H | 410 | 434 | 486,1 | 656,3 | |
| Na | 589 | 589,6 | | | |
| Mg | 470,3 | 516,7 | | | |
| Ca | 422,7 | 458,2 | 526,2 | 527 | |
| Ca ²⁺ | 393 | 396,8 | | | |
| Fe | 438,3 | 489,1 | 491,9 | 495,7 | 532,8 |
| Ti | 466,8 | 469,1 | 498,2 | | |
| Mn | 403,6 | | | | |
| Ni | 508 | | | | |

Conclusion : La chromosphère du Soleil contient, entre autres, de l'hydrogène, du magnésium, du calcium et l'ion calcium II, du fer et du titane.

3. Réalisation d'un spectre à l'aide d'un réseau de diffraction

3.1. Diffraction par une fente

11. L'importance du phénomène de diffraction dépend de la largeur b de la fente. Plus elle est faible et plus la lumière est diffractée.
12. Il n'y a diffraction que si la longueur caractéristique de l'objet diffractant (largeur ou hauteur de la fente) est faible devant la longueur d'onde de la lumière diffractée. Ici $b \ll \lambda$ mais $L \gg \lambda$ donc il n'y aura diffraction que selon (Ox) .
13. Le maximum de luminosité est obtenu pour $\theta = i$ ce qui correspond à la position de l'image géométrique de la fente pour laquelle il n'y a pas de dispersion de la lumière.
14. Dans les conditions de Fraunhofer (à l'infini) la largeur angulaire de la tache centrale de diffraction vaut : $\alpha \approx \tan(\alpha) = 2 \cdot \lambda / b$

3.2. Utilisation d'un réseau par transmission

$$15. \quad \delta_{O_k, O_{k+1}} = I_k O_{k+1} - O_k J_k = a \cdot \sin(i) - a \cdot \sin(\theta)$$

Le déphasage correspondant vaut : $\phi = \delta_{O_k, O_{k+1}} \times \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot a}{\lambda} (\sin(i) - \sin(\theta))$

16. Les ondes interfèrent de manière constructive s'il existe $p \in \mathbb{N}$ tel que $\phi = p \cdot 2\pi$.

D'où la relation fondamentale des réseaux : $p \cdot \frac{\lambda}{a} = \sin(i) - \sin(\theta)$

17. Les maxima principaux sont associés aux ordres $p = \dots -2, -1, 0, +1, +2 \dots$ et correspondent aux endroits auxquels les interférences sont constructives. Ces maxima sont contenus dans un large pic de diffraction.

18. En différenciant la formule des réseaux de (16) il vient : $d\theta \cdot \cos(\theta) = \frac{p}{a} \cdot d\lambda$

$$\text{On en déduit : } D = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{p}{a \cdot \cos(\theta)}$$

19. Plus l'ordre d'interférence est élevé et plus le pouvoir dispersif est élevé. En revanche, la luminosité sera plus faible.

20. Dans la formule de (18) on peut considérer que pour une petite variation $\Delta\theta$ alors $\cos(\theta)$ il

$$\text{vient : } \Delta\theta = \frac{p}{a \cdot \cos(\theta)} \Delta\lambda$$

21. D'après la figure 12, la demie largeur d'un pic correspond à un déphasage $\delta\phi = \frac{2\pi}{N}$.

$$\text{Or, en différenciant (15) il vient : } \delta\phi = \frac{2\pi \cdot a}{\lambda} \cos(\theta) \delta\theta.$$

$$\text{En égalisant ces deux relations on obtient : } \delta\theta = \frac{\lambda}{a \cdot N \cdot \cos(\theta)}.$$

22. Critère de Rayleigh : deux pics d'intensité sont séparables à condition que l'écart angulaire entre ces 2 pics soit supérieur à la demie largeur du plus large de ces pics (dans ce cas le premier minimum du pic le plus large correspond au maximum du second pic).

À la limite de résolution on a : $\Delta\theta = \delta\theta$

23. À la limite de résolution $\Delta\theta_{\min} = \delta\theta$, d'après (20) et (21) il vient :

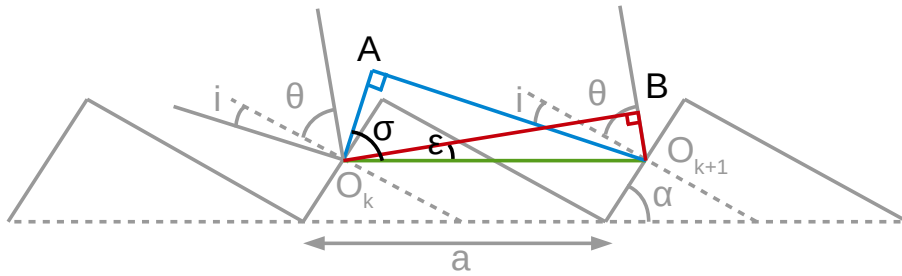
$$\frac{p}{a \cdot \cos(\theta)} \Delta\lambda_{\min} = \frac{\lambda}{a \cdot N \cdot \cos(\theta)}$$

$$\text{On en déduit : } P_{\text{système}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\min}} = Np$$

24. Pour l'ordre 1, le pouvoir de résolution du réseau est : $P_{\text{système}} = N = 530 \times 26 = 13780$. Le pouvoir de résolution du spectrographe ELODIE vaut 45 000 soit environ 3 fois plus. Le réseau disponible au lycée a une résolution suffisante s'il est utilisé à l'ordre 3 ou plus. En revanche le spectre obtenu sera peu lumineux.

3.3. Le spectrographe de l'observatoire de Haute Provence

25.



On a : $\sigma = \alpha + i$, $\epsilon = \alpha + \theta$ et $\sin(\sigma) = \frac{AO_{k+1}}{O_k O_{k+1}} = \frac{AO_{k+1}}{a}$, $\sin(\epsilon) = \frac{BO_{k+1}}{O_k O_{k+1}} = \frac{BO_{k+1}}{a}$.

Le déphasage correspondant vaut : $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (AO_{k+1} + BO_{k+1}) = \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot (\sin(\alpha + i) + \sin(\alpha + \theta))$

26. Pour une observation optimale il faut que le détecteur soit placé en $\theta = i$.

27. Si $\theta = i = 0^\circ$ alors (25) donne : $\phi = \frac{4\pi a}{\lambda} \cdot \sin(\alpha) = 2 p_0 \pi$

Soit $p_0 = \frac{2a}{\lambda} \cdot \sin(\alpha) \neq 0$

Contrairement au réseau à transmission, l'ordre en $\theta = 0^\circ$ n'est pas nul.

28. Le réseau blazé permet de concentrer un maximum de lumière dans un ordre non nul et pour lequel la lumière est dispersée.

29. En utilisant (27) il vient :

$$p_{0,\min} = \frac{2a}{\lambda_{\max}} \cdot \sin(\alpha) = \frac{1}{32 \cdot 10^3 \times 690 \cdot 10^{-9}} \cdot \sin(75^\circ) = 90$$

$$p_{0,\max} = \frac{2a}{\lambda_{\min}} \cdot \sin(\alpha) = \frac{1}{32 \cdot 10^3 \times 390 \cdot 10^{-9}} \cdot \sin(75^\circ) = 160$$

30. $P_{\text{réseau}} = pN = 160 \times 31 \times 408 = 2,0 \cdot 10^6$

31. $P_{\text{fibre}} = 2 \cdot \frac{|f'|}{d} \tan(\alpha) = 2 \times \frac{750 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} \tan(75^\circ) = 5,6 \cdot 10^4$

Comme $P_{\text{fibre}} < P_{\text{réseau}}$, la résolution du spectrographe ELODIE est limité par la fibre optique.

4. Analyse du spectre d'absorption des étoiles

4.1. Effet Doppler

32. Supposons que l'émetteur émet des « bips » à la fréquence $f_{\text{em}} = 1/T_{\text{em}}$ et que le récepteur, à l'instant $t_0 = 0$ s , se situe à une distance d de l'émetteur. Il s'en éloigne à la vitesse v .

- À l'instant $t_0 = 0$ s l'émetteur émet un premier bip, le récepteur le reçoit à l'instant t_1 .

On a $t_1 \times c = d$ soit $t_1 = d/c$.

- À l'instant $t_2 = T_{em}$ l'émetteur situé à la distance $d + v \cdot t_2$ émet un second bip, le récepteur le reçoit à l'instant t_3 .

On a $(t_3 - t_2) \times c = d + v \cdot t_2$ soit $t_3 = d/c + v/c \cdot T_{em} + T_{em}$.

La période T_0 de réception du signal vaut $T_0 = t_3 - t_1 = T_{em}(1 + v/c)$

La fréquence associée est : $f_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{f_{em}}{1 + v/c} \approx f_{em} \times (1 - v/c)$ ie $\frac{f_{em} - f_0}{f_{em}} = \frac{v}{c}$

$$33. \quad V_{max} = \frac{d_4 - d_3}{t_4 - t_3} = \frac{3,37 \cdot 10^{-2} - (-8,37 \cdot 10^{-2})}{0,033} = 3,56 \text{ m.s}^{-1}$$

D'après (32) on en déduit : $\Delta f_{max} = 4 \cdot 10^3 \times \frac{3,56}{340} = 41,9 \text{ Hz}$.

Ce décalage en fréquence peut être mesuré en faisant apparaître le signal détecté par le microphone directement sur un oscilloscope.

34. Proposition de contextualisation : Un astrophysicien cherche à évaluer la vitesse radiale d'une étoile lointaine dont il connaît la composition chimique. Proposez une méthode qui lui permettra d'évaluer la vitesse de cette étoile. En faisant une analogie entre onde lumineuse et onde sonore, proposez un montage qui permettra de réaliser une mesure analogue à celle que pourra accomplir l'astrophysicien.

4.2. Analyse du mouvement d'un système à deux corps

35. En appliquant la deuxième loi de Newton, il vient : $m_p \frac{d\vec{v}}{dt} = -G \frac{m_p \cdot m_E}{r^3} \vec{r}$

36. Le référentiel R^* est défini comme suit :

- ses 3 axes sont identiques à ceux du référentiel R_0 (défini par 3 étoiles fixes)
- son origine est le barycentre des masses m_E et m_p

Le système $\{E+P\}$ de masse $M = m_E + m_p$ a pour centre de gravité G . Ce système est isolé, il ne subit aucune force. En appliquant la deuxième loi de Newton au point G on obtient :

$$(m_p + m_E) \frac{d\vec{v}_G}{dt} = \vec{0} \quad \text{soit} \quad \vec{v}_G = \text{cste}$$

Dans R_0 , le mouvement de G origine de R^* est donc rectiligne uniforme. R^* est donc galiléen.

37. D'après la définition de G on a : $m_p \cdot \vec{GP} + m_E \cdot \vec{GE} = \vec{0}$

En posant $r_E^* = GP$ et $r_p^* = GE$ on obtient : $m_p \cdot r_p^* = m_E \cdot r_E^*$

38. $\vec{r} = \vec{EP} = \vec{EG} + \vec{GO} + \vec{OG} + \vec{GP} = \vec{r}_p^* - \vec{r}_E^*$

Posons M tel que $\vec{GM} = \vec{r} = \vec{r}_p^* - \vec{r}_E^*$

On a alors :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \vec{GM}}{dt^2} &= \frac{d^2 \vec{r}_P^*}{dt^2} - \frac{d^2 \vec{r}_E^*}{dt^2} \\ &= \frac{1}{m_P} \left(-G \cdot \frac{m_E \cdot m_P}{r^3} \vec{r} \right) - \frac{1}{m_E} \left(G \cdot \frac{m_E \cdot m_P}{r^3} \vec{r} \right) \\ &= \left(\frac{1}{m_E} + \frac{1}{m_P} \right) \cdot \left(-G \frac{m_E m_P}{r^3} \vec{r} \right) \end{aligned}$$

En posant

$$\begin{cases} \mu &= \frac{m_E m_P}{m_E + m_P} \\ \vec{GM} &= \vec{r}_P^* - \vec{r}_E^* \\ \vec{F}(\vec{r}) &= -G \cdot \frac{m_E \cdot m_P}{r^3} \vec{r} \end{cases} \quad \text{on obtient } \mu \frac{d^2 \vec{GM}}{dt^2} = F(\vec{r}).$$

L'étude du mouvement de P par rapport à E dans R₀ peut être ramené à l'étude de M dans R*.



