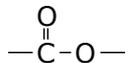
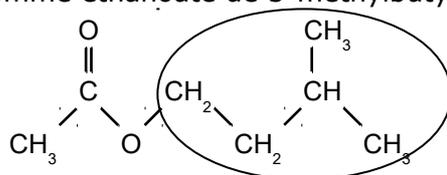


Exercice I : Et la pomme tomba**/20****Partie A : Identification des molécules A et B****1. Propriétés des molécules A et B.**

1.1. Dans les deux molécules A et B, on reconnaît le groupe caractéristique ester, la fonction chimique ester y est donc présente.



1.2. La molécule A se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle.

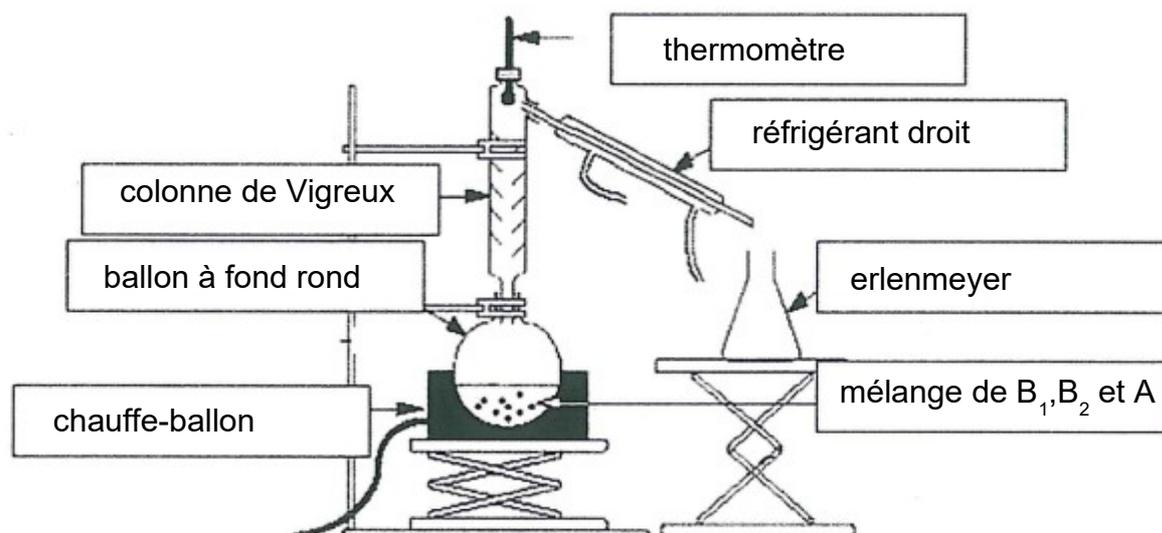


Groupe alkyle
nommé 3-méthylbutyle

1.3. Les deux molécules ont la même formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, mais des formules semi-développées différentes. Les molécules A et B sont des molécules isomères de constitution

1.4. Aucun des atomes de carbone de la molécule A n'est relié à quatre groupes d'atomes différents, donc la molécule A ne présente aucun carbone asymétrique.

1.5. Les composés B_1 et B_2 sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables. Ce sont des énantiomères.

2. Séparation des molécules A, B_1 et B_2 par distillation fractionnée.**2.1.**

2.2. La distillation fractionnée permet de séparer des espèces chimiques dont les températures d'ébullition sont différentes ; ainsi il ne sera pas possible de séparer B_1 de B_2 . Tandis que A peut être séparée de B_1 et B_2 .

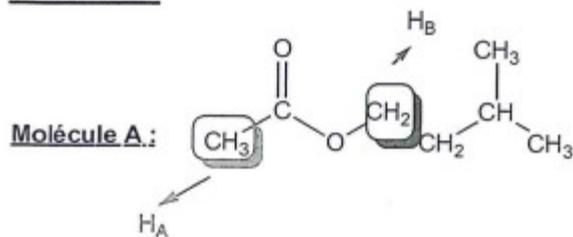
Les stéréoisomères B_1 et B_2 se vaporisent en premier à 133°C . À cette température, A reste dans le ballon.

Remarque : la faible différence entre les températures d'ébullition nécessitera d'utiliser une grande colonne de Vigreux.

