

DS 07 Physique-Chimie

L'usage d'une calculatrice est autorisé.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

COPIE A

Cette partie est constituée d'un exercice, comportant certaines questions indépendantes des autres.

*L'usage d'une calculatrice **n'est pas** autorisé pour cette épreuve.*

Exercice 1 une puce, un Agro, assis sur un tabouret, jouaient aux cartes...

*Les vecteurs sont notés en **gras***

La biomécanique de la locomotion des insectes est un sujet d'étude ancien, mais qui n'est pas encore entièrement élucidé à ce jour. Parmi les différents insectes étudiés, les puces retiennent l'attention en raison de leurs remarquables capacités de saut. On se propose dans ce sujet d'étudier le saut d'une puce en vérifiant la qualité du modèle proposé.

1. Vitesse initiale de la puce

Pour étudier le saut d'une puce, il faut connaître la vitesse initiale de la puce. C'est l'objet de cette première question. Un enregistrement vidéo haute fréquence du saut est réalisé, afin de repérer la position de l'insecte tout au long du mouvement ; la puce est assimilée dans cette question à un point matériel P. Le saut est étudié dans un référentiel \mathcal{R}_G supposé galiléen. L'origine O du repère choisi correspond à la position de la puce au début du saut (moment où la puce décolle), le saut se déroulant dans le plan vertical $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ où (O, \mathbf{e}_x) est l'horizontale vers la droite et (O, \mathbf{e}_y) la verticale vers le haut du lieu.

La puce P, repérée par son abscisse x et son ordonnée y , possède une vitesse initiale \mathbf{v}_0 , de norme v_0 , faisant un angle α avec l'horizontale (O, \mathbf{e}_x).

1.1 En faisant l'hypothèse que les frottements de l'air sur l'insecte sont négligeables par rapport à son poids, établir les équations horaires $x(t)$ et $y(t)$ du mouvement de la puce dans le repère proposé puis l'équation de la trajectoire $y = f_1(x)$.

1.2 Montrer que la courbe $\frac{y}{x} = f_2(x)$ est une droite dont on déterminera les expressions du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine.

1.3 L'enregistrement a conduit aux valeurs suivantes :

x (cm)	1,00	3,00	5,00	7,00	10,0	15,0
y (cm)	0,788	2,11	2,97	3,52	3,50	1,52

Expliquer comment utiliser ces mesures pour en déduire que la valeur de l'angle α est de l'ordre de 40° et que la valeur de la vitesse initiale v_0 est de l'ordre de $1,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ soit de $4,7 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$.

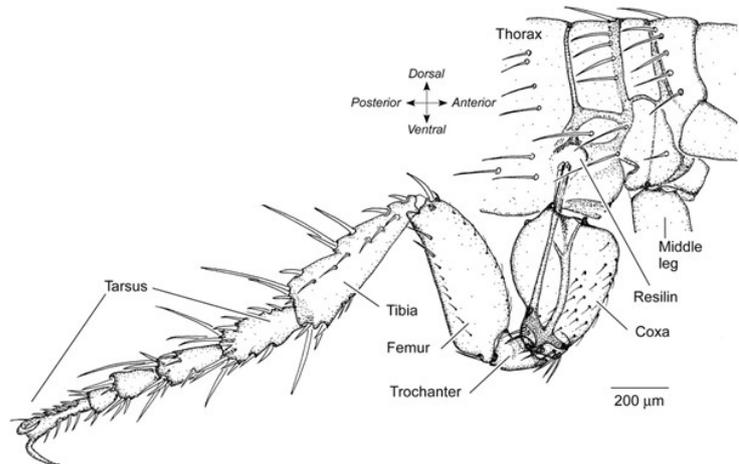
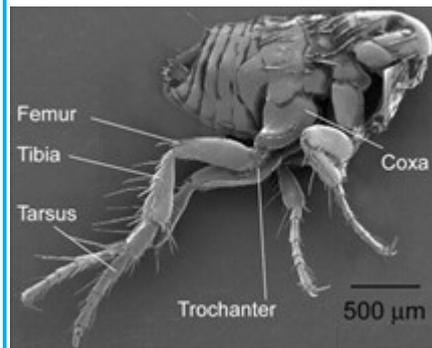
Donnée : accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

2. Validité du modèle

C'est grâce à une protéine élastique, la résiline (voir [document 1](#)) que la puce emmagasine l'énergie nécessaire au saut : un coussinet comprimé de résiline situé dans chacune des deux pattes postérieures permet, lorsqu'il est relâché, de créer une impulsion grâce au pivotement du trochanter (articulation entre coxa et fémur) au contact du sol.