39. Dans R₀ P décrit une orbite circulaire autour de E. Dans R* M décrit donc une orbite circulaire autour de G donc E décrit également une orbite circulaire autour de G dans R*.
40. Le mouvement de P autour de E s'identifie au mouvement de M autour de G.

Dans R*, l'accélération de M vaut : $\frac{d^2 GM}{dt^2} = \frac{-v_G^2}{GM} = \frac{F(\vec{r})}{\mu}$ avec GM=r

Donc $v_G = \sqrt{G \frac{(m_E + m_P)}{r}}$ et $T = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{v_G} = 2\pi \sqrt{\frac{r^3}{G \cdot (m_E + m_P)}}$

41. Si $m_E \gg m_P$ alors $T = 2\pi \sqrt{\frac{r^3}{G \cdot m_E}}$.

On retrouve la troisième loi de Kepler : « le carré de la période de révolution est proportionnel au cube du demi-grand axe de son orbite. »

4.3. Détection de la première planète extrasolaire par la méthode des vitesses radiales

42. Le vecteur rotation de la planète vaut : $\vec{\Omega} = \omega \cdot \vec{u}_\perp$ et sa vitesse vaut $\vec{v}_E^* = \vec{\Omega} \wedge \vec{GE}$

$$\vec{v}_E^* = \omega \cdot \begin{pmatrix} -\cos i \\ 0 \\ \sin i \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} GE \cdot \sin i \cdot \sin \theta \\ GE \cdot \cos \theta \\ GE \cdot \cos i \cdot \sin \theta \end{pmatrix} \quad \text{avec } \theta = \omega \cdot t + \phi_0$$

La composante suivant \vec{u}_x de ce vecteur vaut : $\vec{v}_r(t) = \vec{v}_E^* \cdot \vec{u}_x = GE \cdot \omega \cdot \sin i \cdot \sin \theta$. En posant $\theta = \omega \cdot t + \phi_0$ et $V_0 = GE \cdot \omega \cdot \sin i = v_e^* \cdot \sin i$ on obtient $\vec{v}_r(t) = V_0 \cdot \cos \theta$

43. Il est possible de déterminer la vitesse radiale de l'étoile $v_r(t)$ à l'aide du décalage spectrale des raies d'absorption du spectre de l'étoile.
44. Il faut tenir compte du décalage spectrale dû au mouvement de la Terre (rotation sur elle-même et révolution autour du Soleil) et qui induit une variation de la vitesse radiale de l'étoile.
45. D'après (39) l'étoile « 51 Peg » décrit un cercle autour du centre de masse du système à la vitesse v_E^* . On en déduit : $T = 2\pi r_E^* / v_E^*$

46. Calcul du rayon de l'orbite :

D'après (41) $T = 2\pi \sqrt{\frac{r^3}{G \cdot m_E}}$ avec $r = EP$ le rayon de l'orbite de la planète.

$$\text{Soit : } r = \left(\frac{T^2 \cdot G \cdot m_E}{4\pi^2} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4,23 \times 24 \times 3600)^2 \times 6,67 \cdot 10^{-11} \times 1,06 \times 1,99 \cdot 10^{30}}{4\pi^2} \right)^{1/3} = 7,81 \cdot 10^9 \text{ m}$$

Calcul de la masse minimale :

D'après (37) $m_p \cdot r_p^* = m_E \cdot r_E^*$. L'équation de (45) devient : $T = \frac{2\pi \cdot m_p \cdot r_p^*}{m_E \cdot v_E^*}$

En utilisant $V_0 = v_E^* \cdot \sin i$ et $r_p^* \approx r$ car $m_E \gg m_p$ il vient :

$$m_p \cdot \sin i = \frac{T \cdot m_E \cdot V_0}{2\pi \cdot r} = \frac{4,23 \times 24 \times 3600 \times 1,06 \times 1,99 \cdot 10^{30} \times 57,3}{2\pi \times 7,81 \cdot 10^9} = 9,00 \cdot 10^{26} \text{ kg}$$

47. Si $\sin i \approx 1$ alors l'équation précédente donne :

$$\frac{m_E}{m_p} = \frac{2\pi \cdot r}{T \cdot V_0} = \frac{2\pi \times 7,81 \cdot 10^9}{4,23 \times 24 \times 3600 \times 57,3} \approx 2300$$

L'hypothèse $m_E \gg m_p$ était justifiée.

48. Si $\sin i \approx 1$ alors la masse de « 51 Peg b » vaut environ la moitié de celle de Jupiter, mais elle est 100 fois plus proche de son étoile que Jupiter ne l'est du Soleil, elle est donc plus chaude.

49. D'après la figure 19 : $\delta v_r \approx 10 \text{ m.s}^{-1}$

50. Notons m_s la masse du Soleil et m_T la masse de la Terre.

$$\text{D'après (26) } V_{0,\max} = \frac{2\pi \cdot r \cdot m_T}{T \cdot m_s} = \frac{2\pi \times 150 \cdot 10^9 \times 5,97 \cdot 10^{24}}{365 \times 24 \times 3600 \times 1,99 \cdot 10^{30}} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$$

$V_{0,\max} \ll \delta v_r$, cette valeur est beaucoup trop faible pour être détectée par ELODIE.

4.4. Étude du système planétaire HD134987

51. La figure 20 fait apparaître 2 périodicités dans les variations de la vitesse radiale de l'étoile « HD134987 ». Ces deux périodicités T_1 et T_2 sont associées à deux astres orbitant autour de cette étoile et qui font varier sa vitesse radiale avec des amplitudes v_{r1} et v_{r2} .

$$\text{Graphiquement on évalue : } \begin{cases} T_1 = (2010 - 1996) / 20 = 0,7 \text{ ans} \\ v_{r1} = 50 \text{ m.s}^{-1} \\ T_2 = 10 \times 2 \times T_1 = 12,6 \text{ ans} \\ v_{r1} = 10 \text{ m.s}^{-1} \end{cases}$$

En opérant les mêmes calculs qu'en (46), on obtient :

$$\begin{cases} r_1 = 1,21 \cdot 10^{11} \text{ m} & \text{et} & r_2 = 8,90 \cdot 10^{11} \text{ m} \\ m_{P1, \min} = 3,10 \cdot 10^{27} \text{ kg} & \text{et} & m_{P2, \min} = 1,68 \cdot 10^{27} \text{ kg} \end{cases}$$

5. Étude cinétique de la formation de molécules prébiotiques

52. En utilisant $k_1 = k_2 \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CN}]_{\text{tot}}$, on obtient :

$$k_1 = k_2 \cdot \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCN}] + [\text{CN}^-]} \stackrel{/[\text{HCN}]}{=} k_2 \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{1 + [\text{CN}^-] / [\text{HCN}]} \stackrel{\times [\text{H}_3\text{O}^+]}{=} \frac{k_2 \cdot k_e \cdot c_0^2}{k_a \cdot c_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

53. D'après (52) : $k_2(100^\circ\text{C}) = \frac{k_1(k_a \cdot c_0 + [\text{H}_3\text{O}^+])}{k_e \cdot c_0^2} = \frac{2,47 \times (10^{-8} + 10^{-10})}{10^{-11,9}} = 1,98 \cdot 10^4 \text{ jour}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Et : } k_1(100^\circ\text{C}, \text{pH}=8) = \frac{k_2 \cdot k_e \cdot c_0^2}{k_a \cdot c_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,98 \cdot 10^4 \times 10^{-11,9}}{10^{-8} + 10^{-8}} = 1,25 \text{ jour}^{-1}$$

54. Partant de l'énoncé on obtient $[\text{HCN}]_{\text{tot}} = [\text{HCN}]_{\text{tot},0} \cdot e^{-k_1 \cdot t}$

$$\text{A } t = t_{1/2} \text{ on a } [\text{HCN}]_{\text{tot}} = \frac{[\text{HCN}]_{\text{tot},0}}{2} = [\text{HCN}]_{\text{tot},0} \cdot e^{-k_1 \cdot t_{1/2}}$$

$$\text{On en déduit } t_{1/2}(100^\circ\text{C}, \text{pH}=8) = \frac{\ln(2)}{k_1} = \frac{\ln(2)}{1,25} = 0,555 \text{ jour}$$

55. La loi d'Arrhenius donne $k_2(100^\circ\text{C}) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT_{100}}}$ et $k_2(0^\circ\text{C}) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT_0}}$

$$\text{En divisant les deux équations on obtient : } \frac{k_2(0^\circ\text{C})}{k_2(100^\circ\text{C})} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{100}}\right)\right)$$

$$\text{Soit : } k_2(0^\circ\text{C}) = 1,98 \cdot 10^4 \times \exp\left(\frac{-7,5 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{273 + 100}\right)\right) = 2,81 \text{ jour}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

56. $k_1(0^\circ\text{C}, \text{pH}=10) = \frac{k_2 \cdot k_e \cdot c_0^2}{k_a \cdot c_0 + [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,81 \times 10^{-14,9}}{10^{-10} + 10^{-10}} = 1,77 \cdot 10^{-5} \text{ jour}^{-1}$

$$\text{Et } t_{1/2}(0^\circ\text{C}, \text{pH}=10) = \frac{\ln(2)}{k_1} = \frac{\ln(2)}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 3,91 \cdot 10^4 \text{ jour}$$

57. Graphiquement on obtient : $t_{1/2}(0^\circ\text{C}, \text{pH}=8) = 2000 \text{ ans} = 7,3 \cdot 10^5 \text{ jour}$

58. Récapitulatif :

- D'après (54) : $t_{1/2}(100^\circ\text{C}, \text{pH}=8) = 0,555 \text{ jour}$

- D'après (56) : $t_{1/2}(0^\circ\text{C}, \text{pH}=10)=3,91.10^4$ jour
- D'après (57) : $t_{1/2}(0^\circ\text{C}, \text{pH}=8)=7,3.10^5$ jour

On en déduit que :

- À température constante, la vitesse d'hydrolyse de HCN augmente avec le pH.
- À pH constant, la vitesse d'hydrolyse de HCN augmente avec la température.

59. D'après la relation (10) quand le pH augmente alors $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue et k_1 augmente. La vitesse d'hydrolyse de HCN augmente.
60. À 0°C la réaction d'hydrolyse de HCN est très lente (quelques centaines à quelques milliers d'années). La réaction de polymérisation a donc le temps d'avoir lieu.

6. Des planètes habitables ?

61. D'après la figure 23, pour qu'une planète soit dans la zone habitable de l'étoile Kepler de masse $M=0,69.M_{\text{Soleil}}$, il faut que son orbite ait un rayon compris entre 0,40 UA et 1,05 UA .

Il va falloir trouver une relation entre la période de transit des planètes devant l'étoile Kepler 62 et le rayon de leur orbite.

