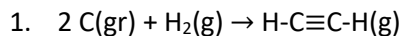


---

### Problème 1



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 2 \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}-\text{H}) - 2\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}-\text{H}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C}\equiv\text{C})$$

$$\text{AN : } \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times 717 + 435 - 2 \times 413 - 816,2 = \underline{226,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

2. Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ \quad \text{AN : } \underline{\Delta_r H^\circ = -1255,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$\Delta_r H^\circ < 0$  : la réaction est fortement **exothermique**.

3. Entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \cdot S_{m,i}^\circ \quad \text{AN : } \underline{\Delta_r S^\circ = -97,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

**Gain d'ordre** ce qui était prévisible car  $\sum_i \nu_{i,\text{gaz}} < 0$

4. On décompose la transformation en deux étapes :

- étape 1 : réaction chimique à température  $T_0$  constante

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \cdot \xi_f$$

- étape 2 : augmentation de température du système final de gaz

$$\Delta H_2 = \sum_i n_i \cdot C_{p,m}^\circ \cdot (T_f - T_0)$$

L'enthalpie est une **fonction d'état** :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Transformation **monobare et adiabatique** :

$$\Delta H = Q_p = 0$$

Composition du système après réaction : on note  $n_0 = 1 \text{ mol}$  la quantité  $n(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{in}}$

$$\xi_f = n_0$$

$$\Rightarrow \boxed{n(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{fin}} = 0} \quad \boxed{n(\text{O}_2)_{\text{fin}} = \frac{5}{2} \cdot n_0} \quad \boxed{n(\text{CO}_2)_{\text{fin}} = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{fin}} = 2 \cdot n_0}$$

Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ \cdot n_0 + \left( \frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2) \right) \cdot n_0 \cdot (T_f - T_0)$$

$$\boxed{T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{\frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^\circ(\text{O}_2) + C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2 \cdot C_{p,m}^\circ(\text{CO}_2)}}$$

$$\text{AN : } \underline{T_f = 7,13 \times 10^3 \text{ K}}$$

5. On constate que la température calculée est **très largement supérieure** (plus du double) à celle indiquée dans l'article : la réaction n'est en réalité **pas adiabatique**. Une partie de la chaleur libérée par la réaction exothermique est perdue par **fuites thermiques**, et ne sert donc pas à échauffer le milieu final. La température réellement atteinte est donc bien **inférieure** à celle prévue ici.

6. Si on réalise la réaction dans l'air et non dans du dioxygène pur, il faut rajouter au bilan de matière une **quantité de diazote**  $n(N_2) = 20 \cdot n_0 = 20 \text{ mol}$ . Cette quantité ne modifie pas  $\Delta H_1$  mais modifie  $\Delta H_2$ .

Ainsi, la nouvelle température finale maximale s'écrit :

$$T'_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{\frac{5}{2} \cdot C_{p,m}^o(O_2) + C_{p,m}^o(H_2O) + 2 \cdot C_{p,m}^o(O_2) + 20 \cdot C_{p,m}^o(N_2)} \quad \text{AN : } T'_f = 1,95 \times 10^3 \text{ K}$$

Si on tient compte des fuites, la température de  $2000^\circ\text{C}$  est parfaitement plausible.

7. La durée maximale d'utilisation de la lampe est limitée par la **consommation complète de l'acétylène**, lui-même généré par le carbure de calcium solide. Si la masse de carbure de calcium introduite est pure à 80 %, on considère  $m(\text{CaC}_2) = 0,38 \text{ kg}$ .

On suppose que la réaction qui transforme le carbure de calcium en acétylène est **totale** :

$$n(C_2H_2) = n(\text{CaC}_2)_{in} = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)}$$

Le débit volumique d'acétylène consommé, s'il est considéré constant, s'écrit :

$$D_v = \frac{V(C_2H_2)}{\Delta t}$$

On considère l'acétylène comme un *GP* :

$$D_v = \frac{n(C_2H_2) \cdot R \cdot T}{P(C_2H_2) \cdot \Delta t} \quad \boxed{\Delta t = \frac{m(\text{CaC}_2) \cdot R \cdot T}{M(\text{CaC}_2) \cdot P(C_2H_2) \cdot D_v}}$$

AN :

$$\Delta t = \frac{380 \times 8,314 \times (273 + 50)}{64,1 \times 1,2 \times 10^5 \times 14 \times 10^{-3}}$$

$$\Delta t = 9,5 \text{ h}$$

Ce temps de fonctionnement correspond à  $0,38 \text{ kg}$  de carbure de calcium, soit une durée maximale de **25h pour 1 kg** de carbure de calcium.