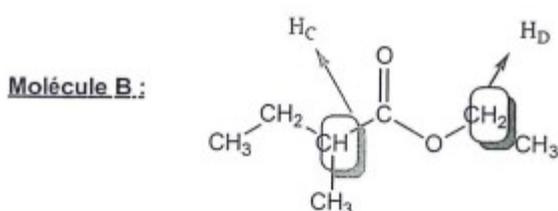
3. Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ^1H .

3.1. La multiplicité des signaux dépend du nombre n d'atomes hydrogène portés par les atomes de carbone voisins. Le nombre de pics dans un signal est égal à $n+1$.

ANNEXE 3



Hydrogène	Multiplicité
H_A	Singulet
H_B	Triplet



Hydrogène	Multiplicité
H_C	Hexuplet = Sextuplet
H_D	Quadruplet

3.2. Le spectre 1 présente un singulet or aucun atome H de la molécule B ne donne de singulet. Ce **spectre 1 correspond à la molécule A**. Le spectre 2 présente un sextuplet de déplacement chimique $\delta \approx 2,4$ ppm qui correspond aux H_C et qui est en conformité avec le tableau de données (CH-COOR).

La molécule B correspond au spectre 2.

Partie B : Synthèse de la molécule A

1. Analyse du protocole.

1.1. L'équation peut s'écrire en formules brutes : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

1.2. L'acide sulfurique est un catalyseur. Il permet de réduire la durée de réaction.

1.3. La molécule A est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau, et moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau à 20°C . Ainsi l'ajout d'eau salée glacée permet d'extraire la molécule A de la phase aqueuse.

1.4. Comme expliqué précédemment la molécule A est essentiellement dans la phase organique.

L'eau est essentiellement dans la phase **aqueuse**.

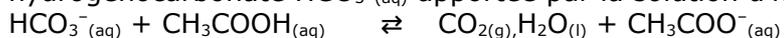
Les **ions** sont dans la phase **aqueuse**.

Le **3-méthylbutan-1-ol** en excès est dans la phase **organique** puisqu'il possède une très faible solubilité dans l'eau salée froide.

L'**acide éthanoïque**, possédant une forte solubilité dans l'eau salée froide, est dans la phase **aqueuse**.

La phase située au-dessus est la moins dense, il s'agit de la phase organique dont tous les constituants ont des densités inférieures à 1.

1.5. L'effervescence est due à la réaction entre l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ et la base hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ apportée par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.



Du dioxyde de carbone **CO_2** gazeux est libéré.

*
*

*

*

*

* *

**

* *

* *

2. Calcul du rendement :

2.1. calcul des quantités de matières

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \text{ donc } \rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} \quad | \quad m = \rho \cdot V \text{ donc } m = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V \quad | \quad n = \frac{m}{M} \text{ finalement } n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M}$$

**3-méthylbutan-1-ol :

masse volumique $\rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} = \mathbf{0,81g/mL}$ masse $m = \rho \cdot V = 0,81 \cdot 20 = \mathbf{16,2g}$ quantité de matière $n = m/M = 16,2/88 = \mathbf{0,18mol}$	$n_1 = \frac{0,81 \times 1,00 \times 20,0}{88} = \mathbf{0,18 \text{ mol}}$
---	---

**

**acide éthanoïque

masse volumique $\rho = d \cdot \rho_{\text{eau}} = \mathbf{1,05g/mL}$ masse $m = \rho \cdot V = 1,05 \cdot 30 = \mathbf{31,5g}$ quantité de matière $n = m/M = 31,5/60 = \mathbf{0,53mol}$	$n_2 = \frac{1,05 \times 1,00 \times 30,0}{60} = \mathbf{0,53 \text{ mol}}$
---	---

**

2.2. calcul du rendement

$$\text{D'après l'énoncé, rendement : } r = \frac{n_A}{n_{\text{limitant}}}$$

On a obtenu $V = 18,1 \text{ mL}$ de la molécule A, déterminons la quantité de matière n_A correspondant :

$$\text{d'après 2.1. } n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M} \Rightarrow n_A = \frac{0,87 \times 1,00 \times 18,1}{130} \Rightarrow n_A = \mathbf{0,12 \text{ mol}} \text{ de molécules A.}$$

**

Déterminons le **réactif limitant** :

D'après l'équation de la réaction, les coefficients stoechiométriques des réactifs sont égaux à 1. Le réactif limitant est donc le réactif introduit en plus petite quantité.