Dans le document 2 un modèle très simplifié du saut d'une puce est proposé. L'objectif de l'étude qui suit est de se prononcer sur la validité du modèle biomécanique proposé.

Document 1 : la puce



Document 2 : modélisation de la détente

Chaque coussinet de résiline est assimilable à un ressort idéal de constante de raideur k , qui se détend selon un axe (Tz) faisant un angle constant α par rapport à l'horizontale. Le trochanter reste au contact du sol en T jusqu'à la détente complète. On note $z(t)$ la longueur TM du ressort au cours de la détente, z_0 sa longueur à vide et Δz_{\max} la variation maximale de la longueur du ressort lors de sa détente. Le point M est l'autre extrémité du ressort modélisant le point situé dans le corps de la puce.

Variation totale de la longueur de l'axe coxa-trochanter lors de la détente : $\Delta z_{\max} = 100 \mu\text{m}$

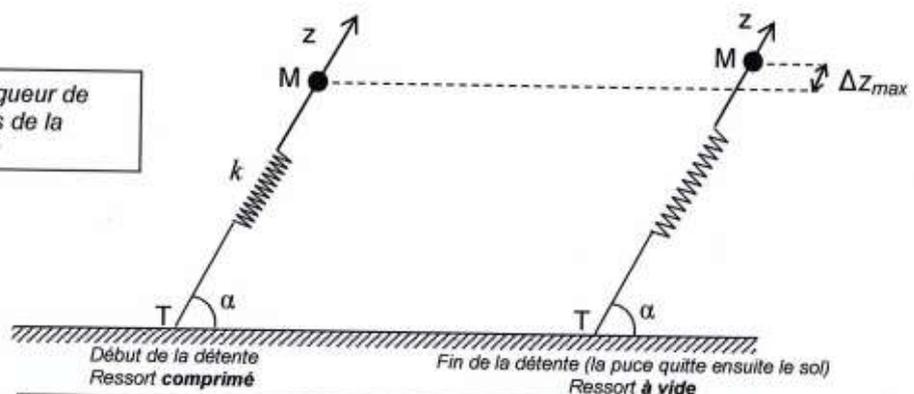


Schéma correspondant au modèle de l'une des pattes postérieures de la puce pour la détente.
Le schéma est identique pour la seconde patte postérieure.

2.1 L'angle α étant constant lors de la détente, donner la nature du mouvement du point M au cours de cette détente. En déduire la direction du vecteur accélération du point M .

2.2 Les frottements de l'air étant négligeables, la puce constitue un système conservatif, pour lequel on pourra négliger la variation d'énergie potentielle de pesanteur. En appliquant le principe de la conservation de l'énergie entre le début et la fin de la détente, établir l'expression

de la constante de raideur k en fonction de m , v_0 et Δz_{\max} ; on rappelle que la puce possède **2 pattes** permettant de se propulser.

2.3 Sachant que la masse de la puce est $m = 0,69 \text{ mg}$, montrer que l'ordre de grandeur de k est environ $5 \cdot 10^1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

2.4 En exploitant le bilan énergétique réalisé précédemment, montrer que l'équation différentielle du mouvement du point M lors de la phase de détente peut s'écrire :

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{2k(z_0 - z)}{m}$$

2.5 En déduire l'expression de l'accélération maximale de l'insecte lors de cette phase. Estimer l'ordre de grandeur de sa valeur exprimée en nombre de g (accélération de la pesanteur).

2.6 Indiquer, en justifiant la réponse, si le modèle proposé traduit correctement le saut de la puce. On pourra s'aider du **document 3**.

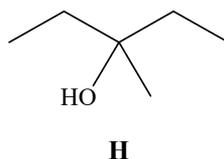
Document 3 : quelques ordres de grandeur d'accélération

Système	Formule 1	Homme	Puce
Valeur d'accélération (en g)	environ 3 (au démarrage)	de l'ordre de 9 (maximale supportée durablement)	150 à 200 (fin de détente)

Exercice 2 ...