8. La stœchiométrie de la réaction impose qu'il faille au minimum :

$$n(H_2O)_{min} = 2 \cdot n(\text{CaC}_2)$$

Soit :

---

$$V(H_2O)_{min} = \frac{2 \cdot m(CaC_2) \cdot M(H_2O)}{M(CaC_2) \cdot \rho(H_2O)} \quad AN : \underline{V(H_2O)_{min} = 0,22 L}$$

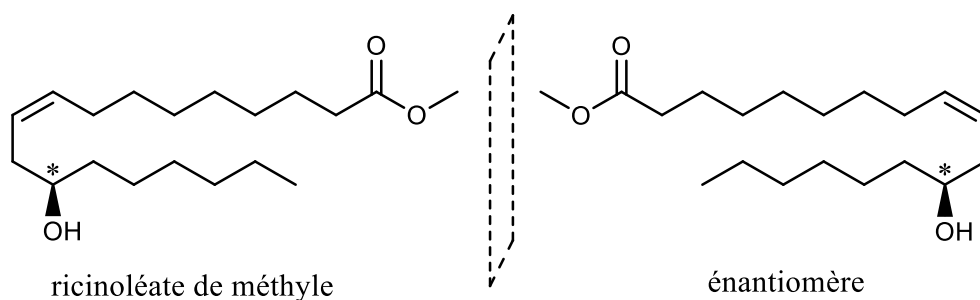
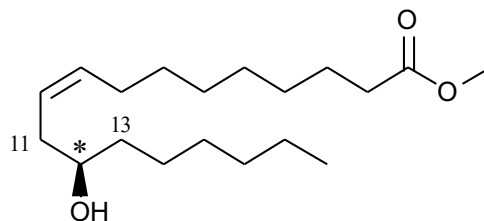
Avec un réservoir d'eau de 200 mL, il faut donc prévoir **2 remplissages**.

9. La réaction de formation de l'acétylène produit **une espèce gazeuse** (l'acétylène) : le volume du milieu réactionnel augmente donc au cours de la réaction, et si on remplit totalement la calebonde de solide au départ, on risque une **surpression trop forte** qui endommagerait le dispositif.

## Problème 2

10. On compte un atome de carbone asymétrique et une double liaison  $C = C$  pouvant générer des stéréoisomères : la molécule compte au maximum  $2^2 = 4$  stéréoisomères de configuration, et **exactement 4** vu qu'il n'y a ni cycle ni symétrie.

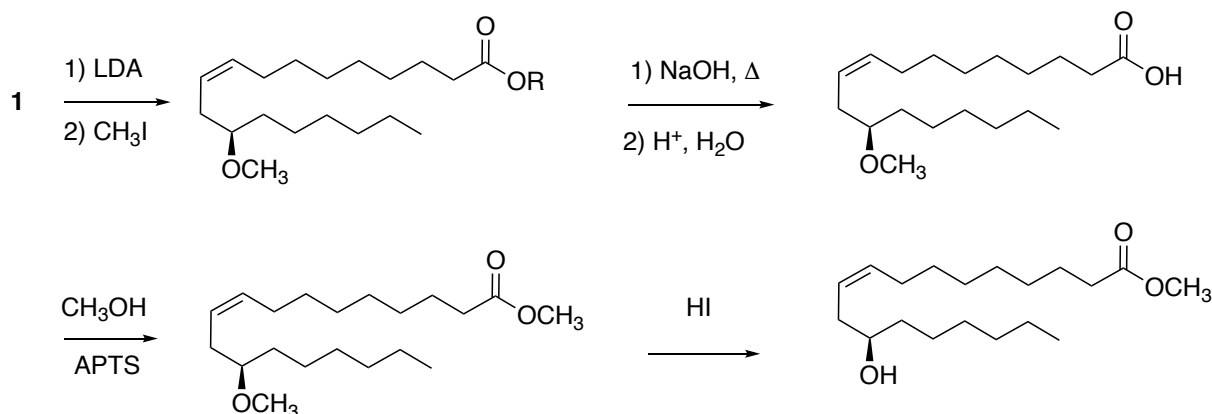
La molécule est **non superposable** à son image dans un miroir plan, elle est donc **chirale** :



RQ : on peut aussi justifier la chiralité par la présence d'un uniquement carbone stéréogène.