Si on considère que les orbites de ces planètes sont circulaires et si on note M_E la masse de l'étoile Kepler 62, la 3^e loi de Kepler donne :

$$\frac{T_i^2}{R_i^3} = \frac{4\pi^2}{G \cdot M_E} \text{ avec } i \in \llbracket 1,4 \rrbracket \text{ soit } R_i = \left(\frac{G \cdot M_E \cdot T_i^2}{4\pi^2} \right)^{1/3}$$

Pour $i=1$ la figure 25 donne $T_1=5,71$ jour et on en déduit :

$$R_1 = \left(\frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 0,69 \times 1,99 \cdot 10^{30} \cdot (5,71 \times 24 \times 3600)^2}{4\pi^2} \right)^{1/3} = 8,27 \cdot 10^9 \text{ m} = 0,0551 \text{ UA}$$

En faisant de même pour les autres planètes, on obtient :

$$\begin{cases} R_1 = 8,27 \cdot 10^9 \text{ m} = 0,0551 \text{ UA} \\ R_2 = 1,39 \cdot 10^{10} \text{ m} = 0,0926 \text{ UA} \\ R_3 = 1,79 \cdot 10^{10} \text{ m} = 0,119 \text{ UA} \\ R_4 = 6,38 \cdot 10^{10} \text{ m} = 0,425 \text{ UA} \\ R_5 = 1,07 \cdot 10^{11} \text{ m} = 0,716 \text{ UA} \end{cases}$$

Finalement on trouve que seules les deux dernières planètes (Kepler 62 e et Kepler 62 f) sont favorables au développement de la vie telle qu'on la connaît sur Terre.

Remarque : Il est possible d'évaluer le rayon de ces 2 planètes en exploitant la baisse de luminosité de l'étoile Kepler 62 lors de leur transit. La luminosité relative L_r est proportionnelle à la surface apparente de l'étoile on peut écrire :

$$L_r^{\min} = \frac{S_{\text{étoile}} - S_{\text{planète}}}{S_{\text{étoile}}} = 1 - \frac{r_{\text{planète}}^2}{r_{\text{étoile}}^2}$$

Finalemment pour Kepler 62e :

$$r_4 = \sqrt{1 - L_r^{\min}} \times r_{\text{étoile}} = \sqrt{1 - 0,9993} \times 0,64 \times 696.10^6 = 1,2.10^7 \text{ m} = 1,9 \times r_T$$

Et pour Kepler 62f :

$$r_5 = \sqrt{1 - 0,9995} \times 0,64 \times 696.10^6 = 1,0.10^7 \text{ m} = 1,6 \times r_T$$

Il s'agit donc de 2 exoplanètes de tailles comparables à celle de la Terre.

1. La performance en rugby : entre contact et évitement

1. Les connaissances, notions et compétences du niveau terminale S évaluées sont :
 - La notion de « description d'un mouvement (position et vitesse) »
→ questions 1.2, 2.1.2 et 2.1.4
 - La compétence « définir et reconnaître des mouvements ... et donner dans chaque cas les caractéristiques du vecteur accélération » → question 2.1.4
 - La notion de « référentiel galiléen » et la compétence « choisir un référentiel d'étude »
→ questions 1.2 et 1.1
 - La connaissance des « lois de Newton » et la compétence « connaître et exploiter les 3 lois de Newton » → question 2.1.1
 - La notion de « conservation de la quantité de mouvement » et la compétence « définir une quantité de mouvement » → question 1.2

2. Proposition de correction :

- 1.2 : Que valent E_{pA} et E_{pB} ? Il y a une erreur dans la dernière étape de calcul de E_{cA} ce qui fausse la valeur de E_m . Il manque l'unité de E_{cA} et E_{cB} .

La phrase de conclusion ne répond pas à la question posée. Il faut faire le lien entre l'énergie cinétique initiale et l'énergie cinétique finale du système lié puis en déduire la vitesse finale de celui-ci.

- 2.1.1 : Il faut préciser le nom de la loi utilisée.
- 2.1.2 : Il manque les unités de a_x , x_0 et y_0 .
- 2.1.3 : Il faut simplifier l'équation horaire de $y(t)$ pour retrouver celle de l'énoncé.
- 2.1.4 : v_y ne peut être égale à une constante, car sa représentation n'est pas une droite horizontale.
- 2.2.1 : il manque la réponse à cette question. Dans l'équation horaire de $y(t)$, que vaut y lorsque $t = t_f$ (lorsque le ballon touche le sol) ?

3. Calcul du temps de vol du ballon :

Notons t_f l'instant où le ballon touche le sol. Alors $y(t_f) = 0$ m .

$$\text{Soit } -\frac{1}{2} \times g \times t_f^2 + (V_0 \times \sin \alpha) \times t_f = 0$$

Il y a deux solutions possibles :

- Soit $t_f=0$ s ce qui correspond au moment où la chandelle est frappée.
- Soit $t_f = \frac{2 \times V_0 \times \sin(\alpha)}{g} = \frac{2 \times 10 \times \sin(60)}{9,81} = 1,7$ s

La parabole du 4^{ème} graphique est en accord avec cette valeur puisqu'elle coupe bien l'axe $y=0$ m à l'instant $t_f=1,7$ s .

Détermination de la vitesse v_1 du joueur (2 méthodes) :

- Méthode n°1 (graphique) : Lorsque $t=t_f=1,7$ s alors $x_f=x(t_f)=8,5$ m .
D'où la vitesse du joueur : $v_1 = \frac{x_f}{t_f} = \frac{8,5}{1,7} = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Méthode n°2 (analytique) : $x(t_f) = V_0 \times \cos(\alpha) \times t_f = 10 \times \cos(60) \times 1,7 = 8,5$ m
On obtient de nouveau $v_1 = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

4. D'après sa réponse, l'élève a rencontré des difficultés :

- pour identifier le système étudié (question 1.2)
- pour écrire l'expression exacte de l'énergie mécanique puisqu'il a omis la contribution de l'énergie potentielle qui, heureusement, est nulle (question 1.2)
- de méthode puisqu'il oublie de citer les lois physiques et leurs conditions d'application (questions 2.1.1)

2. La performance en athlétisme

Le lancer de poids

1. Quelques idées d'exploitation en classe du document « lancers de poids »

Exploitation n°1 : En classe de 2nd, lors d'un exercice d'application, il peut être demandé aux élèves de faire le bilan des forces exercées sur le poids après le lancé et de les représenter sachant que « pendant la phase de vol, l'engin sera soumis aux forces gravitationnelles et aérodynamiques ». Ainsi ils réinvestissent leurs connaissances sur les actions mécaniques et leur modélisation par une force.

Exploitation n°2 : En classe de 1^{ère} STI2D/STL, les élèves peuvent vérifier de 2 manières différentes, lors de l'étude du document, la validité de l'affirmation suivante « Pendant cette phase (les phases I et II), l'engin atteint une vitesse de $2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ». Ils mobilisent alors leurs connaissances sur le calcul de vitesses et d'accélération.

Exploitation n°3 : En classe de TS, lors d'un TP, les élèves peuvent exploiter une série de vidéos, pour vérifier la dépendance en V_0^2 ou en $\cos(\alpha_0)$ de la formule donnée dans le texte.

Ils mobilisent alors leur capacité à étudier le mouvement d'un objet à l'aide de l'outil informatique.

2. Dans le référentiel terrestre supposé galiléen, le système étudié, le poids de masse m est soumis à son poids $\vec{P} = m \times \vec{g} = -m \times g \cdot \vec{u}_z$. Les forces de frottement seront supposées négligeables.

D'après la deuxième loi de Newton : $m \times \vec{a} = -m \times g \cdot \vec{u}_z$ d'où
$$\begin{cases} a_x = 0 \\ a_y = 0 \\ a_z = -g \end{cases}$$

On en déduit :
$$\begin{cases} v_x = V_0 \cdot \cos(\alpha) \\ v_y = 0 \\ v_z = -g \cdot t + V_0 \cdot \sin(\alpha) \end{cases} \quad \text{puis} \quad \begin{cases} x = V_0 \cdot \cos(\alpha) \cdot t \\ y = 0 \\ z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot t^2 + V_0 \cdot \sin(\alpha) \cdot t + h_0 \end{cases}$$

On cherche t_f tel que $z(t_f) = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot t_f^2 + V_0 \cdot \sin(\alpha) \cdot t_f + h_0 = 0$

Le discriminant de ce polynôme de degré 2 en t_f^2 vaut : $\Delta = (V_0 \cdot \sin(\alpha))^2 + 2 \cdot g \cdot h_0 = 0$

La seule racine telle que $t_f \geq 0 \forall \alpha \in [0^\circ; 90^\circ]$ vaut : $t_f = \frac{V_0 \cdot \sin(\alpha) + \sqrt{V_0^2 \sin^2(\alpha) + 2 \cdot g \cdot h_0}}{g}$

Enfin : $L = x(t_f) = \frac{V_0^2}{g} \cdot \cos(\alpha) \cdot \left(\sin(\alpha) + \sqrt{\sin^2(\alpha) + \frac{2 \cdot g \cdot h_0}{V_0^2}} \right)$

3. L'angle optimal vaut 45° dans le cas où $h_0 = 0$ m ce qui n'est pas le cas ici.

Lorsque $\alpha = 42^\circ$, on a l'égalité suivante : $\left. \frac{dL}{d\alpha} \right|_{\alpha=42^\circ} = 0$.

Posons $X = \sqrt{\sin^2(\alpha) + \frac{2 \cdot g \cdot h_0}{V_0^2}}$

On obtient : $\frac{dL}{d\alpha} = \frac{V_0^2}{g} \cdot \left(\cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha) - \sin(\alpha) \cdot X + \cos^2(\alpha) \cdot \sin(\alpha) \cdot \frac{1}{X} \right)$

Pour $\alpha = 42^\circ$ le terme entre parenthèse doit s'annuler. Il faut alors résoudre l'équation suivante : $-0,67 \cdot X^2 + 0,1 \cdot X + 0,37 = 0$

Le discriminant vaut : $\Delta = 1,00$ et la seule racine positive est :

$$X = 0,82 = \sqrt{\sin^2(\alpha) + \frac{2 \cdot g \cdot h_0}{V_0^2}}$$

On en déduit :

$$h_0 = V_0^2 \cdot \frac{0,82^2 - \sin^2(\alpha)}{2 \cdot g} = 15^2 \cdot \frac{0,82^2 - \sin^2(42)}{2 \times 0,81} = 2,6 \text{ m}$$

4. Le système étudié est le poids de masse m . Lors de la phase d'éjection il passe de la vitesse $v_1=2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à la vitesse $v_2=15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Le gain d'énergie cinétique correspondant vaut :

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_2^2 - v_1^2)$$

Le gain d'énergie potentielle sera considéré comme négligeable. La variation d'énergie mécanique $\Delta E_m = \Delta E_c$ est due à la force F exercée par le lanceur sur le poids sur la distance $\Delta r = 3,75 - 2 = 1,75 \text{ m}$. Le théorème de l'énergie mécanique donne :

$$\Delta E_m = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_2^2 - v_1^2) = W(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \Delta \vec{r} = F \cdot \Delta r$$

Soit :

$$F = \frac{1/2 \cdot m \cdot (v_2^2 - v_1^2)}{\Delta r} = \frac{0,5 \times 7,26 \cdot (15^2 - 2,5^2)}{1,75} = 454 \text{ N}$$

Autre méthode :

Le poids subit deux forces. La force \vec{F} exercée par le lanceur et son poids $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$. Pendant la phase de lancer de durée Δt , il subit une accélération moyenne $a = (v_2 - v_1) / \Delta t$.