- Combien d'alcools isomères de position existe-t-il pour le squelette 3-méthylpentane ?
- Indiquer pour chacun d'entre eux le nombre de stéréomères de configuration envisageables.
- Chacun des isomères de position est placé dans une solution hydroalcoolique acide de dichromate de potassium de couleur orange. Les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont conjugués aux ions chrome (III) Cr^{3+} , verts en solution aqueuse. Identifier l'isomère pour lequel on n'observe aucun changement de coloration.
- Écrire l'équation de la réaction entre le 3-méthylpentan-1-ol et les ions dichromate.

Lorsque l'on traite le substrat **H** (voir ci-dessous) par HCl concentré ($11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à froid ou par un mélange équimolaire de HCl et HBr concentrés ($11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à froid, on obtient principalement dans le premier cas un composé saturé **I** et, dans le second cas, deux composés saturés **I** et **J**. **J** a une masse molaire plus élevée que celle de **I**. La vitesse globale de la réaction est la même dans les deux cas.



- Identifier **I** et **J**.
- Justifier l'égalité des vitesses et le fait que **J** soit majoritaire dans le second cas.
- Quel est, de l'eau et de l'éthoxyéthane (ou éther diéthylique), le meilleur solvant pour réaliser ces synthèses ?

8. Le substrat **I**, traité par de l'éthanol à 25°C conduit à trois composés **K**, **L**, **M**, obtenus respectivement à 63, 32, 5 %. L'étude cinétique montre que ces trois produits sont formés avec la même vitesse. De plus, une analyse spectroscopique (RMN ¹H) indique que **L** et **M** sont insaturés et que **L** est présent sous forme de deux stéréoisomères en proportions comparables.

a. Identifier **K**, **L**, **M**.

b. Écrire le mécanisme de la réaction de formation de **L** et **M**. Justifier ce choix.

9. Le substrat **H** est chauffé à 120°C en présence d'acide sulfurique concentré. On obtient exclusivement les deux composés **L** et **M** à raison de 87 et 13 %.

Expliquer ce résultat.

10. Proposer une autre méthode de synthèse du composé **K** à partir du substrat **H**, de chloroéthane et de tout composé organique ou inorganique jugé utile.

Écrire le mécanisme réactionnel. Peut-on espérer un meilleur rendement qu'avec la méthode de la question **8** ?

11. Proposer une méthode de purification de **K** sachant que ses températures normales de fusion et d'ébullition sont environ -90 °C et 130 °C. Dessiner le montage nécessaire à la mise en œuvre de cette méthode.

Exercice

1.1 Le mouvement du **système** puce, assimilé au point $\{P(m)\}$, est étudié dans un **référentiel terrestre** \mathcal{R}_G supposé **galiléen**. En faisant l'hypothèse que les frottements de l'air sur l'insecte sont négligeables par rapport à son poids, la résultante des forces exercées sur P se résume au poids. La deuxième loi de Newton donne $\vec{P} = m \cdot \vec{a}$ d'où, en coordonnées cartésiennes, après projection sur l'axe horizontal et sur l'axe vertical :

$$\begin{cases} 0 = m \cdot \frac{dv_x}{dt} \\ -m \cdot g = m \cdot \frac{dv_y}{dt} \end{cases}$$

Par primitive temporelle :

$$\begin{cases} v_x = K_1 \\ v_y = K_2 - g \cdot t \end{cases} \quad \text{Or, à } t = 0, \quad \begin{cases} v_0 \cdot \cos \alpha = K_1 \\ v_0 \cdot \sin \alpha = K_2 \end{cases}$$

D'où les composantes du vecteur vitesse de P dans \mathcal{R}_G :

$$\begin{cases} v_x = v_0 \cdot \cos \alpha \\ v_y = v_0 \cdot \sin \alpha - g \cdot t \end{cases}$$

Puisque $\vec{v} = \frac{dx}{dt} \cdot \vec{e}_x + \frac{dy}{dt} \cdot \vec{e}_y$, il vient par primitive temporelle :

$$\begin{cases} x = (v_0 \cdot \cos \alpha) \cdot t + K_3 \\ y = (v_0 \cdot \sin \alpha) \cdot t - \frac{g}{2} \cdot t^2 + K_4 \end{cases}$$