11. Quatre étapes :

- Protection des groupes hydroxyle : synthèse de Williamson (LDA +  $CH_3I$ )
- Saponification de **1** puis retour en milieu acide
- Estérification de Fischer pour former **2**
- Déprotection : voir banque de réaction



La protection du groupe hydroxyle permet d'éviter sa réaction lors de l'estérification.

12. Réaction = aldolisation croisée + crotonisation

Mécanisme : cf cours

13. Heptanal =  $C_7H_{14}O$  et **3** =  $C_{12}H_{22}O_2$

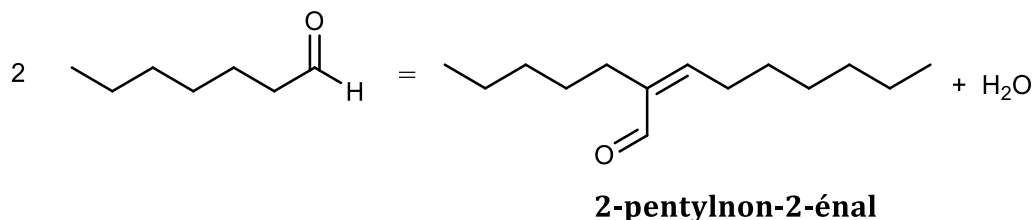
---

AN :  $M(\text{heptanal}) = 114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\mathbf{3}) = 198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$UA = \frac{114}{114 + 198} = 0,37$$

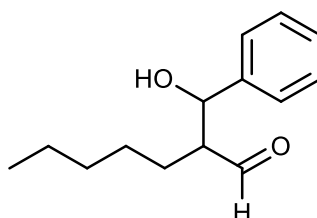
Seul 37 % en masse des atomes sont incorporés dans le produit si on suppose la transformation totale.

14. Le produit **10** est issu de l'aldolisation de l'heptanal sur lui-même suivie d'une crotonisation :



15. Si on souhaite réaliser la **crotonisation**, il est indispensable de chauffer le milieu réactionnel, afin de se placer sous contrôle thermodynamique.

Sans chauffage, on s'arrête à l'aldolisation :

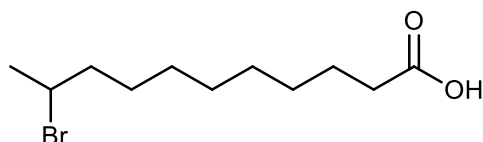


16. Conditions 1 : on ajoute l'heptanal au goutte-à-goutte **très lent** dans le milieu contenant le benzaldéhyde. De cette manière, l'heptanal n'est **jamais en excès** dans le milieu et on limite le risque de l'aldolisation sur lui-même, et donc de la formation de **10**. On constate que la proportion en produit **10** est effectivement faible ( $p_{ps} = 1,5\%$ ).

En revanche, dans ces conditions, le benzaldéhyde reste **très longtemps** en milieu fortement basique, et la **réaction de Cannizzaro** ne peut être évitée. C'est pourquoi on observe également des sous-produits **11** et **12**.

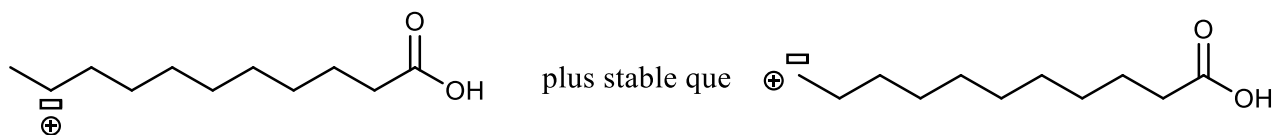
17. Les conditions 2 et 3 se déroulent **en l'absence d'un milieu fortement basique** : on évite la réaction de **Cannizzaro**.