La deuxième loi de Newton, projetée sur l'axe de lancer du poids, donne :

$$F - P \cdot \sin \alpha = m \cdot a \quad \text{soit} \quad F = m \cdot a + P \cdot \sin \alpha = 7,26 \times \frac{15 - 2,5}{0,236} + 7,26 \times 9,81 \cdot \sin(42) = 432 \text{ N}$$

5. Les forces exercées sur le système {poids+lanceur} sont :

- la réaction tangentielle du sol \vec{T}
- la réaction normale du sol \vec{N}
- le poids du lanceur $\vec{P} = M \cdot \vec{g}$ M étant la masse du lanceur ($M \approx 80 \text{ kg}$)
- la force \vec{F} qui inclut la réaction due au lancer et le poids du poids

L'accélération du lanceur sera considérée comme négligeable.

La deuxième loi de Newton donne :

$$m \cdot \vec{a} = \vec{0} = \vec{N} + \vec{T} + \vec{P} + \vec{F}$$

En projection sur l'axe \vec{u}_x on en déduit :

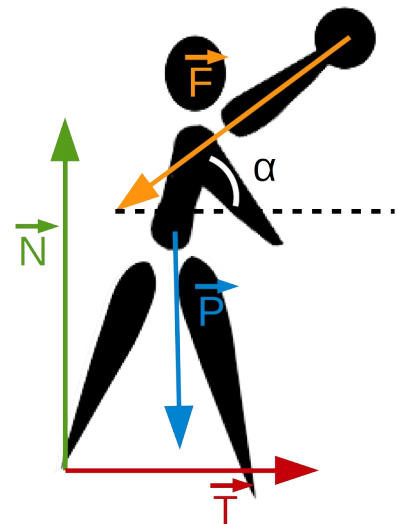
$$T = F \cdot \cos(\alpha) = 454 \cdot \cos(42) = 337 \text{ N}$$

En projection sur l'axe \vec{u}_z on en déduit :

$$N = P + F \cdot \sin(\alpha) = 80 \times 9,81 + 454 \cdot \sin(42) = 1088 \text{ N}$$

6. Sachant que le nombre de Reynolds est sans unité on en déduit que :

$$[\eta] = [\rho \cdot V_\infty \cdot L] = (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot (\text{m}) = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



Le rayon R du poids est tel que :

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_{\text{acier}} = m \quad \text{soit} \quad R = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot m}{4 \cdot \pi \cdot \rho_{\text{acier}}}} = 0,06 \text{ m}$$

Lors de la phase de vol le nombre de Reynolds vaut :

$$Re = \frac{\rho \cdot V_{\infty} \cdot L}{\eta} = \frac{1,2 \times 15 \times 2 \times 0,06}{18,1 \cdot 10^{-6}} \approx 1,10^5$$

Les mouvements convectifs l'emportent donc sur les mouvements diffusifs, l'écoulement est turbulent.

7. D'après l'annexe 3.2 ,pour $Re = 1,10^5$ alors $C_x = 0,47$.

La valeur de la force de traînée est alors donnée par la relation suivante :

$$F_t = \frac{1}{2} \cdot C_x \cdot \rho \cdot S \cdot V_{\infty}^2 = \frac{1}{2} \times 0,47 \times 1,2 \times \pi \times 0,06^2 \times 15^2 = 0,69 \text{ N}$$

Sin on néglige la distance parcourue verticalement par rapport à la distance L parcourue horizontalement le travail des forces de frottement s'écrit : $W(\vec{F}_t) = \vec{L} \cdot \vec{F}_t$.

Pour $V_0 = 15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $h_0 = 2,6 \text{ m}$ et $\alpha = 42^\circ$ on obtient :

$$L = x(t_f) = \frac{15^2}{9,81} \times \cos(42) \cdot \left(\sin(42) + \sqrt{\sin^2(42) + \frac{2 \times 9,81 \times 2,6}{15^2}} \right) = 25,4 \text{ m}$$

D'où :

$$W(\vec{F}_t) = \vec{L} \cdot \vec{F}_t = -25,4 \times 0,69 = -17,5 \text{ J}$$

L'énergie mécanique initiale du poids vaut :

$$E_m^i = m \cdot g \cdot h_0 + \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_0^2 = 7,26 \times 9,81 \times 2,6 + \frac{1}{2} \times 7,26 \times 15^2 = 1000 \text{ N}$$

$$\frac{W(\vec{F}_t)}{E_m^i} = \frac{17,5}{1000} \approx 2\% \quad \text{donc les frottements sont bien négligeables.}$$

Remarque : une intégration numérique sur le logiciel Scilab donne :

$$L_{\text{totale}} = \int_0^{t_f} v(t) \cdot dt = 29,3 \text{ m} \quad \text{L'approximation } L = L_{\text{totale}} \text{ n'est pas si mauvaise !}$$

Le saut en longueur

8. Dans le cas du saut en longueur, la vitesse horizontale du sauteur en pleine course est élevée. La vitesse verticale créée par la détente de ses jambes est bien inférieure. L'angle d'envol $\alpha = \arctan(V_{\text{verticale}}/V_{\text{horizontale}})$ est donc faible (18°).
9. La relation entre vitesse angulaire et somme des moments des forces s'écrit :

$$I_{/G} \cdot \frac{d^2 \vec{\Omega}}{dt^2} = \sum_i \vec{M}_{/G}(\vec{F}_i)$$

On note O le point d'application des forces \vec{R}_x et \vec{R}_y

Les moments par rapport au point G des forces en présence sont :

- $M_{/G}(\vec{P}) = \vec{0}$ car le point d'application de \vec{P} est le point G
- $M_{/G}(\vec{R}_x) = \vec{GO} \wedge \vec{R}_x = -(I_3 \cdot \vec{u}_x + h \cdot \vec{u}_y) \wedge R_x \cdot \vec{u}_x = R_x \cdot h \cdot \vec{u}_z$
- $M_{/G}(\vec{R}_y) = \vec{GO} \wedge \vec{R}_y = -(I_3 \cdot \vec{u}_x + h \cdot \vec{u}_y) \wedge R_y \cdot \vec{u}_y = -R_y \cdot I_3 \cdot \vec{u}_z$

D'où, en projection sur \vec{u}_z :

$$I_{/G} \cdot \ddot{\Omega} = R_x \cdot h - R_y \cdot I_3 \quad \text{soit} \quad I_3 = \frac{R_x \cdot h - I_{/G} \cdot \ddot{\Omega}}{R_y} = \frac{550 \times 0,65 - 7,0 \times 8,0}{550} = 0,55 \text{ m}$$

10. Que ce soit dans le cas du saut en longueur ou du lancer de poids, les objets étudiés (sauteur ou poids) ne sont soumis qu'à deux forces, leur poids et les frottements de l'air. Dans le cas du lancer de poids, les frottements sont négligeables. Ce ne sera certainement pas le cas pour le saut en longueur car le sauteur offre une large surface de prise à l'air (ou maître couple). De plus, dans le cas du saut en longueur, le sauteur ne peut être assimilé à un point matériel, il faut prendre en compte sa rotation.

Le sprint

11. $\Delta E_{p1} = m \cdot g \cdot \Delta z = 173 \times 9,81 \times 1 = 1697 \text{ J}$ soit 849 J/quadriceps
 $\Delta E_{p2} = m \cdot g \cdot \Delta z = 80 \times 9,81 \times (0,80 + 0,40) = 942 \text{ J}$ soit 471 J/quadriceps
12. Nous considérerons qu'un quadriceps du sprinteur fournit une énergie $E = 500 \text{ J/foulée}$. Toutes les pertes (frottements de l'air, frottements des articulations ...) sont négligées. Lorsque la vitesse limite v_{\max} est atteinte, nous supposons que l'intégralité de cette énergie E est utilisée par le sprinteur, pendant une foulée, pour ramener un de ses pieds devant lui. Ce pied va alors à la vitesse $V = 2 \cdot v_{\max}$ et il représente une portion $p = 2\%$ de la masse totale $m = 80 \text{ kg}$ du sprinteur.

Un bilan d'énergie sur un pied donne :

$$\frac{1}{2} \cdot p \cdot m \cdot (2 \cdot v_{\max})^2 = E \quad \text{soit} \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{E}{2 \cdot m \cdot p}} = \sqrt{\frac{500}{2 \times 80 \times 2/100}} = 12,5 \text{ m.s}^{-1}$$

La vitesse maximale théorique qui peut être atteinte par un sprinteur vaut :

$$v_{\max} = 12,5 \text{ m.s}^{-1}$$

3. La performance en football

1. Pour le ballon de football, le changement de régime des turbulences autour du ballon se fait entre 10 m.s^{-1} et 15 m.s^{-1} . Au-delà, d'après l'annexe 3.2, document 2, on peut considérer que le coefficient de traînée Cx et le coefficient de frottement que l'on notera k sont constants.

Pour $v = 20 \text{ m.s}^{-1}$, $F_t = k \cdot v^2 = 1,5 \text{ N}$ donc $k = \frac{F_t}{v^2} = \frac{1,5}{20^2} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ USI}$

On cherche v tel que : $F_t = k \cdot v^2 = P = m \cdot g$

Donc :

$$v = \sqrt{\frac{m \cdot g}{k}} = \sqrt{\frac{0,450 \times 9,81}{3,75 \cdot 10^{-3}}} = 34 \text{ m.s}^{-1}$$

2. Supposons que le projectile n'est soumis qu'à la force de traînée $\vec{F}_t = -k \cdot v^2 \vec{u}_v$. La deuxième

loi de Newton s'écrit : $m \cdot \frac{dv}{dt} = -k \cdot v^2$ soit $m \cdot \frac{dv}{v} = -k \cdot v \cdot dt$

Or la distance dr parcourue par le ballon pendant dt s'écrit : $dr = v \cdot dt$ donc :

$$m \cdot \frac{dv}{v} = -k \cdot dr \quad \text{et par intégration} \quad m \cdot \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = -k \cdot r \quad \text{soit} \quad v(r) = v_0 \cdot e^{-\frac{k}{m} \cdot r}$$

La distance de décroissance caractéristique r_d vaut : $r_d = -\frac{m}{k} = -\frac{0,450}{3,75 \cdot 10^{-3}} = 120 \text{ m}$.

Cette valeur est conforme avec celle proche de 100 m évoquée dans le texte.

4. La crampe : source de contre-performance

1. Les élèves disposent de la formule semi-développée de l'acide lactique (doc 1), du spectre RMN (doc 2) et du graphe des déplacements chimiques pour les différents types de protons (doc 3) proposés en annexe.

Comme c'est une séance d'approfondissement les élèves seront peu guidés mais il faut prévoir des questions qui permettront d'orienter leur réflexion.

Problématique : Le spectre RMN proposé peut-il être celui de l'acide lactique ?

Questions de guidage :

- Quand peut-on dire que plusieurs protons sont équivalents ? Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans l'acide lactique ?
- Sur le spectre RMN quels pics correspondent à chacun de ces groupes ?
- Combien de plus proches voisins possède chaque groupe de protons équivalents ? Dans le cas où un proton possède n protons voisins, quelle sera sa multiplicité ?
- La multiplicité des pics et leur intégration est-elle en accord avec la structure de la molécule ?
- Le déplacement chimique associé à chaque groupe est-il cohérent avec les données du document 3 ?

Les élèves travaillent en autonomie 15 minutes puis la mise en commun des réponses et les corrections associées sont faites, au tableau par les élèves, pendant les 15 minutes suivantes.