*

C'est donc le **3-méthylbutan-1-ol**

(on pouvait aussi utiliser le tableau d'avancement.)

$$\text{Rendement : } r = \frac{0,12}{0,18} = \mathbf{0,66 = 66 \%} \quad \text{calcul effectué avec } n_A \text{ et } n_1 \text{ non arrondies}$$

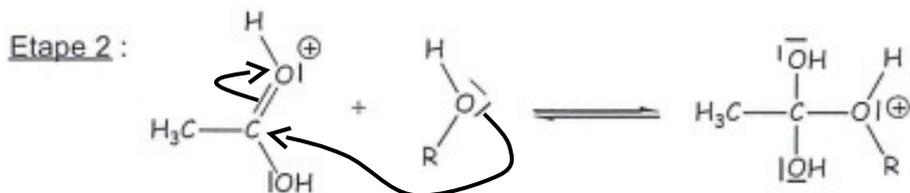
3. étude du mécanisme de la réaction d'estérification.

3.1. Annexe 4	Substitution	Addition	Élimination
Étape 2		X	
Étape 4			X

*

*

3.2.



**

3.3. Le cation H^+ est attaqué par un doublet d'un atome d'oxygène lors de l'étape 1 du mécanisme. Puis ce cation H^+ est libéré en fin de réaction lors de l'étape 5. H^+ est bien un catalyseur, le mécanisme réactionnel confirme qu'il n'intervient pas dans le bilan réactionnel.

**

1. Un modèle de fenêtre développé spécifiquement pour le refuge du Gôter

1.1. mode de transfert thermique

Définition 1 rayonnement

Définition 2 conduction

Définition 3 convection

1.2. La résistance thermique du triple vitrage est la somme des résistances thermiques R_{thV} de trois vitres et de deux lames d'argon R_{thA} qui possèdent toutes la même surface $S=1,0 \text{ m}^2$.



$$R_{th1} = 3 R_{thV} + 2 R_{thA}$$

- $R_{thV} = \frac{e_{vitre}}{(\lambda_{vitre} \times S)} = \frac{4 \times 10^{-3}}{1,2 \times 1} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ K W}^{-1}$

- $R_{thA} = \frac{e_{argon}}{(\lambda_{argon} \times S)} = \frac{14 \times 10^{-3}}{0,017 \times 1} = 823 \times 10^{-3} \text{ K W}^{-1}$

$$R_{th1} = 3 R_{thV} + 2 R_{thA} = 3 \times 3,3 \times 10^{-3} + 2 \times 823 \times 10^{-3} = 1,7 \text{ K W}^{-1}$$

(Valeur non arrondie stockée en mémoire de la calculatrice.)

1.3. La variation relative de la résistance thermique est $\frac{DR_{th}}{R_{th2}} = \frac{R_{th1} - R_{th2}}{R_{th2}}$

$$\frac{DR_{th}}{R_{th2}} = \frac{1,7 - 1,1}{1,1} = 0,51 = 51 \%$$

calcul effectué avec R_{th1} non arrondie

La substitution de l'air par de l'argon permet une grande augmentation relative de la résistance thermique de la vitre.

1.4. Le calcul effectué en 1.2. montre que la résistance thermique des 3 vitres ($0,01 \text{ K.W}^{-1}$) est négligeable face à celle des 2 lames d'argon ($1,65 \text{ K.W}^{-1}$).

Il faudrait augmenter l'épaisseur des vitres au moins d'un facteur 10 pour que l'augmentation de leur résistance thermique soit sensible. Or le coût élevé et la grande masse de vitres si épaisses n'est pas adapté au projet.

*
*

**
* *

* *

* *

2. Le choix du bois

2.1. Pour savoir si l'arbre est sain, il faut déterminer son pourcentage de dégradation et donc au préalable la vitesse radiale des ultrasons dans ce tronc d'épicéa.

$$\text{Vitesse radiale : } V_m = \frac{D}{\Delta t} = \frac{0,6}{3,4 \times 10^{-4}} = 1765 \text{ m.s}^{-1} = 1,8 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{Pourcentage de dégradation : Deg.\%} = \frac{V_{ref} - V_m}{V_{ref}} \times 100 = \frac{1600 - 1765}{1600} \times 100$$

$$\text{Deg.\%} = \frac{1600 - 1765}{1600} \cdot 100 = - \mathbf{10 \%}$$

Ce pourcentage de dégradation étant négatif, on peut considérer l'arbre comme étant sain.