L'origine O du repère étant choisie au point de départ du système, les deux constantes d'intégration sont nulles et les **équations horaires** du mouvement sont :

$$\begin{cases} x(t) = (v_0 \cdot \cos \alpha) \cdot t \\ y(t) = (v_0 \cdot \sin \alpha) \cdot t - \frac{g}{2} \cdot t^2 \end{cases}$$

Leur combinaison grâce à $t = \frac{x}{(v_0 \cdot \cos \alpha)}$ donne **l'équation de la trajectoire** :

$$y = -\frac{g}{2} \cdot \frac{x^2}{(v_0 \cdot \cos \alpha)^2} + (\tan \alpha) \cdot x$$

1.2 On divise l'équation de la trajectoire par $x \neq 0$:

$$\frac{y}{x} = -\frac{g}{2(v_0 \cdot \cos \alpha)^2} \cdot x + \tan \alpha$$

de la forme $Y = p \cdot x + q$ avec $Y = \frac{y}{x}$.

$p = -\frac{g}{2(v_0 \cdot \cos \alpha)^2}$ et $q = \tan \alpha$ sont respectivement les coefficient directeur et ordonnée à l'origine de la droite Y en fonction de x.

1.3 On trace Y en fonction de x. Après **vérification**, à l'aide d'une règle, de **l'alignement** des points, on détermine l'ordonnée à l'origine et on en déduit l'angle du saut ($\alpha = \tan^{-1}(q)$) puis on détermine le coefficient directeur et on en déduit la valeur initiale de la vitesse du système

dans \mathcal{R}_G ($v_0 = +\frac{1}{\cos \alpha} \sqrt{-\frac{g}{2p}}$).

Rmq :

le tracé donne un nuage de points **alignés, sans** point semblant aberrant, et répartis **aléatoirement** de part et d'autre de la meilleure droite. Par régression linéaire à la calculatrice : $p \approx -0,04938 \text{ cm}^{-1}$; $q \approx 0,8440$ et $r^2 \approx 0,9996$ (proche de un donc peu d'erreurs aléatoires).

2.1 L'angle α étant constant lors de la détente, et d'après le schéma du **document 2**, le mouvement du point M au cours de cette détente est **rectiligne**. La direction du vecteur accélération du point M est donc celle du mouvement : **la droite (TM)**.

2.2 • Pour un mouvement **conservatif**, l'énergie mécanique du système (ici P) est constante dans le temps. $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{pp} + \mathcal{E}_{pe}$ mais ici on néglige la variation d'énergie potentielle de pesanteur donc $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{pe}$

• Expression de l'énergie potentielle élastique : l'origine de l'axe du ressort est prise en T et on tient compte du ressort de **chaque patte**. Ainsi,

$$d\mathcal{E}_{pe} = -\delta W(\vec{F}_{e1}) - \delta W(\vec{F}_{e2}) = -2 \times (-k \cdot (z - z_0) \cdot \vec{e}_z) \cdot (dz \cdot \vec{e}_z) = 2k \cdot (z - z_0) \cdot dz$$

avec $dz = d(z - z_0)$ car z_0 ne dépend pas du temps (longueur à vide du ressort).

La primitive est $\mathcal{E}_{pe} = k \cdot (\Delta z)^2 + K_5$

• La conservation de l'énergie mécanique entre le début (M **immobile**, ressort **comprimé**) et la fin (M à v_0 et ressort **au repos** cf. **document 2**) de la détente s'écrit :

$$\frac{1}{2} m \times 0^2 + k \cdot (z_i - z_0)^2 + K_5 = \frac{1}{2} m \times v_0^2 + k \cdot (0)^2 + K_5$$

où $z_i - z_0 = -\Delta z_{\max}$ cf. **schéma**

En réarrangeant, il vient :

$$k = \frac{m \times v_0^2}{2(\Delta z_{\max})^2}$$

2.3 Estimation de l'ordre de grandeur de la constante de raideur :

$$k = \frac{0,69 \times 10^{-6} \times (1,3)^2}{2(100 \times 10^{-6})^2} \approx \frac{1 \times 10^{-6} \times (1,0)^2}{2 \times 10^{-8}} \approx \frac{1}{2} \times 10^2$$

soit environ **$5 \cdot 10^1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$** .