2. 1^{ère} étude possible :

- Problématique : Qui de l'acide lactique ou du lactate prédomine dans le corps au pH intra-musculaire ?
- Données : Formule brute de l'acide lactique ($C_3H_6O_3$), valeur du pKa du couple acide lactique/lactate ($pK_a=3,87$), valeur du pH intramusculaire ($pH=7$).
- On s'attend à ce que l'élève écrive la réaction acido-basique entre l'acide lactique et le lactate pour déterminer la formule brute de cette dernière molécule. Ensuite il doit construire le diagramme de prédominance associé pour répondre à la problématique.

2^{ème} étude possible :

- Problématique : L'acide lactique est-elle une molécule chirale ?
- Données : formule brute de l'acide lactique ($C_3H_6O_3$).
- L'élève doit construire et représenter la molécule d'acide lactique (formule développée, semi-développée ou de représentation de Cram) et identifier les carbones asymétriques (il y a un). Enfin il peut répondre à la problématique.

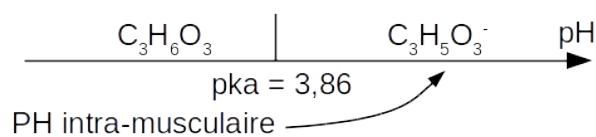
3. Une foulée consomme une énergie de l'ordre de $e=500$ J (un seul quadriceps travaille).

L'énergie disponible au départ vaut :

$$E = m_{\text{cuisse}} \times c(\text{ATP}) \times E(\text{ATP}) = 80 \times \frac{10}{100} \times 6.10^{-3} \times 50 = 2,4 \text{ kJ}$$

Cette énergie suffit à peine pour effectuer 5 foulées.

4. La prédominance de la forme lactate sur la forme acide lactique au pH intramusculaire peut-être justifiée à une classe de TS à l'aide d'un diagramme de prédominance.



5. L'acidose désigne le phénomène de diminution du pH intramusculaire qui devient alors acide.

Elle est due à la production de protons H^+ par les réactions :

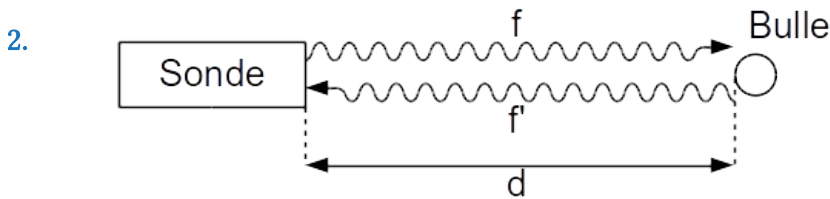
- d'hydrolyse de l'ATP
- de glycolyse
- de glycogénolyse

Contrairement à une idée répandue, la crampe ne survient pas à cause d'un excès d'acide lactique puisqu'il se trouve intégralement sous forme de lactate. Ce sont les protons H^+ issus

de la transformation d'acide lactique en lactate qui font baisser le pH intramusculaire, bloquant ainsi la glycolyse ce qui crée des crampes.

5. La plongée : les bulles circulantes

1. Lors de la remontée, la pression de l'eau autour du plongeur diminue. La pression de l'air dans les poumons du plongeur étant égale à celle de l'eau autour de lui (grâce au détendeur), elle diminue dans les mêmes proportions. Or d'après la loi de Henry, la solubilité d'un gaz (le diazote) dans un liquide (le sang) diminue lorsque la pression de ce gaz sur ce liquide diminue. Il peut alors former des bulles de diazote gazeux dans le sang.



Un signal émis à l'instant $t=0\text{s}$ va rencontrer la bulle à l'instant t_1 tel que :

$$t_1 \times c = d - v \cdot t_1 \quad \text{soit} \quad t_1 = \frac{d}{c+v}$$

Ce signal est capté par le récepteur à l'instant $t_1' = 2 \times t_1 = \frac{2 \cdot d}{c+v}$

Un signal émis à l'instant $t=T$ va rencontrer la bulle à l'instant $T+t_2$ avec t_2 tel que :

$$t_2 \times c = d - v \cdot T - v \cdot t_2 \quad \text{soit} \quad t_2 = \frac{d - v \cdot T}{c+v}$$

Ce signal est capté par le récepteur à l'instant $t_2' = T + 2 \times t_2 = T + \frac{2 \cdot d - 2 \cdot T \cdot v}{c+v}$

La période du signal capté vaut donc : $T' = t_2' - t_1' = T \times \frac{c-v}{c+v}$ ie $f' = f \times \frac{c+v}{c-v}$

Si les bulles se rapprochent de la sonde alors $\frac{c+v}{c-v} > 1$ et $f' > f$ donc le signal détecté est

bien plus aigu que le signal émis.

3. L'expression générale d'une onde progressive se propageant vers les x croissant est :

$$\Psi(x,t) = f(x - c \cdot t) \quad \text{avec} \quad \omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad \text{et} \quad k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$$

Soit $\rho(x,t) = \rho_0 + \rho_1(x,t)$ la masse volumique de l'air au point $M(x)$ et à l'instant t .

Soit $p(x,t) = p_0 + p_1(x,t)$ la pression de l'air au point $M(x)$ et à l'instant t .

Soit $\vec{v}(x,t) = \vec{v}_1(x,t)$ la vitesse de l'air au point $M(x)$ et à l'instant t .

L'approximation acoustique est vérifiée lorsque :

$$\rho_1(x,t) \ll \rho_0 \quad \text{et} \quad p_1(x,t) \ll p_0 \quad \text{et} \quad \|\vec{v}_1(x,t)\| \ll c$$

L'équation d'Euler (équation de Navier-Stokes sans le terme de viscosité) est :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = \rho \cdot \vec{g} - \text{grad } p$$

$$\rho_0 \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_1 \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_0 \cdot (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} + \rho_1 \cdot (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} = \rho_0 \cdot \vec{g} + \rho_1 \cdot \vec{g} - \text{grad } p_0 - \text{grad } p_1$$

En éliminant les termes d'ordre 2 et le terme nul on obtient :

$$\rho_0 \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \rho \cdot \vec{g} - \text{grad } p_1 \text{ et en projection sur l'axe } \vec{u}_x : \rho_0 \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{\partial p_1}{\partial x}$$

Avec $\vec{v}(x,t) = V_1 \cdot f(x - c \cdot t)$ et $p_1(x,t) = P_1 \cdot f(x - c \cdot t)$

On obtient : $-\rho_0 \cdot V_1 \cdot c = -P_1$ soit $Z = \frac{P_1}{V_1} = \rho_0 \cdot c$

1^{ère} méthode : $[Z] = [\rho][c] = (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) = \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

2^{ème} méthode : $[Z] = [p]/[v] = (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}) / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) = \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$$4. \quad R + T = \frac{(Z_2 - Z_1)^2}{(Z_2 + Z_1)^2} + \frac{4 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{(Z_2 + Z_1)^2} = 1$$

Cette égalité traduit la loi de conservation de l'énergie acoustique lors des phénomènes de réflexion et transmission.

5. En l'absence de gel, il peut rester une fine couche d'air entre la sonde et la peau, même en plongée. Le coefficient de transmission total vaut alors :

$$T_{\text{air} \rightarrow \text{peau}} = \frac{4 \cdot Z_{\text{air}} \cdot Z_{\text{peau}}}{(Z_{\text{air}} + Z_{\text{peau}})^2} = \frac{4 \times 440 \times 1,5 \cdot 10^6}{(440 + 1,5 \cdot 10^6)^2} = 0,1 \%$$

Remarque : la peau étant essentiellement composée d'eau on a : $Z_{\text{peau}} \approx Z_{\text{eau}}$.

Pour que le coefficient de transmission soit optimal, il faut que l'impédance acoustique du gel soit proche de celle de la peau soit $Z_{\text{gel}} \approx Z_{\text{eau}} \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

6. Pour les ondes sonores qui se propagent dans l'organisme du plongeur on a :

$$c = \lambda \cdot f \text{ soit } \lambda = \frac{c}{f} = \frac{1540}{5 \cdot 10^6} = 308 \text{ } \mu\text{m}$$

La taille des bulles étant de l'ordre de $d = 40 \text{ } \mu\text{m}$ on a $\lambda \gg d$ donc le signal détecté a été rétro-diffusé.

7. Lorsque l'onde a parcouru une longueur l , le coefficient d'atténuation vaut :

$$A_{\text{tot}} = A \cdot f \cdot l \text{ avec } A = -1 \text{ dB} \cdot \text{Mhz}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ et } f = 5 \text{ MHz}$$

Après une distance l l'intensité de l'onde vaut donc :

$$I(l) = I_0 \cdot e^{\frac{A \cdot f \cdot l}{10}}$$

L'intensité à la sortie de la sonde vaut :

$$I_0 = \frac{P}{S} = \frac{100.10^{-3}}{\pi \times (5.10^{-3})^2} = 1273 \text{ W.m}^{-2}$$

Pour une profondeur $l = 4 \text{ cm}$, l'intensité maximale vaut :

$$I_{\max} = 2 \cdot I_0 \cdot e^{\frac{A \cdot f \cdot l}{10}} = 2 \times 1273 \times e^{\frac{-1 \times 5 \times 4}{10}} = 345 \text{ W.m}^{-2}$$

Pour une profondeur $l = 7 \text{ cm}$, l'intensité maximale vaut :

$$I_{\min} = 2 \cdot I_0 \cdot e^{\frac{A \cdot f \cdot l}{10}} = 2 \times 1273 \times e^{\frac{-1 \times 5 \times 7}{10}} = 77 \text{ W.m}^{-2}$$

A. La vue

A.I. L'œil et la vision des objets

1. La distance focale de l'ensemble cornée + cristallin peut varier de manière à ce que l'image de l'objet observé se forme toujours sur la rétine. Le cristallin peut se déformer sous l'action de ligaments relié à des muscles. C'est donc la déformation du cristallin qui ajuste la distance focale de l'ensemble. Pour un œil normal, l'observation à l'infini se fait cristallin au repos. Pour les objets plus proches, le cristallin est déformé, l'œil accommode. L'iris, lui, joue le rôle de diaphragme et contrôle la quantité de lumière qui entre dans l'œil.
2.
$$V_{cr} = (1,420 - 1,336) \times \left(\frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{-6 \cdot 10^{-3}} \right) + \frac{4 \cdot 10^{-3} \times (1,420 - 1,336)^2}{10 \cdot 10^{-3} \times -6 \cdot 10^{-3} \times 1,420} = 22 \delta$$
3. Le premier terme de l'équation ci-dessus vaut $\sim 22 \delta$, il donne la vergence d'une lentille simple. Le second terme est un terme correctif et il vaut $\sim -0,3 \delta$ soit une correction de $\sim 1 \%$ par rapport au modèle de la lentille simple. En première approximation on peut considérer que le cristallin se comporte comme une lentille simple.
4. Les lentilles sont accolées, les vergences s'ajoutent : $V_{tot} = V_{cr} + V_{cor} = 42 + 22 = 64 \delta$
5. $f' = \frac{1}{V} = \frac{1}{64} = 16 \text{ mm}$

Le centre optique se situe entre la cornée et le cristallin. L'image nette se forme donc légèrement avant la cornée ($d = 17 \text{ mm}$). Au niveau de la rétine, l'image apparaît floue.