18. Produit de l'hydrobromation de la fonction alcène :



Mécanisme : cf cours

Régiosélectivité : le produit majoritairement formé est celui issu du carbocation **formé le plus rapidement**, donc **le plus stable**, c'est-à-dire le plus substitué par des groupes **électrodonneurs** :



19. Recristallisation : purification d'un produit **solide** reposant sur la **différence de solubilité** entre produit et impuretés dans un solvant, à chaud et à froid. Le produit est soluble à chaud mais pas à froid, tandis que les impuretés (en faible quantité) sont généralement solubles à toute température. Il est nécessaire d'introduire un **minimum de solvant**. On isole le solide recristallisé à froid par essorage sur Büchner.

Montage : chauffage à reflux. Le solvant peut être introduit par petites quantités par le haut du réfrigérant, ou on peut utiliser une ampoule de coulée.

### Problème 3

20. Selon la loi de Fourier :  $\Phi_{th,pr}(r) = -\lambda S \frac{dT}{dr} = -4\pi\lambda r^2 \frac{dT}{dr}$ .

21. Le régime est considéré comme stationnaire et il n'y a pas de sources internes dans le noyau externe. Il est donc raisonnable de considérer le flux thermique profond traversant le noyau externe est constant.

22.  $\Phi_{th,pr} = -\lambda S \frac{dT}{dr} = -4\pi\lambda r^2 \frac{dT}{dr} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{\Phi_{th,pr}}{4\pi\lambda} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r^2} \Rightarrow T_2 - T_1 = -\frac{\Phi_{th,pr}}{4\pi\lambda} \times \left(-\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1}\right)$ .

On en déduit :  $\lambda = \frac{\Phi_{th,pr} \times \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)}{4\pi \times (T_1 - T_2)}$

23. AN :  $\lambda = \frac{1 \times 10^{13} \times \left(\frac{1}{1216 \times 10^3} - \frac{1}{3486 \times 10^3}\right)}{4\pi \times (5000 - 3800)} = 344 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

24. La valeur trouvée de conductivité thermique est du même ordre de grandeur que la valeur observée mais trop grande. D'autres phénomènes de transferts thermiques comme la convection (ou l'apport d'énergie par désintégration radioactive dans le noyau) doivent être prises en compte.

25. Exprimer l'énergie libérée  $\delta Q_{sol} = -\delta m_{sol} \times \Delta_{sol} h = -4\pi R_1^2 dr \rho_N \times \Delta_{sol} h (> 0 \text{ car } \Delta_{sol} h < 0)$

26.  $\delta Q_{sol} = \Phi_{th,sol} dt \Rightarrow -4\pi R_1^2 dr \rho_N \times \Delta_{sol} h = \Phi_{th,sol} dt \Rightarrow \tau = \frac{dr}{dt} = -\frac{\Phi_{th,d}}{4\pi R_1^2 \rho_N \Delta_{sol} h}$ .

27.  $\tau = \frac{dr}{dt} = \frac{1 \times 10^{12}}{4\pi \times (1216 \times 10^3)^2 \times 1 \times 10^4 \times (270 \times 10^3)} = 2,0 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 0,63 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ .

La valeur est proche de celle constatée actuellement malgré l'approche assez simple du modèle (surtout que la valeur de  $\Delta_{sol} h$  est donnée à T et P ambiantes, et donc supposée constante)

28. **Système** : « coquille » sphérique d'épaisseur dr comprise entre deux sphères, une de rayon r ( $r \in [R_L, R_T]$ ) et l'autre de rayon r + dr ; entre t et t+dt