2.4 On dérive l'énergie mécanique (qui se conserve) par rapport au temps pour obtenir l'accélération de l'insecte :

$$\frac{d\mathcal{E}_m}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m \times v^2 \right) + \frac{d}{dt} (k \cdot (z - z_0)^2 + K_5) = 0$$

$$\frac{d\mathcal{E}_m}{dt} = \frac{2}{2} m \cdot \frac{dv}{dt} \cdot v^1 + 2k \cdot \left(\frac{dz}{dt} - 0 \right) \cdot (z - z_0)^1 + 0 = 0$$

Or, $\frac{dv}{dt} = \frac{d^2z}{dt^2}$ et $v = \frac{dz}{dt}$, d'où en divisant par $v \neq 0$:

$$m \cdot \frac{d^2z}{dt^2} + 2k \cdot (z - z_0) = 0$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{2k \cdot (z_0 - z)}{m}$$

2.5 L'accélération est maximale lorsque la variation $\Delta z = z_0 - z$ est **maximale** :

$$\left. \frac{d^2z}{dt^2} \right|_{\max} = \frac{2k \cdot \Delta z_{\max}}{m} = \frac{v_0^2}{\Delta z_{\max}}$$

(cf. 2.3)

Ordre de grandeur :

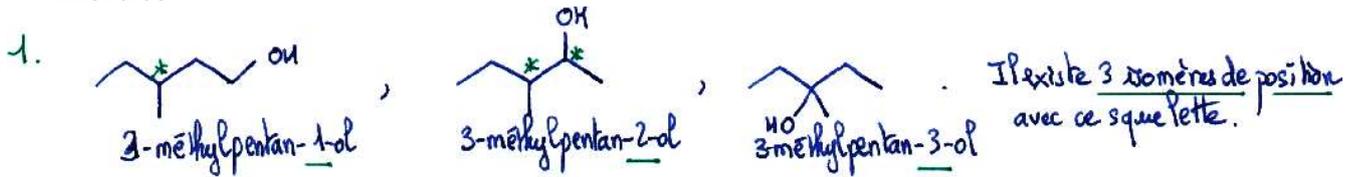
$$\left. \frac{d^2z}{dt^2} \right|_{\max} = \frac{(1,3)^2}{100 \times 10^{-6}} \approx \frac{(1,0)^2}{10^{-4}} \approx 1,0 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

Or, g est de l'ordre de $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, alors :

$$\left. \frac{d^2z}{dt^2} \right|_{\max} \approx 1,0 \times 10^3 \times g$$

2.6 Le modèle proposé **ne traduit pas correctement** le saut de la puce car il y a **surestimation** (d'environ un facteur 10) de l'accélération maximale de la puce (ordre de grandeur lu dans le **document 3** : $1,0 \times 10^2 \times g$).

Exercice



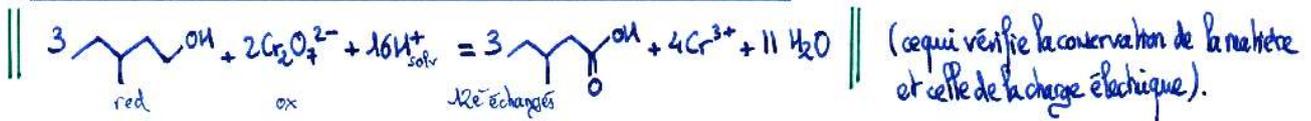
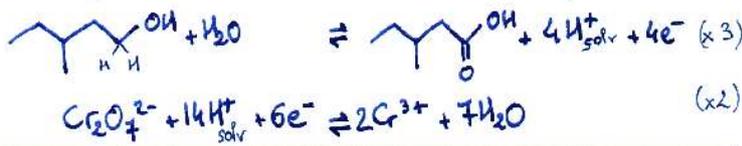
2. L'isomère 1 possède un atome de carbone asymétrique. $2^1 = 2$ stéréomères de configuration sont envisageables.
 " 2 " 2 " " " " $2^2 = 4$ " " " "

(aucune symétrie ou blocage configurationnel pour réduire ce nombre.)