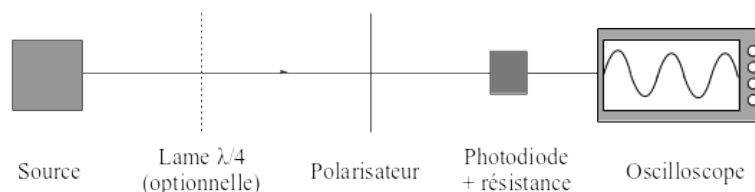
A. II. Polarisation de la lumière

6. Types de polarisations :

| Rectiligne | Circulaire | Circulaire | Non polarisée |
|------------|------------|------------|---------------|
| | | | |

L'observation se fait selon l'axe z perpendiculaire à la feuille. La lumière peut aussi être partiellement polarisée.

7. Le montage utilisé est le suivant :



Le polariseur est tournant. L'oscilloscope est synchronisé sur l'alimentation du polariseur tournant. Les observations sont les suivantes :

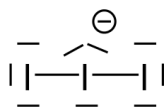
| Rectiligne | Circulaire | Elliptique | Non polarisée |
|------------|------------|------------|---------------|
| | | | |

Pour différencier une lumière polarisée circulaire d'une lumière non polarisée, il faut insérer une lame $\lambda/4$ avant le polariseur. Si la lumière était polarisée circulairement alors elle devient rectiligne après la lame $\lambda/4$ et l'intensité après le polariseur présente des minima. Si elle était non polarisée alors elle le reste et l'intensité en sortie est constante.

8. À partir de lumière naturelle, on peut obtenir de la lumière polarisée totalement par réflexion sur une diélectrique à l'incidence de Brewster, par dichroïsme ou en utilisant un matériau biréfringent.

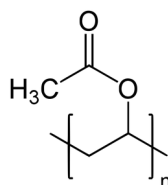
A. III. Les films polarisants

9. En 1852 la quinine était extraite d'une plante : le quinquina.
 10. Il faut placer $7 \times 3 + 1 = 22$ électrons soit 11 doublets.



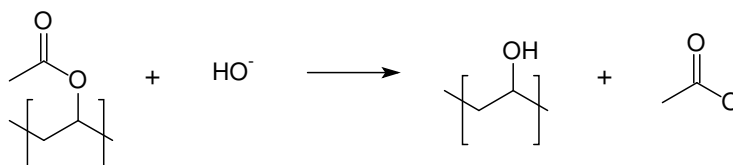
La configuration VSEPR de l'ion triiodure est AX_2E_3 , elle est donc linéaire.

11. Ce protocole évoque une polymérisation radicalaire avec initiation photochimique. Le monomère du polyacétate est :

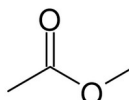


12. On peut procéder par saponification (hydrolyse en milieu basique) :

ester + hydroxyde \rightarrow alcool + ion carboxylate



13. Le sous-produit formé et l'éthanoate de méthyle :

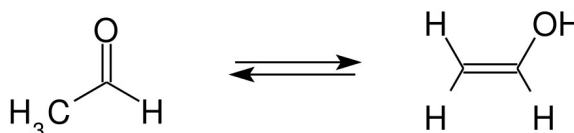


14. Les trois copolymères possibles sont :

| | |
|-------------|---|
| Alterné | -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B- |
| Séquencé | -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B- |
| Statistique | -A-B-A-A-B-B-A A-B-B-B-A-B-A-A-A-B-B-B-B- |

Ici on obtiendra un copolymère statistique car la polymérisation se fait avant l'alcoololyse partielle qui, elle, se fait de manière aléatoire sur le monomère.

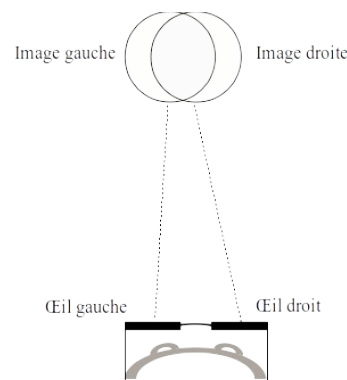
15. L'alcool vinylique se transforme spontanément en son tautomère : l'éthanal.



A. IV. Utilisation des films polarisants pour le cinéma en relief

22. Les images sont diffusées au rythme de 48 images/seconde. Le triple flash triple la fréquence d'affichage à $48 \times 3 = 144$ images/seconde. Chaque image est donc affichée pendant $1/144 = 7$ ms.

23. Les deux images destinées à l'œil droit et à l'œil gauche sont légèrement décalées et prises depuis des positions voisines lors du tournage. Ainsi elles n'apparaissent pas au même endroit et avec des angles de vue différents pour chacun des yeux ce qui reconstitue la 3D de la vision réelle via la perspective reconstituée.

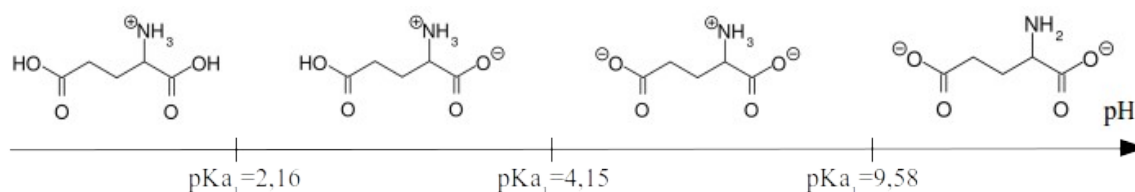


24. En travaillant avec des polarisations rectilignes, si le spectateur incline la tête vers la droite ou vers la gauche, la luminosité varie et les images droites et gauches sont perçues par les deux yeux.

B. Le goût

B.I. Le goût umami

19. Les fonctions carboxyles ont des pKa de l'ordre de 4 et les amines des pKa de l'ordre de 9. Les deux fonctions carboxyles sont donc déprotonées avant la fonction amine.



20. La structure du GMS est :
-

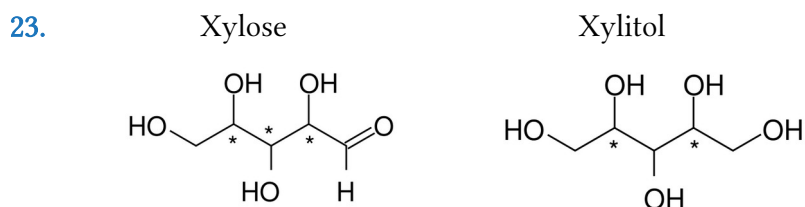
21. Problématiques : Quels sont les critères qui définissent une substance naturelle ou de synthèse ? Un aliment « non naturel » est-il forcément mauvais pour la santé ?

Conclusion : Une substance naturelle est présente dans la nature. Une substance de synthèse est fabriquée par l'homme en laboratoire, elle peut être identique à une substance naturelle ou bien artificielle. La voie d'obtention de ces espèces ne présume rien de leurs effets sur l'organisme.

Remarque : le glutamate monosodique et le glutamate déshydrogénase sont 2 espèces chimiques complètement différentes de par leur structure et leur composition, les comparer n'a aucun sens.

B. II. Le goût sucré

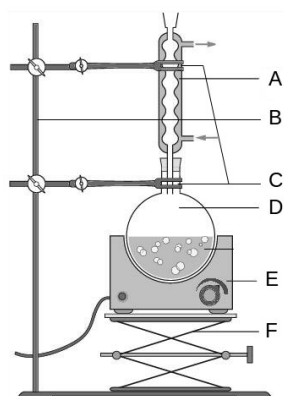
22. Le sucre blanc est composé de saccharose.



Les carbones asymétriques sont repérés par une étoile.

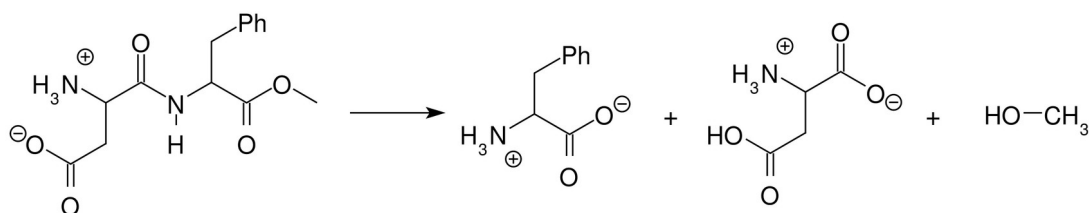
24. Le xylitol possède un plan de symétrie. Si un des deux carbones asymétriques est de configuration (S) alors l'autre doit être de configuration (R). Ainsi le xylitol sera superposable avec son image par un miroir (non chiral).

25. Le montage utilisé est schématisé ci-dessous.



- A. Réfrigérant
 B. Potence
 C. Pincettes
 D. Ballon monocol
 E. Chauffe-ballon
 F. Support élévateur

26. La réaction d'hydrolyse est la suivante :



On peut identifier les produits à l'aide d'une chromatographie sur couche mince (CCM). La solution analysée est celle qui résulte de l'hydrolyse de l'aspartame et les produits de référence sont le méthanol, l'acide aspartique et la phénylalanine. La révélation de la plaque peut se faire par UV et par oxydation à l'aide des ions permanganate.

27. Cette hydrolyse produit une substance toxique pour l'organisme : le méthanol.

C. Le toucher

C.I. Fabrication d'une chaufferette

28. $\text{NaHCO}_{3(s)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$
29. Le CO_2 initialement dissout passe sous forme gazeuse en formant des bulles, la solution mousse.
30. On note A l'acide acétique et B le bicarbonate de sodium.

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\%_m \times m_{\text{vinaigre}}}{100 \times M_A} = \frac{8 \times 500}{100 \times 60} = 0,67 \text{ mol} \text{ et } n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{35}{84} = 0,42 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est le bicarbonate de sodium. La loi des gaz parfaits appliquée au CO_2 gaz à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 105 \text{ Pa}$ donne :

$$V(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2) \times R \times T}{P} = \frac{0,42 \times 8,31 \times 298}{10^5} = 10 \text{ L}$$

C. II. Composition d'une chaufferette

31. Initialement la solution est basique car elle contient des ions hydrogénocarbonates, son pH est élevé. L'ajout d'acide abaisse le pH. $\text{pH}(V_{\text{eq}}/2) \approx 4,8$ ce qui correspond bien au pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

32. L'équation de la réaction de dosage est $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

À l'équivalence, $n_{\text{eq}}(\text{HCl}) = n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

$$\text{On en déduit : } M(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{m_i(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{n_{\text{eq}}(\text{HCl})} = \frac{0,487}{35.10^{-3} \times 0,1} = (139 \pm 4) \text{ g/mol}$$

L'incertitude sur M étant évaluée via la formule $\frac{\delta M}{M} = \frac{\delta n_{\text{eq}}}{n_{\text{eq}}} = \frac{\delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}$. La chaufferette est

donc composée d'acétate de sodium trihydraté de formule $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de masse molaire $M = 136,1 \text{ g/mol}$.

33. Le phénomène de surfusion permet d'obtenir une espèce liquide en deçà de sa température de fusion. C'est un état métastable et la lamelle métallique lorsqu'elle est utilisée vient briser cet équilibre métastable.

C. III. Aspect énergétique

34. $(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H^0 &= \Delta_f H^0(\text{Na}_{(\text{aq})}^+) + \Delta_f H^0(\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^-) + 3 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^0((\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{(s)}) \\ &= +18 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La réaction de fusion est donc endothermique.