2.2. « Pourquoi avoir choisi le bois pour construire ce refuge ? »

La construction du refuge repose en grande partie sur le bois.

Ce choix a été guidé par plusieurs paramètres.

Tout d'abord, le bois est un bon isolant thermique. En effet, sa conductivité thermique λ est relativement faible. Donc à épaisseur et surface égales par rapport au béton plein par exemple, le bois possède une grande résistance thermique.

D'autre part la faible masse volumique du bois a facilité le transport par hélicoptère des différents modules. Cette légèreté a également facilité le montage sur place.

Enfin le bois utilisé provient des Alpes françaises, ce qui permet de réduire les inconvénients environnementaux liés au transport (libération de CO₂ gaz à effet de serre).

Et pour finir, nous avons vu que la qualité du bois est facilement vérifiable, ce qui est un atout pour une construction sur le long terme.

On comprend donc pourquoi le bois a toute sa place dans ce projet bas carbone.

**

* *

**

*

*

**

1. La mesure du temps par Galilée

1.1.

À l'aide d'une analyse dimensionnelle, retrouvons la bonne expression de la période

propre parmi celles proposées dans le document 2 : $T_0 = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$

T_0 s'exprime en secondes ; ℓ s'exprime en mètres ; g s'exprime en $m \cdot s^{-2}$
 2π est sans unité

* *

la dimension de $\left(\sqrt{\frac{\ell}{g}}\right)$ est donc $\sqrt{\frac{m}{ms^{-2}}} \Rightarrow \sqrt{s^2}$ soit des secondes ce qui est homogène à une période.

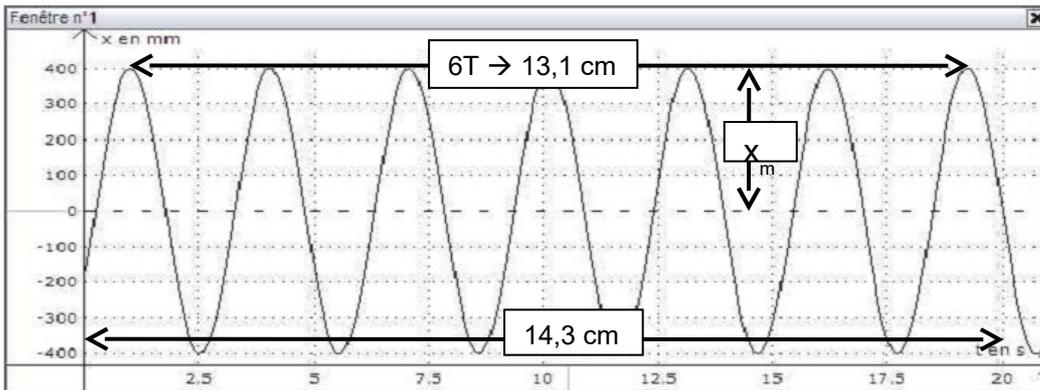
\Rightarrow L'expression $T_0 = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{\ell}{g}}$ est homogène à une durée.

Calcul de la période du pendule de Galilée :

$m = 50 \text{ g}$, $\ell = 4 \text{ coudées} = 4 \times 0,573 = 2,292 \text{ m} \Rightarrow T_0 = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{2,292}{9,81}} = \mathbf{3,04 \text{ s}}$

Détermination expérimentale de la période du pendule :

* *



Pour plus de précision, on mesure plusieurs périodes T .

14,3 cm \leftrightarrow 20 s

13,1 cm \leftrightarrow 6T

$$6T = \frac{20 \times 13,1}{14,3} = 18,3s \Rightarrow \text{Soit } T = \frac{18,3}{6} = \mathbf{3,05s}$$

Compte tenues des imprécisions de lecture, on peut dire que les deux périodes sont égales.

Conclusion : Le pendule réalisé aurait pu être celui de Galilée puisqu'il possède exactement la même période que celui-ci.