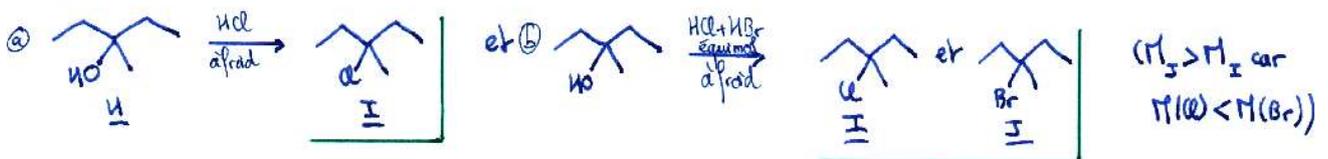
L'isomère 3 ne possède ni atome asymétrique donc pas de stéréométrie de configuration dans son cas.

3. Il s'agit de conditions d'oxydation d'alcools. Les alcools tertiaires ne peuvent pas être oxydés dans ces conditions. Ainsi, dans le cas de l'isomère 3, aucun changement de coloration (due à $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) ne sera observé.

4. L'alcool primaire est oxydé en acide carboxylique (milieu aqueux). Son oxydation est poussée.



5. H possède un groupe partant dont la nucléofugacité peut être activée (le milieu est très acide). Cl^- et Br^- sont des bases indifférentes et des nucléophiles. La synthèse est réalisée à froid. Il se produit des substitutions nucléo-philes ($\text{S}_\text{N}1$)



6. $v_2 = v_0$ se justifie par le fait que dans les 2 cas, les réactions suivent un mécanisme $\text{S}_\text{N}1$ (carbocation stabilisé par les 3 effets inductifs donneurs des groupes alkyles).

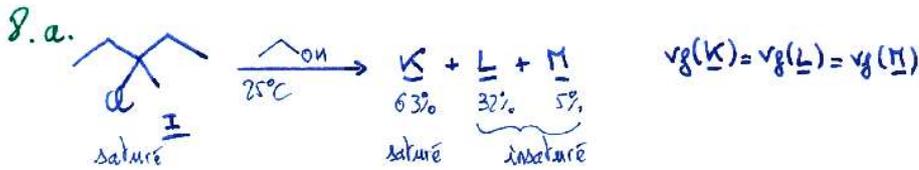
* Pour ⓑ, on a $[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Br}^-]_0$ mais l'ion bromure est le meilleur des deux nucléophiles ($r(\text{Br}) > r(\text{Cl})$) et $\chi(\text{Br}) < \chi(\text{Cl})$. C'est Br^- qui réagira le plus vite avec le carbocation issu de  et II sera majoritaire devant I.

HCl et HBr	polaires	protiques
H	polaire mais longue chaîne apolaire	protique
H ₂ O	polaire	protique
E ₂ O	polaire, 2 chaînes carbonées	a-protique

L'eau semble être le meilleur solvant pour les hydroxydes uniquement.

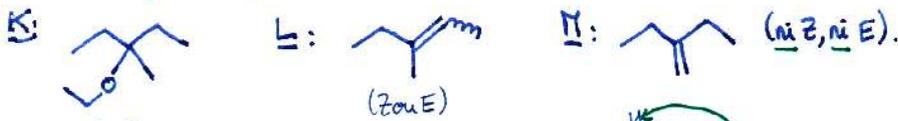
De plus, l'eau est nucléophile contrairement à l'éthoxy-éthane (O encombré par les 2 groupes éthyle)

Le dernier ne risque pas de réagir avec le carbocation électrophile.
On choisit donc l'éthoxyéthane.



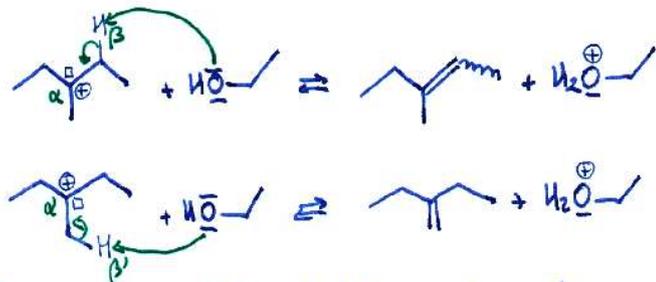
I^\ominus peut donner un carbocation stabilisé:

L'éthanol est nucléophile et basique (modeste). On peut s'attendre à une $\text{S}_\text{N}1$ (forment K) et à une β -élimination E_1 (forment L, M insaturés). C'est cohérent avec les vitesses de formation car les 2 mécanismes partagent la même étape cinétiquement déterminante: $v(\text{S}_\text{N}1) = v(\text{E}_1) = k[\text{I}^\ominus]$.



b. Après la formation du carbocation (cf a):

En l'absence de base forte, E_1 est favorisé au détriment de E_2 .