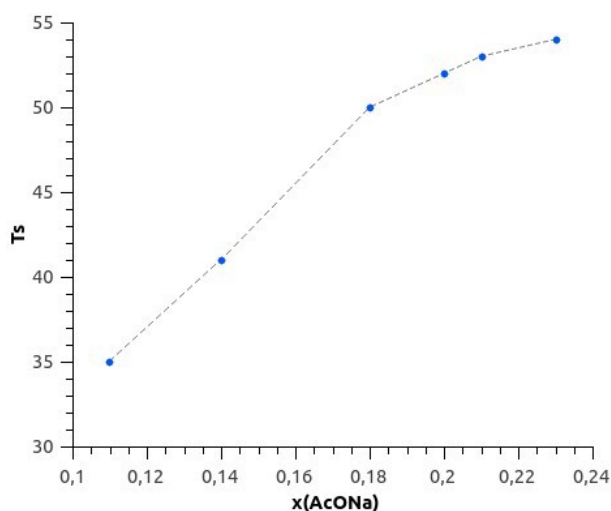
35. L'énergie libérée lors de la solidification de l'acétate de sodium est intégralement transférée à la glace. La masse de glace fondue imputable à cette solidification vaut :

$$m = m_A - m_B = 92 \text{ g}$$

Elle correspond à une énergie libérée de : $E = m \times L_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 92 \times 0,333 = 30,6 \text{ kJ}$ par une masse $m' = m_1 - m_2 = 139 \text{ g}$ d'acétate de sodium trihydraté. Ce qui correspond à une quantité de matière $n' = m'/M' = 139/136,1 = 1,02 \text{ mol}$ d'acétate de sodium trihydraté.

On en déduit : $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 30,6/1,02 = 29,9 \text{ kJ/mol}$.

36.



Remarque : on peut rajouter le point de coordonnées (0,0 °C) qui correspond à l'eau pure.

37. On sait que $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0 = -RT \times \ln(K^0)$. De plus la régression linéaire donne $\ln(K^0) = a/T + b$ avec $a = -2,3 \cdot 10^3 \text{ K}$ et $b = 2,5$

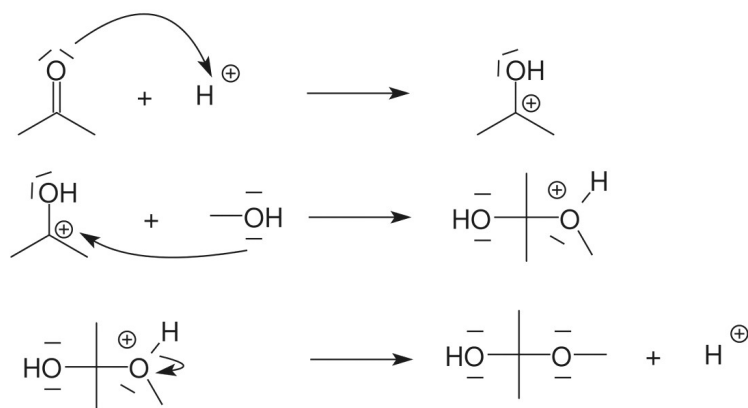
Par identification on en déduit que : $\Delta_r H^0 = -R \times a = 20 \text{ kJ/mol}$

38. On obtient un écart de 10 % entre les valeurs des méthodes 1 et 3. Elles sont cohérentes entre elles aux incertitudes près. En revanche l'écart avec le résultat de la 2e méthode est conséquent. Ceci est dû aux 2 h que dure l'expérience et au récipient utilisé qui est probablement non calorifugé. Il doit donc y avoir des échanges thermiques de l'extérieur vers l'intérieur du récipient ce qui fait fondre un surplus de glace. Cela revient à surévaluer l'énergie libérée par la chauffelette ainsi que la valeur de $\Delta_{\text{fus}} H^0$ pour l'acétate de sodium trihydraté.

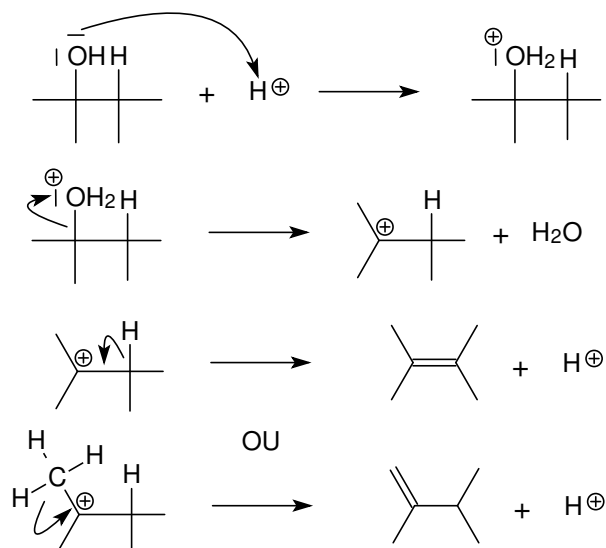
D. L'odorat

D.I. Étape n°1

39.

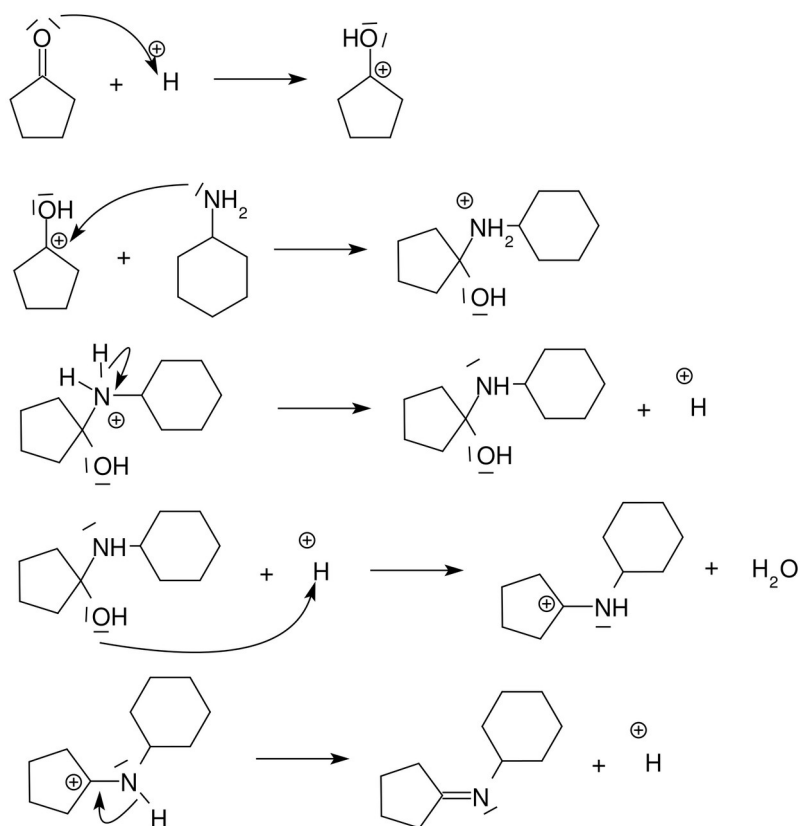


40.



La réaction se fait sous contrôle thermodynamique. Le produit majoritaire est le plus stable. D'après la règle empirique de Zaytzev, le composé éthylénique le plus stable et celui dont la double liaison comporte le plus de substituants donneurs c'est-à-dire l'éthylène.

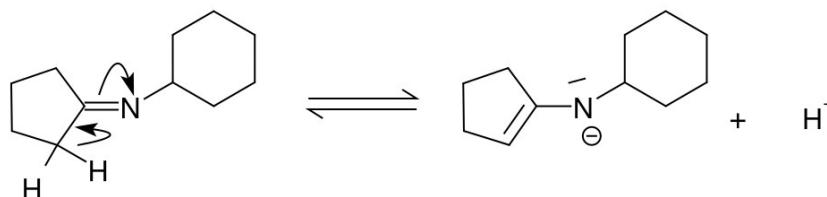
41.



En milieu basique la concentration des protons (catalyseur) nécessaires aux étapes 1 et 4 est faible. En milieu très acide, dans l'étape 3, c'est la forme ammonium qui prédomine largement sur la forme amine ($\text{pK}_a \sim 11$). Dans les deux cas, la réaction est ralentie.

D. II. Étape n°2

42. La réaction qui forme la base conjuguée de A est :



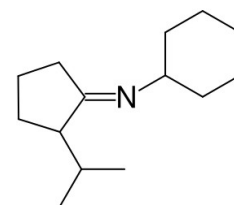
Les hydrogènes fixés sur le carbone en α du groupement imine ont un caractère acide comme c'est le cas pour les hydrogène en α des cétones. Ceci est dû à la polarisation des liaisons C=N et C=O.

43. L'organomagnésien joue le rôle de base forte en arrachant l'hydrogène situé en α du groupe imine.

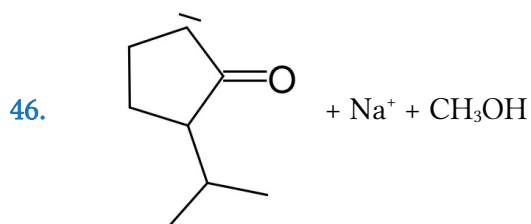


44. C'est une alkylation (substitution nucléophile). Après cette réaction, le produit formé est représenté ci-contre.

45. En présence de cyclopentanone, l'organomagnésien aurait réagi avec la fonction carbonyle pour former un alcool secondaire.



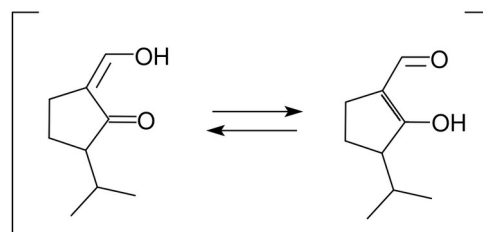
D. III. Étape n°3



47. Il y a eu création d'une fonction énol (alcène avec une fonction alcool en α).

48. Il existe un équilibre céto-énolique entre l'énol et l'aldéhyde correspondant :

L'énol est stabilisé par résonance, il prédomine.



D. IV. Étape n°4

49. On note CA respectivement CB le carbone qui porte initialement le groupement =O respectivement – OH dans le produit C :

| Avant (C) | Après (D) |
|--------------------------------|---------------------------------|
| n.o.(CA) = +II n.o.(CB) = 0 | n.o.(CA) = 0 n.o.(CB) = – II |

Le nombre d'oxydation total des carbones varie donc de $\Delta no = -IV$, c'est bien une réduction.

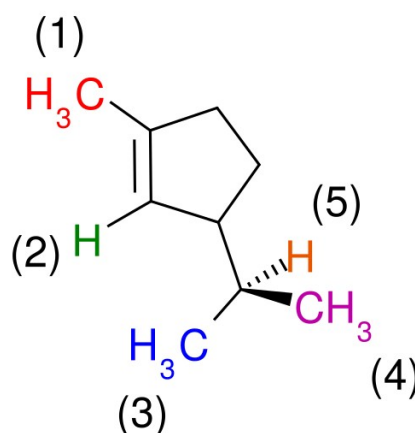
$LiAlH_4$ est bien un puissant réducteur puisqu'il fournit des ions hydrures H^- . Pour ne pas détruire $LiAlH_4$, il faut utiliser un solvant rigoureusement anhydre.

50. La bande large à 3400 cm^{-1} témoigne de l'existence d'une fonction alcool avec formation de liaisons hydrogène intermoléculaires ce qui est en accord avec la structure de D. La bande à 1662 cm^{-1} prouve l'existence d'une liaison $C=C$ (élongation) dans le produit et celle à 895 cm^{-1} est due au groupement $RR'C=CH_2$ (déformation). Ces deux groupements sont effectivement présents dans D.