**Bilan d'énergie** :  $P_{ext} = cste \Rightarrow dH = \delta Q$  En régime stationnaire :  $dH = 0 \Rightarrow dH = 0$

$$\Rightarrow \delta Q_e + \delta Q_a - \delta Q_s = 0 \Rightarrow \delta Q_e + \delta Q_a = \delta Q_s \Rightarrow \Phi_{th}(r) dt + \delta Q_a = \Phi_{th}(r + dr) dt$$

$$\text{Avec } \delta Q_a = \alpha 4\pi r^2 dr \rho_L dt \Rightarrow \alpha 4\pi r^2 dr \rho_L dt = \Phi_{th}(r + dr) dt - \Phi_{th}(r) dt$$

$$\Rightarrow \alpha 4\pi r^2 \rho_L dr = d\Phi_{th}$$

$$\Rightarrow \frac{d\Phi_{th}}{dr} = 4\pi \rho_L \alpha r^2.$$

29.  $\frac{d\Phi_{th}}{dr} = 4\pi \rho_L \alpha r^2 \Rightarrow \int_{\Phi_{th}(R_L)}^{\Phi_{th}(R_T)} d\Phi_{th} = 4\pi \rho_L \alpha \int_{R_L}^{R_T} r^2 dr$

$$\Rightarrow \Phi_{th}(R_T) = \Phi_{th}(R_L) + 4\pi \rho_L \alpha \times \frac{1}{3} \times (R_T^3 - R_L^3)$$

AN :  $\Phi_{th}(R_T) = 1,0 \times 10^{13} + 4\pi \times 2,9 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-11} \times \frac{1}{3} \times ((6380 \times 10^3)^3 - (6370 \times 10^3)^3) = 8,4 \times 10^{13} \text{ W}$

30. Le flux thermique par unité de surface est alors :  $\frac{\Phi_{th}(R_T)}{4\pi R_T^2} = 0,16 \text{ W}$  valeur du bon ordre de grandeur mais un peu trop élevé par rapport au flux thermique moyen sortant par unité de surface réellement observés. Plusieurs hypothèses ont été faites, l'une d'entre elles étant de négliger la convection.

---

#### Problème 4

31. **Référentiel** : terrestre supposé galiléen

**Système** : plongeur assimilé à un point matériel de masse  $m$

**Forces extérieures** :  $\vec{P}$

**PFD** :  $m\vec{a} = \vec{P} = m\vec{g}$

En projection sur l'axe (Oz) descendant :  $m\ddot{z} = mg \Rightarrow \ddot{z} = g \Rightarrow \dot{z} = gt$

$$\Rightarrow z(t) = \frac{1}{2}gt^2 - h$$

Durée de chute :  $z(t = t_c) = 0 \Rightarrow t_c = \sqrt{\frac{2h}{g}}$       **AN** :  $t_c = 0,78 \text{ s}$

32. **TEC** :  $\Delta E_c = \sum_i W(\vec{F}_i)$       (ou avec le TEM)

Avec  $\Delta E_c = \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{1}{2}mv_A^2 = \frac{1}{2}mv_0^2$     et     $\sum_i W(\vec{F}_i) = W(\vec{P}) = -mg(z_A - z_0) = mgh$

On en déduit :  $\frac{1}{2}mv_0^2 = mgh \Rightarrow v_0 = \sqrt{2gh}$       **AN** :  $v_0 = 7,7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

33.  $\Pi_A = m_f d g = \mu_{air} V_{plongeur} g = \frac{\mu_{air}}{\mu_{plongeur}} mg$

**AN** :  $\frac{\Pi_A}{P} = \frac{\mu_{air}}{\mu_{plongeur}} = 1,3 \times 10^{-3}$  : on a bien eu raison de négliger la poussée d'Archimède devant le poids.

34. **PFD** :  $m\vec{a} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{P} + \vec{f} = m\vec{g} - \alpha v\vec{v}$

En projection sur l'axe (Oz) :  $\frac{dv}{dt} = mg - \frac{\alpha}{m}v^2 \Rightarrow \frac{dv}{dt} + \frac{\alpha}{m}v^2 = g$

35. Par lecture graphique, lorsque  $z = 0$ , on lit des valeurs très proches de celles déterminées sans tenir compte de la force de frottement fluide :  $v_0 \approx 7,7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t_c \approx 0,75 \text{ s}$ .

Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte des forces de frottements sur le plongeur.

36. Dans la phase de vol, l'énergie mécanique est constante : le mouvement est conservatif (TEM :  $\Delta E_m = W(\vec{F}_{nc})$ ). Cela indique que durant cette phase il est possible de négliger les forces de frottement.