9. * Ces conditions nouvelles (chauffage à 120°C) favorisent E_1 au détriment de $\text{S}_\text{N}1$: K ne se forme pas.

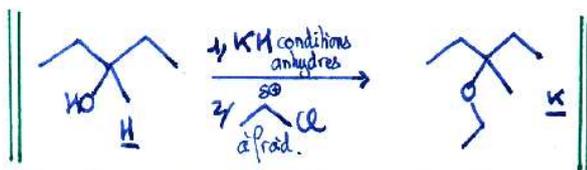
* Dans L , la double liaison est davantage substituée par des groupes électrodonneurs ($[\text{+I}]_{\times 3}$) que dans M ($[\text{+I}]_{\times 2}$).

D'après la règle de Saytzev, L est majoritaire devant M .

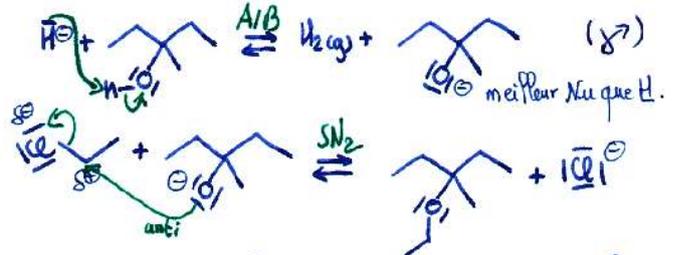
Rmq: d'après cette même règle, sera d'ailleurs légèrement majoritaire devant .

10. En 8, le squelette pentyle était fourni par l'électrophile de la $\text{S}_\text{N}1$ et le squelette éthylo par le nucléophile (EtOH).

Invertissons les rôles:



Mécanisme:



Le chloroéthane ne donne pas de carbocation stabilisé d'où le choix $\text{S}_\text{N}2$ pour cette synthèse de Williamson.

Puisque le carbocation ne se forme pas, E_1 ne vient pas concurrencer $\text{S}_\text{N}1$. Dans la compétition $\text{S}_\text{N}2/\text{E}_2$, en contrôlant bien la température, on peut espérer favoriser beaucoup le $\text{S}_\text{N}2$. De meilleurs rendements qu'en 8. sont envisageables.

11. À pression ambiante et à température ambiante, K est un liquide.

Il pourra être purifié par distillation fractionnée.

Montage: voir Manuel de survie. Ne pas confondre colonne à distiller et réfrigérant à eau. Ne pas oublier le support élévateur.

Grille d'autoévaluation

		point(s)	malus (=perte des points associés)
Q1	1 point par isomère	3	0 si confusion isomère de position et stéréoisomère
Q2	1 point par nombre de stéréoisomère	3	-1 par erreur sur le nombre d'atomes de carbone asymétrique
Q3	1 pour choix de l'alcool et 1 pour justification	2	0 si erreur d'alcool
Q4	1 par demi-équation et 1 pour le bilan	3	-1 par erreur de charge ou de matière
Q5	1 pour I, 1 pour J, 1 pour justification SN	3	
Q6	2 pour justification de l'égalité des vitesses par SN1 2 pour justification de la majorité	4	-1 si pas commentaire sur les concentrations initiales Br- et Cl-
Q7	1 pour chaque solvant 1 pour la conclusion	3	-1 sur erreur polarité, -1 sur proticité
Q8.a	1 pour carbocation 1 pour nucléophile et basique 1 pour chaque produit 1 pour proportion	6	
Q8.b	2 pour mécanisme E1 1 pour justification E1/E2	3	-2 si erreur de mécanisme
Q9	2 chauffage donc élimination Régiosélectivité 2	4	-2 si erreur d'orientation (régiosélectivité)
Q10	2 justification SN2 2 produits	4	-2 si SN1
Q11	Montage à distiller 3 Justification 1	4	-1 si oubli support élévateur - 1 si erreur réfrigérant/colonne