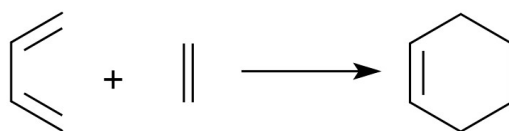
Les deux multiplets intègrent pour 1H chacun, ils sont dus aux deux H de la fonction alcène. Les deux signaux ne coïncident pas exactement car l'un des H est dans la zone d'influence de l'oxygène de la fonction alcool, il est légèrement déblindé.

D.V. Étape n°5, n°6 et n°7

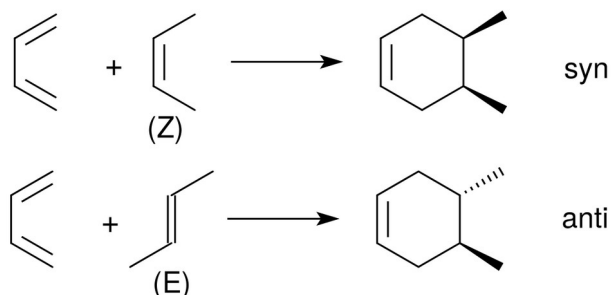
51. Le multiplet intégrant pour 1H à 5,21 ppm correspond à l'hydrogène 2. Le doublet intégrant pour 6H à 1,77 ppm correspond aux hydrogènes des groupes 3 et 4 qui ont un hydrogène voisin (5). Le singulet intégrant pour 3H à 1,63 ppm correspond aux hydrogènes du groupement 1.



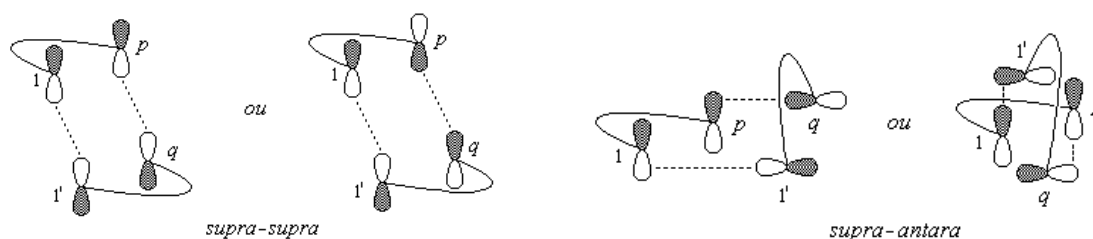
52. Dans cette réaction, 3 liaisons π sont mises en jeu. Le diène apporte 4 électrons π . Le diénophile, lui, en apporte 2. D'où l'appellation 4+2.



53. La stéréosélectivité supra-supra peut être mise en évidence sur la réaction entre le buta-1,3-diène et le (E) ou (Z) but-2-ène. L'approche des deux réactifs se fait dans des plans parallèles.



54. Le recouvrement global entre la HO de A et la BV de B (ou inversement) est maximal en approche supra-supra et nul en approche supra-antara ce qui est favorable à l'approche supra-supra.

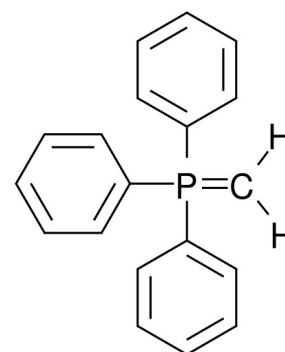
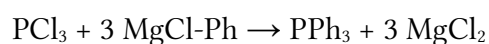


55. D'après le théorème de Fukui, la réaction la plus favorable correspond à l'interaction entre les atomes ayant les plus gros coefficients d'orbitales atomiques en valeur absolue. Dans le cas présent, ce sont les orbitales des atomes 2 et 2' qui vont interagir et c'est le produit F qui sera majoritaire sous contrôle orbitalaire.

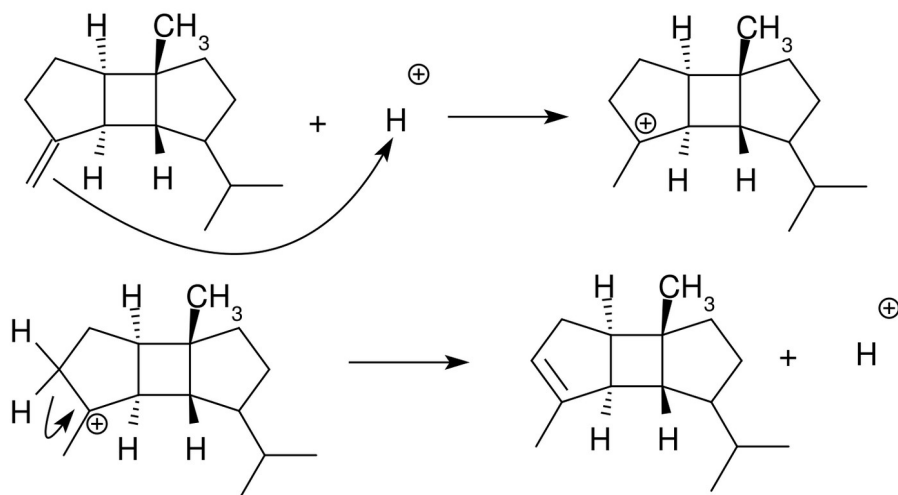
D. VI. Étape n°8

56. C'est une addition nucléophile dite réaction de Wittig. L'ylure de phosphore utilisé est la triphénylphosphine (ci-contre).

La triphénylphosphine peut être préparée à partir de trichlorure de phosphore et de chlorure de phénylmagnésium :



57.



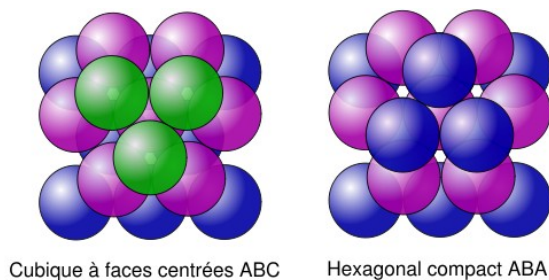
L'alcène le plus stable est le plus substitué (règle de Zaytsev). Donc à l'équilibre le α -bourbonène est majoritaire.

E. L'ouïe

E.I. Obtention d'une mousse métallique pour l'isolation sonore

E.I.1. Procédé n°1 : soufflage de gaz dans le métal liquide

58. Une porosité de 74 % correspond à une compacité maximale de ces sphères ce qui est réalisé à partir d'empilements de type ABC (cubique face centré) ou ABA (hexagonal compact).

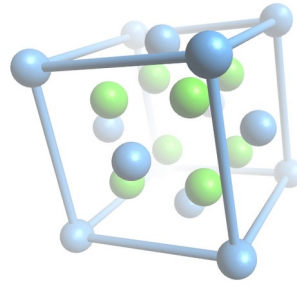


59. Dans les deux empilements compacts (cfc et hc) chaque bulle est en contact avec 12 autres.

| Maille conventionnelle | cfc | hc | cc |
|------------------------|------|------|------|
| Compacité | 74 % | 74 % | 68 % |

E.I.2. Procédé n°2 : décomposition d'un porogène dans le métal liquide.

60. Les ions titane sont en bleu, les ions hydrure en vert.



Maille conventionnelle de l'hydrure de titane →

61. On note a le paramètre de maille, R le rayon des ions titane et r le rayon des ions hydrures.
- La multiplicité des ions dans la maille vaut :

$$N_{\text{Ti}^{2+}} = 6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4 \quad \text{et} \quad N_{\text{H}^-} = 8$$

La masse d'une maille vaut :

$$m_{\text{maille}} = \frac{1}{N_A} \cdot (N_{\text{Ti}^{2+}} \cdot M(\text{Ti}) + N_{\text{H}^-} \cdot M(\text{H})) = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \times (4 \times 47,9 + 8 \times 1,0) = 3,32 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

La masse volumique permet de déduire le paramètre de maille :

$$\rho = m_{\text{maille}} / V_{\text{maille}} = m_{\text{maille}} / a^3 \rightarrow a = \sqrt[3]{m / \rho} = \sqrt[3]{3,32 \cdot 10^{-22} / 3,76 \cdot 10^6} = 4,45 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 445 \text{ pm}$$

- Les ions hydrures touchent les ions titane selon les grandes diagonales des petits cubes de côté $a/2$. On en déduit :

$$\frac{a}{2} \sqrt{3} = 2(r + R)$$

Finalement : $r = a/4 \cdot \sqrt{3} - R = 445/4 \times \sqrt{3} - 94 = 98,7 \text{ pm}$

62. À l'équilibre $\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G^0 = -RT \times \ln(K^0)$. De plus $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$.

On cherche T_{min} telle que $K(T_{\text{min}}) = 1$ ie $\Delta_r G^0(T_{\text{min}}) = 0$ d'où :

$$T_{\text{min}} = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0 = 120 \cdot 10^3 / (130,7 + 30,7 - 29,7) = 911 \text{ K} = 638^\circ \text{C}$$

Cette température est inférieure à la température de fusion de l'aluminium (660 °C), il faut trouver un moyen de l'augmenter.

63.
$$\begin{aligned} \Delta_r G_{700\text{K}}^0 &= -RT \times \ln(K_{700\text{K}}^0) = -RT \times \ln(p(\text{H}_2)/p_0) \\ &= 1 \times \exp\left(\frac{120 \cdot 10^3 - (700 + 273) \cdot (130,7 + 30,7 - 29,7)}{8,31 \cdot (700 + 273)}\right) \\ &= 2,73 \text{ bar} \end{aligned}$$

64. Calculons le volume de dihydrogène créé par 5 g d'hydrure de titane :

$$n(\text{TiH}_2) = 5/49,9 = 0,1 \text{ mol d'où } V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)_f \times V_m = n(\text{TiH}_2)_i \times V_m = 7,8 \text{ L}$$

Calculons le volume de 1 kg aluminium : $V(\text{Al}) = 1/2,7 \cdot 10^3 = 0,37 \text{ L}$

On en déduit la porosité de la mousse : $p = V(\text{H}_2) / V_{\text{tot}} = 95\%$

E. II. Acoustique d'une salle

E.II.1. Étude de la réverbération d'une salle

65. $V \cdot dE = dt \cdot (p - p_{\text{abs}})$

66. La conservation de l'énergie donne :

$$\begin{aligned} I_r &= I_0 - I_{\text{abs}} \\ &= I_{\text{abs}} (1/\alpha - 1) \quad (\alpha \ll 1 \text{ donc } 1/\alpha \gg 1) \\ &\approx I_{\text{abs}}/\alpha = \langle p_{\text{abs}} \rangle / \alpha \cdot S \end{aligned}$$

67. $A_{\text{tot}} = \sum_i \alpha_i \times S_i = 24,5 \text{ m}^2$ et $\langle \alpha \rangle = A_{\text{tot}}/S_{\text{tot}} = 25/206 = 0,12$ à 250 Hz

68. $L_r = 10 \cdot \log(I_r/I_0) = 10 \cdot \log(p_{\text{abs}}/(\alpha \cdot S \cdot I_0)) = 10 \cdot \log(\alpha \cdot p_s/(A \cdot I_0)) = 48 \text{ dB}$

69. $I_r = I_0 \cdot 10^{L_r/10} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ et $I_{\text{direct}} = p_s/4\pi d^2 = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$

Les deux intensités sont comparables, l'intensité absorbée est négligeable, l'hypothèse de Sabine est licite.

E.II.2. Optimisation du temps de réverbération

70. Graphiquement on trouve : $T_R \approx 1 \text{ s}$

71. Il faudrait intervenir sur la paroi en béton lisse et vitrée en y fixant un matériau avec un fort coefficient d'absorption (panneau de lin ou fibre).

72. Le faux plafond diminue le volume V en conséquence, le temps de réverbération diminue.