37. On lit  $E_{p,max} \approx 2300 \text{ J}$ . On en déduit :  $h = \frac{E_{p,max}}{mg} \Rightarrow$  **AN** :  $h = 2,9 \text{ m}$

38. On lit à l'entrée dans l'eau lorsque  $E_p = 0$  :  $E_c = 2500 \text{ J} \Rightarrow v_0 = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$  **AN** :  $v_0 = 7,9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
Et  $t_c = 0,73 \text{ s}$ .

Ces valeurs sont comparables avec l'étude théorique mais qu'à l'altitude maximale, la vitesse n'est pas nulle, ce qui remet en cause malgré tout notre étude théorique. On a ici considéré le plongeur comme un point matériel, ce qui est une forte approximation.

39.  $\mu_{eau} \approx \mu_{plongeur} \Rightarrow \Pi_A \approx P$  : on ne peut plus négliger la poussée d'Archimède devant le poids.  
Energie potentielle associée à la poussée d'Archimède :



$$\vec{\Pi}_A = -m_f d\vec{g} = -\mu_{eau} V_i g \vec{u}_z = -\frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i g \vec{u}_z$$

$$\vec{\Pi}_A = -\frac{dE_{pa}}{dz} \vec{u}_z \Rightarrow \frac{dE_{pa}}{dz} = \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i g \Rightarrow E_{pa} = \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i g z (+cste)$$

40.  $E_p = E_{pp} + E_{pa} = -mgz + \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i g z + cste$

$$\Rightarrow E_p = \left( -m + \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i \right) \times g z \quad \text{avec } E_p(z=0) = 0.$$

Lorsque le plongeur rentre dans l'eau m avec  $m > \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i$  donc  $E_p \searrow$  avec  $z$ .

Puis lorsque la partie immergée du plongeur devient assez importante, comme  $m < \frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} m_i$  donc  $E_p \nearrow$  avec  $z$  ( $\frac{\mu_{eau}}{\mu_{plongeur}} > 1$ ).

41. On observe ici une position d'équilibre stable (minimum d'énergie potentielle :  $\left(\frac{dE_p}{dz}\right)_{z=z_{eq}} = 0$  et  $\left(\frac{d^2E_p}{dz^2}\right)_{z=z_{eq}} > 0$ ) pour  $z_{eq} = 1,5 \text{ m}$ . Le plongeur, soumis à son poids et à la poussée d'Archimède oscille autour de sa position d'équilibre.

42. En absence de force de frottement :  $E_m = cste = E_p(A) = -mgz_A = mg \times h \Rightarrow \frac{E_m}{mg} = h = 10 \text{ m}$ . Le mouvement est piégé dans un puits d'énergie potentielle. Par lecture graphique, on lit  $z_{max} = 110 \text{ m}$ . Ce résultat est impossible. Il faut tenir compte des frottements fluide exercés par l'eau sur le plongeur.

43.  $W(\vec{F}) = -\vec{F} \times \vec{OB} = -Fz_{max}$  : travail résistant.

44. TEM :  $\Delta E_m = W(\vec{F}_{nc}) = W(\vec{F})$

$$\Rightarrow E_c(B) + E_p(B) - (E_c(A) + E_p(A)) = W(\vec{F}) = -Fz_{max}$$

$$\Rightarrow F = -\frac{E_c(B) + E_p(B) - (E_c(A) + E_p(A))}{z_{max}}$$

Point B :

$$E_c(B) = 0$$

Pour  $h = 10 \text{ m}$ , on lit  $z_B = z_{max} = 2,4 \text{ m}$  donc en reportant sur la courbe d'énergie potentielle :

$$\frac{E_p(B)}{mg} = -0,65 \Rightarrow E_p(B) = -0,65 \times mg$$

Point A :

$$E_c(A) = 0 \quad \text{avec } z_A = -h = -10 \text{ m}$$

$$\text{On lit : } \frac{E_p(A)}{mg} = 10 \Rightarrow E_p(A) = 10 mg$$

$$\text{On en déduit : } F = -\frac{(-0,65-10) \times mg}{z_{max}}$$

$$\text{AN : } F = 3476 \text{ N}$$

**Fin de la correction**