*

1.2.1. On détermine sur le document 3, l'amplitude $x_m = 400 \text{ mm}$.

Calcul de l'angle α_m :

$$\sin \alpha_m = \frac{x_m}{\ell} \Rightarrow \alpha_m = \arcsin\left(\frac{x_m}{\ell}\right) \Rightarrow \alpha_m = \arcsin\left(\frac{400 \times 10^{-3}}{4 \times 0,573}\right) = \mathbf{10,1^\circ}$$

1.2.2. $E_{Cmax} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{max}^2 \Rightarrow v_{max} = \sqrt{2 \times \frac{E_c}{m}}$

La fenêtre n°2 du document 3, montre que l'énergie cinétique maximale vaut

$E_{Cmax} = 17,2 \text{ mJ}$

(Raisonnement : $5,0 \text{ cm} \leftrightarrow 17,5 \text{ mJ}$

$$4,9 \text{ cm} \leftrightarrow E_{Cmax} \text{ mJ}) \Rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2 \times 17,2 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}}} = \mathbf{0,83 \text{ m.s}^{-1}}$$

1.2.3.

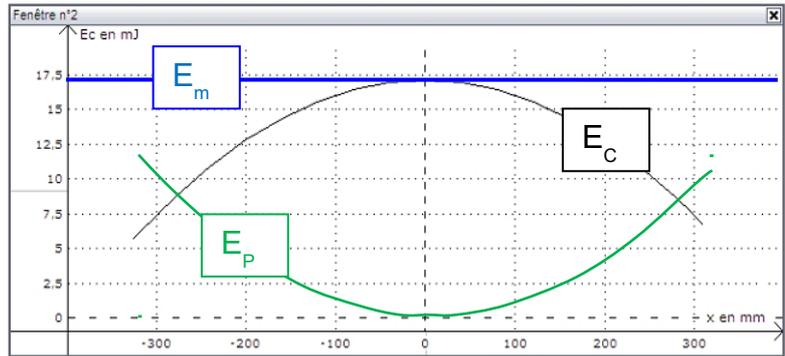
L'énergie potentielle vaut 0 J lorsque l'énergie cinétique est maximale.

L'énergie mécanique est

$$E_m = E_c + E_p$$

En l'absence de frottements, l'énergie mécanique se conserve.

$$E_m = Cte = E_{Cmax}$$



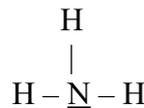
2. La molécule d'ammoniac

2.1. 24 milliards retournement par seconde donc $f = 24 \times 10^9 \text{ Hz} = 24 \text{ GHz}$

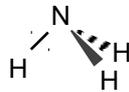
$$T = \frac{1}{f} = \frac{1}{24 \times 10^9} = \mathbf{4,2 \times 10^{-11} \text{ s}}$$

2.2.

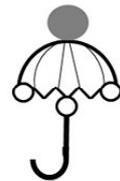
Formule de Lewis de la molécule d'ammoniac



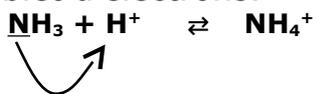
Représentation de Cram



on la retrouve par analogie avec le parapluie



2.3. Mécanisme de formation de l'ion ammonium : L'atome d'azote est un site donneur de doublet d'électrons. Le proton H^+ avec sa charge positive est un site accepteur de doublet d'électrons.



* *

* *

* *

* *

* *

* *

2.4.

① FAUX

$$pK_A = -\log K_A = -\log(5,6 \times 10^{-10}) = 9,3$$

La proposition $pK_A = 10,2$ est donc fausse.



Au regard de l'équation donnée en 2.3., on déduit le couple acide-base NH_4^+ / NH_3 .

L'acide NH_4^+ cède un proton H^+ à la base H_2O qui appartient au couple H_3O^+/H_2O .

Cette proposition est juste.

③ FAUX

Plus le pK_A est petit et plus l'acide est fort (plus il se dissocie dans l'eau facilement). Avec un pK_A élevé de 9,3, l'acide NH_4^+ se dissocie peu dans l'eau.

Autre justification : Si la proposition 2 est juste, alors la double flèche de l'équation permet d'affirmer que la réaction de dissociation de NH_4^+ est limitée, elle n'est pas totale.

La proposition est fausse.

④ FAUX

Le couple NH_4^+ / NH_3 possède un $pK_A = 9,3$.

Si $pH < pK_A$ alors l'acide conjugué NH_4^+ prédomine.

La proposition est donc fausse.

*

*

*

/1,5